

Sociedad Mexicana de  
Ciencia y Tecnología de  
Membranas, A.C.



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

1 AL 5 DE SEPTIEMBRE DEL 2025  
CIUDAD DE MÉXICO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES

# XIV

## CONGRESO ANUAL

CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DE MEMBRANAS

ISSN: 2395-8650



Instituto de  
Investigaciones  
en Materiales

## DIRECTORIO

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

***Rector***

Dra. Patricia Dolores Dávila Aranda

***Secretaria General***

Dra. María Soledad Funes Argüello

***Coordinadora de la Investigación Científica***

Dr. Diego Solís Ibarra

***Director del Instituto de Investigaciones en Materiales***

Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando

Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes

***Editores Responsables***

Lic. Celic Martínez Cañedo

***Diseño***

## Comité Directivo

- *Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando (UAQ). Presidente*
- *Dra. Lilian Irais Olvera Garza (UNAM). Vicepresidenta*
- *Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing- Tec Monterrey). Tesorera*
- *Dra. Mayra Pollett Gurrola (TecNM-Chetumal) y Dr. José Roberto Espinoza Lumbreras (UAZ). Secretarios de Eventos*
- *Dr. Luis Jesús Villarreal Gómez (UABC). Secretaria de Organización*
- *Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado (Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing- Tec Monterrey). Secretario de Difusión*

## Comité Organizador

- *Dr. Alfredo Maciel Cerda (IIM- UNAM). Presidente.*
- *Dra. Lilian Iraís Olvera Garza (IIM-UNAM). Vice-Presidente.*
- *Dr. Ricardo Escalona Villalpando (UAQ). Coordinador de Conferencias Plenarias*
- *Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing- Tec Monterrey). Secretaría General y Coordinadora Financiera*
- *Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz (IIM-UNAM). Coordinador de Procuración de Fondos*
- *Dra. Itzel Marisol Garnica Palafox (IIM-UNAM). Coordinadora de Difusión y Enlace con Participantes*
- *Dra. Carla Dinorah Aguilar Lugo. Coordinadora de Conferencias y Carteles*
- *Dr. Filiberto Rivera Torres Coordinador de Planeación y Logística*
- *Dra. Angela Patricia Sánchez Cepeda (Investigador externo) - Coordinadora de Relaciones Internacionales*
- *M. en C. Julieta Reyes Arango (IIM-UNAM) Coordinadora de Divulgación*

*y Difusión*

- *Lic. Celic Martínez Cañedo (IIM-UNAM) Coordinadora de Diseño gráfico y Comunicación*

## **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)*
- *Dra. Jennifer Alexis Bañuelos Díaz (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua)*
- *Dr. Marco Antonio Chávez Rojo (Universidad Autónoma de Chihuahua)*
- *Dr. Juan José Quiroz Ramírez (Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas)*
- *Dr. Ricardo Antonio Escalona Villalpando (Universidad Autónoma de Querétaro)*
- *Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez (Instituto Tecnológico de Veracruz)*
- *Dra. Liliana Villafaña López (Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas)*
- *Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer (CIATEC)*
- *Dr. Gustavo Adolfo Fimbres Weihs (The University of Sydney)*
- *Dra. Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing- Tec Monterrey)*
- *Dr. Mario Rojas Rodriguez MarioRojas. (UNAM facultad de química)*
- *Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado (Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing- Tec Monterrey)*
- *Dra. Lilian Iraís Olvera Garza (IIM-UNAM)*
- *Luis Villarreal (Universidad Autónoma de Baja California)*
- *Dr. Alfredo Maciel Cerda (IIM-UNAM)*

- *Dra. Georgette Rebolgar Pérez (BUAP)*
- *Dr. Jorge F. Palomeque Santiago (IMP)*
- *Dr. Javier Guzmán Pantoja (IMP)*
- *Dra. Janet Ledesma García e-mail*
- *Dr. José Alberto Rodríguez Morales*
- *Dr. Elí Sánchez González (IIM-UNAM)*
- *Dra. Carla Aguilar Larissa Alexandrova*
- *Dra. Itzel Marisol Garnica Palafox (IIM-UNAM)*
- *Dra. Miriam Garcia Vargas Fac Química*
- *Dr Filiberto Rivera Torres Facultad de Química*



Instituto de Investigaciones en Materiales



# XIV

# CONGRESO ANUAL

## CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES



# Presentación

Por medio de la presente, la Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Membranas extiende un cordial saludo y presenta con entusiasmo la realización del “XIV Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas”, evento que se ha consolidado como un referente nacional y regional en el campo de las ciencias y tecnologías de membranas.

La Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Membranas es una organización comprometida con la promoción, el desarrollo y la difusión de la investigación, innovación y aplicación de membranas en México y Latinoamérica. Desde nuestra fundación, hemos reunido a personas investigadoras, estudiantes, profesionales y representantes de la industria que comparten el interés por el avance científico y tecnológico en este campo multidisciplinario.

Nuestro principal objetivo es fomentar la colaboración entre instituciones educativas, centros de investigación y empresas, generando espacios de encuentro y diálogo para el intercambio de conocimientos, experiencias y nuevas ideas. Trabajamos activamente para fortalecer la formación de personas jóvenes investigadoras, impulsar proyectos de impacto social y ambiental, y promover el uso responsable y eficiente de tecnologías de membranas en diversos sectores.

El XIV Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas es una plataforma única para la presentación de avances científicos, desarrollos tecnológicos y aplicaciones innovadoras en el área de membranas. Este congreso reúne a especialistas nacionales e internacionales, permitiendo la exposición de resultados de investigación, casos de éxito industrial, desarrollos en el ámbito educativo y retos actuales que enfrenta la disciplina.

Durante el congreso se ofrecerán conferencias magistrales, mesas redondas, presentaciones orales y sesiones de carteles, abriendo espacios para el debate constructivo y el fortalecimiento de redes académicas y profesionales. Asimismo, se promoverá la participación de personas estudiantes y jóvenes investigadoras, reconociendo la importancia de su voz en el futuro de la ciencia mexicana.

## Objetivos del evento

- Propiciar el intercambio científico y tecnológico entre especialistas de membranas.
- Presentar investigaciones recientes y desarrollos innovadores en materiales, procesos y aplicaciones de membranas.
- Fomentar la formación de nuevas colaboraciones interdisciplinarias.
- Impulsar la vinculación entre academia e industria para fortalecer la transferencia tecnológica.
- Promover la participación de personas jóvenes investigadoras y estudiantes.
- Visibilizar soluciones de membranas ante desafíos sociales, ambientales y económicos.

Es para mí un honor invitarlos a tan magnifico evento que se llevará a cabo los días del 1 al 5 de septiembre del 2025, en las instalaciones del Auditorio del Instituto de Investigaciones en Materiales, en Circuito de la, Circuito Exterior, Investigación Científica S/N, C.U., 04510 Ciudad de México, CDMX. Al cual extiendo un agradecimiento en atención a los directores Dr. Diego Solís Ibarra y la Dra. María Soledad Funes Argüello, respectivamente por todo el apoyo brindado para el desarrollo y el logro del éxito del congreso.

La Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Membranas reitera su compromiso con la excelencia, la innovación y la colaboración. El XIV Congreso Anual es fruto del trabajo y la pasión de toda una comunidad que busca transformar el conocimiento en soluciones tangibles para los grandes desafíos del país y del planeta.

Esperamos contar con su presencia y aportaciones en este magno evento que, sin duda, marcará un hito en la historia de las ciencias y tecnologías de membranas en México.

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. Alfredo Maciel Cerda*

**Presidente del Comité organizador**

# Índice

<b>Diseño y síntesis de polinorbornen dicarboximidias para la separación selectiva de gases.</b> .....	1
B.M. Pescoso Torres <sup>1</sup> , J.A. Cruz Morales <sup>1*</sup> , J. Vargas Ortega <sup>2</sup> , S. Gutiérrez Flores <sup>1*</sup> .....	1
<b>Apósito biofuncionalizado con potencial para la cicatrización.</b> .....	13
E.D. Acosta Acevedo <sup>1*</sup> , L.A. Hoz Rodríguez, M. Santana Vázquez, G. Montoya Ayala, H. Arzate.....	13
<b>Monitoreo en tiempo real del ensuciamiento de membranas en chips microfluídicos con sensores microelectromecánicos de grafeno inducido por láser.</b> .....	17
J.I. Castro Ruiz <sup>1</sup> , J. Ledezma García <sup>2</sup> , L.G. Arriaga Hurtado <sup>3</sup> , Y. Salazar Lara <sup>3</sup> .....	17
<b>"Fibras electrohiladas cargadas con puntos cuánticos de nitruro de boro para fotocatalisis para la degradación de Rodamina 6G bajo luz solar "</b> .....	23
M.M. Hernandez Orozco <sup>1</sup> , R. Ramirez Bon <sup>1</sup> , R.E. Trinidad Urbina <sup>1</sup> , J.G. Lunas Barcenás <sup>2</sup> .....	23
<b>DICLOFENAC PERMEATION THROUGH CHITOSAN MEMBRANE</b> .....	26
C. Solís Martínez <sup>1</sup> , J.A. Galicia-Aguilar <sup>1</sup> , E. Águila Almanza <sup>1</sup> , M. López Badillo <sup>1*</sup> , V. Rodríguez Lugo <sup>2</sup> , V. Ramos Campos <sup>1</sup> .....	26
<b>Efecto Antimicrobiano y Antioxidante de Extracto de Citral de <i>Cymbopogon citratus</i> en la Formulación de Membranas Cosméticas a Base de Colágeno</b> .....	32
V. G. Cruz Rico <sup>1</sup> , F. I. Beltrán Ramírez <sup>1</sup> , J. S. Jaime Ferrer <sup>1</sup> .....	32
<b>Películas funcionales de almidón de <i>Oxalis tuberosa</i> M. dualmente modificado: una estrategia para la generación cutánea asistida con aditivos terapéuticos y pH equilibrado.</b> .....	43
L.C. Núñez-Bretón <sup>1*</sup> , B.Y. Valencia-Rios <sup>2</sup> , L. Medina-Torres <sup>3</sup> , B.L. Cooper-Bribiesca <sup>4</sup> , M. Zapata-Arroyo <sup>1</sup> , L.I. Olvera-Cano <sup>5</sup> , A. Cruz-Orea <sup>5</sup> , M. Reyes-Reyes <sup>2</sup> , O. Manero <sup>1</sup> .....	43
<b>"Síntesis y caracterización de polibenzoxazoles (PBOs) con base en una <i>o</i>-dihydroxidiamina obtenida a partir de la 9-fluorenona"</b> .....	47
I.A. Pérez-Alonso <sup>1*</sup> , A.P. Cocolletzi-Xochitiotzi <sup>1</sup> , L. Alexandrova <sup>1</sup> , C. Aguilar-Lugo <sup>1</sup> .....	47
<b>Fibras electrohiladas de CuO y su aplicación en la fotodegradación de azul de metileno</b> .....	51
R.E. Trinidad-Urbina <sup>1</sup> , R. Ramírez-Bon <sup>1*</sup> .....	51
<b>Diseño y Evaluación de un Reactor de Membrana Acoplado con Membranas Densas para la Valorización de CO<sub>2</sub>.</b> ..	54
E. Martínez-Mercado <sup>1*</sup> , L. Hurtado Alva <sup>1</sup> , L. I. Olvera <sup>2</sup> , H. Hernández-Martínez <sup>2</sup> .....	54
<b>MODIFICATION OF POLYETHERIMIDE MEMBRANES WITH DMCs FILLERS FOR AIR SEPARATION</b> ....	64
D. Perea Santos <sup>1</sup> , A.A. Lemus Santana <sup>1</sup> , B. Portales Martínez <sup>1</sup> , S.R. Rodríguez Mata <sup>1</sup> , J.V. Martínez Velázquez <sup>1</sup> , B.L. Flores Camacho <sup>1</sup> , Carlos Alfonso Mendoza Basilio <sup>3</sup> , O. Reséndiz Hernández <sup>1</sup> , J. Vega Moreno <sup>*2</sup> .....	64
<b>Modelo de superficie de respuesta como herramienta para optimizar propiedades mecánicas y físicas de biopelículas</b> .....	71
C.H. García González <sup>1</sup> , A. Mendoza Plasencia <sup>1</sup> , D. Arizmendi-Cotero <sup>2*</sup> , R.M. Gómez-Espinosa <sup>1*</sup> .....	71
<b>¿El óxido de aluminio puede ser mecánicamente flexible?</b> .....	77
D. Mendoza <sup>1*</sup> , D.E. Martínez-Lara <sup>2</sup> .....	77
<b>Biocompatibilidad de membranas poliméricas electrohiladas de óxido de grafeno y colágeno de pescado</b> .....	82
J.G. de Julián <sup>1</sup> Mariana B. Huerta y J. Flores-Tochihuitl <sup>2*</sup> .....	82
<b>Development of Electrospun Type I Collagen and Polypyrrole Membranes</b> .....	90
J.H. Chávez Meza <sup>1</sup> , Tonantzi Pérez-Moreno <sup>2</sup> , J. S. Jaime Ferrer <sup>3</sup> , G. Arriaga Hurtado <sup>4</sup> , J. Ledesma García <sup>2</sup> .....	90
<b>Depósito de membrana selectiva de valinomicina sobre microagujas electrodepositadas con oro para la detección de concentración de iones de potasio</b> .....	93

A. Alpízar Cejudo <sup>1</sup> , D. G. García-Gutiérrez <sup>2</sup> , J. Rodríguez-Reséndiz <sup>1</sup> , F.I. Espinosa Lagunes <sup>3</sup> , L.G. Arriaga <sup>3</sup> , J. Ledesma-García <sup>1</sup> , R.A. Escalona-Villalpando <sup>1*</sup> .....	93
<b>Generación de energía a través de la humedad atmosférica utilizando una membrana higroscópica. ....</b>	<b>100</b>
J.F. Velázquez-Sánchez <sup>1</sup> , F.I. Espinosa Lagunes <sup>2</sup> , J. Ledesma-García <sup>1</sup> , L.G. Arriaga <sup>2</sup> , R.A. Escalona-Villalpando <sup>1</sup> .....	100
<b>Síntesis, caracterización y efecto antimicrobiano de membranas de quitosano y ácido tánico frente a <i>Actinomyces israelii</i> y <i>Porphyromonas endodontalis</i> .....</b>	<b>104</b>
A.L. Yáñez Manuel <sup>1,*</sup> , M. Santana Vázquez <sup>2</sup> , G. Montoya Ayala <sup>2</sup> , M. Martínez Hernández <sup>2</sup> .....	104
<b>Evaluación de la estabilidad de un biosensor de glucosa sobre microagujas utilizando una membrana de difusión controlada.....</b>	<b>108</b>
I. Mariscal-García <sup>1</sup> , D. G. García-Gutiérrez <sup>2</sup> , J. Rodríguez-Reséndiz <sup>1</sup> , F.I. Espinosa Lagunes <sup>3</sup> , L.G. Arriaga <sup>3</sup> , J. Ledesma-García <sup>1</sup> , R.A. Escalona-Villalpando <sup>1*</sup> .....	108
<b>Membranas de PVC reciclado para tratamiento de agua.....</b>	<b>112</b>
M. Huhn-Ibarra <sup>1</sup> , M. Yam-Cervantes, M.O. González-Díaz <sup>1,2*</sup> .....	112
<b>3D scaffolds for bone tissue engineering based on reduced graphene oxide/<math>\beta</math>-tricalcium phosphate nanocomposites</b>	<b>116</b>
A.P. Sánchez Cepeda <sup>1,*</sup> , M.C. Pazos Zarama <sup>1,2</sup> , N. Rodríguez Fuentes <sup>3</sup> , R. Vera Graziano <sup>4</sup> .....	116
<b>Degradation of electrospun collagen-chitosan and polyaniline membranes crosslinked with glutaraldehyde .....</b>	<b>120</b>
Tonantzi Pérez-Moreno <sup>1</sup> , G. Arriaga <sup>2</sup> , J. S. Jaime Ferrer <sup>3</sup> , G. Luna-Bárceñas <sup>2</sup> , J. Ledesma García <sup>1</sup> .....	120
<b>Manufacturing of a PVDF/GO/PLA multilayer membrane as an adsorbent material for heavy metal ions generated by coal mining .....</b>	<b>124</b>
S. Segura Peña <sup>1,2</sup> , A.P. Sánchez Cepeda <sup>2,3,*</sup> , P.V. Acevedo Durán <sup>2</sup> , S.H. Borda Soler <sup>2</sup> , A. Saldaña Robles <sup>4</sup> , L.R. Vega Zuleta <sup>5</sup> , R.E. Cedeño Bernal <sup>5</sup> , E. Marín Moares <sup>5</sup> .....	124
<b>Formulation of sponges based on GO/biosilica nanocomposites applied as adsorption materials for heavy metal ions present in waters contaminated by mining.....</b>	<b>127</b>
S.L. Combariza Camargo <sup>1</sup> , S. Segura Peña <sup>1,2</sup> , A.P. Sánchez Cepeda <sup>1,3,*</sup> , A. Saldaña Robles <sup>4</sup> , L.R. Vega Zuleta <sup>5</sup> , R.E. Cedeño Bernal <sup>5</sup> , E. Marín Moares <sup>5</sup> .....	127

# Diseño y síntesis de polinorbornen dicarboximidas para la separación selectiva de gases.

**B.M. Pescoso Torres <sup>1</sup>, J.A. Cruz Morales <sup>1\*</sup>, J. Vargas Ortega <sup>2</sup>, S. Gutiérrez Flores <sup>1\*</sup>**

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

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

\* E-mail: [jacruzmorales@comunidad.unam.mx](mailto:jacruzmorales@comunidad.unam.mx) ; [sgutierrezf@unam.mx](mailto:sgutierrezf@unam.mx)

**Palabras clave:** polinorbornendicarboximidas; ROMP: membranas poliméricas.

## Introducción

En los últimos años, las tecnologías que utilizan membranas poliméricas para separar gases de manera selectiva han cobrado una gran importancia, sobre todo por las muchas ventajas que ofrecen en ámbitos industriales y ambientales. Estas membranas se usan, por ejemplo, en la purificación de gases, la captura de carbono y otros procesos de separación en la industria [1].

Una de sus principales fortalezas es que permiten llevar a cabo la separación de gases a temperaturas y presiones más bajas que otras tecnologías convencionales. Esto se traduce en un menor consumo de energía [2], lo cual resulta clave si se busca mejorar la eficiencia energética y avanzar hacia prácticas más sostenibles. Además, las membranas son fáciles de operar, requieren poco mantenimiento y ocupan mucho menos espacio que equipos tradicionales como las columnas de destilación o los sistemas de adsorción. Esto es especialmente útil cuando se necesita una solución compacta, por ejemplo, en plantas pequeñas o instalaciones móviles. Otra gran ventaja es que pueden integrarse fácilmente en sistemas modulares, lo que permite ajustarlas y escalarlas según las necesidades específicas de cada proceso [3].

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la mayoría de los materiales poliméricos utilizados en las membranas tienen una limitación inherente conocida como la compensación entre permeabilidad y selectividad [4]. Esto significa que cuando aumenta la permeabilidad de la membrana, la selectividad tiende a disminuir, y viceversa. Para superar esta limitación, se han realizado diversos estudios para mejorar las propiedades de permeabilidad al gas de membranas poliméricas densas, mediante el aumento de la rigidez de las cadenas incorporando grupos voluminosos [5].

Entre las rutas de síntesis más usadas para la obtención de estos polímeros con grupos voluminosos, se encuentra la polimerización vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) de olefinas cíclicas [6,7]. Esta técnica ofrece la ventaja de permitir la síntesis de una amplia variedad de materiales poliméricos que no se pueden producir mediante métodos convencionales. Además, la ROMP facilita el diseño de polímeros con estructuras y propiedades específicas. La ROMP es selectiva hacia los dobles enlaces, lo que minimiza las reacciones secundarias que se presentan, comúnmente, en otras técnicas de polimerización. Además, se puede realizar en condiciones suaves (bajas temperaturas y presión atmosférica) y ofrece altas tasas de conversión, en tiempos cortos. Bajo ciertas condiciones, la ROMP, se considera una "polimerización viviente", que proporciona un control preciso sobre el peso molecular y la composición del polímero, una característica crucial para la síntesis de copolímeros [8,9].

Con base a lo anterior, en el presente trabajo fueron diseñados, sintetizados vía ROMP y caracterizados, dos polímeros a base de polinorbornendicarboximidas (poli-PhNDID y poli-PhNDIE), para posteriormente evaluar su eficiencia en la separación selectiva de gases. El diseño se realizó con base en lo aprendido en los últimos años [2,3]: la inclusión de grupos voluminosos fluorados en las cadenas

poliméricas dificultan su empaquetamiento, permitiendo una mayor difusión de los gases a través de la membrana.

## Materiales y Métodos

El 1,2-diclorometano R.A., *n*-hexano R.A., tolueno R.A., cloroformo R.A., metanol R.A. y etanol R.A. fueron adquiridos de Tecsiquim, en tanto que, el 1,2,4-triclorobenceno R.A. fue recibido de Baker; y el 1,2-dicloroetano anhidro de Sigma-Aldrich. Asimismo, el anhídrido maleico, el diciticlopendadiedo, la 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina, la 4-(trifenilmetil)anilina, la hidroquinona y el [1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)(tricitclohexilfosfin) rutenio (G2) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El anhídrido acético y el acetato de sodio anhidro fueron adquiridos de J.T. Baker, y el ácido clorhídrico de Tecsiquim. Los reactivos y disolventes fueron utilizados tal y como se recibieron de los proveedores.

Los espectros  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz),  $^{19}\text{F-NMR}$  (565 MHz) y  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz) se corrieron en un espectrómetro Varian Unity Inova, en  $\text{CDCl}_3$ , a 25 °C, empleando tetrametil silano (TMS) como estándar interno. Los espectros FT-IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet 6700, equipado con una celda ATR de diamante. El punto de fusión se determinó utilizando el equipo electrotérmico de la serie IA 9000. La temperatura de descomposición ( $T_d$ ), se determinó mediante la técnica análisis termo-gravimétrico (TGA), con el equipo TA Instruments, New Castle, DE; con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. El valor de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determinó con la técnica análisis termo-mecánico (TMA), con un equipo TA Instruments Q50, New Castle, DE. El estudio termo-gravimétrico se realizó en una atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El ensayo de tensión se llevó a cabo de acuerdo con la norma ASTM D 1708, utilizando un equipo Instron modelo 1125, a 25 °C y una velocidad de deformación de 10 mm/min. Los espectros de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron en un difractor D-5000. La muestra se tomó utilizando  $K\alpha\text{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ , en un intervalo de  $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ .

## Síntesis de monómeros

La síntesis de los monómeros *N*-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PhNDID) y *N*-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida (PhNDIE) se realizó de acuerdo a lo mostrado en el Esquema 1. El método de preparación consistió en hacer reaccionar anhídrido maleico (dienófilo) con el ciclopentadieno (diene conjugado), mediante la reacción de Diels-Alder, a altas temperaturas (200 °C) para obtener el anhídrido *endo-exo*-norbornen-5,6-dicarbocílico, (NDA). Posteriormente, el NDA obtenido se hizo reaccionar con la 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina (o la 4-(trifenilmetil)anilina) mediante una reacción de imidación, obteniéndose en un primer momento un ácido ámico, el cual fue deshidratado, en un segundo paso de reacción, para formar la norbornendicarboximida correspondiente.

## Síntesis del NDA

Una mezcla de anhídrido *endo*(4 %)-*exo*(96 %)-norbornen-5,6-dicarbocílico (NDA) fue obtenida mediante la reacción de Diels-Alder, entre el ciclopentadieno y el anhídrido maleico. Para ello, 6.74 g (0.102 mol) de ciclopentadieno recién destilado se dejaron caer lentamente en una solución de 10.00 g (0.102 mol) de anhídrido maleico, en 30 mL de 1,2,4-triclorobenceno, a 200 °C. Una vez finalizada la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación conservando la temperatura durante 3 h. Posteriormente, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 100 mL de *n*-hexano, manteniendo en agitación durante 1 h. Pasado este tiempo, se filtró al vacío. El sólido filtrado fue purificado recristalizándolo varias veces de tolueno, obteniendo el producto en forma de cristales blancos y con un punto de fusión de 141-142 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $\nu$  3000 (C=C-H ar. str.), 2953 (C-H asym. str.), 2885 (C-H sym. str.), 1854 (C=O), 1767 (C=O), 1228 (C-O str).  **$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ (ppm) = 6.30 (*endo*) y 3.34 (*exo*) (2H, d), 3.52

(*endo*) y 3.45 (*exo*) (2H, t), 3.61 (*endo*) y 3.01 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.60 (*endo, exo*) (1H, d), 1.60-1.30 (*endo, exo*) (1H, d).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 171.63$  (*exo*) y 171.40 (*endo*) (C=O), 137.89 (*exo*) y 135.49 (*endo*) (C=C), 52.70 (*endo*), 48.73 (*exo*), 47.04 (*endo*), 46.80 (*exo*), 46.04 (*endo*), 44.04 (*exo*).

### Síntesis del monómero PhNDID.

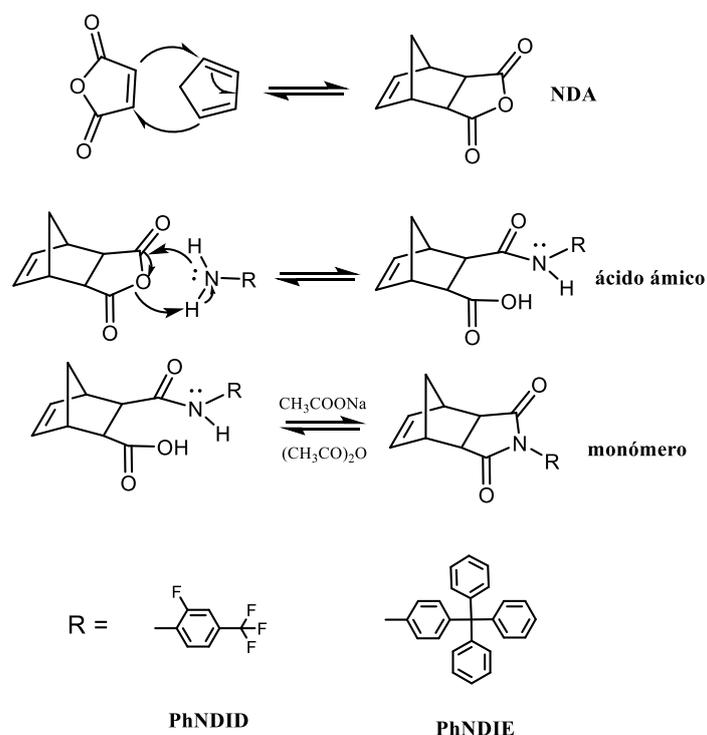
0.92 g (5.58 mmol) de anhídrido *endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) se disolvieron en 6 mL de diclorometano, posteriormente, se añadieron lentamente 1.00 g (5.58 mmol) de 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina previamente disuelta en 4 mL de diclorometano. Terminada la adición, la mezcla de reacción se llevó a reflujo, y mantuvo en agitación durante 3 h. A continuación, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, obteniéndose de esto el ácido ámico correspondiente, en forma de polvo fino de color blanco. Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de deshidratación del ácido ámico. Para ello, se mezclaron 1.15 g (3.35 mmol) del ácido ámico obtenido con 0.50 g (6.09 mmol) de acetato de sodio anhidro y 4 mL (4.33g) (42.02 mmol) de anhídrido acético. La mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C, durante 12 h. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitado, en 50 mL de agua-hielo, manteniendo la agitación durante 2 h. El sólido filtrado se recrystalizó varias veces de etanol y se secó a vacío. El producto monomérico se obtuvo en forma de cristales de color blanco, con un rendimiento del 83 % y un punto de fusión de 179-180 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 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).  **$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 7.60$ -7.5 (3H, m), 6.40 (2H, s), 3.25 (2H, t), 2.78 (2H, s), 1.65-1.50 (2H, m).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 175.64$ , 158.40, 137.89, 134.64, 133.29, 132.95, 132.88, 48.28, 45.46, 42.94.

### Síntesis del monómero PhNDIE.

0.5 g (3.04 mmol) de anhídrido *endo-exo*-norbornen-5,6-dicarboxílico (NDA) y 1.022 g (3.04mmol) de 4-(trifenilmetil)anilina se disolvieron en 35 mL de diclorometano, la mezcla se llevó a reflujo, y mantuvo en agitación durante 3 h. A continuación, el crudo de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, obteniéndose de esto el ácido ámico correspondiente en forma de polvo fino de color blanco. Posteriormente, se llevó a cabo la deshidratación del ácido ámico, para ello, 1.20 g (2.4 mmol) del ácido ámico obtenido se mezclaron con 0.50 g (6.09 mmol) de acetato de sodio anhidro y 5 mL de anhídrido acético, la mezcla se mantuvo en agitación constante y se calentó hasta 90 °C durante 12 h. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se vertió en un vaso de precipitados con 50 mL de agua-hielo, manteniéndose en agitación durante 2 h más. El sólido filtrado se recrystalizó varias veces de tolueno y se secó a vacío. El producto monomérico se obtuvo en forma de cristales de color blanco, con un rendimiento del 81 % y un punto de fusión superior a los 260 °C.

**FT-IR:** ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3107 (C=C-H ar. str.), 2998 (C=C-H asym. str.), 2888 (C=C-H sym. str.), 1779 (C=O), 1702 (C=O), 1511 (C=C str.), 1384 (C-N).  **$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 7.50$ -7.00 (19H, m), 6.40 (2H, s), 2.85 (2H, s), 3.40 (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).  **$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta(\text{ppm}) = 177.21$ , 173.13, 147.30, 146.44, 146.34, 138.11, 137.97, 132.62, 131.89, 131.23, 131.20, 129.69, 129.15, 128.34, 127.71, 126.31, 126.19, 125.42, 125.16, 47.92, 45.99, 45.63.



**Esquema 1.** Síntesis de los monómeros PhNDID y PhNDIE.

## Síntesis de polímeros

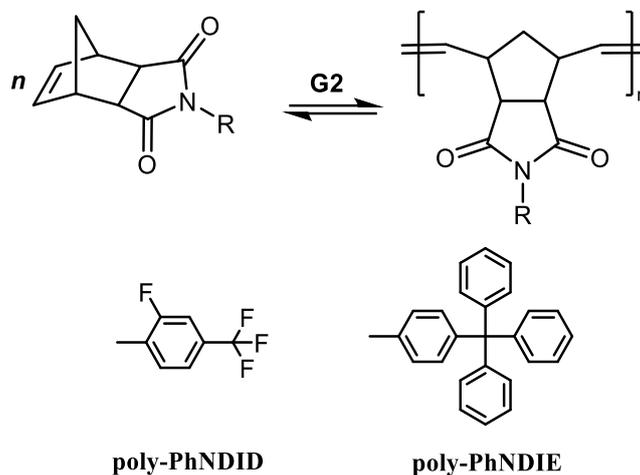
La síntesis de los polímeros poli-[N-2-fluoro-4-(trifluorometil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-PhNDID) y poli-[N-4-(trifenilmetil)fenil-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximida] (poli-PhNDIE) se realizó acorde a lo mostrado en el Esquema 2. La polimerización de los monómeros se llevó a cabo en atmosfera de nitrógeno vía ROMP, usando el complejo [(PCy<sub>3</sub>)(Imes)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh] (G2) como catalizador, a 25 °C, durante 2 horas (Mon/Cat = 1000).

### Síntesis del polímero poli-PhNDID

La síntesis del polímero poli-PhNDID se llevó a cabo en un matraz bola bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). 0.50 g del monómero PhNDID se disolvieron 3.07 mL de 1,2-dicloroetano anhidro. Posteriormente, se agregó el catalizador (G2) en disolución en relación (mon/cat = 1000). La reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante (25 °C), por 2h. Posteriormente, el crudo de reacción se precipitó mediante la adición de éste a una mezcla de metanol (relación 6:1, con el disolvente), con 6 gotas de ácido clorhídrico y e hidroquinona (estabilizador), obteniéndose un sólido fibroso color blanco con un rendimiento del 99 %, el cual mostró ser soluble en 1,2-dicloroetano, diclorometano, tetrahidrofurano, cloroformo y acetona.

### Síntesis del polímero poli-PhNDIE

La síntesis del polímero poli-PhNDIE se llevó a cabo en un matraz bola bajo atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). 0.50 g del monómero PhNDIE se disolvieron en 2.60 mL de diclorometano anhidro. Posteriormente, se agregó el catalizador (G2), y la reacción se mantuvo en agitación y temperatura constante (25 °C), por 2h. Posteriormente, el crudo de reacción se precipitó mediante la adición de éste a una mezcla de metanol (relación 6:1, con el disolvente), con 6 gotas de ácido clorhídrico y e hidroquinona (estabilizador), obteniéndose un sólido fibroso color blanco con un rendimiento del 98 %; el cual mostro ser soluble en 1,2-dicloroetano, diclorometano, tetrahidrofurano y cloroformo.



**Esquema 2.** Síntesis de los polímeros poli-PhNDID y poli-PhNDIE vía ROMP. Catalizador de Grubbs de la segunda generación (G2): [(PCy<sub>3</sub>)(Imes)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh].

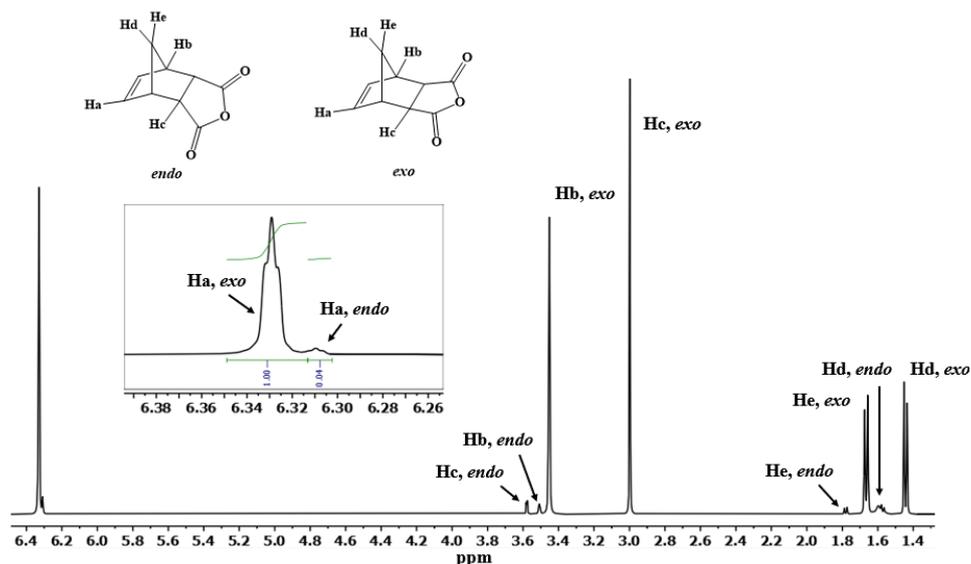
### Preparación de membranas.

Las membranas poliméricas fueron obtenidas por el método de *solving casting*. Se prepararon disoluciones de polímeros con la proporción de 0.2 g de polímero en 3 mL de disolvente (cloroformo). La disolución se filtró y se colocó en una caja Petri con un diámetro de 5.5 cm, previamente colocada en una superficie plana. A continuación, el disolvente se dejó evaporar durante 48 horas. Posteriormente, el polímero se secó a vacío durante 24 horas, y finalmente, se retiró del molde circular. Las membranas resultantes tuvieron un espesor entre 25-41  $\mu\text{m}$ .

## Resultados y Discusiones

### Síntesis del NDA

La síntesis del NDA fue optimizada para obtener dicho producto con un alto contenido del estereoisómero *exo* (96 %). El contenido de ambos isómeros (*exo/endo*) en el NDA fue determinado a partir del espectro <sup>1</sup>H-NMR (Figura 1) que muestra las integraciones de las señales vinílicas que aparecen en 6.33 ppm para el *exo* y en 6.31 para la *endo*. También existe una diferencia en las señales correspondientes a los hidrógenos vecinos al doble enlace, estas señales para el isómero *exo* aparecen en 3.45 ppm y 3.00 ppm, mientras que para el *endo* estas señales aparecen en un intervalo más pequeño situado a 3.50 ppm y 3.58 ppm; respectivamente. Las señales correspondientes a los protones que se encuentran sobre el carbono puente, tanto para el estereoisómero *exo* como para el *endo*, son las de menor corrimiento químico, apareciendo entre los 1.80 y 1.40 ppm. Para todos los casos se puede apreciar la baja intensidad de las señales correspondientes al estereoisómero *endo* debido al escaso contenido de éste, en la mezcla isométrica.



**Figura 1.** Espectro  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS) del compuesto NDA. En el espectro se muestran las señales de ambos isómeros *exo/endo*.

### Reacción de imidación para la obtención de los monómeros.

La síntesis de los monómeros fue efectuada a través de la reacción entre el anhídrido *endo-exo*-norbornen-3,5-dicarboxílico (NDA) y las anilinas: 2-fluoro-4-(trifluorometil)anilina y/o 4-(trifenilmetil)anilina, obteniéndose en cada caso el monómero correspondiente. En la Tabla 1 se muestran los rendimientos, temperaturas de fusión y el porcentaje de obtención de los isómeros *exo/endo*, para cada uno de los monómeros sintetizados. Los cálculos del porcentaje de obtención de los isómeros *exo/endo* se realizó mediante los espectros de  $^1\text{H-NMR}$ , observándose que, en ambos casos, los monómeros obtenidos tenían prácticamente un 100 % del estereoisómero *exo*. Los rendimientos fueron superiores al 80 % para los 2 monómeros.

Los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 2) muestran señales comunes para los monómeros sintetizados. En un intervalo entre 8.00 ppm a 7.10 ppm aparecen señales correspondientes a los protones aromáticos, estas señales en dependencia de los sustituyentes del anillo aromático integran para 3 protones en el monómero con anillo aromático trisustituido (PhNDID) y para 19 protones en el monómero con 4 anillos bencénicos en el grupo pendante (PhNDIE). Las señales correspondientes a los protones olefinicos, para ambos monómeros aparecen entre 6.35 ppm y 6.23 ppm. Asimismo, con un desplazamiento químico de 2.80 y 3.50 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones metílicos vecinos al doble enlace; y entre 1.40 ppm y 1.80 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones situados sobre el carbono puente entre los carbonos vecinos a los carbonos vinílicos.

**Tabla 1.** Síntesis de los monómeros derivados de norbornendicarboximida, PhNDID y PhNDIE.

Monómero	Estructura	Rendimiento (%) <sup>a</sup>	Isómero <i>exo</i> (%) <sup>b</sup>	$T_f$ (°C)
PhNDID		83	100	179-180
PhNDIE		81	100	>160

<sup>a</sup> Rendimiento determinado por gravimetría. <sup>b</sup> Determinado por  $^1\text{H-NMR}$ . <sup>c</sup>  $T_f$  = temperatura de fusión.

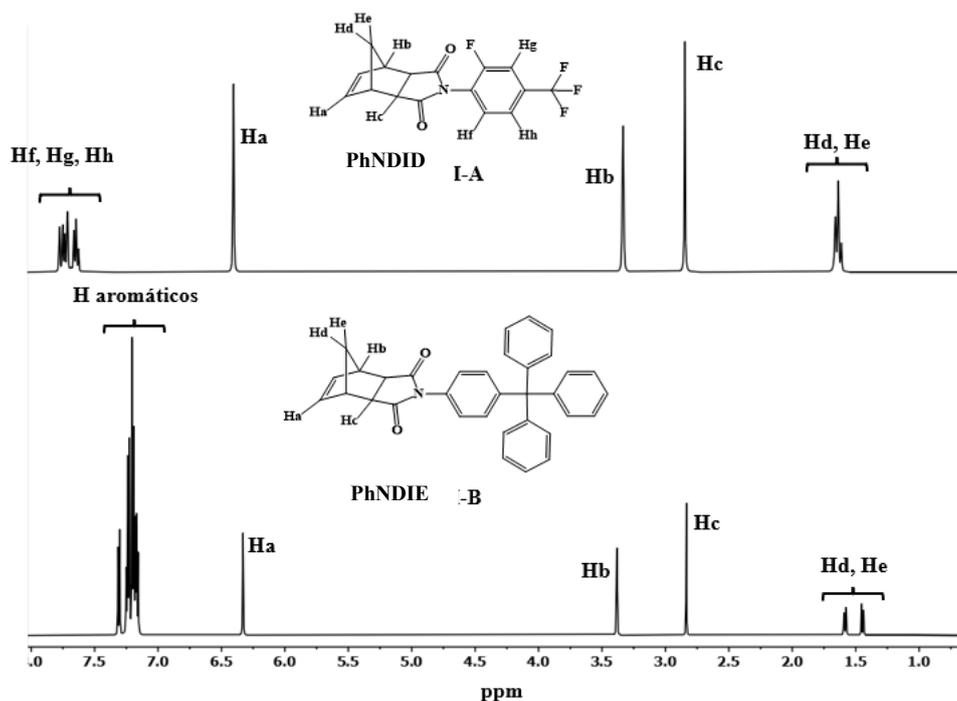


Figura 2. Espectros  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los monómeros PhNDID y PhNDIE.

## Síntesis de polímeros

Los monómeros derivados de norbornendicarboximidaz fueron polimerizados vía metátesis por apertura de anillo (ROMP) empleando el catalizador de Grubbs de segunda generación (G2), con una relación molar  $[\text{Mon}/\text{Cat}] = 1000$ . La polimerización del monómero PhNDID se desarrolló usando 1,2-dicloroetano anhidro como disolvente y una concentración inicial de monómero de 0.5 M, mientras que el monómero PhNDIE se polimerizó usando diclorometano anhidro como disolvente y una concentración inicial de monómero de 0.4 M. La Tabla 2 muestra los resultados de las polimerizaciones. Para ambos casos se observan rendimientos superiores al 90 %.

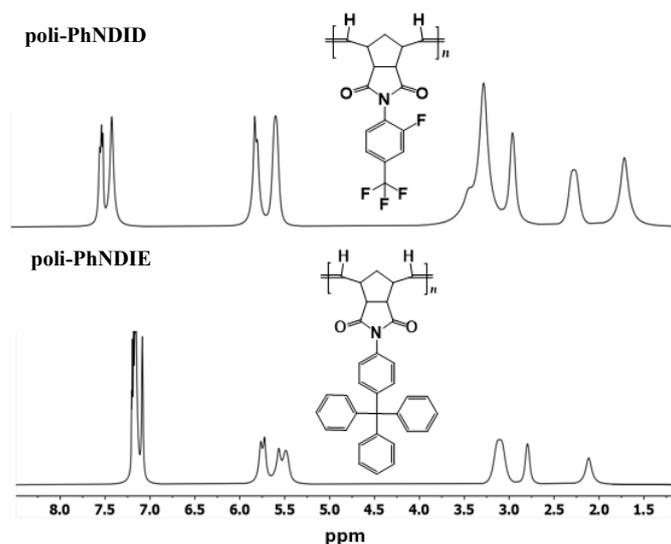
Tabla 2. Síntesis de los polímeros poli-PhNDID y poli-PhNDIE vía ROMP a 25 °C durante 2 horas, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (G2).

Monómero	<i>cis</i> (%) <sup>a</sup>	Rendimiento (%) <sup>b</sup>
PhNDID	56	99
PhNDIE	52	98

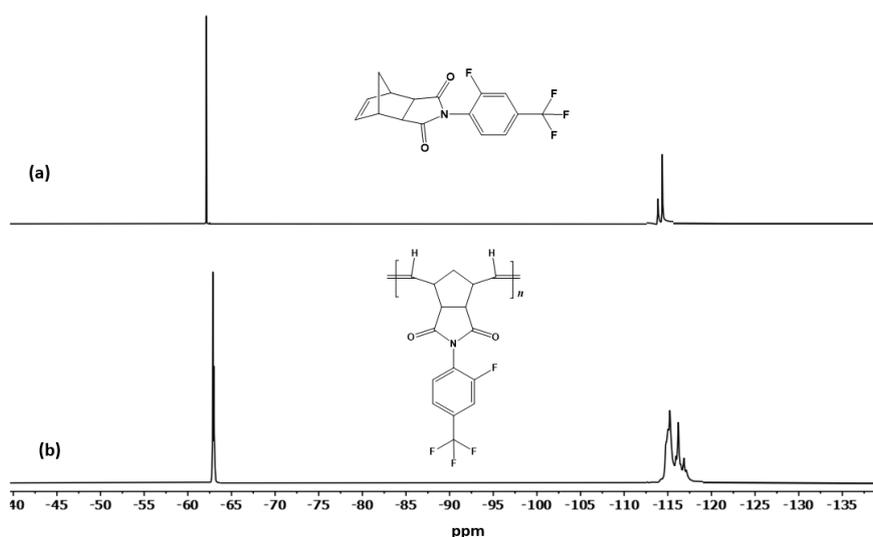
<sup>a</sup> Determinado por  $^1\text{H-NMR}$ . <sup>b</sup> Determinado por gravimetría.

Los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  obtenidos para cada polímero presentan señales características similares a las encontradas en los monómeros de partida, con diferencias en las señales correspondientes a los protones unidos a los carbonos vinílicos por donde ocurre la reacción de metátesis, la cual modifica parcialmente el entorno de dichos protones. La Figura 3 muestra los espectros  $^1\text{H-NMR}$  obtenidos para los polímeros: poli-PhNDID y poli-PhNDIE. Ambos polímeros tienen una estructura muy parecida, por lo que aparecen señales similares en las mismas regiones. Entre 5.80 ppm y 5.51 ppm dos señales correspondientes a los protones vinílicos, la de mayor desplazamiento químico corresponde al isómero *trans* y la de menor desplazamiento al isómero *cis*. En la región entre 8 ppm y 6 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones del anillo aromático, entre 3.50 y 2.74 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones vecinos a los carbonos de los carbonilos y los carbonos vinílicos de la cadena, y finalmente, entre 2.50 y 1.20 ppm se encuentran las señales correspondientes a los dos protones situados entre los

dobles enlaces de la cadena polimérica principal. Para todos los casos las señales de los polímeros tienen una intensidad mucho mayor que la de los monómeros correspondientes, resultado del aumento en el peso molecular de los polímeros obtenidos. Por otra parte, el espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN (Figura 4) realizado tanto al monómero PhNDID como al polímero poli-PhNDID, confirmaron la presencia de los grupos fluorados F (-115 ppm) y  $\text{CF}_3$  (-63 ppm).



**Figura 3.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los polímeros poli-PhNDID y poli-PhNDIE, obtenidos vía ROMP.



**Figura 4.** Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN el monómero PhNDID (a) y el polímero poli-PhNDID (b).

Por otra parte, los polímeros sintetizados presentaron excelentes solubilidades en disolventes orgánicos comunes, permitiendo su procesamiento a membranas a partir de disoluciones. En la Tabla 3 se muestran las solubilidades en distintos disolventes para cada uno de los polímeros sintetizados, indicándose con signo positivo (+) cuando la muestra se solubilizó y con signo negativo (-) cuando no lo hizo.

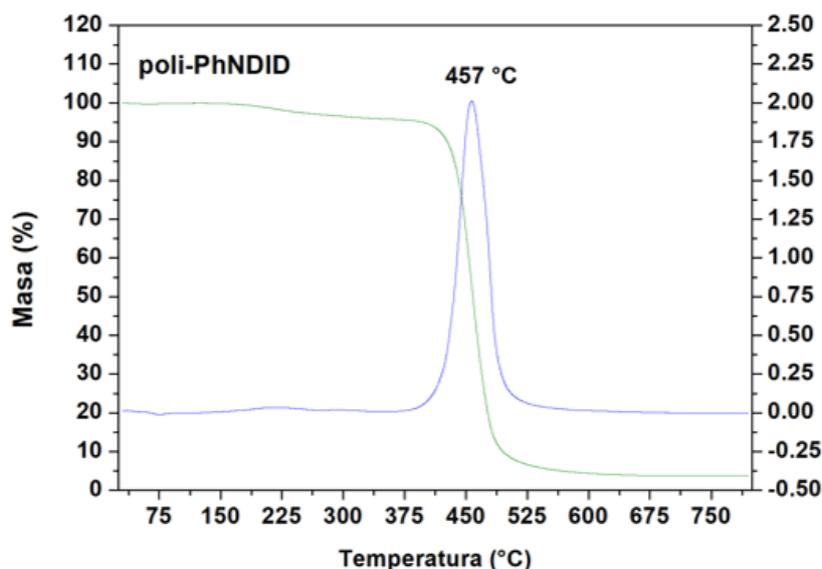
**Tabla 3.** Solubilidad de los polímeros sintetizados.

Polímero	Disolventes				
	Acetona	Cloroformo	THF	1,2-dicloroetano	Diclorometano
poli-PhNDID	+	+	+	+	+
poli-PhNDIE	-	+	+	+	+

### Caracterización física de los polímeros sintetizados

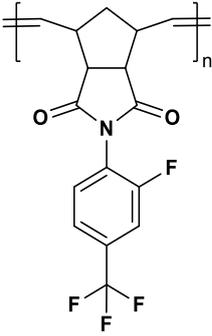
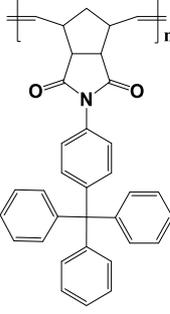
En la Tabla 4 se muestran las propiedades físicas obtenidas para los polímeros sintetizados en este estudio. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los polímeros obtenidos en este trabajo fue determinada mediante la técnica de análisis termo-mecánico (TMA). Los valores de  $T_g$ , para los 2 polímeros, están por encima de 200 °C, siendo valores muy favorables, es decir, en la medida que estos valores estén más distanciados de la temperatura a la que deben operar estas membranas, más demoraran los procesos de relajación y acomodamiento de las cadenas poliméricas, los cuales provocan una disminución del volumen libre, *por ende*, una disminución en la permeabilidad.

La evaluación de la estabilidad térmica de los polímeros sintetizados mostró temperaturas de descomposición ( $T_d$ ) superiores a 450 °C, mostrando una gran estabilidad térmica, característica esencial para posibles aplicaciones industriales. En la Figura 5 se muestran las curvas TGA y DTG del polímero poli-PhNDID.

**Figura 5.** Curvas TGA (verde) y DTG (azul) del polímero poli-PhNDID.

Las propiedades mecánicas fueron determinadas mediante el ensayo de tensión esfuerzo-deformación en películas de los polímeros sintetizados bajo la norma ASTM D 1708. Para todos los polímeros se obtuvieron resultados muy similares con valores de esfuerzo máximo superiores a 30 MPa y módulo elástico superiores a los 1,600 MPa.

**Tabla 4.** Propiedades físicas de los polímeros sintetizados.

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	E (MPa)	σ <sub>u</sub> (MPa)	<i>d-spacing</i> (Å)
 poli-PhNDID	211	457	1,626	63	4.95
 poli-PhNDIE	267	473	2,185	35	4.62

<sup>a</sup> Determinado por análisis termo-mecánico TMA, <sup>b</sup> Determinado por análisis termo-gravimétrico TGA, <sup>c</sup> Obtenido por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación, <sup>d</sup> Determinado por difracción de rayos-X.

El análisis de difracción de rayos X para ambos polímeros mostró un patrón de difracción representativo de los materiales amorfos (Figura 6), esta característica morfológica es fundamental para que la permeación de gases sea óptima, debido a que las regiones cristalinas actúan como barrera e impiden que los gases se difundan a través de ellas. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron máximos de intensidad entre los 16 y los 18 grados del eje  $2\theta$ , a partir de los cuales se estimó mediante la ley de Bragg, la distancia intersegmental más probable entre cadenas poliméricas (*d-spacing*) mostrando valores cercanos a los 5 Å en ambos casos.

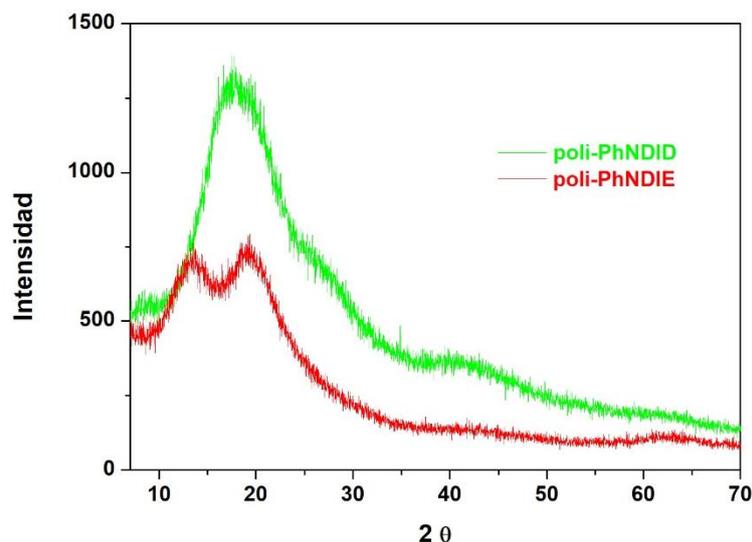


Figura 6. Difractogramas para los polímeros poli-PhNDID y poli-PhNDIE.

## Conclusiones

Los monómeros y polímeros obtenidos fueron caracterizados por  $^1\text{H}$ ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ )-RMN e FT-IR ATR, verificando las estructuras obtenidas. Para el polímero poli-PhNDID, se confirmó la inclusión de grupos fluorados (-F y  $-\text{CF}_3$ ), los cuales son grupos voluminosos y muy electronegativos, por lo que se espera que aumenten el volumen libre y la interacción de los gases con la membrana, favoreciendo los procesos de difusión. Para el polímero poli-PhNDIE, se confirmó la inclusión del grupo pendante voluminoso trifenilmetil. Con ello, se espera que aumente la rigidez y la planaridad de las cadenas poliméricas provocando un empaquetamiento denso, con menor volumen libre, lo cual puede favorecer la separación de gases de menor radio cinético. Por otra parte, los polímeros sintetizados presentaron excelente solubilidad en disolventes orgánicos comunes ( $\text{CHCl}_3$ , THF,  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ) por lo que fueron fáciles de procesar, y mostraron buenas propiedades físico-químicas ( $T_d > 450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E > 1600\text{ MPa}$  y  $\sigma > 30\text{ MPa}$ ). Gracias a la estructura conferida por el diseño, y a las propiedades físico-químicas mostradas, se espera que las membranas poliméricas sintetizadas muestren una buena eficiencia en la separación distintas mezclas de gases de interés industrial y ambiental como:  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ .

## Agradecimientos

Mi agradecimiento a: Dr. Emilio Bucio Carrillo, Dra. Lorena Martínez De La Cruz, M.C. Alejandrina Acosta Huerta, M.C. Eliezer Hernández Mecinas y Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su colaboración en esta investigación. A SECIHTI por el generoso apoyo otorgado a través de la beca de doctorado con número de registro 1184226. Se agradece enormemente el apoyo financiero del proyecto PAPIIT-UNAM IN217023.

## Referencias

- [1] A. Iulianelli, E. Drioli, 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 (2020) 106464. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106464>.
- [2] S. Karki, G. Hazarika, D. Yadav, P.G. Ingole, Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives, *Desalination* 573 (2024) 117200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117200>.
- [3] W. Xie, T. Li, A. Tiraferri, E. Drioli, A. Figoli, J.C. Crittenden, B. Liu, Toward the Next Generation of Sustainable Membranes from Green Chemistry Principles, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 50–75. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07119>.
- [4] J. Chen, M. Cai, Z. Han, Z. Chen, L. Sun, H. Liu, S. Zhang, T. Cui, Y. Min, Ultra-high selectivity carbon molecular sieve membrane derived from PI/SPANI blends for efficient gas separation, *Sep. Purif. Technol.* 354 (2025) 128797. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128797>.
- [5] H. Sanaeepur, A.E. Amooghin, S. Bandehali, A. Moghadassi, T. Matsuura, B.V. der Bruggen, Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering, *Prog. Polym. Sci.* 91 (2019) 80–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.001>.
- [6] A. Onchi, C. Corona-García, A. Santiago, M. Arias, I. Alfonso, J. Vargas, Synthesis and Gas Permeation Properties of Functionalized Norbornene-Based Polymers, *Curr. Org. Chem.* 28 (2024) 1144–1153. <https://doi.org/10.2174/0113852728281173231124061737>.
- [7] J.A. Cruz-Morales, J. Vargas, A.A. Santiago, S.R. Vásquez-García, M.A. Tlenkopatchev, T. de Lys, M. López-González, Synthesis and gas transport properties of new polynorbornene dicarboximides bearing trifluoromethyl isomer moieties, *High Perform. Polym.* 28 (2016) 1246–1262. <https://doi.org/10.1177/0954008315624954>.
- [8] K. Chen, X. Hu, Q. Jiangkai, N. Zhu, K. Guo, Synthesis of Bottlebrush Polymers by Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Prog. Chem.* 32 (2020) 93.
- [9] P. Shieh, H.V.-T. Nguyen, J.A. Johnson, Tailored silyl ether monomers enable backbone-degradable polynorbornene-based linear, bottlebrush and star copolymers through ROMP, *Nat. Chem.* 11 (2019) 1124–1132. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0352-4>.

# Apósito biofuncionalizado con potencial para la cicatrización.

**E.D. Acosta Acevedo<sup>1\*</sup>, L.A. Hoz Rodríguez, M. Santana Vázquez, G. Montoya Ayala, H. Arzate**

<sup>1</sup>Laboratorio de Biología Periodontal y Tejidos Mineralizados, División de Estudios de Posgrado e Investigación Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

\* E-mail: [eliannedessiree@comunidad.unam.mx](mailto:eliannedessiree@comunidad.unam.mx)

**Palabras clave:** Apósito; Biofuncionalización; Péptidos; Quitosano; Ácido Tánico; Cicatrización

## Introducción

La ingeniería de apósitos bioactivos ha evolucionado hacia el uso de compuestos naturales con propiedades antimicrobianas, antiinflamatorias y regenerativas. El quitosano destaca por su biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad para estimular la migración de fibroblastos y la formación de matriz extracelular (Alven, 2021). El ácido tánico, un polifenol natural, aporta propiedades antioxidantes, antimicrobianas y hemostáticas, favoreciendo un entorno propicio para la regeneración tisular (Chen, 2022). Por su parte, los péptidos bioactivos, especialmente aquellos derivados de proteínas de adhesión celular pueden modular la respuesta celular e inducir la proliferación y diferenciación celular, acelerando la cicatrización (Hu, 2023). La combinación de estos compuestos en un solo apósito representa una estrategia prometedora en medicina regenerativa para tratar heridas complejas. Este estudio evalúa un apósito bioactivo compuesto por quitosano y ácido tánico, biofuncionalizado con un péptido derivado de la Proteína de Adhesión del Cemento (CAP), con el objetivo de promover la neoformación de tejido conectivo y epitelio escamoso estratificado queratinizado en defectos dérmicos de tamaño crítico en un modelo animal murino.

## Objetivo

Determinar si el apósito de quitosano y ácido tánico con un péptido derivado de la Proteína de Adhesión del Cemento (CAP) incorporado promueve la neoformación de tejido conectivo y epitelio escamoso estratificado queratinizado en defectos dérmicos de tamaño crítico en ratas Wistar.

## Materiales y Métodos

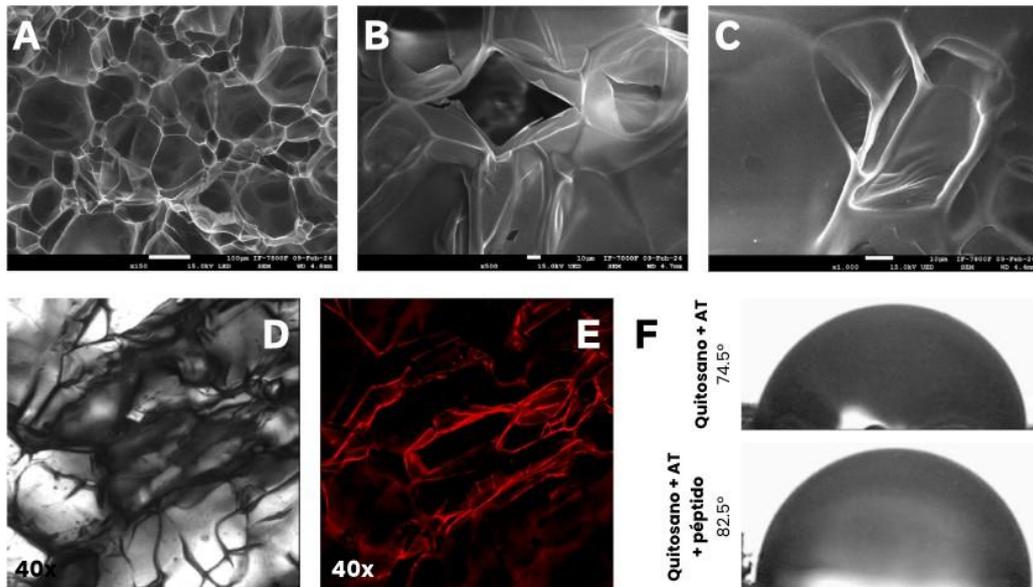
El apósito fue obtenido mediante liofilización, generando una membrana con estructura porosa adecuada para la adhesión celular; la porosidad fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la composición química mediante Espectroscopía Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR). La distribución definida del péptido en la membrana se evaluó mediante el fluoróforo Alexa Fluor 546. Adicionalmente se realizó un ensayo de degradación con el objetivo de evaluar la estabilidad estructural y el patrón de degradación de los apósitos durante un periodo de 20 días.

El estudio in vivo con aprobación del Comité Interno para el Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio de la Facultad de Odontología, UNAM (FO-M001-0010-2024) se realizó en modelos murinos de cicatrización de heridas dermoepidérmicas, los cuales se dividieron en tres grupos: 1. Control negativo, 2. Control positivo y 3. Experimental. Se crearon defectos dérmicos de espesor total de 2x2 cm en el lomo. La progresión de la cicatrización fue evaluada a los días: 5, 10, 15 y 20 postcirugía, en fotografías clínicas macroscópicas. Proponemos el análisis histológico de las muestras tomadas mediante tinciones H&E y tricrómica de Masson; adicionalmente, se planea una caracterización molecular del proceso de reparación mediante la detección de colágena tipo I y elastina.

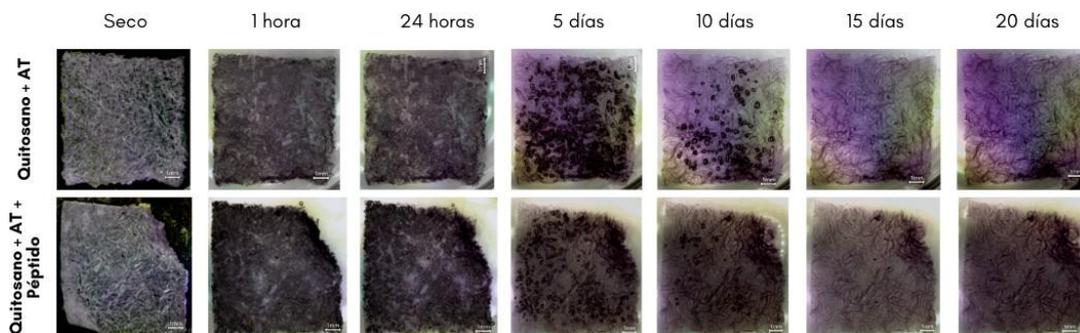
## Resultados

### Caracterización del apósito

Para evaluar las propiedades estructurales y funcionales del apósito, se realizaron distintos análisis de caracterización. La Figura 1 muestra la morfología porosa de la membrana mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), así como la localización del péptido en la membrana utilizando microscopía confocal con el fluoróforo Alexa Fluor 546. Además, se evaluó el comportamiento hidrofóbico/hidrofílico a través del ensayo de ángulo de contacto. Por otro lado, la Figura 2 presenta los resultados del ensayo de degradación a lo largo de 20 días, permitiendo observar la estabilidad estructural del material y su evolución en el tiempo.



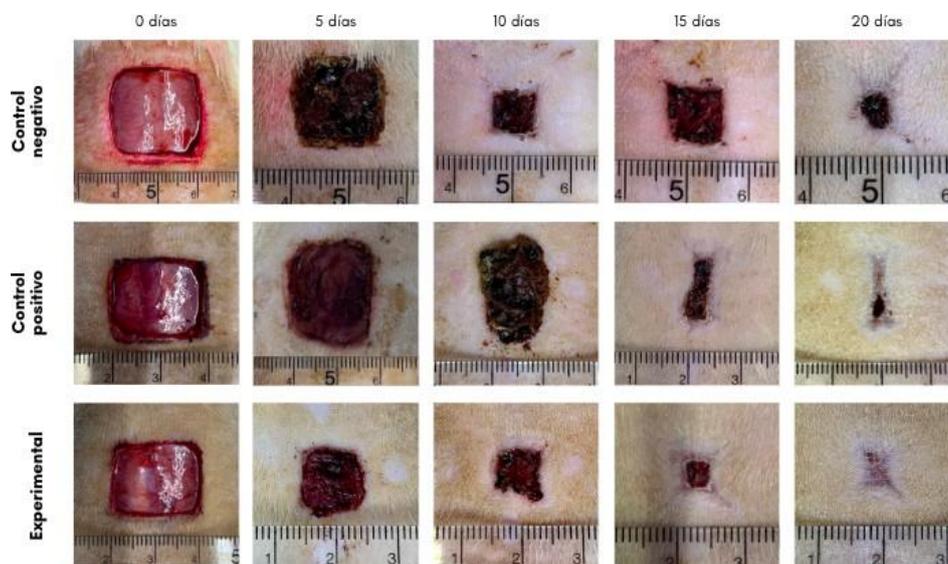
**Figura 1.** Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Estructura porosa de la membrana Qitosano+AT a x150 (A), x500 (B) y x1000 (C). Marcaje del péptido en la membrana con el fluoróforo Alexa Fluor 546 mediante microscopía confocal a 15 minutos (D-E). Ensayo de ángulo de contacto para la membrana Qitosano+AT, y Qitosano+AT+Péptido (F).



**Figura 2.** Ensayo de degradación. Se evaluó la estabilidad estructural y el patrón de degradación de la membrana de Qitosano + AT a diferentes tiempos.

## Ensayo *in vivo*

Como parte de la evaluación biológica del apósito, se realizó un estudio *in vivo* en un modelo murino de heridas dérmicas, aprobado por el Comité Interno de Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio (FO-M001-0010-2024). La Figura 3 presenta una secuencia de imágenes clínicas macroscópicas correspondientes al monitoreo del proceso de cicatrización, tomadas a los días 0, 5, 10, 15 y 20 posteriores a la intervención quirúrgica. En la fila superior, correspondiente al grupo control negativo, se observa una evolución lenta de la reparación tisular, con formación de escara prominente. En la fila media, que representa al grupo control positivo, se evidencia una reducción progresiva del área lesionada, aunque con presencia de escara prominente. En la fila inferior, correspondiente al grupo experimental, se aprecia una contracción más eficiente del defecto dérmico, con menor formación de escara y una apariencia más homogénea del lecho cicatricial, lo que sugiere una respuesta favorable.



**Figura 3.** Fotografías clínicas macroscópicas de los defectos dérmicos creados. La cicatrización de los grupos correspondientes se vigiló a 5, 10, 15 y 20 días.

## Conclusiones

Los resultados preliminares sugieren que el apósito biofuncionalizado acelera la reepitelización y la organización del tejido conectivo, promoviendo la síntesis de matriz extracelular. Su bajo costo, además de su eficacia, lo posiciona como una alternativa viable y accesible para el tratamiento de heridas extensas, contribuyendo al avance de estrategias terapéuticas en medicina regenerativa.

## **Referencias**

Alven S, Aderibigbe BA. Chitosan and Its Derivatives for Wound Healing Application. *Int J Biol Macromol.* 2021;163:2547-2561. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.05.144

Chen Y, Xie W, Guo B. Tannic Acid-Containing Biomaterials and Their Medical Applications: A Review. *ACS Biomater Sci Eng.* 2022;8(4):1361–1378. doi:10.1021/acsbiomaterials.1c01678

Hu C, Ashraf S, Li Y, Zhou Y, Zou M, Wang L. Bioactive peptides for wound healing: Therapeutic potential and challenges. *Burns Trauma.* 2023;11:tkad017. doi:10.1093/burnst/tkad017

## **Agradecimientos**

Comité Interno para el Cuidado y Uso de Animales de Laboratorio, aprobación FO-M001-0010-2024.

DGAPA-UNAM PAPIIT IT 200123 PAPIIT IN213822

# Monitoreo en tiempo real del ensuciamiento de membranas en chips microfluídicos con sensores microelectromecánicos de grafeno inducido por láser.

J.I. Castro Ruiz<sup>1</sup>, J. Ledezma García<sup>2</sup>, L.G. Arriaga Hurtado<sup>3</sup>, Y. Salazar Lara<sup>3</sup>

<sup>1</sup> División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro.

<sup>2</sup> División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro.

<sup>3</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

\* E-mail: castroruizjosvan@gmail.com

**Palabras clave:** Fouling; MEMS; LIG; Piezoresistividad; Microfluídica

## Introducción

La investigación y desarrollo de nuevas membranas abarca campos que van desde la remediación de aguas residuales (Im et al., 2021; Wong et al., 2024) hasta aplicaciones médicas que buscan biomimetizar funciones de órganos vivos (Calzuola et al., 2024), lo que hace que su caracterización sea de suma importancia, especialmente para usos clínicos. Determinar los parámetros óptimos de operación de las membranas no solo permite optimizar su diseño en iteraciones futuras, sino que también ayuda a identificar factores que podrían comprometer su eficiencia, sin embargo, estos estudios a escala industrial conllevan elevados costos operativos debido al uso de equipos especializados, tiempos prolongados de prueba y la generación de residuos peligrosos. Frente a estos desafíos, la microfluídica emerge como una alternativa eficiente, permitiendo evaluar en laboratorio, con bajo costo y mínimos residuos, el comportamiento de las membranas antes de su escalado industrial (Wong et al., 2024).

Uno de los principales parámetros que comprometen la eficacia y eficiencia de las membranas en los procesos de separación y purificación es el ensuciamiento también conocido en inglés como fouling, este es un fenómeno causado por la acumulación de partículas, macromoléculas o microorganismos en la superficie o poros de las membranas. Cuando este problema se presenta se reduce la eficiencia de filtración, lo que incrementa el consumo energético y disminuye la vida útil de las membranas, generando costos operativos elevados en aplicaciones como tratamiento de aguas, industria alimentaria y biomedicina (Jørgensen et al., 2023).

Actualmente, existen diversas metodologías para el monitoreo del fouling por ejemplo mediante técnicas en línea, tales como reflectometría ultrasónica, microscopía o espectroscopía Raman, y otras fuera de línea, donde se emplea por ejemplo microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), FTIR-ATR o difracción de rayos X (Ahmed et al., 2023; Im et al., 2021). Sin embargo, estos métodos presentan limitaciones significativas. Por ejemplo, las técnicas en línea pueden requerir equipos costosos y complejos, mientras que las técnicas fuera de línea son destructivas, ya que implican el retiro de la membrana y un procesamiento previo de muestras, lo que dificulta la obtención de datos en tiempo real y limita su aplicabilidad en procesos industriales continuos.

El monitoreo en línea a escala industrial puede lograrse de manera sencilla midiendo el flujo mediante flujómetros o monitoreando la presión con manómetros instalados antes y después de la membrana. Cuando ocurre el fenómeno de ensuciamiento, la resistencia al flujo aumenta, al igual que la presión en la sección previa a la membrana.

Lo que puede determinarse a nivel industrial también puede aplicarse a escala micro, utilizando chips de microfluidos integrados con sensores capaces de medir el flujo o la presión. Los sensores más adecuados para esta escala son los sensores microelectromecánicos (MEMS), los cuales existen en una gran variedad de materiales y principios de funcionamiento. Por ejemplo, para medir presión, los más destacados son los sensores MEMS piezoresistivos, que pueden fabricarse fácilmente con nanomateriales de carbono. Entre los nanomateriales de carbono, uno de los más sencillos de producir es el grafeno inducido por láser (LIG). Este material fue reportado por primera vez en 2014 por Lin et al. (Lin et al., 2014) y desde entonces ha ganado popularidad en diversos grupos de investigación, ya que solo requiere una cortadora láser y un sustrato polimérico (como la poliimida) para su fabricación. Sin embargo, el LIG no es idéntico al grafeno monocapa obtenido mediante técnicas como la exfoliación. Presenta una morfología porosa y multicapa, con propiedades como conductividad eléctrica y piezoresistividad (Bai et al., 2024; Ye et al., 2019) producir sensores MEMS piezoresistivos de LIG es muy sencillo y económico. Este trabajo propone un dispositivo de bajo costo y fácil fabricación, basado en sensores microelectromecánicos piezoresistivos de grafeno inducido por láser, integrados en un microcanal que si bien puede integrarse dentro de un chip de microfluidos también puede adicionarse a manera modular a un chip previamente existente. El sistema permite conocer el comportamiento operacional de membranas y evaluar fácilmente posibles tratamientos anti-fouling a escala micro. Los objetivos son: desarrollar un sistema que permita evaluar el comportamiento operacional de membranas y tratamientos anti-fouling a microescala, facilitar mediciones en tiempo real con volúmenes reducidos de muestra, y eliminar la dependencia de equipos sofisticados.

## **Materiales y Métodos**

### ***Fabricación del sensor MEMS LIG***

Se grabaron patrones en cinta de poliimida mediante un láser diodo UV para generar grafeno inducido por láser. Posteriormente, se transfirió el LIG al PDMS para ello se recubrió la estructura con una capa de PDMS de aproximadamente 2 mm de espesor y se retiró la cinta de poliimida. Finalmente, se colocaron conductores de cobre en los extremos del patrón LIG para habilitar la conexión eléctrica.

### ***Fabricación del chip microfluidico***

Sobre un molde impreso en 3D se posicionaron los sensores LIG previamente fabricado y una varilla de acero inoxidable a manera de canal de sacrificio, se vertió PDMS una vez polimerizó se retiró la varilla de acero inoxidable para así generar el canal.

### ***Sistema de adquisición de datos***

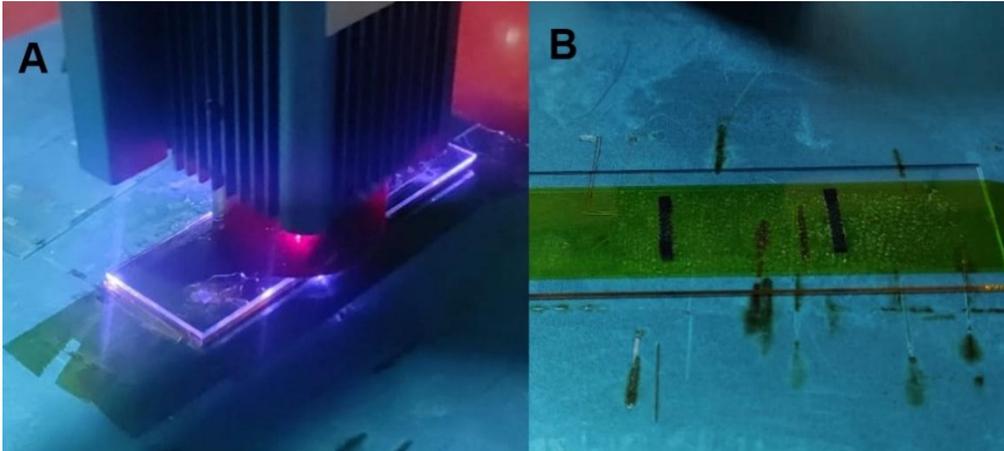
Los sensores LIG se conectaron a un microcontrolador mediante un convertidor analógico-digital y un puente de Wheatstone. Se generó un código en lenguaje de programación microphyton que permitiera para para recibir la señal en Ohms, visualizarla y almacenarla en un archivo.

### ***Evaluación de fouling***

A manera de módulos se montó la membrana entre dos sensores piezoresistivos MEMS LIG se conectaron los sensores al sistema de adquisición de datos. Se hizo circular una solución de 0.04 mM de carboximetilcelulosa celulosa a flujo constante empleando una bomba de jeringa, registrando simultáneamente las señales de los sensores ubicados antes y después una membrana de nylon de 0.1  $\mu\text{m}$  durante un periodo de tiempo de 50 min flujo de 0.2 mL / min.

## Resultados y Discusiones

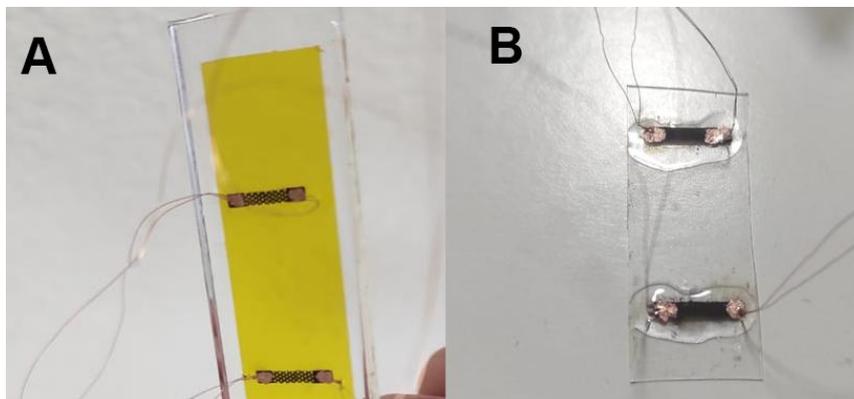
### *Grafeno inducido por láser*



**Figura 1.** Fabricación de Grafeno inducido por láser sobre película de poliimida. A) Grabado Laser sobre película de poliimida B) LIG generado sobre película de poliimida.

En la Figura 1 se muestra la obtención exitosa de grafeno inducido por láser (LIG) a partir de una película de poliimida. En la Figura 1B puede observarse el LIG obtenido, el cual presentó propiedades de conducción eléctrica y piezoresistividad, como se demuestra en las Figuras 5 y 6

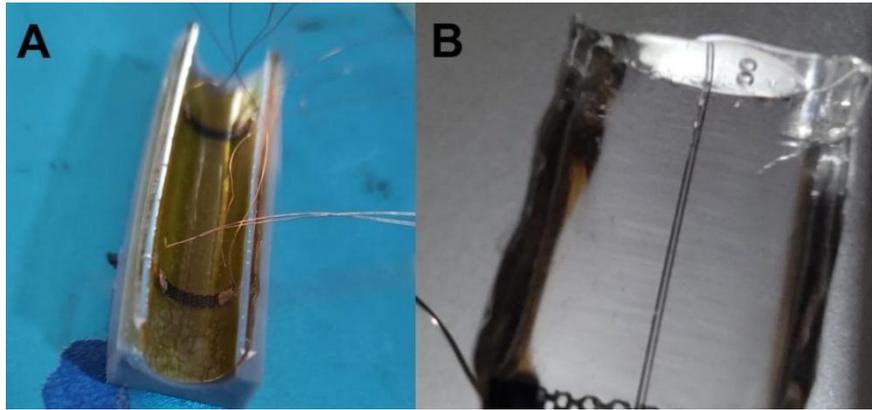
### *Transferencia a PDMS y adición de conductores*



**Figura 2.** A) LIG aun en sustrato de poliimida. B) LIG transferido a PDMS con conductores posicionados.

En la Figura 2 se observa la transferencia del LIG desde la película de poliimida hacia una matriz flexible de PDMS, junto con la incorporación de conectores conductores que permiten su conexión al sistema de adquisición de datos. Este conjunto constituye un sensor piezoresistivo MEMS basado en LIG

## *Fabricación de chip microfluídico*



**Figura 3.** Posicionamiento de sensores en molde y creación de canal.

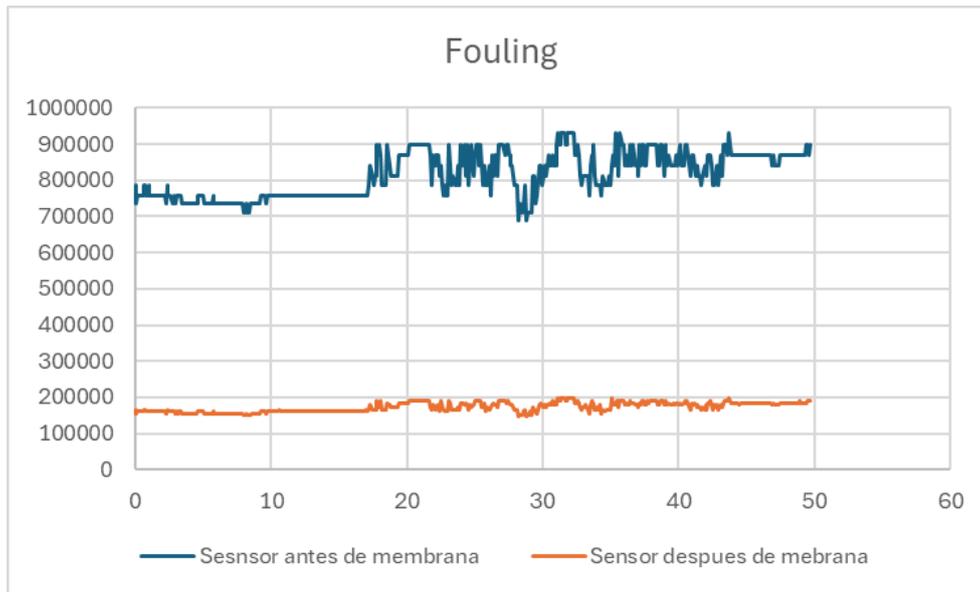
Se fabricó un chip de microfluidos que puede ser acoplado de manera modular, los sensores MEMS-LIG se posicionaron en el molde (Figura 3A). Para generar el canal, se posicionó un alambre de acero inoxidable como estructura sacrificial en el centro, seguido del vertido de PDMS. Tras la polimerización del PDMS, se retiró el alambre, formando así el canal microfluídico, como se muestra en la Figura 3B.

## *Evaluación del Fouling*

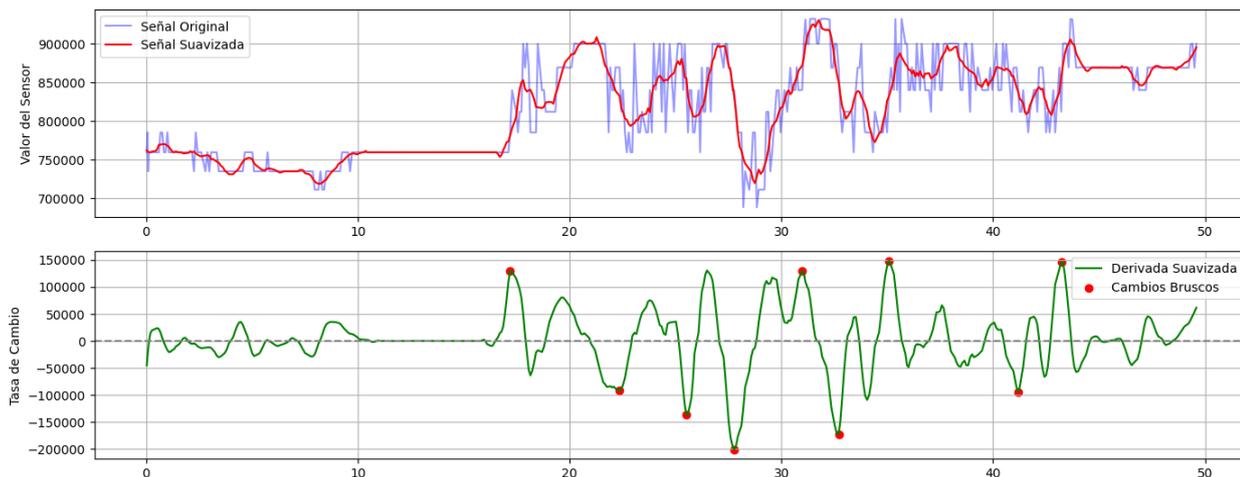


**Figura 4.** Dispositivo montado a manera modular para el monitoreo del fouling de membrana de nylon  $0.1 \mu\text{m}$  con solución de CMC  $0.04 \text{ mM}$  en tiempo real.

Una vez fabricados los chips con los sensores MEMS-LIG, se integraron en configuración modular con la membrana de nylon de  $0.1 \mu\text{m}$  a evaluar, posicionando sensores tanto aguas arriba como aguas abajo de la membrana. La conexión eléctrica se realizó mediante conductores de cobre y conectores tipo caimán hacia el sistema de adquisición de datos. Para las pruebas de fouling, se cargó una jeringa de  $10 \text{ mL}$  con solución de CMC  $0.04 \text{ mM}$ , estableciendo un flujo constante de  $0.2 \text{ mL/min}$  mediante una bomba de jeringa, mientras se registraban simultáneamente las señales de los sensores MEMS-LIG.



**Figura 5.** Grafico con señales crudas de resistencias de los sensores piezoresistivos MEMS-LIG.



**Figura 6.** Gráfico sensor antes de membrana señal suavizada con filtro Savinsky Golay (rojo) y Primera derivada (verde) con detección de cambios abruptos (puntos rojos)

La señal obtenida presenta ruido por lo que para su análisis se realizó un suavizado empleando el tratamiento matemático Savinsky Golay (Fig 6. Gráfico rojo) también se derivó (Fig 6. Gráfico verde) esto permitió identificar las zonas donde hubo cambios más abruptos (puntos rojos) y con ello determinar el inicio del fouling. Como se puede apreciar en la figura 6 el primer cambio abrupto ocurre a los 17.19 minutos, donde se observa un incremento en la resistencia. Esto puede explicarse por el aumento de presión en el interior del canal. Dado que el PDMS es un material flexible, la presión generó una deformación en el diámetro del canal, y con ello una deformación del MEMS LIG obligando a los electrones a recorrer una mayor distancia. Como resultado, se produjo un aumento en la resistencia. Este análisis de los gráficos permitió determinar el inicio del fouling y la necesidad de optimizar el sensor y/o el sistema de adquisición de datos para reducir el ruido de la señal.

## Conclusiones

El grafeno inducido por láser permitió fabricar un sensor microelectromecánico piezoresistivo que, integrado con un sistema de adquisición de datos, logró monitorear el fouling en una membrana de nylon sometida al flujo de una solución de carboximetilcelulosa a nivel microfluidico.

Se desarrolló así un dispositivo microfluidico de bajo costo y fabricación sencilla para el monitoreo en tiempo real del ensuciamiento de membranas, eliminando la necesidad de instrumentación sofisticada y costosa.

Este sistema representa una plataforma para determinar los parámetros óptimos de operación de membranas a escala de laboratorio, que al integrarse con herramientas estadísticas como diseños factoriales permitiría identificar las condiciones ideales de operación, facilitando así un escalamiento industrial.

Perspectivas futuras

Los sensores LIG-MEMS, junto con el sistema de adquisición, pueden optimizarse para reducir el ruido en la señal, incrementar la sensibilidad y mejorar su desempeño.

## Referencias

- Ahmed, M. A., Amin, S., & Mohamed, A. A. (2023). Fouling in reverse osmosis membranes: monitoring, characterization, mitigation strategies and future directions. In *Heliyon* (Vol. 9, Issue 4). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14908>
- Bai, S., Ruan, L., Chen, H., Du, Y., Deng, H., Dai, N., & Tang, Y. (2024). Laser-induced graphene: Carbon precursors, fabrication mechanisms, material characteristics, and applications in energy storage. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 493). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152805>
- Calzuola, S. T., Newman, G., Feaugas, T., Perrault, C. M., Blondé, J. B., Roy, E., Porrini, C., Stojanovic, G. M., & Vidic, J. (2024). Membrane-based microfluidic systems for medical and biological applications. In *Lab on a Chip* (Vol. 24, Issue 15, pp. 3579–3603). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d4lc00251b>
- Im, S. J., Viet, N. D., & Jang, A. (2021). Real-time monitoring of forward osmosis membrane fouling in wastewater reuse process performed with a deep learning model. *Chemosphere*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130047>
- Jørgensen, M. K., Paulsen, F. K., Bentien, A., Kjøl, A. R., Poulsen, M., Mikkelsen, L. M., Thavaneswaran, N., Hansen, S. A., Jensen, P. K., Andersen, J., Østedgaard-Munck, D. N., Bendtsen, J. D., & Christensen, M. L. (2023). Membrane fouling monitoring by  $3\omega$  sensing. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42337-1>
- Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L. G., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., & Tour, J. M. (2014). Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications* 2014 5:1, 5(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
- Wong, W. D., Majnis, M. F., Lai, C. W., Sagadevan, S., & Muid Julkapli, N. (2024). Precise control on water treatment by microfluidic marvels. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 12, Issue 5). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113880>
- Ye, R., James, D. K., & Tour, J. M. (2019). Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. In *Advanced Materials* (Vol. 31, Issue 1). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201803621>

# "Fibras electrohiladas cargadas con puntos cuánticos de nitruro de boro para fotocátalisis para la degradación de Rodamina 6G bajo luz solar "

M.M. Hernandez Orozco<sup>1</sup>, R. Ramirez Bon<sup>1</sup>, R.E. Trinidad Urbina<sup>1</sup>, J.G. Lunas Barcenas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, CP 76001, Querétaro, Querétaro, México

<sup>2</sup> Instituto de Materiales Avanzados para la Manufactura Sostenible, Tecnológico de Monterrey, Santiago de Querétaro 76130, Querétaro, México

\* E-mail: monica.hernandezo@cinvestav.mx

**Palabras clave:** Fibras poliméricas, BNQDs, Rodamina 6G, Fotocatálisis

## Introducción

La presencia de colorantes sintéticos en cuerpos de agua, como la rodamina 6G, constituye un problema ambiental grave debido a su toxicidad, alta estabilidad química y baja biodegradabilidad (Dutta *et al.*, 2024). Frente a esta problemática, la fotocátalisis heterogénea bajo luz solar emerge como una alternativa eficiente, económica y sostenible para la degradación de estos contaminantes (Dong *et al.*, 2015). Los puntos cuánticos de nitruro de boro (BNQDs) han ganado interés por su estabilidad térmica, baja toxicidad y gran superficie activa. Sin embargo, su escasa absorción en el visible requiere funcionalización estructural (Wu *et al.*, 2015). El uso de arginina como agente funcionalizante en una síntesis verde hidrotermal permite introducir grupos activos y defectos beneficiosos para la fotocátalisis (Haghshenas *et al.*, 2021) Este trabajo presenta la síntesis de BNQDs funcionalizados, su incorporación en una matriz de PVA mediante electrohilado, y la evaluación de su actividad fotocatalítica frente a rodamina 6G bajo luz solar. Se realizaron análisis estructurales, espectroscópicos y cinéticos para validar su desempeño como material para el tratamiento de aguas contaminadas.

## Materiales y Métodos

Los puntos cuánticos de nitruro de boro (BNQDs) se obtuvieron mediante síntesis hidrotermal a 180 °C durante 6 horas, empleando arginina y ácido bórico en una relación molar 1:7. Posteriormente, la mezcla fue purificada por diálisis (membrana de celulosa, 12–14 kDa) y secada a 60 °C. Los BNQDs se dispersaron en una solución de PVA y se procesaron por electrohilado para formar una membrana fibrosa con los puntos cuánticos embebidos. Esta membrana se utilizó como fotocatalizador para degradar rodamina 6G bajo irradiación solar.

## Resultados y Discusiones

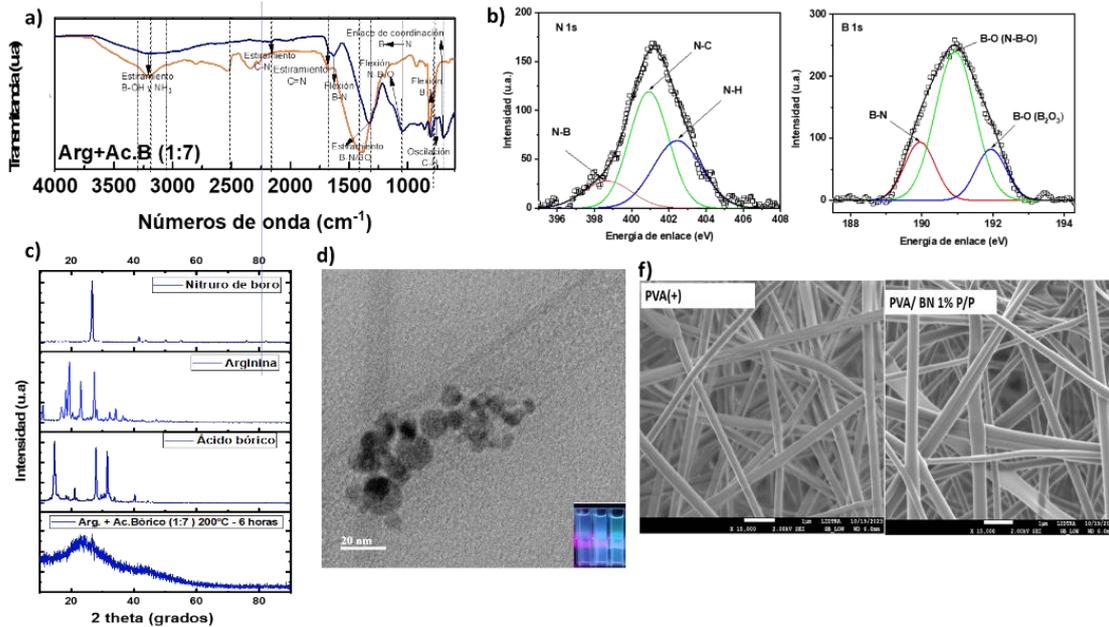
La caracterización espectroscópica de los BNQDs funcionalizados mostró una modificación significativa respecto al h-BN. El FTIR (fig. 1a) reveló señales de O–H y N–H (3700–3000 cm<sup>-1</sup>), C–H alifáticos (2900–2800 cm<sup>-1</sup>), y grupos funcionales como C=O, C=N y N–H (1700–1500 cm<sup>-1</sup>). Entre 1350 y 1000 cm<sup>-1</sup> se identificaron bandas B–N modificadas junto con señales de B–O, B–C y C–N, indicando dopaje con carbono y oxígeno, y defectos estructurales favorables para la fotocátalisis (Kong *et al.*, 2020).

El análisis XPS (fig. 1b) confirmó estos resultados. El espectro N 1s mostró picos en ~398.1 eV (N–B), ~399.7 eV (N–C/N–H) y ~401.2 eV (ambientes amídicos). En B 1s se observaron señales en ~190.5 eV (B–N), ~191.8 eV (B–O/B–C) y ~193.0 eV (B(OH)x), evidenciando oxidación parcial del entorno del boro y funcionalización superficial (Revabhai *et al.*, 2023).

El difractograma de rayos X (fig. 1c) refuerza la transformación estructural del sistema. Mientras que el h-BN, la arginina y el ácido bórico exhiben patrones cristalinos bien definidos, el material sintetizado

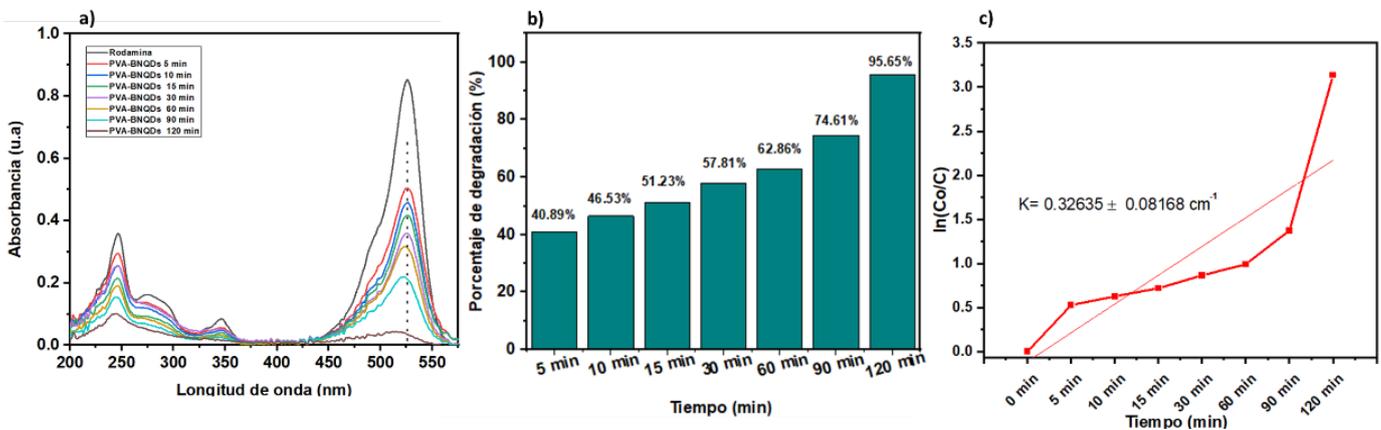
mediante tratamiento hidrotérmal a 200 °C durante 6 horas con una relación molar arginina:ácido bórico de 1:7 presenta una banda ancha centrada en  $2\theta \approx 26^\circ$ , indicativa de una estructura cuasi-amorfa o de dominios nanocrystalinos, propia de puntos cuánticos (Lei *et al.*,2016). La desaparición de los picos precursores confirma la formación efectiva de BNQDs.

Las imágenes TEM (fig. 1d) muestran partículas esféricas o cuasi-esféricas (3–8 nm) con bordes definidos. El contraste sugiere núcleos densos y una matriz amorfa, coherente con síntesis asistida por biomoléculas (Muhammad *et al.*,2024). El SEM de fibras electrohiladas (fig 1f) con 1% p/v de BNQDs mostró un aumento de diámetro (200–350 nm a 350–500 nm), mejor uniformidad y rigidez, sin aglomeración, lo que refleja buena dispersión y favorece la interacción luz-materia (Alzahrani,2025).



**Figura 1.** a) Espectros de FTIR de BN y BNQDs, b) Espectros de XPS de BNQDs c) Difractogramas de BN, Arginina, Ácido bórico y BNQDs, d) Micrografía TEM de BNQDs y f) Imágenes de SEM de PVA y PVA/BNQDs

En la evaluación fotocatalítica con rodamina 6G bajo luz solar, las fibras PVA/BNQDs alcanzaron un 96% de degradación en 120 min (41% a 5 min, 63% a 60 min)(fig 2b). La cinética se ajustó a un modelo de pseudo-primer orden ( $k = 0.32635 \text{ cm}^{-1}$ ) (fig. 2c). El espectro UV-Vis (fig. 2a) mostró una disminución del pico en 554 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), con desplazamiento hacia menores longitudes de onda, indicando ruptura de enlaces conjugados y formación de subproductos. La banda en 250 nm también disminuyó, con menor desplazamiento, sugiriendo sensibilidad a la concentración más que a la estructura (Ramírez *et al.*,2016).



**Figura 2.** a) Absorbancias de degradación de R6G al contacto con fibras de PVA/BNQDs b) Graficas de barras de Porcentaje de degradación vs tiempo de rodamina al contacto de PVA/BNQDs c) CINETICAS de degradación de rodamina.

## Conclusiones

La integración de BNQDs funcionalizados en fibras poliméricas mediante un enfoque de síntesis verde ha demostrado ser eficaz para la degradación de colorantes orgánicos bajo luz solar. La modificación química verificada por FTIR, XPS y DRX, junto con la morfología nanométrica y la dispersión homogénea en la matriz, explican su notable desempeño fotocatalítico. Estos resultados posicionan a las fibras PVA/BNQDs como una alternativa prometedora en tecnologías de tratamiento de aguas contaminadas.

## Referencias

- Alzahrani S., Alqarni S., Alessa H., Ashour G., Jawhari A., Hameed A., Bonayan A., Metwaly N. (2025). *Electrospun nanofibers membrane of carbon quantum dots loaded onto chitosan-polyvinyl alcohol for removal of rhodamine B dye from aqueous solutions: Adsorption isotherm, kinetics, thermodynamics and optimization via Box-Behnken design*, International Journal of Biological Macromolecules, **304**.
- Dutta S., Adhikary S., (2024). *Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation*, Journal of Environmental Management, **353**.
- Dong S., Feng J., Fan M., Pi L., Hu L., Han X., Liu M., Sunand J., Sun J., (2015). *Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review*, RSC Adv., **5**, 14610-14630
- Haghshena M., Mazloun M., Amiri L., Sabaghian F., (2015). *Arginine-functionalized graphene oxide for green and high-performance symmetric supercapacitors*, International Journal of Hydrogen Energy, **46**, 30219-30229
- Kong Y., He Y., Zhou J., Zhong S., Song G. (2020). *Amino Acids as the Nitrogen Source to Synthesize Boron Nitride Quantum Dots for Fluorescence Turn-off Detection of Ascorbic Acid*, ChemistrySelect, **5**, 3828
- Lei Z., Xu S., Wan J., Wu P (2015). *Facile preparation and multifunctional applications of boron nitride quantum dots*. Nanoscale, **7**, 18902-18907.
- Ramírez J., Sánchez A., Ramírez R. (2015). *Photodecolorization of rhodamine under sunlight irradiation driven by chabazite*, Solar Energy, **129**, 45-53.
- Revabhai P., Park T., Kailasa S., (2023). *One-step hydrothermal approach for synthesis of hydroxy functionalized boron nitride nanosheets for fluorescence detection of uric acid in biological samples*, Inorganic Chemistry Communications., **148**
- Saputra A., Piliang A., Goei R., Gea s (2024). *Synthesis, properties, and utilization of carbon quantum dots as photocatalysts on degradation of organic dyes: A mini review*. Catalysis Communications, **187**
- Wu N., Yang W., Li H., Che S., Gao C., Jian B., Li X., Xu C., Wang X (2022). *Amino acid functionalized boron nitride nanosheets towards enhanced thermal and mechanical performance of epoxy composite*, Journal of Colloid and Interface Science., **619**, 388-398.

# DICLOFENAC PERMEATION THROUGH CHITOSAN MEMBRANE

Polymer Bulletin,  
PREPRINT (Version 1)

C. Solís Martínez<sup>1</sup>, J.A. Galicia-Aguilar<sup>1</sup>, E. Águila Almanza<sup>1</sup>, M. López Badillo\*<sup>1</sup>, V. Rodríguez Lugo<sup>2</sup>, V. Ramos Campos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México

\*E-mail: maribel.lopez@correo.buap.mx

**Palabras clave:** Chitosan; crosslinked; membrane, permeation, citric acid; diclofenac

## Introduction

Membrane-based technologies have gained relevance in recent years as an effective approach for the removal of emerging contaminants such as diclofenac sodium (DCF) from wastewater. DCF, a widely used non-steroidal anti-inflammatory drug, has been detected in aquatic environments even after conventional treatment processes, posing environmental and public health concerns (Fatta-Kassinos et al., 2011). Chitosan, a biopolymer derived from chitin, is biodegradable, cost-effective, and contains functional groups that allow chemical functionalization. (Liu et al., 2021). However, membranes made solely from chitosan suffer from mechanical limitations and high hydrophilicity, which may limit their performance in aqueous environments. (Desbrieres & Guibal, 2018). Chemical crosslinking with citric acid has been proposed to overcome these drawbacks due to its low toxicity and approval for biomedical use (Gupta et al., 2022). This study aims to evaluate the effect of citric acid crosslinking on the structural, thermal, and permeability properties of chitosan membranes and their capacity to retain DCF in aqueous solutions.

## Materials and Methods

Chitosan was obtained from shrimp exoskeletons via thermo-alkaline deacetylation. The resulting polymer exhibited a degree of deacetylation of 85% of deacetylation and a molecular weight of 560 kDa, determined by viscometry. Membranes were prepared using a 2% w/v chitosan solution in 0.2 M acetic acid, with glycerol as plasticizer. Citric acid was added at concentrations of 0.04, 0.06, and 0.08 g to achieve crosslinking degrees of 2%, 3%, and 4%, respectively. The membranes were characterized using FTIR-ATR spectroscopy (600–4000  $\text{cm}^{-1}$ ), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and scanning electron microscopy (SEM). Swelling behavior was evaluated by immersing the membranes in distilled water. Permeability tests were conducted using an AMICON 402 system with NaCl (0.05 and 0.1 M) and DCF (50–200 ppm) solutions under

pressures of 10–30 psi. Concentrations were determined by conductometry and UV-vis spectroscopy, respectively.

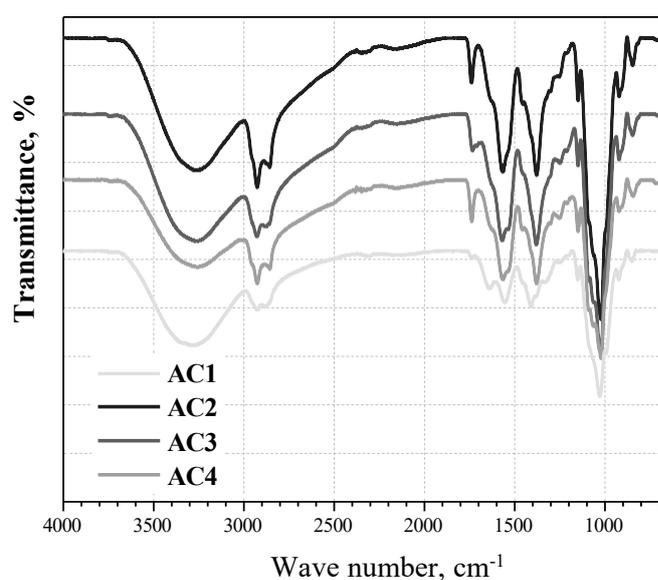
## Results y Discussion

Membranes were visually homogeneous and defect-free. As citric acid content increased, the swelling factor decreased from 1.41 to 1.17, indicating a more compact polymeric network. The corresponding values are summarized in Table 1.

**Table 1.** Swelling factor and crosslinking concentration

Membrane	Citric acid, g	Crosslinking degree	$S_f$
AC1	0	0	ND
AC2	0.04	2	1.41
AC3	0.06	3	1.29
AC4	0.08	4	1.17

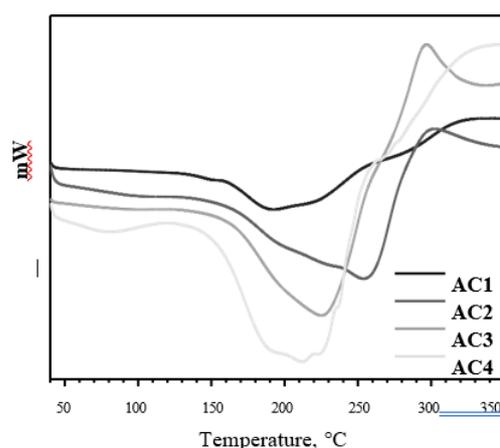
FTIR-ATR analysis confirmed structural changes due to crosslinking. As depicted in Figure 1, the 3400  $\text{cm}^{-1}$  band (attributed to  $-\text{OH}$  and  $-\text{NH}$  stretching) notably increased in intensity, while a new signal emerged at 1750  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to carbonyl stretching. Concurrently, a decrease was observed in the 1620  $\text{cm}^{-1}$  band ( $-\text{NH}_2$  bending), coupled with an increase at 1550 and 1390  $\text{cm}^{-1}$ . These changes collectively suggested the formation of amide and ester bonds between chitosan and citric acid (Gupta et al., 2022).



**Figure 1.** FTIR – ATR of the membranes of chitosan crosslinked with citric acid and control membrane uncross linked

The thermogravimetric analysis (TGA) of membranes AC1, AC2, AC3, and AC4 revealed three distinct stages of thermal degradation. The first stage, occurring below 110 °C, corresponds to the evaporation of physically bound water. The second stage, observed between 110 °C and 340 °C, is associated with the decomposition of glycerol and the amorphous regions of the chitosan matrix. The third stage, above 340 °C, reflects the structural breakdown of the polymer backbone. It was found that membranes with higher degrees of citric acid crosslinking exhibited increased mass loss during the second stage, as well as a lower residual mass at the end of the process. These observations indicate that crosslinking enhances the structural complexity of the membranes while also increasing their overall degradability under thermal conditions

Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to analyze uncrosslinked and crosslinked membranes. Three heating cycles were performed: the first and second from 30 to 125 °C, and the third from 30 to 350 °C. This final heating is presented in Figure 2. The first heating showed an endothermic peak for water evaporation, whose intensity increased with crosslinking degree (AC4 > AC3 > AC2), indicating enhanced water retention. Calculated energy values for water evaporation (30-110 °C) supported this, showing higher absorption with greater crosslinking (e.g., 443.30 mJ for AC4 vs. 50.94 mJ for AC1). During the second heating, this water endotherm decreased but remained identifiable, especially in crosslinked samples, suggesting strong water- polymer binding. The third heating revealed a broad endothermic region (130-285 °C) and an exothermic peak around 300 °C. Crosslinked membranes (AC3, AC4) showed broader and more intense peaks in the 130-285 °C range and increased residue, suggesting greater thermal stability, more complex decomposition, and confirming degradation of the main chitosan chain and crosslinked groups, consistent with TGA results.



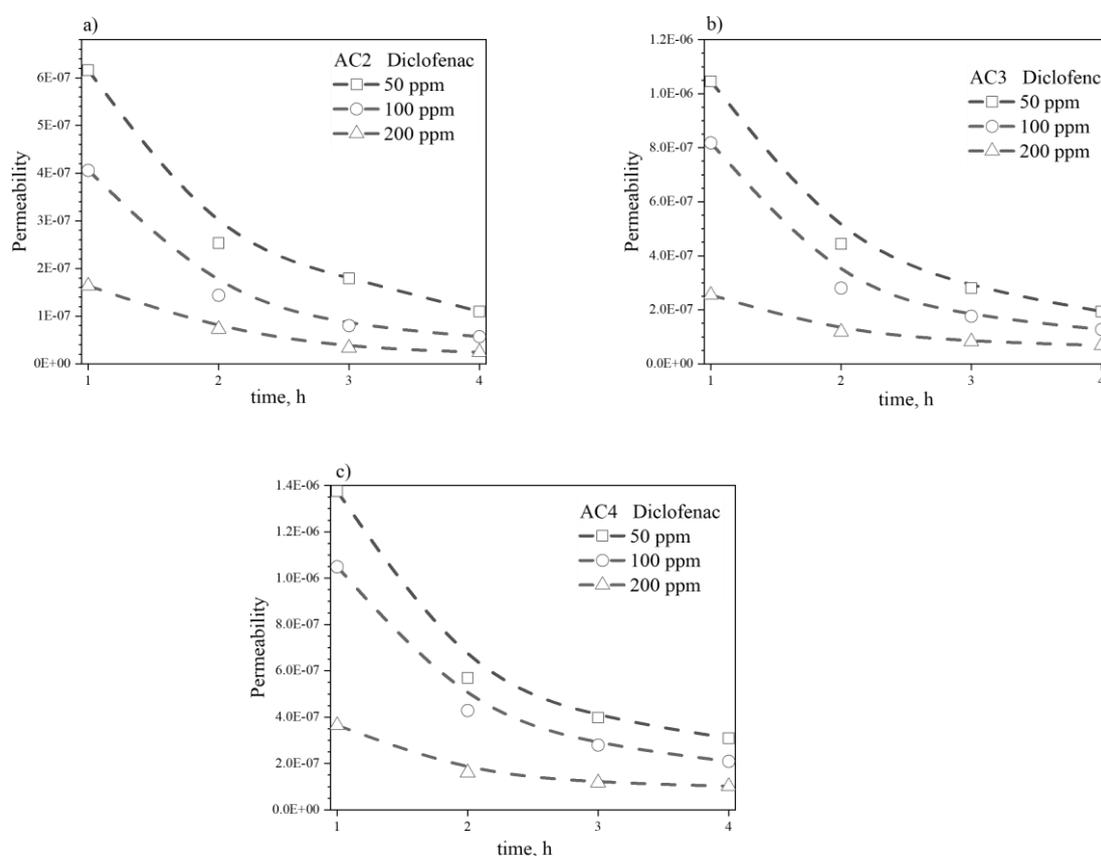
**Figure 2.** Third heating thermogram of uncrosslinked and crosslinked membranes.

Permeation tests on AC4 membranes using NaCl solutions (0.05 M and 0.1 M, 10-30 psi) showed that permeability decreased with increasing time and inlet pressure, indicating solute retention Higher

permeability was observed with 0.05 M NaCl, supporting this retention. It is hypothesized that undissociated NaCl permeates due to limited water dissociation within the membrane, leading to a solute layer formation at higher concentrations. Furthermore, permeability increased as pressure decreased, as higher pressures compact the membrane, reducing interstitial volume and flux (Persson, et.al, 1995).

Permeation tests were conducted on AC2, AC3, and AC4 membranes using diclofenac (DCF) solutions (50, 100, 200 ppm) at a constant inlet pressure of 10 psi. As shown in Figure 3, permeability consistently decreased over time at all concentrations. Comparing samples at the same solute concentration, permeability decreased from AC4 to AC2, suggesting a lower amount of DCF trapped in membranes with higher citric acid content (and thus higher crosslinking, as supported by DSC and swelling factor data). The increase in hydroxyl (–OH) groups from citric acid appears to create a barrier effect, hindering DCF passage. This time-dependent decrease in permeability is attributed to the formation of a concentrated DCF layer on the membrane surface.

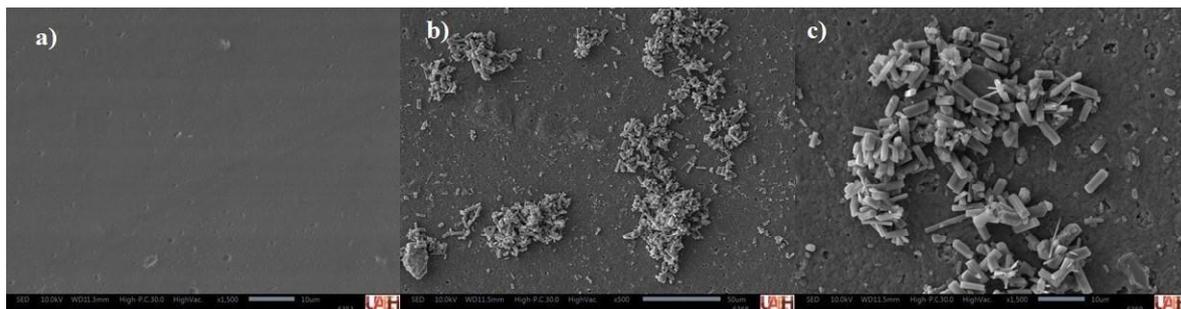
Comparing with NaCl, DCF permeability was significantly higher (100 times), suggesting effective separation. While NaCl ions may link to functional groups, DCF likely coordinates with them, forming a layer. Molecular size differences (DCF > NaCl ions) and membrane's interchain space/functional groups were identified as key permeation drivers (Hoek & Elimelech, 2003).



**Figure 3.** Permeability to diclofenac in solution with membrane:

a) AC2, b) AC3 and c) AC4

Following permeation tests, membranes were dried and analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). Figure 4 a) shows the pristine membrane is homogeneous surface, lacking cracks and exhibiting low roughness, attributed to its glycerol content. SEM images of post-permeation membranes revealed clusters of objects (25-50  $\mu\text{m}$ ) (Figure 4 b)) and crystallizations (20- $\mu\text{m}$  clusters and  $<10$   $\mu\text{m}$  cylinders) (Figure 4c)), associated with physical retention and formation of diclofenac crystals on the membrane surface. These crystals likely agglomerated during the low-temperature drying process (60  $^{\circ}\text{C}$  for 24 h), chosen to prevent polymer damage.



**Figure 5.** SEM images of the membranes: (a) AC4 pristine at 1500x,(b) AC4 permeated with 100 ppm DCF, image at 500x, (c) DCF accumulation in AC4-1 Membrane permeated with 100 ppm, image at 1500x

## Conclusions

Citric acid-crosslinked chitosan membranes demonstrated adjustable structural and functional properties suitable for DCF removal. Characterization (SEM, swelling factor, TGA, DSC) confirmed homogeneous surfaces, increased rigidity, and enhanced thermal stability with higher crosslinking. These membranes effectively retained permeating molecules like diclofenac (DCF), with permeability was primarily governed by diffusion mechanisms and the cationic character of the membrane matrix. The study highlights these biodegradable membranes as an effective and sustainable tertiary wastewater treatment option for reducing pharmaceutical contaminants like DCF.

## References

- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications* (2<sup>a</sup> ed.). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470020393>
- Desbrieres, J., & Guibal, E. (2018). Chitosan for wastewater treatment. *Polymer International*, 67, 7–14. <https://doi.org/10.1002/pi.5464>
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M. I., Schroeder, H. F., et al. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater. *Environmental Science & Technology*, 45(12), 5611–5621.

- Gupta, A., Verma, M., & Khan, S. (2022). Citric acid cross-linked chitosan membranes: A review on preparation and applications. *Carbohydrate Polymers*, 278, 118956.
- Hoek, E. M. V., & Elimelech, M. (2003). Cake-enhanced concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes. *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5581–5588.  
<https://doi.org/10.1021/es0262636>
- Liu, Y., Li, X., Zhang, B., et al. (2021). Sustainable membranes based on chitosan: Preparation and application. *Journal of Membrane Science*, 637, 119648.
- Persson, K. M., Gekas, V., & Trägårdh, G. (1995). Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, 100, 155–162.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00263-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00263-X)

# Efecto Antimicrobiano y Antioxidante de Extracto de Citral de *Cymbopogon citratus* en la Formulación de Membranas Cosméticas a Base de Colágeno

V. G. Cruz Rico<sup>1</sup>, F. I. Beltrán Ramírez<sup>1</sup>, J. S. Jaime Ferrer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas

\* E-mail: [vcruz.estudiantepicyt@ciatec.mx](mailto:vcruz.estudiantepicyt@ciatec.mx)

**Palabras clave:** Colágeno; Membrana; Casting; Citral; Antioxidante; Antimicrobiano

## Introducción

El desarrollo de materiales funcionales a partir de biopolímeros ha cobrado relevancia en la industria cosmética, especialmente en el diseño de sistemas de liberación controlada que favorezcan la humectación, protección y bioactividad sobre la piel. El colágeno, debido a su alta biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad para formar matrices flexibles, representa una opción prometedora para aplicaciones tópicas (Jiang *et al.*, 2020). Sin embargo, sus propiedades pueden ser optimizadas mediante la incorporación de compuestos bioactivos con funciones específicas, como la protección antioxidante y la actividad antimicrobiana (Chan *et al.*, 2021; Zengin *et al.*, 2022).

Entre estos compuestos, el citral —un aldehído monoterpénico derivado del aceite esencial de *Cymbopogon citratus*— ha demostrado una eficacia significativa frente a cepas microbianas comunes y especies reactivas del oxígeno, lo que lo posiciona como un aditivo atractivo de origen natural. La incorporación del citral a través de métodos sostenibles de formulación, como el casting en matrices colagénicas, puede conferir propiedades funcionales adicionales a las membranas cosméticas, permitiendo su uso potencial en tratamientos dérmicos, mascarillas o apósitos activos (Orona-Tamayo *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2010).

Este trabajo evalúa el efecto de diferentes concentraciones de citral sobre las propiedades estructurales (análisis FT-IR), mecánicas, de humectación, estabilidad y bioactividad (antimicrobiana y antioxidante) de membranas a base de colágeno, con el objetivo de establecer su viabilidad como plataformas cosméticas multifuncionales para el cuidado de la piel.

## Materiales y Métodos

### Preparación de las membranas con Extracto de Citral de *Cymbopogon citratus*

Las membranas se elaboraron por la técnica de casting, utilizando colágeno bovino (Mv=100,000), el citral se adquirió en Sigma-Aldrich y se incorporó en la solución de colágeno mediante agitación durante 1 hora a concentraciones de 100, 500, 1000 y 1500 ug/mL. Posteriormente la solución fue vertida en una placa circular de 8 cm de diámetro, durante 24 horas a temperatura ambiente y humedad relativa de 50 % aproximadamente.

### Caracterización de las membranas

Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos de la membrana control (MC), del Citral puro (Ci) y de las membranas de colágeno con 100, 500, 1000 y 1500 ug/mL (MC-Ci100, MC-Ci500, MC-Ci1000 y MC Ci1500, respectivamente). Se obtuvieron utilizando el espectrómetro Nicolet iS10 de la marca Thermo Scientific con un accesorio de reflectancia atenuada (ATR) de diamante. El fondo se recolectó en el aire evitando

el contacto con la torre presión del instrumento. Se realizaron un total de 16 escaneos a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en una región de número de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> hasta 400 cm<sup>-1</sup>.

#### *Permeabilidad al vapor de agua (WVP)*

Fue determinada de acuerdo con el método gravimétrico estándar (ASTM E96, 2010). Las membranas se fijaron en la parte superior del sistema para el método de copa seca de prueba que contenían cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) como desecante, con una atmósfera de humedad relativa (HR=50%) a temperatura ambiente. Después de 5 días se pesaron las celdas para cada membrana.

#### *Solubilidad en agua (WS%)*

Las membranas se cortaron en dimensiones de 5 cm x 5 cm y se colocaron en una estufa de secado y esterilización (HSCF-60, PRENDO) a 40 °C durante 3 h (Rubilar et al., 2013). Cada muestra se pesó y se sumergió en 100 ml de agua destilada y se colocó en un agitador orbital (Orbi-Shaker™ Jr Benchmark Scientific, modelo BT302) a 50rpm durante una hora a temperatura ambiente. Las membranas se recolectaron y se secaron en la estufa de secado a 100 °C durante 24 horas. Cada muestra se analizó por triplicado. La solubilidad de agua se calculó utilizando la ecuación (1), por el contenido de materia solubilizada calculada por la masa de las películas secas antes y después de la inmersión en agua durante una hora.

$$WS(\%) = \left( \frac{\text{Peso seco inicial} - \text{Peso seco final}}{\text{Peso seco inicial}} \right) * 100 \quad (1)$$

#### *Contenido de humedad*

Las membranas se preconditionaron en una atmósfera de humedad relativa de 50% durante 24 horas. Después se secaron en una estufa de secado y esterilización (HSCF-60, PRENDO) a 100 °C durante 16 horas hasta que alcanzaron un peso constante. Cada membrana se analizó por triplicado. El contenido de humedad se calculó como las medidas de masa antes y después de secado. (Afonso et al., 2019)

#### *Grado de hinchamiento (SR)*

Se analizó la capacidad de hinchamiento de las membranas en solución salina tamponada con fosfato (PBS – 1X) a pH ajustado a 7.4 con un área de 1 cm<sup>2</sup> durante 4 horas. Después se retiraron de la inmersión para eliminar el exceso de líquido remanente de la superficie de la membrana con papel filtro. La capacidad de la membrana se puede expresar mediante la ecuación (2), donde  $W_i$  es el peso de la membrana seca y  $W_f$  es el peso de la membrana hinchada (Xing et al., 2019).

$$SR = \left( \frac{W_f - W_i}{W_i} \right) * 100 \quad (2)$$

#### *Angulo de contacto*

La hidrofobicidad de la superficie de las membranas se evaluó midiendo el ángulo de contacto en un ambiente con humedad controlada de 50%, utilizando un goniómetro (Se utilizó agua ultrapura con conductividad de 0.20 + 0.09 μS/cm y pH de 8.4 + 0.5), se depositó una gota de agua desionizada con un volumen de 3.5 μL, los ángulos de contacto se determinaron a partir de las imágenes digitalizadas mediante un ajuste elíptico.

#### *Propiedades mecánicas*

Las membranas obtenidas fueron evaluadas mediante la norma estandarizada ASTM D882 (ASTM D882-12, 2012), a una velocidad de 5 mm/min y una distancia entre mordazas de 93mm para determinar el módulo elástico, deformación a la rotura y esfuerzo máximo.

## Actividad antimicrobiana

Los microorganismos probados fueron cepas estándar de *Escherichia coli* – 8789 (Gram negativa), *Salmonella enterica* – 6538 (Gram-negativa) y *Staphylococcus aureus* – 9842 (Gram-positiva). Para la evaluación de la actividad antibacteriana de las especies se realizó utilizando el método de difusión de disco (Bauer, 1966) en medio de cultivo de agar nutritivo. Las placas Petri se dividieron en 6 áreas para establecer el sitio para colocar las membranas en forma de disco (diámetro de 15mm). Las colonias de cepas *E. coli*, *S. enterica* y *S. aureus* se prepararon por separado en agar nutritivo y se diluyeron en medio nutritivo correspondientes a aproximadamente  $2 \times 10^8$  UFC/mL. Un volumen de 200  $\mu$ L de la suspensión de microorganismos se extendieron en placas de agar estériles. Previamente las membranas discoidales se descontaminaron mediante la exposición a radiación ultravioleta durante 15 minutos por cada lado y después se cortaron en discos 15 mm de diámetro. Tras ese procedimiento se colocaron las membranas discoidales sobre la superficie del agar y se mantuvieron durante 24 horas en una incubadora a 37 °C para observar la zona de inhibición de las membranas de colágeno con citral, así como de un control positivo de Ampicilina de 1mg/mL y un control negativo de la membrana de colágeno sin citral el cual, permite confirmar que la membrana de colágeno por sí sola no posee actividad antimicrobiana, ya que el colágeno puede actuar como una fuente rica de nutrientes para las bacterias, favoreciendo su crecimiento; por tanto, cualquier efecto inhibitorio observado debe atribuirse únicamente a la acción del citral.

## Actividad antioxidante.

### *Actividad de inhibición del radical DPPH*

Para medir la actividad de inhibición del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo, Mw: 394.30 g mol<sup>-1</sup>) de las membranas con citral se llevó a cabo según lo descrito por Martínez-Cruz & Paredes-López, 2014, adaptándolo a una placa de 96 pocillos de fondo plano y ligeras modificaciones propuesta por Orona-Tamayo et al., 2015. Se preparó una solución de radical DPPH de 0.180 mmol L<sup>-1</sup> en metanol al 80 % (v/v) en agua ultrapura. Para la muestra se disolvió 1 mg de cada membrana previamente liofilizadas durante 24 horas, en 1mL de metanol al 80% (v/v) en agua ultra pura, durante 24 horas, después se agitaron en un vortex durante 2 minutos y se centrifugaron a 9000 rpm durante 3 minutos, minimizando la exposición a la luz.

Posteriormente, se mezclaron 50  $\mu$ L del sobrenadante de la muestra y 170  $\mu$ L de la solución del antioxidante DPPH en una placa de 96 pocillos. La placa se incubó a 37 °C durante 30 minutos sin presencia de luz. Después se leyó la absorbancia de la mezcla a 517 nm utilizando el espectrofotómetro de microplacas Multiskan SkyHigh, Thermo Fisher Scientific. Para este ensayo se utilizó un blanco con 50  $\mu$ L de metanol al 80% (v/v). Los resultados se calcularon utilizando la ecuación (3), donde Abscontrol es la absorbancia del radical DPPH con el blanco (metanol 80% (v/v)), Absmuestra es la absorbancia de la solución del radical DPPH con el sobrenadante de cada membrana.

$$\% \text{Actividad inhibitoria (radical)} = \left( \frac{\text{Abs}_{\text{control}} - \text{Abs}_{\text{muestra}}}{\text{Abs}_{\text{control}}} \right) * 100 \quad (3)$$

### *Actividad de inhibición del radical ABTS*

Para el ensayo donde se mide la actividad de inhibición del radical ABTS (ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico), Mw: 548.68 g mol<sup>-1</sup>) se utilizó la metodología propuesta por Orona-Tamayo et al., 2015 con modificaciones. Se prepararon 3 mL de ABTS 7 mmol L<sup>-1</sup> y 15 mL de APS (persulfato de amonio, Mw: 228.20 g mol<sup>-1</sup>) 45mmol L<sup>-1</sup>, disueltas en agua destilada; las cuales se mezclaron en condiciones oscuras a temperatura ambiente, durante 16 horas antes de su uso, generando una oxidación química del radical ABTS•+, el cual reacciona con los antioxidantes presentes en la

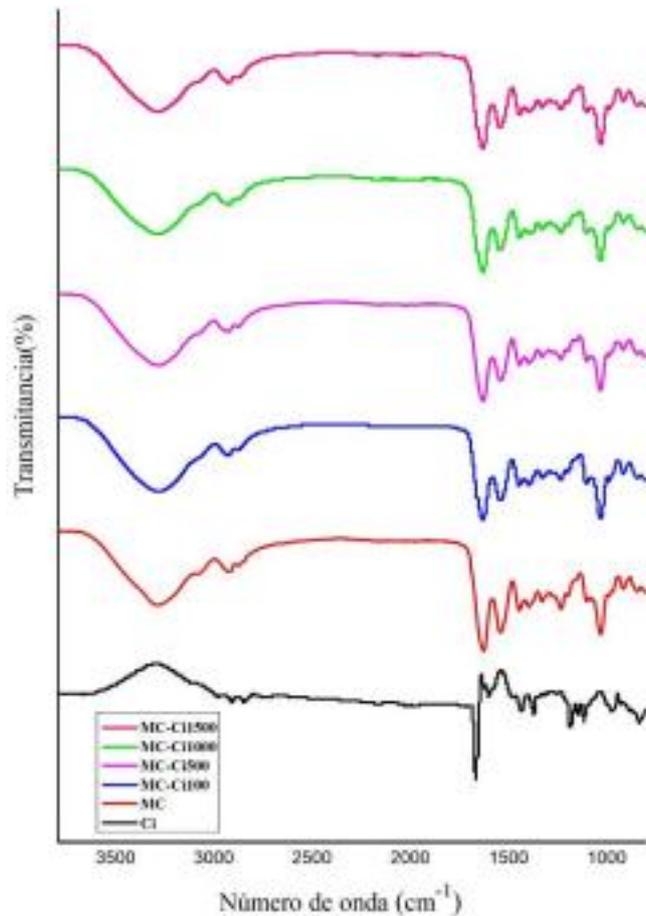
membrana generando una disminución en la absorbancia. Esta solución se ajustó adicionando metanol al 100 % hasta obtener una absorbancia  $0.700 \pm 0.02$  a 734 nm para realizar el ensayo a la misma longitud de onda. Para la muestra se disolvió 1 mg de cada membrana previamente liofilizadas durante 24 horas, en 1mL de metanol al 80% (v/v) en agua ultra pura, durante 24 horas, después se agitaron en un vortex durante 2 minutos y se centrifugaron a 9000 rpm durante 3 minutos, a oscuras. Posteriormente, se mezclaron 50  $\mu$ L del sobrenadante de la muestra y 180  $\mu$ L de la solución del antioxidante ABTS•+ ajustada en una placa de 96 pocillos. La placa se incubó a temperatura ambiente durante 6 minutos en oscuridad, y se leyó la absorbancia a 734 nm utilizando el espectrofotómetro de microplacas Multiskan SkyHigh, Thermo Fisher Scientific. De la misma manera que la metodología anterior se utilizó un blanco con 50  $\mu$ L de metanol al 80% (v/v). Los resultados se calcularon utilizando la ecuación (3).

## Resultados y Discusiones

### *Caracterización de las membranas*

#### *Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)*

El análisis espectroscópico por FT-IR corroboró la incorporación del citral en las membranas de colágeno mediante interacciones físicas. Para ello se llevó a cabo el análisis estructural de cada membrana, así como del citral puro de los espectros de la **Figura 1**. El espectro correspondiente al citral (color negro) mostró bandas intensas alrededor de  $1725 \text{ cm}^{-1}$  asociadas al estiramiento del grupo carbonilo de un aldehído, así como bandas en  $1670\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a enlaces dobles conjugados  $\text{C}=\text{C}$  y vibraciones características de grupos alifáticos entre  $2960$  y  $2860 \text{ cm}^{-1}$ . En contraste, la membrana control de colágeno 20% (color rojo) presentó bandas típicas de hidrógenos unidos a grupos amida primarios y grupos hidroxilo a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , también grupos carbonilo cercanos a  $1645 \text{ cm}^{-1}$  y bandas cercanas a  $1540 \text{ cm}^{-1}$  para grupos pertenecientes a amidas secundarias (N-H y C-N) y para amidas terciarias bandas cercanas a  $1235 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1.** Espectros FT-IR del citral puro (color negro), Membrana de colágeno al 20 % (v/v) (MC, color rojo), MC Ci100 (color azul), MC-Ci500 (color violeta), MC-Ci1000 (color verde) y MC-Ci1500 (color magenta).

Las membranas con citral conservaron bandas principales del colágeno previamente mencionadas. Sin embargo, los espectros evidencian la presencia del citral (Ci) y su interacción con la matriz proteica. Esta interacción presentó ligeros desplazamientos y un aumento de intensidad para las bandas pertenecientes a la amida primaria, lo cual sugiere la formación de enlaces hidrógeno entre el grupo carbonilo del citral y los enlaces peptídicos del colágeno. Asimismo, la banda cercana a  $3300\text{ cm}^{-1}$  se redujo progresivamente conforme aumentaba la concentración del aldehído (Ci), indicando una menor disponibilidad de grupos hidroxilo libres, posiblemente por la interacción física entre ambos componentes de diferente hidrofobicidad, ya que, el colágeno es un biopolímero higroscópico a diferencia del citral que es un componente hidrófobo. Además, la presencia de bandas asociadas a los grupos alifáticos del citral ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) fue más notoria para las muestras MC-Ci1000 (color verde) y MC-Ci1500 (color magenta). Estos resultados sugieren que la mezcla del citral junto con el biopolímero ocurre a través de interacciones no covalentes, como enlaces hidrogeno y fuerzas de Van der Waals, sin alterar la estructura química del colágeno.

Las membranas formuladas con citral mostraron cambios significativos en sus propiedades físico químicas y biológicas. En primera instancia se observó que la incorporación de Ci modificó la apariencia visual de las membranas, presentando un aumento en la tonalidad amarilla y una superficie más homogénea en comparación con la membrana control (MC), lo cual sugiere una dispersión adecuada del compuesto dentro de la matriz colágenica.

Al aumentar el contenido de Ci el espesor de las membranas incrementó ligeramente, pasando de 0.19 mm en la membrana control de colágeno (MC) a 1.01 mm en la formulación con mayor concentración de citral (MC-Ci1500), presentados en la **Tabla 1**. Este aumento puede deberse a la formación de una

red polimérica más densa debido al aumento de viscosidad de la solución filmógena al incorporar el citral.

La WVP disminuyó con el incremento en la concentración de citral, la formulación MC-Ci1500 presentó una reducción de hasta 27% en comparación con la membrana sin citral. Este comportamiento se relaciona con naturaleza hidrofóbica del citral, que contribuye a una membrana menos permeable, lo cual es deseable en aplicaciones cosméticas para evitar la pérdida rápida de humedad durante su aplicación.

Por otro lado, la solubilidad en agua (WS%), se observó una disminución significativa al aumentar la carga de citral. Mientras que la membrana control de colágeno (MC) mostró una solubilidad de 95.0 % reflejando su afinidad por el agua. Sin embargo, al aumentar el contenido de citral en la formulación de la membrana, este valor se redujo considerablemente, alcanzando 24.5 % para la formulación de MC-Ci1500. Esta reducción sugiere una mayor estabilidad estructural frente a medios acuosos, probablemente por la disminución de grupos hidrofílicos accesibles como se discutió en los espectros FT-IR.

Un efecto contrario se observó en el contenido de humedad. MC, a pesar de su alta solubilidad retuvo poco contenido de humedad (0.110 %). Esto se debe a que, al no poseer una red polimérica densa, el agua no queda retenida tras el secado. En cambio, las membranas con citral mostraron una retención progresiva de contenido de humedad, con un máximo de 21.5 % para MC-Ci1500, lo que indica que red polimérica encapsula y conserva mejor la humedad interna, favoreciendo así el uso potencial de una aplicación cutánea prolongada y humectante.

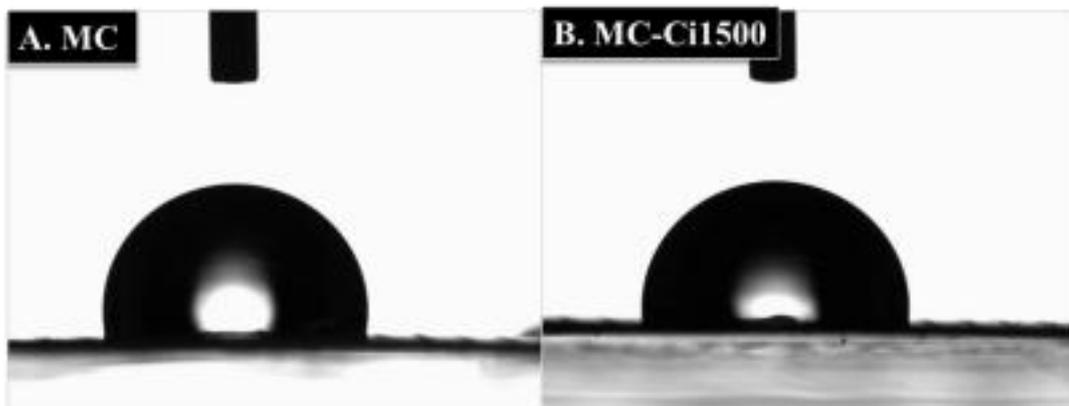
El grado de hinchamiento (SR) de las membranas fue clave para evaluar la estabilidad estructural de las membranas en condiciones fisiológicas. La MC se disolvió completamente en PBS-1X, impidiendo cualquier medición confiable de hinchamiento. Por el contrario, las membranas a las que se le incorporo el citral mostraron un hinchamiento progresivamente menor a medida que aumentaba el contenido de citral, desde 94.7% para MC-Ci100 hasta 62.1% en MC-Ci1500. Este comportamiento se le puede atribuir a una red más compacta e hidrófoba, pero con mayor resistencia a la degradación, permitiendo modular la capacidad de absorción según las necesidades del producto tópico que se le deseara imponer a la membrana.

**Tabla 1.** Propiedades físico-químicas de las membranas con distintas concentraciones de citral.

<b>Membrana</b>	<b>Espesor (mm)</b>	<b>WVP (<math>\times 10^{-7}</math> g m / Pa s m<sup>2</sup>)</b>	<b>WS (%)</b>	<b>Contenido de humedad (%)</b>	<b>SR (%)</b>
<b>MC</b>	0.19± 0.01	6.789 ± 0.124	95.012 ± 0.1566	0.110 ± 0.0230	NA
<b>MC-Ci100</b>	0.45± 0.01	6.105 ± 0.155	54.224 ± 1.002	18.112 ± 0.902	94.703 ± 3.335
<b>MC-Ci500</b>	0.56± 0.02	5.633 ± 1.255	41.321 ± 1.214	19.454 ± 0.704	89.231 ± 3.551
<b>MC-Ci1000</b>	0.79± 0.01	5.120 ± 1.019	30.814 ± 1.009	20.303 ± 0.826	72.414 ± 2.987
<b>MC-Ci1500</b>	1.01± 0.03	4.935 ± 1.119	24.551 ± 1.094	21.502 ± 0.688	62.132 ± 2.665

### Ángulo de contacto

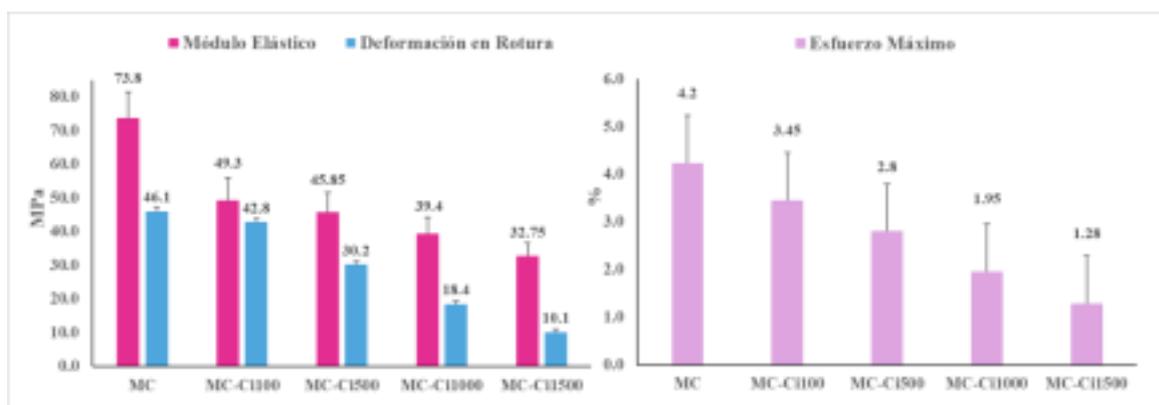
En este estudio el análisis se realizó únicamente para la membrana control de colágeno (MC) y la de mayor concentración de citral (MC-Ci1500), cuyas imágenes se capturaron en la **Figura 2**, la cual permite respaldar visualmente la medición mediante el goniómetro. Los resultados revelaron que la membrana control de colágeno presentó un ángulo de contacto de  $105.07 \pm 1.19^\circ$ , clasificándola como hidrofóbica, posiblemente debido a la orientación superficial de los grupos no polares del colágeno una vez seco, como la glicina, un aminoácido no polar, el cual suele encontrarse al menos una tercera parte de la cadena de aminoácidos del colágeno. Por el otro lado, la membrana MC-Ci1500 mostró un ángulo de contacto de  $95.94 \pm 5.31^\circ$ , evidenciando una disminución de la hidrofobicidad superficial con respecto a MC. Aunque el valor está dentro del rango para considerar la superficie de la membrana como hidrofóbica ( $>90^\circ$ ), esta disminución indica que la incorporación del citral modificó la composición superficial de la membrana mediante una redistribución de grupos funcionales polares hacia la superficie expuesta durante el



**Figura 2.** Ángulo de contacto de la membrana MC (A) y la membrana MC-Ci1500 (B)

### Propiedades mecánicas

La evaluación mecánica de las membranas permitió determinar el efecto de la incorporación de citral sobre resistencia, rigidez y deformación de las membranas. Los resultados obtenidos se representaron en la **Fig.3**. La membrana control MC, presentó los valores más altos sobre el desempeño mecánico con un módulo elástico de 46.1 MPa, una deformación a la rotura de 73.8 MPa y un esfuerzo máximo de 4.2 %. Esto indica que la matriz polimérica sin citral forma una estructura flexible, extensible y resistente, lo cual resulta deseable para aplicaciones donde se requiere manipulación o tracción sobre la zona cutánea. Sin embargo, tras la incorporación del citral, las membranas modificadas mostraron un cambio en su comportamiento mecánico. Se volvieron más gelatinosas y quebradizas en seco, lo cual se reflejó en un descenso progresivo del esfuerzo máximo y la deformación. Así como, una ligera disminución del módulo elástico. Corroborando que la red tridimensional de colágeno restringe la movilidad de las cadenas poliméricas mediante interacciones no covalentes como puentes de hidrogeno. Específicamente, las membranas con concentraciones de citral más altas se volvieron más frágiles, limitando su aplicación estructural.



**Figura 3.** Propiedades mecánicas de las membranas estudiadas

Por otro lado, los resultados evidencian que a pesar de que la presencia de citral reduce la capacidad de las membranas para soportar esfuerzos y deformarse, también contribuye a generar una red más densa, estable y menos soluble, como se corroboró en las pruebas de solubilidad, contenido de humedad y grado de hinchamiento. Por tanto, estas membranas serían adecuadas como vehículos cosméticos para liberación localizada de compuestos activos sobre piel húmeda o grasa, donde no se requiera alta tracción mecánica.

#### **Actividad antimicrobiana**

La evaluación de la actividad antimicrobiana mediante el método de difusión en disco permitió determinar la efectividad de las membranas con citral frente a cepas estándar de *Escherichia coli* – 8789 (Gram negativa), *Salmonella enterica* – 9842 (Gram-negativa) y *Staphylococcus aureus* – 6538 (Gram-positiva). Los resultados se presentan en la **Tabla 2** y se ilustran visualmente en la **Figura 4**, donde se muestran las zonas de inhibición generadas por cada muestra tras 24 horas de incubación a 37 °C.

**Tabla 2.** Zonas de inhibición de las membranas (A) Ampicilina, (B) MC, (C) MC-Ci100, (D) MC-Ci500, (E) MC Ci1000, (F) MC-Ci1500 frente a *S. aureus*, *S. enterica* y *E. coli* después de incubar a 37 °C durante 24 h y Interpretación de acuerdo a los criterios de CSLI.

Muestra	<i>E. coli</i> (mm ± DS)	Criterio CSLI	<i>S. enterica</i> (mm ± DS)	Criterio CSLI	<i>S. aureus</i> (mm ± DS)	Criterio CSLI
Ampicilina (+)	25.36 ± 0.27	Sensible	36.58 ± 3.51	Sensible	30.08 ± 1.63	Sensible
MC (-)	—	—	—	—	—	—
MC-Ci100	—	—	—	—	—	—
MC-Ci500	18.00 ± 4.15	Sensible	—	—	—	—
MC-Ci1000	19.42 ± 2.05	Sensible	18.50 ± 1.78	Sensible	23.33 ± 2.80	Intermedio
MC-Ci1500	21.27 ± 0.97	Sensible	22.32 ± 0.51	Sensible	22.89 ± 1.12	Intermedio



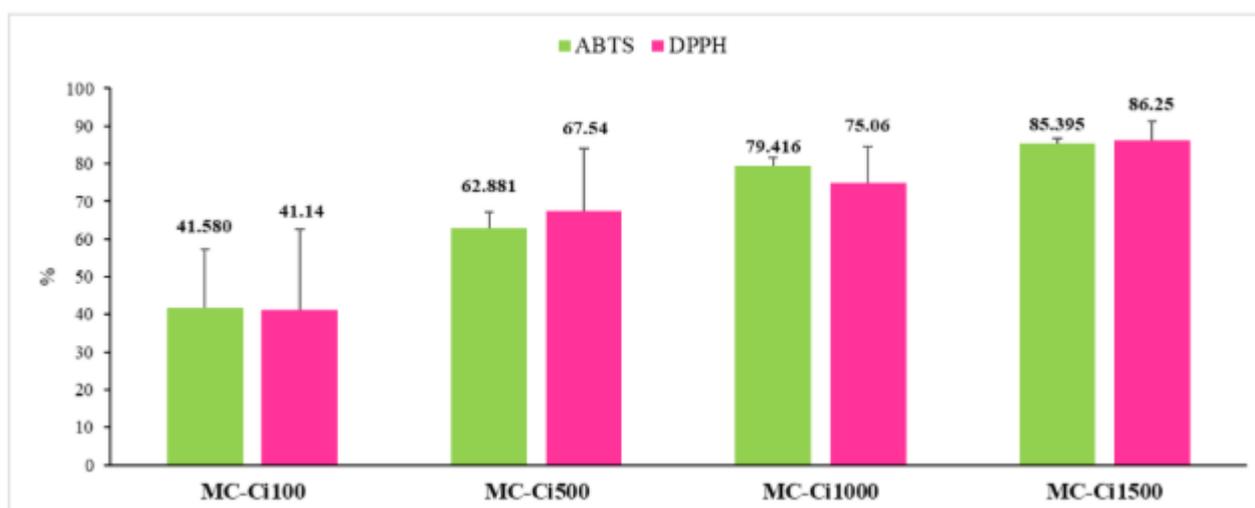
**Figura 4.** Zonas de inhibición de las membranas (A) Ampicilina, (B) MC, (C) MC-Ci100, (D) MC-Ci500, (E) MC-Ci1000, (F) MC-Ci1500 frente a *S. aureus*, *S. enterica* y *E. coli* después de incubar a 37 °C durante 24 h.

La membrana control (MC) y MC-Ci100 no mostraron zonas de inhibición detectables frente a ninguna de las cepas, lo que sugiere que la concentración más baja de citral (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) no fue suficiente para ejercer un efecto antimicrobiano significativo dentro de la matriz polimérica. En contraste, las membranas con concentraciones de 500 a 1500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  sí mostraron actividad frente a uno o más microorganismos, con una tendencia clara de incremento de eficacia antimicrobiana conforme aumenta la concentración de citral. Frente a *E. coli*, se observaron zonas de inhibición de  $18.00 \pm 4.15$  mm para MC-Ci500,  $19.42 \pm 2.05$  mm para MC-Ci1000 y  $21.27 \pm 0.97$  mm para MC-Ci1500, todos dentro del rango clasificado como “sensible” según los criterios del CSLI (Clinical and Laboratory Standards Institute), el cual proporciona los criterios interpretativos para pruebas de susceptibilidad antimicrobiana, como el método de difusión en disco (Kirby-Bauer). Esta respuesta indica una susceptibilidad importante de *E. coli* al citral, posiblemente por la acción del aldehído sobre la bicapa lipídica de la membrana celular. En el caso de *S. enterica*, solo las membranas MC-Ci1000 y MC-Ci1500 mostraron halos de inhibición significativos ( $18.50 \pm 1.78$  mm y  $22.32 \pm 0.51$  mm, respectivamente), ambos también clasificados como “sensibles”. Esto sugiere que esta bacteria requiere una concentración mínima mayor que *E. coli* para ser inhibida, pero aun así responde positivamente a la acción del citral en las formulaciones. Por otro lado, la cepa Gram positiva *S. aureus* mostró una respuesta ligeramente distinta: los halos observados con MC-Ci1000 y MC-Ci1500 fueron de  $23.33 \pm 2.80$  mm y  $22.89 \pm 1.12$  mm, respectivamente, valores que se clasifican como “intermedios” según el CLSI. Esta menor sensibilidad podría deberse a las diferencias estructurales de la pared celular de las bacterias Gram positivas, que ofrecen mayor resistencia a compuestos hidrofóbicos como los monoterpenos. Estos resultados confirman que el citral posee un efecto antimicrobiano dependiente de la concentración cuando se incorpora en matrices de colágeno, siendo más efectivo contra bacterias Gram negativas y presentando limitaciones moderadas frente a Gram positivas. Esto lo convierte en un candidato atractivo como aditivo natural en formulaciones cosméticas con propiedades funcionales antibacterianas, especialmente para productos destinados a pieles propensas a infecciones o imperfecciones.

#### **Actividad antioxidante**

En la Figura 5 se muestran los resultados correspondientes a la actividad antioxidante de las membranas, se observa una tendencia ascendente clara en ambos métodos evaluados, DPPH• y ABTS•+, conforme incrementa la concentración de citral incorporado en la matriz de colágeno. Desde MC-Ci100 hasta MC-Ci1500, las barras o líneas muestran un aumento progresivo en el porcentaje de inhibición radical, lo cual evidencia un efecto dependiente de la concentración. La membrana MC-Ci100 posee las menores actividades antioxidantes tanto para DPPH (41.14 %) como para ABTS (41.580 %). A partir de la muestra MC-Ci500, el incremento en la actividad es más notorio. En particular, se distingue que la barra correspondiente a DPPH (color rosa) empieza a superar levemente a la de ABTS (color verde), manteniéndose esta diferencia en las muestras posteriores. En MC-Ci1000, ambas actividades superan el

75 %, y en la formulación MC-Ci1500, se alcanza el valor máximo en ambos ensayos: 86.25 % en DPPH y 85.40 % en ABTS, con barras de error pequeñas, lo que indica buena reproducibilidad del efecto antioxidante a altas concentraciones. La gráfica sugiere también que el ensayo DPPH muestra valores ligeramente superiores en comparación con ABTS. Esto puede atribuirse a que DPPH, al ser más lipofílico, interactúa con mayor afinidad con el citral, compuesto mayoritariamente por aldehídos monoterpénicos apolares (como lo son el neral y geranial, que son isómeros que al mezclarse forman el citral), mientras que ABTS tiene una mayor afinidad por moléculas más polares. Esta diferencia se refleja en la ligera separación entre los grupos de barras en cada concentración. En conjunto, el comportamiento observado en la gráfica confirma que el citral posee una actividad antioxidante significativa y está en función de la concentración, es decir, que esta propiedad aumenta con la concentración y que su incorporación a la matriz de colágeno permite conferir una capacidad funcional potencialmente útil para proteger la piel del estrés oxidativo en aplicaciones cosméticas. El comportamiento simétrico y coherente entre ambos métodos también refuerza la confiabilidad de los datos.



**Figura 5.** Gráfica correspondiente a la actividad antioxidante de las membranas mediante ensayos ABTS•+ (verde) y DPPH• (rosa).

## Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que añadir extracto de citral a las membranas de colágeno tiene un impacto positivo tanto en su estructura como en su funcionalidad. A nivel molecular, el análisis mediante FT-IR confirmó que el citral se incorpora eficazmente a la matriz de colágeno a través de interacciones físicas, sin alterar su estructura química original. En cuanto a las propiedades fisicoquímicas, se observaron mejoras notables en la permeabilidad, solubilidad y capacidad de hinchamiento, lo que se traduce en una mayor estabilidad en ambientes húmedos y una posible prolongación del tiempo de uso sobre la piel. Desde el punto de vista biológico, se comprobó que concentraciones iguales o superiores a 1000  $\mu\text{g/mL}$  de citral confieren una marcada actividad antimicrobiana, principalmente frente a bacterias Gram-negativas, y en menor grado frente a Gram-positivas. Además, el citral mostró una destacada capacidad antioxidante en los sistemas DPPH y ABTS, con una respuesta claramente dependiente de la concentración. En conjunto, estos hallazgos respaldan el potencial del citral como aditivo natural en formulaciones cosméticas a base de colágeno, especialmente dirigidas al cuidado de pieles sensibles o vulnerables a infecciones y estrés oxidativo.

## Referencias

- ASTM International. (2010). ASTM E96/E96M-10: Standard test methods for water vapor transmission of materials. ASTM International. [https://doi.org/10.1520/E0096\\_E0096M-10](https://doi.org/10.1520/E0096_E0096M-10)
- ASTM International. (2012). ASTM D882-12: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D0882-12>
- Bauer, A. W., Kirby, W. M. M., Sherris, J. C., & Turck, M. (1966). Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *American Journal of Clinical Pathology*, 45(4), 493–496.
- Chan, E. W. C., Wong, S. K., & Chan, H. T. (2021). Cytotoxicity and antimicrobial activity of citral, citronellal, and related essential oils. *Natural Product Communications*, 16(1), 1–8.
- Jiang, Z., Song, X., Li, P., & Liu, X. (2020). Recent advances in collagen-based materials for biomedical applications. *Polymers*, 12(5), 843.
- Martínez-Cruz, O., & Paredes-López, O. (2014). Phytochemical profile and nutraceutical potential of chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by ultra high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1346, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.007>
- Orona-Tamayo, D., Paredes-López, O., & Martínez-Cruz, O. (2015). Antioxidant activity of protein and peptide fractions from wild *Amaranthus hypochondriacus* seeds. *Food Chemistry*, 185, 322–329.
- Orona-Tamayo, D., Valverde, M. E., Nieto-Rendón, B., & Paredes-López, O. (2015). Inhibitory activity of chia (*Salvia hispanica* L.) protein fractions against angiotensin I-converting enzyme and antioxidant capacity. *LWT – Food Science and Technology*, 64(1), 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.033>
- Silva, N. C. C., & Fernandes Júnior, A. (2010). Biological properties of medicinal plants: A review of their antimicrobial activity. *Journal of Venomous Animals and Toxins Including Tropical Diseases*, 16(3), 402–413.
- Xing, L., Ma, Y., Tan, H., Yuan, G., Li, S., Li, J., Jia, Y., Zhou, T., Niu, X., & Hu, X. (2019). Alginate membrane dressing toughened by chitosan floccule to load antibacterial drugs for wound healing. *Polymer Testing*, 79, 106039. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106039>
- Zengin, G., Mahomoodally, M. F., & Iriti, M. (2022). Chemical characterization and bioactivity evaluation of *Cymbopogon citratus* essential oil and its major component citral. *Antioxidants*, 11(2), 328.

# Películas funcionales de almidón de *Oxalis tuberosa* M. dualmente modificado: una estrategia para la generación cutánea asistida con aditivos terapéuticos y pH equilibrado.

L.C. Núñez-Bretón<sup>1\*</sup>, B.Y. Valencia-Rios<sup>2</sup>, L. Medina-Torres<sup>3</sup>, B.L. Cooper-Bribiesca<sup>4</sup>, M. Zapata-Arroyo<sup>1</sup>, L.I. Olvera-Cano<sup>5</sup>, A. Cruz-Orea<sup>5</sup>, M. Reyes-Reyes<sup>2</sup>, O. Manero<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Departamento de Reología y Mecánica de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

<sup>2</sup>Ingeniería en Procesos Alimentarios, Universidad Tecnológica de la Sierra Sur de Oaxaca, Oaxaca, México.

<sup>3</sup>Facultad de Química, UNAM, Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510, Ciudad de México, México.

<sup>4</sup>Escuela Nacional Preparatoria, Plantel 2 Erasmo Castellanos Q., UNAM, Ciudad de México, México.

<sup>5</sup>Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

\* E-mail: [lucilanunez-breton@materiales.unam.mx](mailto:lucilanunez-breton@materiales.unam.mx); [manero@unam.mx](mailto:manero@unam.mx)

**Palabras clave:** Películas; almidones dualmente modificados; anfífilicos; bicarbonato de sodio; *Oxalis tuberosa* M.

## Introducción

La creciente demanda de biomateriales funcionales, biocompatibles y biodegradables ha impulsado el desarrollo de plataformas capaces de facilitar interacciones químicas y biológicas en diversas aplicaciones biomédicas (Ogunsona et al., 2018). Esta necesidad ha motivado investigaciones centradas en la elaboración de biopelículas que favorezcan la regeneración celular dérmica tras lesiones físicas o químicas. Estas películas se obtienen a partir de almidones modificados mediante procesos de entrecruzamiento y sustitución lipofílica, con el objetivo de aumentar los enlaces covalentes entre amilosa y amilopectina, mejorando así la estabilidad estructural (Núñez-Bretón et al., 2024). Además, la incorporación de plastificantes, agentes hidratantes y compuestos activos dota a estas biopelículas de propiedades anfífilicas, ampliando su potencial como biomateriales multifuncionales. Dentro de las aplicaciones emergentes, los parches transdérmicos se destacan como una tecnología eficaz y adaptable para la administración de fármacos, ofreciendo ventajas significativas sobre las rutas tradicionales. Estos sistemas permiten una liberación controlada y sostenida del medicamento, evitando el metabolismo de primer paso y reduciendo los efectos secundarios gastrointestinales. Además, su aplicación no invasiva mejora la comodidad del paciente y facilita el cumplimiento terapéutico (Yeong et al., 2021). Sin embargo, su desarrollo depende de vencer la barrera cutánea mediante estrategias químicas y físicas más avanzadas, así como garantizar su seguridad, calidad y uso clínico (Yeong et al., 2021). Este tipo de sistemas biodegradables con el uso combinado de Aloe vera y aceite de caléndula proporciona un enfoque sinérgico para la cicatrización, que mantiene un microambiente húmedo y protector, estimula la angiogénesis y migración celular, regula la respuesta inflamatoria, aumenta la síntesis y calidad del colágeno. Además de presentar efectos antimicrobianos y antioxidantes, siendo seguros y biocompatibles. Esto es una vía prometedora para acelerar y mejorar la regeneración cutánea, con amplias perspectivas de uso en medicina regenerativa, cuidado de heridas, quemaduras y tratamientos dermatológicos avanzados (Rahman et al., 2019; Chelu et al., 2023; Aro et al., 2012; Silva et al., 2024). La incorporación de bicarbonato de sodio en parches transdérmicos con Aloe vera y aceite de caléndula puede ofrecer ventajas en términos de liberación controlada de fármacos y propiedades antiinflamatorias por formar canales, debido a que el bicarbonato actúa como un motor interno de liberación, aprovechando la acidez natural

de la piel para producir microburbujas que abren canales físicos, aumentan la presión interna, facilitan la liberación profunda del fármaco. Esto promueve la migración efectiva de los activos (aloe y caléndula) hacia capas más profundas, logrando una regeneración más rápida y eficaz (Ho et al., 2020). El objetivo del presente trabajo es demostrar como almidones de fuentes no convencionales (*Oxalis tuberosa*), pueden formar biopelículas que coadyuven en la regeneración celular de la piel, adicionadas con glicerol y poli(vinil alcohol) (PVA), Aloe vera (AV) y aceite de caléndula (AC), observando el efecto del bicarbonato de sodio (B) para tener películas con pH cercano al de la piel.

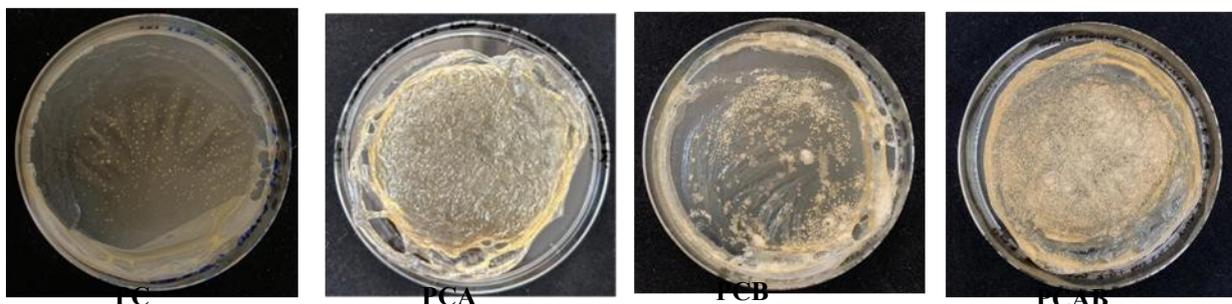
## Materiales y Métodos

Se extrajo almidón proveniente del tubérculo de *Oxalis tuberosa* M. cosechada en el municipio de agua Escondida en la zona centro del estado de Veracruz teniendo un rendimiento de extracción de almidón de  $65.1 \pm 0.20$  %. y la modificación química dual se realizó de acuerdo a lo reportado por Núñez-Bretón et al., (2024). Se diseñaron películas mediante un diseño factorial completo para obtener una matriz estable a partir de almidones dualmente modificados (2.0 a 3.0%) adicionadas con glicerol (1.0 a 2.0%), poli(vinil alcohol) (2.0 a 3.0%), aloe vera (2.0 a 3.0%) y aceite de caléndula (1-2%), por el método casting, ajustadas a pH  $\approx 5.5$  con bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

Las variables de respuesta se determinaron mediante pruebas reológicas (comportamiento al flujo) con un reómetro Discovery, se empleó una geometría de cono-placa de 2° de acero inoxidable (TA Instruments, DE, EE. UU.) y las propiedades mecánicas se realizaron utilizando una máquina de ensayos universal (SHIMADZU, Mod. AGS-X, 10 kN, Japón) con una velocidad de cabezal de 10 mm/min.

## Resultados y Discusiones

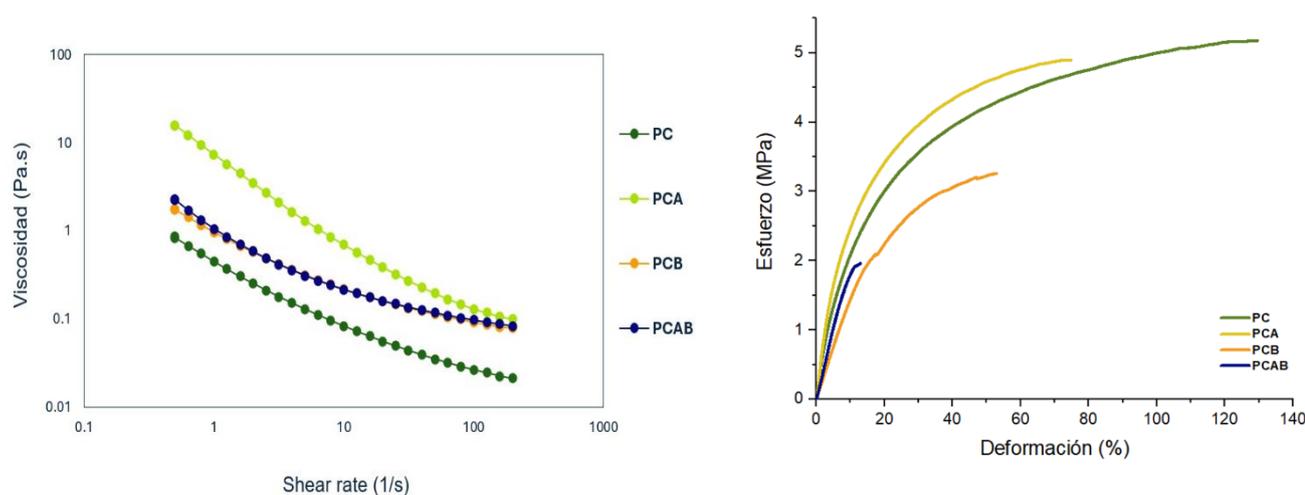
Se formaron películas a base de almidones dualmente modificados adicionando concentraciones seleccionadas derivadas del diseño experimental de glicerol, PVA, AV y AC, logrando una matriz polimérica estable, la adición de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) logró ajustar el pH al de la piel ( $\sim 5.5$ ), pero afectó la formación de película por la reacción con los ácidos orgánicos presentes en el aloe vera (ácido málico y cítrico), esto debido a su producción en el Metabolismo Ácido de las Crasuláceas (CAM), que permite a ciertas plantas, especialmente aquellas que viven en ambientes áridos, optimizar el uso del agua y reducir la pérdida de ésta. Durante la formación de películas al adicionar el  $\text{NaHCO}_3$ , con la finalidad de ajustar el pH y como un motor interno de liberación, aprovechando la acidez natural de la piel para producir microburbujas que abren canales físicos, aumentan la presión interna, facilitan la liberación profunda del fármaco, se observó una reacción que generaba la liberación de dióxido de carbono afectando la rugosidad de las películas (Fig.1).



**Figura 1.** Pruebas mecánicas de películas ajustadas con bicarbonato de sodio (PC: Película control sin bicarbonato, PCA: Película control con aceite, PCB: Película control con bicarbonato, PCAB: Película control con aceite y bicarbonato).

Esto se evidenció mediante las propiedades reológicas y mecánicas (Fig. 2), donde se observó una disminución de la viscosidad, donde la película con mayor viscosidad fue la película con la adición del

aceite de caléndula (2.31 Pa.s), seguida de la que tiene aceite y bicarbonato (0.912 Pa.s) y la película control a base de almidón dual modificado, glicerol, PVA y aloe presentó la menor viscosidad (0.412 Pa.s), pero al agregar el bicarbonato incremento la viscosidad debido al incremento de interacciones de tipo electrostáticas y de Vander Waals. Las propiedades mecánicas tuvieron el mismo comportamiento donde la película control presentó el mayor TS 4.921MPa y una elongación de 116.46%, seguido de la que tenía aceite y finalmente la que estaba adicionada con aceite y bicarbonato con valores de TS 1.96 MPa y %E 12.97, siendo muy rígidos con un módulo de Young de 42.11 MPa. Esto debido a que el bicarbonato se descompone térmica o químicamente, liberando CO<sub>2</sub> que forma burbujas dentro de la matriz polimérica. Esto crea una estructura más porosa, lo cual reduce la rigidez y la resistencia mecánica del material. En hidrogeles a base de almidón/PVA, el aumento de porosidad correlaciona con una disminución de la resistencia compresiva y un intelecto mecánico menos robusto. El incremento de poros abre espacios que reducen la densidad de entrecruzamiento polimérico, dando lugar a menos resistencia al flujo (menor viscosidad) y elasticidad reducida. En estudios con películas de PVA/NaHCO<sub>3</sub>, se observó que, aunque la viscosidad relativa aumenta (más interacción iónica), la elasticidad y el módulo de Young disminuyen, evidenciando una película menos resistente y más frágil (Noor et al., 2009).



**Figura 2.** Pruebas reológicas (a) comportamiento al flujo) y (b) mecánicas de películas ajustadas con bicarbonato de sodio (PC: Película control sin bicarbonato, PCA: Tratamiento control con aceite, PCB: Tratamiento control con bicarbonato, PCAB: Tratamiento control con aceite y bicarbonato).

## Conclusiones

Las películas a base de almidones dualmente modificados por entrecruzamiento y sustitución lipofílica adicionadas con plastificantes, polímeros estructurales, emolientes y aceites esenciales, logran formar una matriz estable. La adición de bicarbonato de sodio desestabiliza la matriz al ajustar el pH al de la piel, por lo que no es un buen candidato para la futura formación de parches transdérmicos para pieles sensibles como coadyuvante en la regeneración celular.

## Referencias

- Ogunsona, E., Ojogbo, E., & Mekonnen, T. (2018). *Advanced material applications of starch and its derivatives*. European Polymer Journal, **108**, 570-581. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.039>
- Núñez-Bretón, L. C., Torres-González, C. E., Del Ángel-Zumaya, J. A., Peredo-Lovillo, A., Rivera-Villanueva, J. M., Perea-Flores, M. D. J., Guzmán-Gerónimo, R. I., Manero, O., & González-Jiménez, F. E. (2024). *Functionalization of starches from Mexican Oxalis tuberosa using dual chemical modification*, Food Hydrocolloids, **149**, 109500, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109500>

- Jeong, W. Y., Kwon, M., Choi, H. E., & Kim, K. S. (2021). *Recent advances in transdermal drug delivery systems: A review*. Biomaterials Research, 25, 24. <https://doi.org/10.1186/s40824-021-00226-6>
- Rahman, M. S., Islam, R., Rana, M. M., Spitzhorn, L. S., Rahman, M. S., Adjaye, J., & Asaduzzaman, S. M. (2019). *Characterization of burn wound healing gel prepared from human amniotic membrane and Aloe vera extract*. BMC Complementary and Alternative Medicine, 19, 115. <https://doi.org/10.1186/s12906-019-2525-5>
- Chelu, M., Musuc, A. M., Popa, M., & Calderon Moreno, J. (2023). *Aloe vera-based hydrogels for wound healing: Properties and therapeutic effects*. Gels, 9(7), 539. <https://doi.org/10.3390/gels9070539>
- Aro, A., Nishan, U., Perez, M., Rodrigues, R., Foglio, M., Carvalho, J., Gomes, L., Vidal, B. C., & Pimentel, E. R. (2012). *Wound healing and anti-inflammatory effect in animal models of Calendula officinalis L.* International Journal of Molecular Sciences, 13(2), 2076–2087. <https://doi.org/10.3390/ijms13022076>
- Silva, G., Santos, R. D., Oliveira, R. L., Costa, T. C., de Araújo, J. M. F., Cavalcante, M. C., & França, F. M. G. (2024). *Calendula glycolic extract enhances wound healing of alginate hydrogel*. Acta Brasileira de Cirurgia, 39. <https://doi.org/10.1590/acb399724>
- Ho, Y.-J., Hsu, H.-C., Kang, S.-T., Fan, C.-H., & Yeh, C.-K. (2020). *Ultrasonic transdermal delivery system with acid–base neutralization-generated CO<sub>2</sub> microbubble cavitation*. ACS Applied Bio Materials, 3(4), 1968–1975. <https://doi.org/10.1021/acsabm.9b01126>
- Noor, A. R. M., Ali, A. M., Husin, M. A. B. S., et al. (2009). *Controlling the porosity and microarchitecture of hydrogels for tissue engineering*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 20(9), 1743–1756. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3884-3>

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

I.A. Pérez-Alonso<sup>1,\*</sup>, A.P. Cocoltzi-Xochitiotzi<sup>1</sup>, L. Alexandrova<sup>1</sup>, C. Aguilar-Lugo<sup>1</sup>

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

\* E-mail: [andy\\_perezalonso@outlook.com](mailto:andy_perezalonso@outlook.com)

**Palabras clave:** Polibenzoxazoles; Policondensación; Solubles; Membranas de separación; *o*-dihidroxi diamina; Reactivo de Eaton

## Introducción

Los polibenzoxazoles (PBOs) son polímeros heterocíclicos de alto rendimiento que presentan un anillo de oxazol fusionado con un benceno<sup>4</sup>. Los PBOs exhiben una alta resistencia termo-mecánica, excepcional estabilidad química, alto peso molecular, resistencia a la hidrólisis, etc. En la actualidad y debido a sus sobresalientes características han sido empleados como fibras en la industria textil militar, como lo es en equipos de protección personal, particularmente en su aplicación en el desarrollo de chalecos antibalas<sup>2</sup>. Otro tipo de polímeros heterocíclicos aromáticos, similares a los PBOs, han sido estudiados ampliamente como membranas de separación de gases debido a su capacidad intrínseca de separación<sup>5</sup>. Estas membranas podrían ser aplicadas en distintos procesos, desde el endulzamiento del gas natural, el enriquecimiento del aire, eliminación de contaminantes e incluso en la captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). 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: 1. Reordenamiento térmico en estado sólido de *orto*-hidroxipoliimidias (*o*-HPI → TR-PBOs)<sup>1</sup> y 2. Policondensación de dos pasos de *orto*-dihidroxi diaminas (*o*-DHDA) con cloruros de ácido para obtener una polihidroxiamida (PHA) y posteriormente realizar un tratamiento térmico<sup>3</sup>. En ambos métodos los PBOs resultantes son insolubles, por lo que el objetivo en este trabajo es obtener PBOs solubles a partir de un nuevo monómero del tipo *orto*-dihidroxi diamina basado en la 9-fluorenona, usando reactivo de Eaton como método alternativo de síntesis.

## Materiales y Métodos

La ruta de síntesis de la *o*-dihidroxi diamina consta de 3 pasos. 1. Condensación en medio ácido de la 9-fluorenona con fenol a 55 °C para obtener un bisfenol (**1**). 2. Nitración del compuesto **1** para obtener un bisnitrofenol (**2**), usando HNO<sub>3</sub> al 60% a 0 °C. 3. Reducción catalítica del compuesto **2** usando Pd/C e hidracina para obtener un *orto*-bisaminofenol (**3**). Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), DSC, TGA e IR-TF. La obtención de los PBOs se llevó a cabo mediante la policondensación de la *o*-dihidroxi diamina (**3**) con el diácido comercial ácido 4,4'-oxibis(benzoico), en atmósfera inerte y usando reactivo de Eaton como catalizador y medio de reacción. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN, IR-FT, TGA y RX y en un futuro sus propiedades mecánicas y de transporte de gases puros.

## Resultados y Discusiones

Se logró sintetizar la *o*-dihidroxi diamina con alta pureza (99.8%) y a su vez se caracterizó por RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, DSC y TGA.

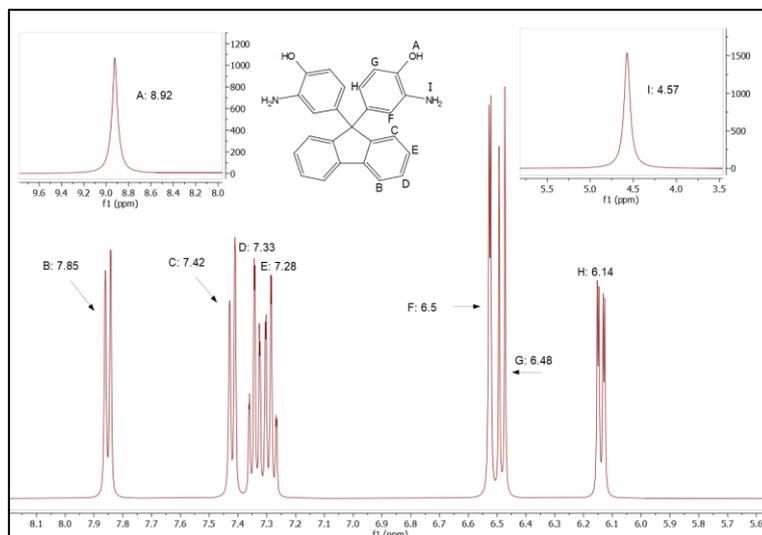


Figura 1.  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **3** en  $\text{DMSO-}d_6$

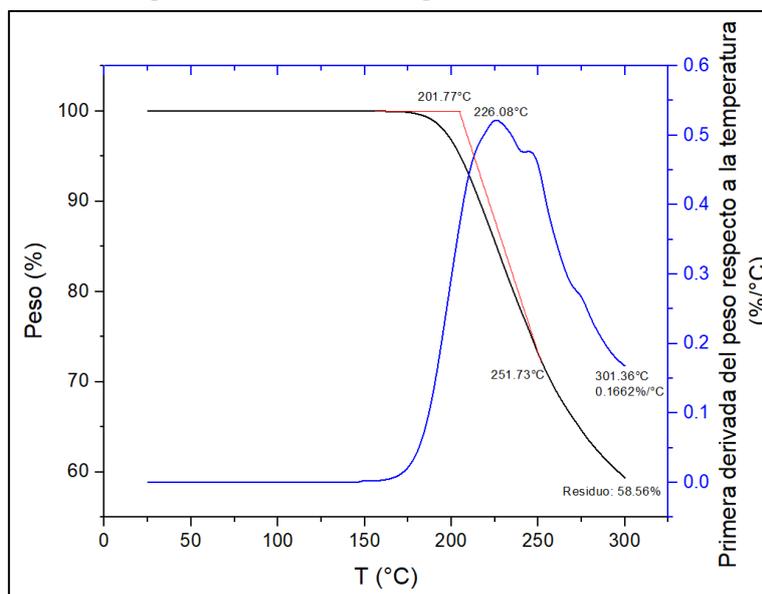


Figura 2. Termograma TGA del compuesto 4,4'-(9H-Fluorenona-9,9-diil)bis(2-aminofenol)

La figura 1 muestra el espectro RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **3**, donde se observan en 4.5 ppm la señal característica de los protones de la amina y en 8.9 ppm la del OH, las señales y la integración de estas concuerdan con lo esperado para este compuesto.

En la figura 2 se presenta el termograma DSC del compuesto **3** donde podemos ver que, la degradación inicial de la *o*-dihidroxidiamina ocurre a una temperatura de 180°C. Al ser empleada como monómero para la síntesis de PBO es esencial que tenga estabilidad a altas temperaturas, considerando que la temperatura apropiada para obtener un PBO es de 155°C, el uso del compuesto (**3**) en la síntesis de PBOs es óptimo. El compuesto **3**, se polimerizó con el ácido 4,4'-oxibis(benzoico) y reactivo de Eaton ( $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MSA}$  10:1) a 155 °C en atmósfera inerte. Se obtuvo un sólido café claro en un rendimiento cuantitativo. A continuación, se muestra parte de la caracterización realizada para comprobar la obtención de un PBO.

Tabla 1. Pruebas de solubilidad del 9H-fluorenona-PBO en diferentes disolventes

	AcoEt	DMAc	Sulfolano	DMSO	DMF	NMP	$\text{HCCl}_3$
9H-fluorenona-PBO	-	++	-	++	++	++	-

++ = Soluble a temperatura ambiente; - = Insoluble a temperatura ambiente

En la tabla 1 se observa que la solubilidad del PBO es favorable en disolventes orgánicos apróticos polares, en temperatura ambiente. Las únicas excepciones a este caso son el sulfolano, el cloroformo y el acetato de etilo.

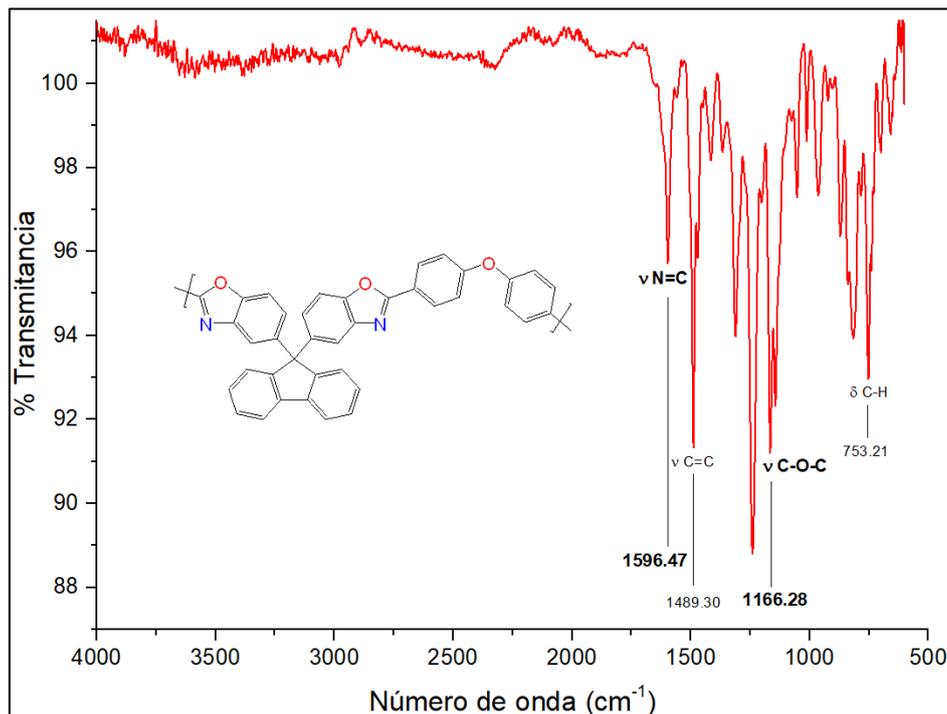


Figura 3. Espectro IR-TF del PBO

En la figura 3 se observa el espectro IR-FT del PBO. Presenta una señal cercana a los  $1596\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento del grupo oxazol  $\nu\text{ N}=\text{C}$ . Las señales correspondientes al estiramiento de los enlaces  $\nu\text{ C}=\text{C}$  de los anillos aromáticos se encuentran a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el estiramiento del enlace éter  $\nu\text{ C-O-C}$  que proporcionó el diácido se encuentra a  $1166\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, la señal presente en  $753\text{ cm}^{-1}$  corresponde con la flexión del enlace C-H del anillo del benzoxazol.

## Conclusiones

Se estableció una ruta efectiva para la obtención de un monómero tipo *o*-dihidroxi diamina a partir de la 9-fluorenona. El producto e intermediarios fueron obtenidos con una pureza mayor al 98% y rendimientos superiores al 80%. Se estableció un mecanismo de síntesis directa para la obtención de PBOs y se optimizaron las condiciones de reacción para obtener un PBO de alto peso molecular. El polímero obtenido es completamente soluble en diversos disolventes comerciales y su caracterización se llevó a cabo mediante  $^1\text{H}$  RMN, IR-TF, TGA y rayos X, confirmando la estructura y la formación del ciclo benzoxazol. El PBO presenta una alta estabilidad térmica y resistencia a la degradación a temperaturas superiores a  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . Se logró obtener una película polimérica un poco frágil. En un futuro se espera mejorar su procesamiento para la obtención de membranas más resistentes.

## 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. Ho J.C., Eun L.J., Hoon H.S., Bum P.H. & Moo L.Y. (2010). *Highly permeable and selective poly(benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation*. J. Memb. Sci. **350**, 301–309.
2. Holmes G. A., Rice K. & Snyder C. R. (2006). *Ballistic fibers: A review of the thermal, ultraviolet and hydrolytic stability of the benzoxazole ring structure*. J. Mater Sci. **41**, 4105–4116.
3. Lien-Chung H.S., Lin K-S. & Wang, C. *Preparation of polybenzoxazole fibers via electrospinning and postspun thermal cyclization of polyhydroxyamide*. J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem. **46**, 8159–8169 (2008).
4. Lokwani P., Nagori B.P., Batra N., Goyal A., Gupta S. & Singh N. (2011). *Benzoxazole: The molecule of diverse biological activities*. J. Chem. Pharm. Res. **3(3)**, 302-311.
5. Scholes C. A. (2016). *Thermally Rearranged Poly(benzoxazole) Copolymer Membranes for Improved Gas Separation: A Review*. Aust. J. Chem. **69(6)**, 601-611.

# Fibras electrohiladas de CuO y su aplicación en la fotodegradación de azul de metileno

R.E. Trinidad-Urbina<sup>1</sup>, R. Ramírez-Bon<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, unidad Querétaro, Querétaro, Qro, México. \* E-mail: rrbon@cinvestav.mx

**Palabras clave:** Fibras electrohiladas; CuO; fotodegradación.

## Introducción

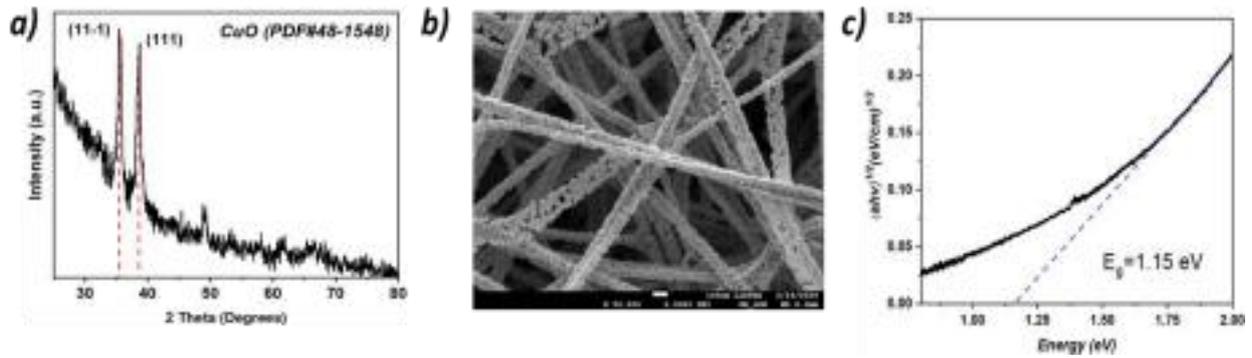
La presencia de colorantes orgánicos en cuerpos de agua, como el azul de metileno, representa una preocupación ambiental creciente debido a su persistencia, toxicidad y baja biodegradabilidad.(Ardila-Leal et al., 2021; Khan et al., 2022) En este trabajo se desarrollaron fibras electrohiladas a partir de una solución de acetato de cobre y Polimetilmetacrilato (PMMA) como matriz polimérica. Mediante un proceso de calcinación controlado, se logra la formación de óxido de cobre II (CuO) sobre la estructura fibrosa obtenida, conservando una alta relación superficie/volumen.(Einert et al., 2017; Jena et al., 2021) El CuO es un semiconductor tipo p con un estrecho bandgap (~1.2 - 1.9 eV), lo cual le permite absorber eficazmente la luz visible y generar especies reactivas de oxígeno capaces de degradar compuestos orgánicos bajo irradiación solar.(Daoudi et al., 2020) La estrategia empleada en este trabajo permite la obtención de materiales con morfología controlada, alta estabilidad térmica y potencial reutilizable, ofreciendo una vía efectiva y sostenible para la remoción de contaminantes en medios acuosos sin necesidad de irradiación artificial.

## Materiales y Métodos

Se preparó una solución polimérica disolviendo PMMA al 10 % (p/p) en dimetilformamida, añadiendo una cierta cantidad de acetato de cobre. La mezcla fue agitada durante 6 horas y sometida a ultrasonido para favorecer la dispersabilidad. La solución resultante se cargó en una jeringa y se sometió al proceso de electrohilado. Las fibras obtenidas de PMMA/acetato de cobre se calcinaron a 400 °C durante 1 hora, obteniéndose fibras de CuO. La caracterización se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Vis. Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de las fibras en la degradación de azul de metileno ( $10^{-5}$  M) bajo irradiación solar directa durante 5 horas.

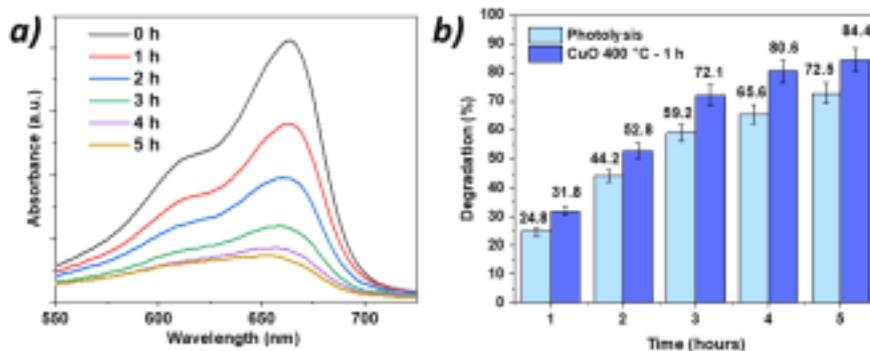
## Resultados y Discusiones

Los resultados de difracción de rayos X confirmaron la formación de CuO en fase monoclinica, evidenciada por los picos característicos en los planos (11-1) y (111) como se muestra en la Figura 1 a). Las imágenes de SEM revelaron una morfología fibrosa con disposición aleatoria, donde cada fibra está compuesta por partículas de CuO unidas entre sí (Figura 1 b)). Lo que concuerda con trabajos reportados.(Chenari & Mottaghian, 2020) El análisis por espectroscopía UV-Vis permitió estimar un bandgap óptico de 1.15 eV (Figura 1 c)), lo que confirma su capacidad de absorción en el rango visible.



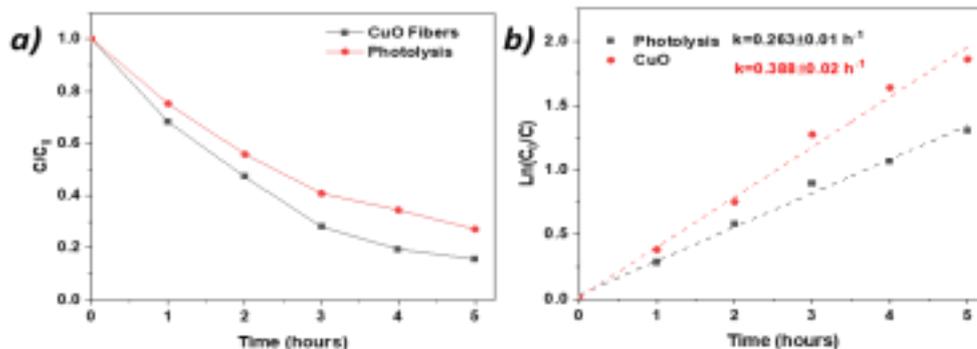
**Figura 1.** a) Fase cristalina, b) morfología y c) bandgap óptico de las fibras electrohiladas de CuO.

La evolución espectral del azul de metileno durante la fotocatalisis con fibras de CuO bajo luz solar se muestra en la Figura a). Se observa una disminución progresiva de la intensidad del pico máximo de absorbancia, localizado aproximadamente en 664 nm, a lo largo de las 5 horas de exposición. Esta disminución indica la degradación del colorante en solución, evidenciando que las especies reactivas generadas en presencia del catalizador CuO son efectivas en la ruptura de los enlaces cromóforos responsables de la absorción en esta región del espectro. Se logra una eficiencia de degradación del 84.4 % del azul de metileno (Figura 2 b)) tras 5 horas de exposición a luz solar, demostrando su potencial como material activo en procesos de remediación ambiental.



**Figura 2.** a) Disminución de concentración (absorbancias) y b) porcentaje de degradación del azul de metileno a través del tiempo.

La Figura 3 a), muestra la eficiencia de degradación del azul de metileno bajo luz solar, comparando fotólisis y fotocatalisis con fibras de CuO. Las fibras de CuO promovieron una mayor disminución en la relación  $C/C_0$  a lo largo del tiempo, lo que indica una aceleración del proceso de degradación. Esta mejora se atribuye a la generación de pares electrón-hueco en el CuO bajo irradiación solar, los cuales inducen la formación de especies reactivas de oxígeno responsables de la oxidación del colorante. La cinética de degradación (Figura 3 b)) se ajustó a un modelo de primer orden, donde la constante cinética ( $k$ ) fue mayor en presencia de CuO ( $0.388 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$ ) en comparación con la fotólisis ( $0.263 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$ ), lo que confirma la mayor velocidad de reacción y la eficiencia catalítica del material.



**Figura 3.** a) Relación  $C/C_0$  a lo largo del tiempo de exposición y b) modelo cinético de primer orden de la fotodegradación de azul de metileno.

## Conclusiones

Se logró la obtención de fibras electrohiladas de CuO con fase monoclinica confirmada y morfología fibrosa bien definida. El bandgap estimado de 1.15 eV respalda su capacidad para absorber luz visible. La eficiencia de degradación del azul de metileno alcanzó un 84.4 % tras 5 horas de irradiación solar, demostrando el potencial de este material como fotocatalizador eficiente y sostenible para aplicaciones en tratamiento de aguas contaminadas con colorantes orgánicos.

## Referencias

- Ardila-Leal, L. D., Poutou-Piñales, R. A., Pedroza-Rodríguez, A. M., & Quevedo-Hidalgo, B. E. (2021). *A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases*. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 13). MDPI AG.
- Chenari, H. M., & Mottaghian, F. (2020). *Electrospun CuO/PVA fibers: Effects of heat treatment on the structural, surface morphology, optical and magnetic properties*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 115.
- Daoudi, O., Elmadani, A., Lharch, M., & Fahoume, M. (2020). *A new efficient synthesis of CuO thin films using modified SILAR method*. *Optical and Quantum Electronics*, 52(9).
- Einert, M., Weller, T., Leichtweiß, T., Smarsly, B. M., & Marschall, R. (2017). *Electrospun CuO Nanofibers: Stable Nanostructures for Solar Water Splitting*. *ChemPhotoChem*, 1(7), 326–340.
- Jena, S. K., Sadasivam, R., Packirisamy, G., & Saravanan, P. (2021). *Nanoremediation: Sunlight mediated dye degradation using electrospun PAN/CuO–ZnO nanofibrous composites*. *Environmental Pollution*, 280.
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). *Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation*. In *Water (Switzerland)* (Vol. 14, Issue 2). MDPI.

# Diseño y Evaluación de un Reactor de Membrana Acoplado con Membranas Densas para la Valorización de CO<sub>2</sub>

E. Martínez-Mercado<sup>1,\*</sup>, L. Hurtado Alva<sup>1</sup>, L. I. Olvera<sup>2</sup>, H. Hernández-Martínez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos, Universidad Iberoamericana, Prol. Paseo de la Reforma No. 880, Lomas de Santa Fe, 01219, CDMX, México.

<sup>2</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, circuito exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica CU, 04510, CDMX, México.

\* E-mail: [cesar.martinez@ibero.mx](mailto:cesar.martinez@ibero.mx)

**Palabras clave:** membranas; catálisis; polímeros; dióxido de carbono; separación

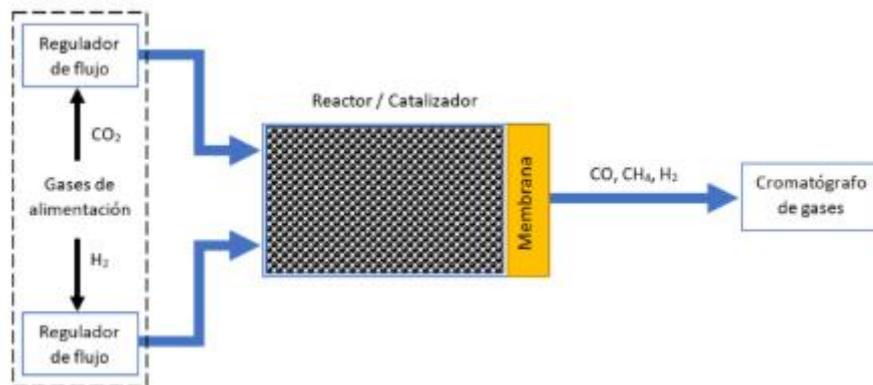
## Introducción

El interés en usar CO<sub>2</sub> como materia prima para combustibles (*e.g.*, reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (*RWGS*)) ha ido en crecimiento en los últimos años (Bushuyev OS, 2018) y al igual que este proceso, el desarrollo de materiales poliméricos para diversas aplicaciones (*e.g.*, separación de gases) también ha evolucionado y se ha enfocado en la obtención de nuevos materiales con grupos funcionales específicos que aporten resistencia química, mecánica y térmica (Olvera, et al., 2013) Tradicionalmente, la conversión de CO<sub>2</sub> en productos químicos de valor agregado y su posterior purificación suelen hacerse en etapas separadas, lo que a menudo conlleva ineficiencias energéticas y operativas. En respuesta a esta problemática, se propone evaluar membranas en un sistema de reacción asistido por membrana que busca optimizar la eficiencia global del proceso mediante la combinación sinérgica de una etapa de reacción y una etapa de separación en un solo dispositivo.

Algunos polímeros aromáticos multifuncionales de la familia de semiescaleras han mostrado tener propiedades de transporte mejoradas hacia ciertos gases, por ello, en este trabajo se presentan resultados obtenidos de experimentos de permeación (gases puros) de una serie de polímeros, con vías a evaluarlos en un sistema donde se lleve a cabo una reacción química *in situ* para determinar su eficiencia en un proceso de separación de esta naturaleza.

## Materiales y Métodos

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Reactivos como el diclorometano, el ácido trifluoroacético (TFA) y el ácido trifluorometanosulfónico (TFSA) fueron destilados previo a su uso. Por su parte, la isatina, N-propil isatina y N-bromohexil isatina fueron purificados mediante recristalización con carbón activado en etanol. Los bisfenoles se utilizaron tal como se recibieron. El 1,6-dibromohexano (99.5%), N,N-dimetilformamida (DMF, 99.5%), carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99%), dimetilsulfóxido (DMSO, 99%) y N-metil-2-pirrolidona (NMP, 99%) se emplearon sin purificación adicional. La síntesis del polímero se llevó a cabo a temperatura ambiente (*T*<sub>amb</sub>) mediante reacciones de *polihidroxiálquilación* en un solo paso catalizadas por TFSA. La formación de membranas se hizo vía *solvent-casting* y el ensamble del equipo (reactor y celda de permeación de acero inoxidable) se realizó empleando conexiones/válvulas Swagelok de acuerdo al esquema de la Figura 1.



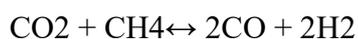
**Figura 1.** Sistema multifunción

Existe un creciente interés en desarrollar procesos químicos en los cuales el CO<sub>2</sub> pueda ser empleado como materia prima para la síntesis de combustibles (Bushuyev, 2018), entre ellos:

a) Reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS, por sus siglas en inglés):



b) Reformado seco de metano, para la producción de gas de síntesis:



c) Síntesis de metanol y dimetiléter, con potencial aplicación como sustituto al diésel:

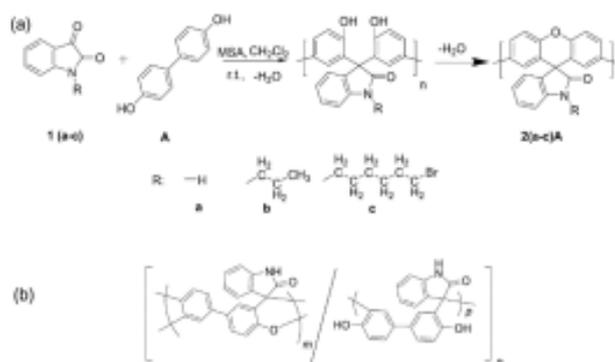


En todos los casos, resulta indispensable el uso de catalizadores que permitan modificar la energía de activación requerida para transformar el CO<sub>2</sub>. En este sentido, el catalizador puede activarse a través de diferentes mecanismos, siendo los principales a través de un incremento en la temperatura de reacción (catálisis), a través de irradiación con luz (fotocatálisis) o a través de un proceso electroquímico (electrocatalisis). En todos los casos, la composición del catalizador incidirá determinantemente en la selectividad y eficiencia del proceso (Ganesh, 2016) (Dong, 2020).

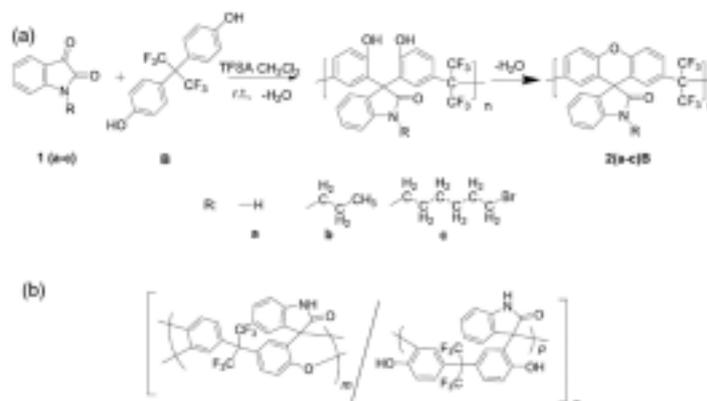
Actualmente el desarrollo de materiales catalíticos ha permitido obtener materiales que muestran resultados promisorios en la valorización de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo, el uso de NiO como catalizador en el proceso RWGS ha sido estudiado por diferentes autores y se ha encontrado que es un material que favorece la formación simultánea de CO y CH<sub>4</sub> en una operación continua durante al menos 220 horas (Zhang, 2022). También, el desarrollo de materiales poliméricos para la separación de gases se ha centrado en la obtención de materiales con excelentes propiedades químicas, mecánicas y de estabilidad térmica para su aplicación en ambientes extremos en la industria (Michele Galizia, 2017), ya que, se busca sean potenciales candidatos para sustituir a algunos polímeros comerciales (Strong, 2006). Una alternativa útil para este fin sería el uso de membranas de tipo escalera o semiescalera, debido a que presentan elevados coeficientes de permeabilidad (Zhili, et al., 2022) o selectividad (Olvera, et al., 2017) lo cual podría favorecer la separación de gases como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

## Síntesis.

La síntesis del polímero se llevó a cabo a Tamb mediante una reacción de polihidroalquilación en un solo paso, catalizadas por  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (TFSA) o ácido metanosulfónico (MSA), Para obtener el polímero 2aA (ver Figura 2), se usaron 0.4096 g (0.0022 mol) de 4,4'-bifenol y 0.4208 g (0.00286 mol) de isatina. De manera posterior, la solución se colocó en un baño de hielo y, a continuación, se añadió ácido metanosulfónico (4.0 ml); la temperatura se elevó a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se agitó durante 8 h. Al alcanzar un aumento de viscosidad, la mezcla de reacción se vertió lentamente en metanol. A continuación, el polímero se lavó varias veces con metanol caliente y se dejó secar durante la noche. Finalmente, el polímero se reprecipitó a partir de NMP (10 % w/w) en metanol, se lavó con metanol y se secó durante la noche bajo una corriente de aire.



**Figura 2.** (a) Reacción de polihidroalquilación de Isatina con 4,4'-bifenol. (b) Estructura química del polímero semiescalera con unidades de xanteno y grupos funcionales fenólicos 2aA.



**Figura 3.** (a) Reacción de polihidroalquilación de Isatina con bisfenol A. (b) Estructura química del polímero semiescalera con unidades de xanteno y grupos funcionales fenólicos 2aB.

De manera similar, fueron sintetizados los polímeros 2bA, 2cA, 2aB, 2Bb y 2cB, empleando N propil isatina (N-pi), 4,4'-bifenol, cloruro de metileno (Clm), MSA, N-bromohexil isatina (N-bri), nitrobenzono (Nbe), bisfenol AF (BAF), isatina, diclorometano (DiCLm) y TFSA, de acuerdo con lo reportado previamente (Hernández-Martínez, et al., 2024).

Tabla 1. Relación de reactivos empleados para la síntesis de polímeros.

Polímero	Reactivo									
	N-pi (g)	4,4'-bifenol (g)	Clm (ml)	MSA (ml)	N-bri (g)	Nbe (ml)	BAF (g)	Isatina (g)	DiCLm (ml)	TFSA (ml)
2bA	0.6145	0.4656	1	4						
2cA		0.2048		1.5	0.4435	0.5				
2aB							0.6724	0.3825	2.5	2.5
2bB	0.4916		2.5				0.6724			1.5
2cB					0.8064		0.6724		2.5	1.5

### Sección Experimental y Caracterización.

El análisis infrarrojo (IR) se realizó en un espectrómetro Nicolet iS10 FTIR (detector de sulfato de triglicina deuterado de recuperación rápida [DTGS] y accesorio ATR). Por otra parte, el análisis de resonancia magnética nuclear (NMR) se realizó en un espectrómetro Bruker Avance 400, operando a 400 y 100 MHz para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Se utilizaron cloroformo-d ( $\text{CDCl}_3$ ) y dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO-d}_6$ ) como disolventes. El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un TA Instruments TGA-Q50 bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y aire a una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  utilizando. Por otra parte, el estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un equipo TA DSC Q20, en ciclos desde  $T_{\text{amb}}$  hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte, con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Se realizaron análisis de difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) a membranas puras empleando un difractómetro de rayos X Bruker D8, con una longitud de onda de  $\text{Cu K}\alpha$  de  $1.54\text{ \AA}$ . Se calculó la distancia interlaminar (*d-spacing*) correspondiente a partir de los picos máximos de difracción utilizando la conocida ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . El peso molecular y la distribución de pesos moleculares de los polímeros se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un Waters 2414 ALLIANCE equipado con dos columnas de gel HSP (WATERS): Styragel HR 4E con un rango de peso molecular de 50 a  $1 \times 10^5$  y Styragel HR 5E con un rango de peso molecular de  $2 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$ . Las mediciones se realizaron a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  con THF como disolvente a un caudal de  $1.0\text{ ml}/\text{min}$ .

Las viscosidades inherentes de las soluciones de polímero al 0.2 % en N-metil-2-pirrolidona (NMP) se midieron a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con un viscosímetro Ubbelohde. La densidad y la Fracción de Volumen Libre (FFV) de las membranas se estimaron a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  empleando una columna de densidad variable, utilizando una solución acuosa de cloruro de zinc desgasificada. Estas densidades obtenidas se emplearon para calcular el FFV empleando la siguiente ecuación:

$$FFV = \frac{V(30\text{ }^\circ\text{C}) - V(0)}{V(30\text{ }^\circ\text{C})} \dots (1)$$

Donde  $V(30\text{ }^\circ\text{C})$  representa el volumen específico del polímero medido a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , y  $V(0)$  es el volumen específico ocupado a 0 K, estimado a partir del volumen de van der Waals ( $V_w$ ) y el método de contribución de grupos propuesto por Van Krevelen (Van Krevelen, 1960), de acuerdo con la expresión  $V(0) = 1,3 \sum V_w$ .

La permeabilidad,  $P(i)$ , de gases de ultra alta pureza (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) de membranas poliméricas se midió a 35 °C y 2 bar, en una celda de permeación de presión variable/volumen constante. Los coeficientes de permeabilidad para cada gas fueron determinados a partir de la pendiente de la gráfica de presión en la corriente inferior de la celda en función del tiempo una vez alcanzado el estado estacionario

## Resultados y Discusión

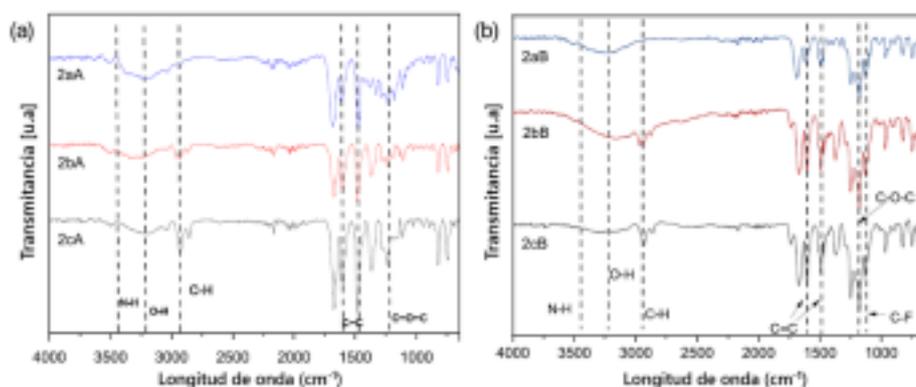
### Polímeros

Contrariamente a lo que postula la teoría clásica de la policondensación, estudios recientes han documentado la polihidroalquilación en medios superácidos. Sorprendentemente, el empleo de un leve exceso del compuesto carbonílico en estas reacciones ha permitido obtener, en menos tiempo, materiales con pesos moleculares altos o incluso ultraaltos y una polidispersidad baja (Olvera, et al., 2015) (Olvera, et al., 2013) (Cetina-Mancilla, et al., 2020) (Aristizábal, et al., 2021). Este inusual efecto no estequiométrico se ha consolidado como una estrategia muy ventajosa para acortar los tiempos de reacción, al mismo tiempo que se obtienen materiales con pesos moleculares elevados y propiedades mejoradas, tales como estabilidad térmica y de transporte de gases (Hernández-Martínez, et al., 2018) (González-Díaz, et al., 2020). El uso de bisfenol AF, responsable de incorporar átomos de fluor (CF<sub>3</sub>) a la cadena polimérica, permite obtener materiales con elevada solubilidad, incrementar la transición vítrea, así como la estabilidad térmica y su resistencia química (Olvera, et al., 2013).

### Espectros IR y NMR

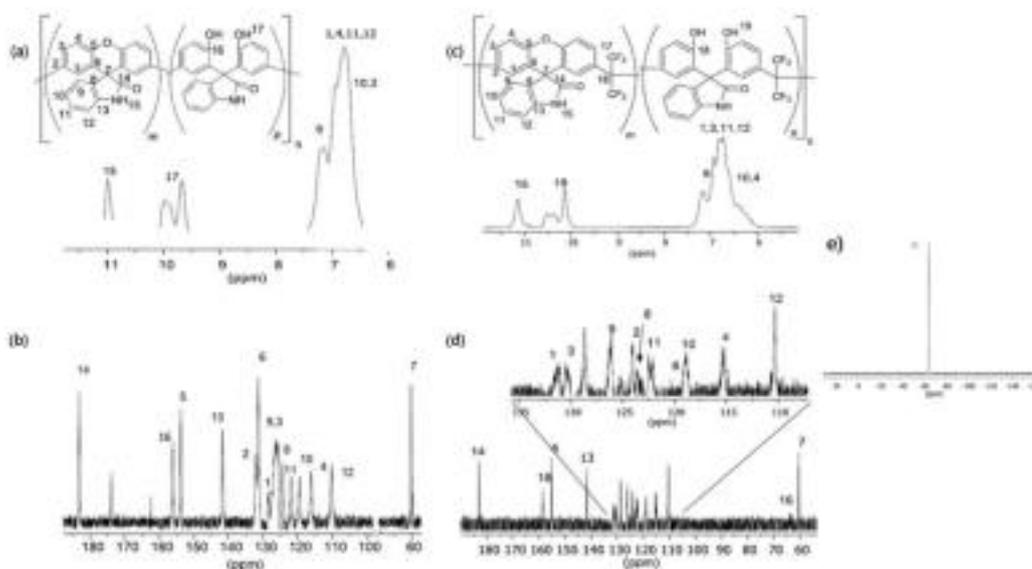
Los espectros IR de los polímeros 2aA, 2bA y 2cA (Figura 4a) revelaron bandas características a 1602 y 1480 cm<sup>-1</sup> atribuibles a los dobles enlaces C=C aromáticos, y un pico múltiple a 1236 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de estiramiento C-O-C. En el caso del polímero 2aA, se asignó una banda a 3400 cm<sup>-1</sup> al estiramiento N-H (Olvera, et al., 2021). Sin embargo, y de forma contraria a lo esperado, las señales observadas en la región de 3200–3500 cm<sup>-1</sup> fueron atribuidas a vibraciones O-H, principalmente de agua y grupos fenólicos. Esto sugiere una posible reacción de ciclodeshidratación parcial que podría promover la formación de un copolímero con unidades de 9H-xanteno (grupos éter) y grupos fenólicos entre los anillos aromáticos de la cadena principal.

En el caso de los polímeros basados en bisfenol AF (Figura 4b), se aprecian bandas características para los dobles enlaces C=C aromáticos a 1473 y 1612 cm<sup>-1</sup>, para la vibración de estiramiento C-O-C a 1233 cm<sup>-1</sup>, y para el estiramiento C-F a 1179 cm<sup>-1</sup>. Además, se observó el estiramiento C-H de cadenas alifáticas (de N-propil y N-bromohexil isatina en polímeros 2bB y 2cB) a 2935 cm<sup>-1</sup> (Olvera, et al., 2021). Al igual que en las reacciones con 4,4-bifenol, la presencia de señales en la región de 3200–3500 cm<sup>-1</sup> (vibraciones O-H, principalmente de agua y grupos fenólicos) sugiere una posible ciclodeshidratación parcial que conduce a la formación de un copolímero con unidades de 9H-xanteno (grupos éter) y grupos fenólicos. Para dilucidar con mayor precisión sus estructuras, se realizaron pruebas de RMN, aprovechando la alta solubilidad de los polímeros en DMSO.



**Figura 4.** Espectros FTIR: (a) polímeros basados en isatina/4,4'-bifenol, (b) polímeros basados en isatina/bisfenol AF.

Los análisis de RMN revelaron información clave sobre las estructuras poliméricas obtenidas. Para el polímero 2aA, aunque el espectro NMR  $^1\text{H}$  mostró señales aromáticas amplias e indefinidas, sin embargo, el espectro  $^{13}\text{C}$  está bien definido, confirmando la formación de un copolímero con señales de carbono cuaternario específicas a 156 ppm (fenólicos) y 154 ppm (unidades de xanteno), corroborando las estructuras propuestas (Figura 5a y b). Los polímeros 2bA y 2cA mostraron un patrón  $^1\text{H}$  similar, con bandas amplias para protones aromáticos (6.5-7 ppm), señales alifáticas por debajo de 4 ppm y grupos fenólicos entre 9 y 10 ppm.

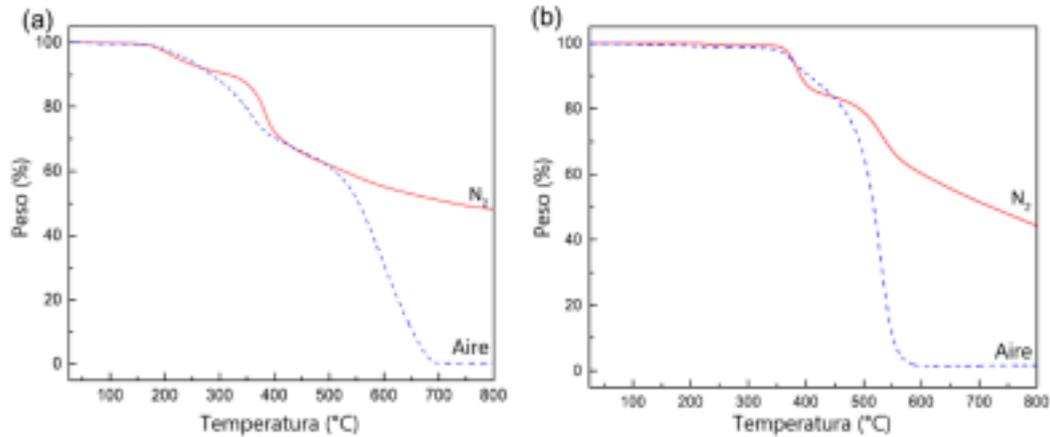


**Figura 5.** Espectro NMR  $^1\text{H}$  (a) y  $^{13}\text{C}$  (b) del polímero 2aA en DMSO- $d_6$ . Espectro NMR  $^1\text{H}$  (c),  $^{13}\text{C}$  (d) y  $^{19}\text{F}$  (e) del polímero 2aB en DMSO- $d_6$ .

## Propiedades Térmicas y de Separación

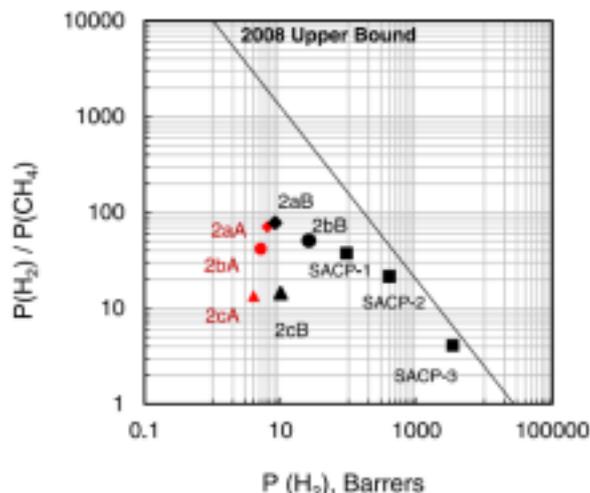
El análisis termogravimétrico de los polímeros 2aA y 2aB (Figura 6), indican que son estables hasta los 374 y 362  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Sin embargo, la incorporación de N-propil isatina y N bromohexil isatina en ambos polímeros resultó en una disminución de su estabilidad térmica, siendo este efecto más pronunciado en los polímeros con el grupo bromohexilo (i.e., polímero 2cB, cuya estabilidad térmica se

redujo hasta los 224 °C). Los polímeros 2bA, 2cA y 2bB presentaron estabilidad hasta los 361, 274 y 252 °C respectivamente.



**Figura 6.** Termogramas de membranas poliméricas 2aA (a) y 2aB (b) bajo atmósfera de aire y N<sub>2</sub>.

El análisis de DSC mostró que estos polímeros no presentan temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), lo cual sugiere que su  $T_g$  podría encontrarse por arriba de la temperatura de descomposición térmica ( $> 400$  °C). Los datos de permeabilidad sugieren que el proceso de separación (Tabla 2) se rige predominantemente por el tamaño molecular de los gases, donde las variaciones estructurales entre las series de polímeros influyen directamente en la permeación a través de la solubilidad y la difusividad, reflejando cómo la conformación de la cadena y el empaquetamiento afectan dicho proceso. A pesar de que el grupo N-propil isatina favoreció la permeabilidad en muestras de la misma familia de polímeros, una membrana en particular (2bB) destacó por una mejora inesperada en la selectividad para ciertos pares de gases. En la serie 2(a-c)B, el grupo N-propil isatina (2bB) mejoró tanto la permeabilidad como, sorprendentemente, la selectividad para ciertos pares de gases, ya que la permeabilidad de todos los gases aumentó. Por el contrario, el grupo N-bromohexil isatina (2cB) en ambas series generalmente redujo drásticamente la selectividad, lo que podría asociarse con la degradación de dicho grupo lateral. Es notable que la membrana 2bB, con el FFV más pequeño, exhibió los valores de permeabilidad más altos de ambas series, lo cual se atribuye a una distribución de cadena molecular más eficiente para la separación de gases. Debido a sus valores de selectividad y estabilidad térmica, algunos de estos polímeros podrían ser empleados en la etapa de separación del reactor propuesto, el cual opera en un rango de temperatura de 250-300 °C. Las pruebas iniciales con el catalizador de catalizador de Cobre-Zinc-Aluminio (Cu-Zn-Al) han mostrado la existencia de CO y CH<sub>4</sub> a la salida del reactor, los cuales han sido monitoreados mediante un cromatógrafo de gases 490 Micro GC (Figura 8).

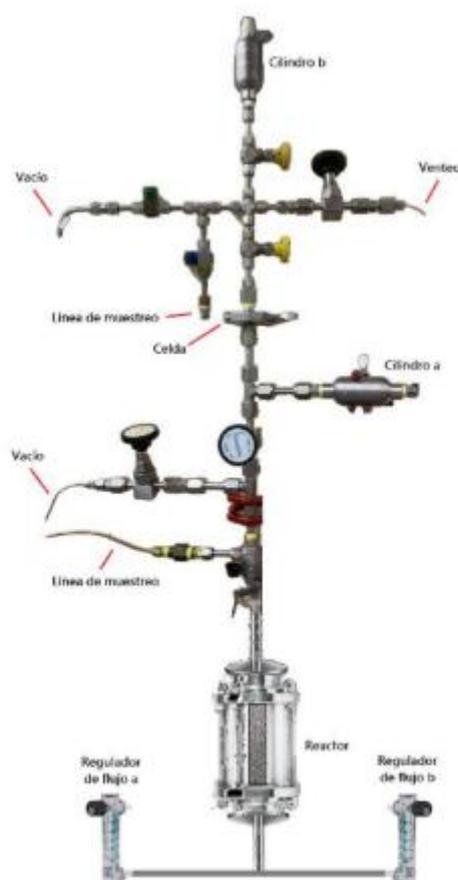


**Figura 7.** Relación de permeabilidad y selectividad para el par de gases H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de la serie 2(a c)A y 2(a-c)B.

**Tabla 2.** Coeficientes de permeabilidad y selectividad a 35 °C y 2 bar de presión.

Clave	Permeabilidad <sup>a</sup> , $P(i)$						Selectividad, $P(i)/P(j)$		FFV
	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
2aA	5.2	6.4	0.4	0.1	0.09	1.99	71	22	0.142
2bA	4.8	5.2	0.4	0.14	0.12	2.02	42	16	0.128
2cA	2	4	1.05	0.31	0.3	1.62	14	5	0.131
2aB	7.8	8.4	0.65	0.17	0.11	1.43	78	13	0.190
2bB	26	26	2.27	0.5	0.52	10.3	51	20	0.134
2cB	8.7	10	1.27	0.67	0.7	4.9	14	7	0.169

<sup>a</sup>Permeabilidad en Barrer (1 Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> STP cm/cm<sup>2</sup> s cm Hg).



**Figura 8.** Prototipo de reactor de membrana.

## Conclusiones

En una próxima fase en esta investigación, la serie de polímeros sintetizados y mostrados en este proyecto, se evaluarán en el reactor de membrana. Esto se fundamenta en su elevada estabilidad química y térmica, así como en sus propiedades de transporte mejoradas atribuidas a los grupos fluorados, que otorgan un balance adecuado entre permeabilidad y selectividad para los pares de gases de interés (H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). Asimismo, se contempla la evaluación de algunos polis (oxiindol bifenilileno)s, cuyos valores de permeabilidad y selectividad son comparables a los de la serie 2(a c)A y 2(a-c)B (e.g., [PN-BOC]<sub>x</sub>-[PN-Pr]<sub>y</sub>; H<sub>2</sub> = 60, O<sub>2</sub> = 9.6, CO<sub>2</sub> = 58 Barrer y H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 21, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 20) (Hernández-Martínez, et al., 2018), que tienen la capacidad de formar copolímeros mediante activación térmica de un grupo termolábil. Para asegurar una evaluación rigurosa y ofrecer un contexto de mercado, será indispensable considerar la inclusión de membranas comerciales representativas en estas pruebas.

## Referencias

- Aristizábal, S. L. y otros, 2021. One-Step, Room Temperature Synthesis of Well-Defined, Organo-Soluble Multifunctional Aromatic Polyimides.. *Macromolecules*, 54(23), pp. 10870- 10882.
- Bushuyev OS, D. L. P. D. C. T. L. S. G. v. d. L. J. e. a., 2018. What Should We Make with CO<sub>2</sub> and How Can We Make It?. *Joule*, 2(5), pp. 825-832.
- Centi, G. & P. S., 2020. Carbon Dioxide Utilization: A Challenge for Chemistry and for the Earth. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(30), pp. 11090-11100.
- Cetina-Mancilla, E. y otros, 2020. Well-defined, linear, wholly aromatic polymers with controlled content and position of pyridine moieties in macromolecules from one-pot, room temperature, metal-free step-polymerizations.. *Polym. Chem.*, 11(38), pp. 6194-6205.
- Dong, Y. & D. P. & M. A. & G. K. & K. P. & H. L. & U. U. & J. Y. & T. A. & W. I. & A. F. & X. M. & D. R. & O. G., 2020. Shining light on CO<sub>2</sub>: From materials discovery to photocatalyst, photoreactor and process engineering. *Chemical Society Reviews*, 49(10), pp. 5648-5663.
- Ganesh, I., 2016. Electrochemical conversion of carbon dioxide into renewable fuel chemicals – The role of nanomaterials and the commercialization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volumen 59, pp. 1269-1297.
- González-Díaz, M. O. y otros, 2020. Novel fluorinated aromatic polymers with ether-bond-free aryl backbones for pure and mixed gas separation. *J. Membr. Sci.*, Volumen 606, p. 118114.
- Hernández-Martínez, H. y otros, 2018. Simultaneous Thermal Cross-Linking and Decomposition of Side Groups to Mitigate Physical Aging in Poly(oxyindole biphenylene) Gas Separation Membranes.. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(12), pp. 4640-4650.
- Hugo Hernández-Martínez, L. A. R.-P. F. L. C. E. C.-G. J. C. R. L. G. V. L. E. M.-M. L. I. O., 2024. Gas Separation Properties of Functional Semiladder Polymers Synthesized by Superacid- Catalyzed Polycondensation. *Applied Polymer Materials*, 6(24), p. 15211–15220.

- Michele Galizia, W. S. C. Z. P. S. T. C. M. R. W. B. a. B. D. F., 2017. 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules*, 50(20), pp. 7809-7843.
- Oleksandr S. Bushuyev, P. D. L. C. T. D. L. T. G. S. J. v. d. L. S. O. K. E. H. S., 2018. What Should We Make with CO<sub>2</sub> and How Can We Make It?. *Joule*, 2(5), pp. 825-832.
- Olvera, L. I. y otros, 2021. High thermomechanical stability and ion-conductivity of anion exchange membranes based on quaternized modified poly(oxyndoleterphenylene).. *Polym. Test.*, Volumen 95, p. 1070922.
- Olvera, L. I., Guzmán-Gutiérrez, M. T. & Zolotukhin, M. G., 2013. Novel High Molecular Weight Aromatic Fluorinated Polymers from One-Pot, Metal-Free Step Polymerizations. *Macromolecules*, Volumen 46, pp. 7245-7256.
- Olvera, L. I. y otros, 2017. A Highly Soluble, Fully Aromatic Fluorinated 3D Nanostructured Ladder Polymer. *Macromolecules*, 50(21), pp. 8480-8486.
- Olvera, L. I. y otros, 2015. Linear, Single-Strand Heteroaromatic Polymers from Superacid- Catalyzed Step-Growth Polymerization of Ketones with Bisphenols. *Macro Letters*, 4(5), pp. 492-494.
- Strong, A. B., 2006. *Plastics: Materials and Processing*. Michigan: Pearson Prentice Hall.
- Van Krevelen, D. W., 1960. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Amsterdam: Elsevier.
- Zhang, Z. & S. C. & S. K. & J. X. & Y. J. & L. C.-J., 2022. Advances in Studies of Structural Effect of the Supported Ni Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation: from Nanoparticle to Single Atom Catalyst.. *Journal of Materials*, 10(11), pp. 5792-5812.
- Zhili, C. y otros, 2022. Ladder polymers of intrinsic microporosity from superacid-catalyzed Friedel-Crafts polymerization for membrane gas separation. *Journal of Membrane Science*, Volumen 644, p. 120115.

# MODIFICATION OF POLYETHERIMIDE MEMBRANES WITH DMCs FILLERS FOR AIR SEPARATION

**D. Perea Santos<sup>1</sup>, A.A. Lemus Santana<sup>1</sup>, B. Portales Martínez<sup>1</sup>, S.R. Rodríguez Mata<sup>1</sup>, J.V. Martínez Velázquez<sup>1</sup>, B.L. Flores Camacho<sup>1</sup>, Carlos Alfonso Mendoza Basilio<sup>3</sup>, O. Reséndiz Hernández<sup>1</sup>, J. Vega Moreno\*<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>CICATA Unidad Legaria del IPN - Laboratorio Nacional de Conversion y Almacenamiento de Energía, CICATA Legaria, Col. Irrigacion, 11500, Ciudad de México, CDMX.

<sup>2</sup>CONAHCYT-Instituto Politecnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversion y Almacenamiento de Energía, CICATA Legaria, Col. Irrigacion, 11500, Ciudad de México, CDMX.

<sup>3</sup>Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. Av. Acueducto, La Laguna Ticoman, Gustavo A. Madero, 07340 Ciudad de México, CDMX.

E-mail: [jvega01@gmail.com](mailto:jvega01@gmail.com)

**Palabras clave:** Double Metal Cyanides; Permeability; Polyetherimide; Selectivity, Membranes

## Introduction

Nitrogen (N<sup>2</sup>) and oxygen (O<sup>2</sup>) are two highly relevant gases due to their demand in various processes, such as smelting [1], refining [2], metallurgy [3], controlled oxidation [4], combustion [5], chemical reactions [6], and medicine [7]. Currently, large-scale oxygen and nitrogen production processes rely on conventional technologies, such as fractional distillation [8] and vacuum pressure swing adsorption [9]. Both technologies are promising for air separation, but have disadvantages due to their high cost, large infrastructure requirements, and significant environmental impact.[10] Consequently, more economical alternatives with a lower environmental footprint are being sought, such as membrane gas separation technology, which has been projected toward the development of selective gas separation systems based on membranes with porous materials [11].

These membranes are governed by the solution-diffusion model [12] and the factors that determine the separation are different, such as pore size or characteristics of the polymer itself and the inorganic phase.[10] Currently, five types of adsorbent materials are used for this type of membranes: molecular sieve zeolites [13], activated carbons [14], silica gel [15], activated alumina, and coordination compounds [16]. Hajar Taheri Afarani reports that “ZSM-5 and 4A zeolites, which are mainly used as molecular sieves, have been studied and evaluated for the separation of gases such as O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> with loadings of 10 and 30% under conditions of 2.5 bar at 35°C, with permeability coefficients of 0.2 for N<sub>2</sub> and 0.7 for O<sub>2</sub>”[17].Coordination compounds have received attention for oxygen and nitrogen separation, such as double metal cyanides or DMCs with the formula My[M'(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>xH<sub>2</sub>O, which are coordination complexes or polymers used in prototype molecular magnets, catalysis, and battery development[18] and are expected to have potential in the area of gas separation due to their ability to tune their internal chemistry, allowing the replacement of metal centers with different metal ions.[18][19] B. Zamora Reynoso et al. reported that “Porous lattices of the DMC coordination polymer series from the hexacyanometalates group, especially Cd<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, and a nitroprusside: Co[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]. These were evaluated by adsorption isotherms at different temperatures (-15 and 0°C) to estimate the isosteric heat of adsorption, and also by data obtained through gas chromatography to separate O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. This behavior is attributed to a selectivity based on the size and shape of the porous windows in this material.”[19] Today, there is great interest in the research and development of new

membrane structures aimed at achieving greater selectivity and permeability of specific gases, such as mixed matrix membranes (MMMs).

These membranes exhibit combined properties of the polymer and the inorganic filler, thereby achieving improved properties to achieve greater selectivity, permeability, or both compared to existing polymeric membranes [20]. Polyetherimide (PEI), known commercially as ULTEM®, is a high-performance thermoplastic polymer with imide, isopropylidene, and ether groups. The repeating unit of PEI is  $[C_{37}H_{24}O_6N_2]_n$ , with a molecular weight of 592 g/mol [21]. This polymer has a glass transition temperature of 215 °C and a decomposition temperature of 427 °C, making it interesting for high-temperature applications in any process.

Therefore, in this context, this thesis reports on the synthesis and characterization of materials with the formula  $M_3[Co(CN)_6]_2$  (M=Co, Zn) labeled (ZnDMC and CoDMC), as well as the preparation for casting method, characterization, and evaluation of mixed-matrix membranes using the volumetric displacement method according to ASTM D1434-82 with pure gases  $O_2$  and  $N_2$ , for two composite membranes (CoDMCM, ZnDMCM) and the standar (PEI). The experimental permeability data obtained were compared with experimental calculations by other authors for other materials [11]. To our knowledge, the evaluation of this family of composite materials for  $O_2$  and  $N_2$  has not been previously reported, so this is the first time that a new composite material (MMM) with selective properties for these gases is reported.

## Materials and methods

Polyetherimide, PEI, was purchased from Sabic. N-methyl-2-pyrrolidone ( $\geq 99.7\%$ ),  $K_3Co(CN)_6$  (97%); and zinc nitrate (98%),  $ZnCl_2$  were purchased from Sigma Aldrich. Cobalt nitrate (99%) was purchased from Sigma Aldrich.  $N_2$  and  $O_2$  gases (99.99% purity) were used for gas permeation tests.

### DMC Synthesis

CoDMC and ZnDMC were synthesized in our laboratory following the procedure reported elsewhere. The materials under study were prepared by mixing two solutions: the first (0.1 M) of  $K_3[Co(CN)_6]$  in  $H_2O$  and the second (0.2 M) of  $M(NO_3)$  where  $M = Zn, Co$  in  $H_2O$ , with gentle stirring and constant temperature. The resulting precipitates were aged for 24 hours. The solid fraction was washed repeatedly with distilled water to remove all accompanying ions and then air-dried to constant weight. The final product was centrifuged, and the precipitate was washed, centrifuged, and vacuum-dried for 12 hours.

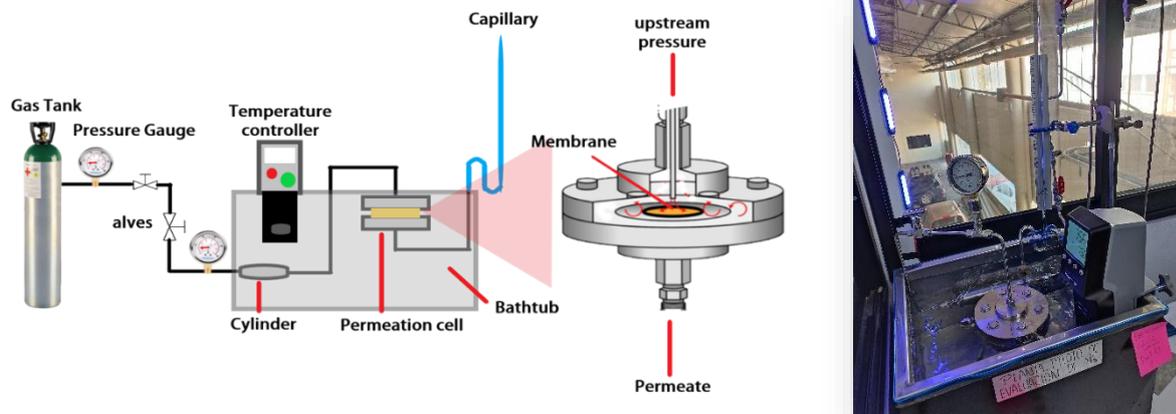
### Preparation of MMMs

The PEI:DMC solutions (in a 1:3 weight ratio) were mixed to form a solution. Each DMC was added to the polymer solution at concentrations of 25% of the final solid product. The mixtures were capped and placed in an ultrasonic bath for 2 hours, then stirred for 15 minutes. After two cycles, membranes were prepared using the casting technique; the colloidal dispersions were spread onto a flat glass surface and placed in an oven where the samples were heated from room temperature to 210°C (heating rate = 30°C/h) and held for 2 hours. (See Figure 1). The resulting membranes, ZnDMCM and CoDMCM (0.77 mm thick), were labeled accordingly. The membranes, like the PEI membrane, were sealed and stored for later use.



**Figure 1.-** CoDMCM membrane from the casting method

To carry out the permeability measurements, a micro pilot plant was set up. Figure 2, shows the diagram of the micro pilot plant, which is governed by the ASTM D1434-82 standard, which is a standard test method for determining the gas permeability characteristics of plastic films and sheets.



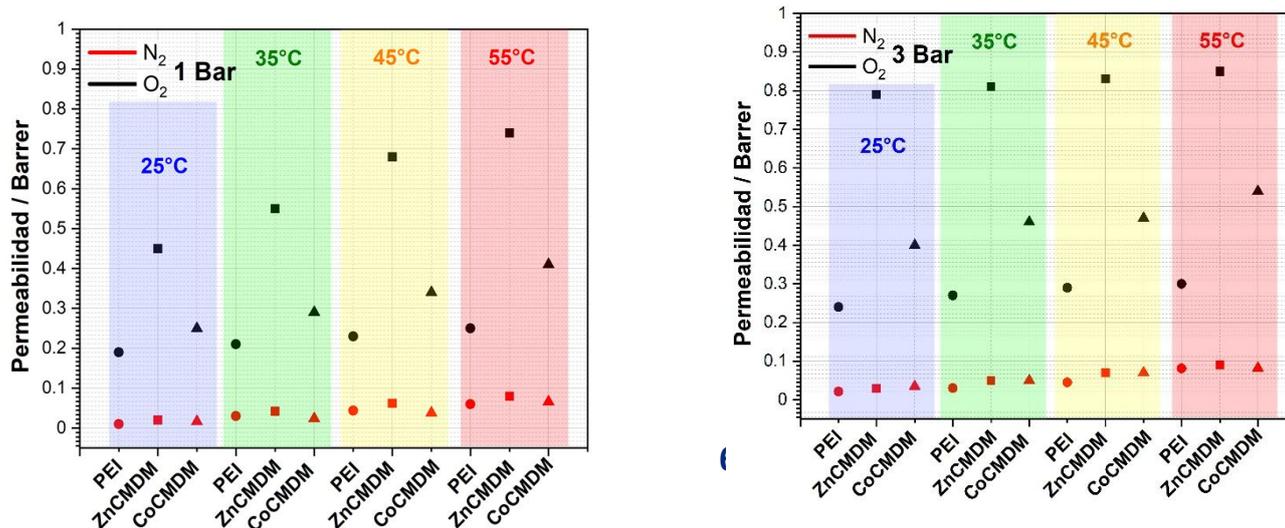
**Figure 2.-** Diagram of the micro pilot plant

This test method covers the estimation of the steady-state gas transmission rate through plastics in the form of films, sheets, laminates, and plastic-coated papers or fabrics. This test method provides the determination of (1) gas transmission rate (GTR), (2) permeance, and, in the case of homogeneous materials, (3) permeability.

## Results

### Permeability

Figure 3, shows the 1 bar permeabilities of PEI, ZnDMCM, and CoDMCM, respectively, measured at 25, 35, 45, and 55°C, obtained from the volume displacement graphs (permeation coefficients). Therefore, we can observe the trend from the PEI standard: ZnDMCM is more permeable to O<sub>2</sub> than to N<sub>2</sub> as the temperature increases. Likewise, CoDMCM is more permeable to O<sub>2</sub> than to N<sub>2</sub>, but less permeable than ZnDMCM. This means that the different external coordinated metal contributes to better permeability. The permeability coefficients at 3 bar for PEI, ZnDMCM, and CoDMCM, respectively, at 3 bar and 25, 35, 45, and 55°C. The same trend can be observed as at 1 bar, but with higher permeabilities due to the increased pressure. Therefore, ZnDMCM remains the membrane most permeable to O<sub>2</sub> than to N<sub>2</sub>. Likewise, for CoDMCM, although it is less permeable to both gases compared to ZnDMCM, taking into account the PEI standard, the increase in permeability can be observed in both composite membranes.

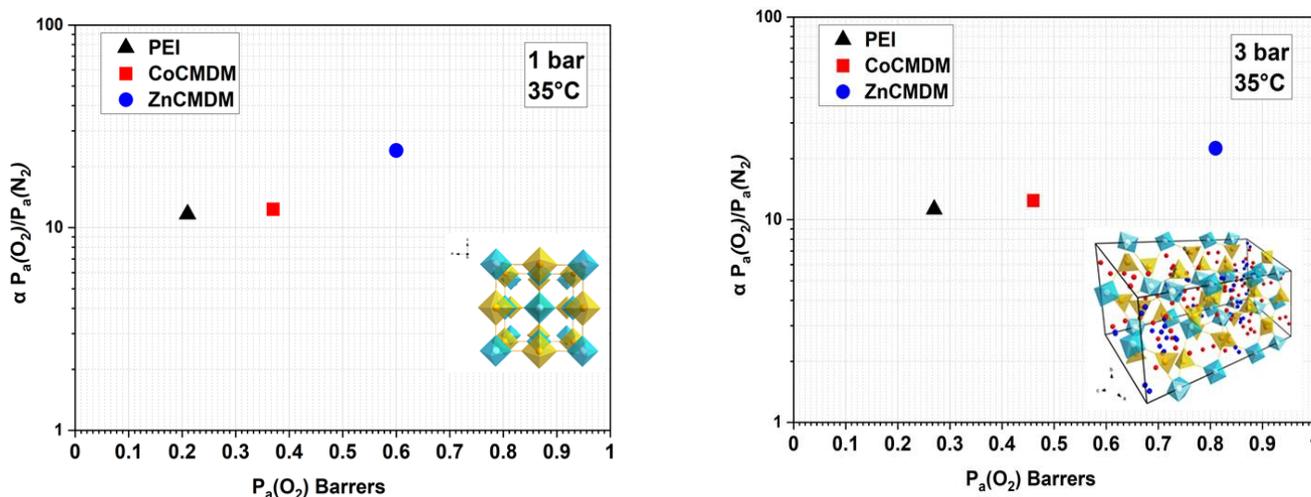


**Figure 3.-** Permeability graphs of the PEI standar and both ZnDMCM and CoDMCM membranes at 1,3 bar and 25, 35, 45, and 55°C

### Selectivity

From the permeability coefficients, the selectivity was determined for each pressure at the 4 different temperatures. Figure 4, shows the selectivity  $\alpha$  ( $O_2/N_2$ ) at 1 bar. We can see that for ZnDMCM, the selectivity trend increased with increasing temperature. We conclude that ZnDMCM is more selective for  $O_2$  than for CoDMCM, although the latter increases its selectivity according to PEI. This indicates the behavior of the DMC present in the membrane.

From the calculation of the selectivities at 1 bar, it can be observed that the ZnDMCM membrane is more selective than others. The selectivities were calculated at 3 bar at the same temperatures, which shows the increase in selectivity given the pressure for ZnDMCM and CoDMCM, respectively. We observe the same trend, but with an increase in selectivity for both membranes. ZnDMCM is the membrane with the best selectivities. Taking into account the PEI reference, we realize that pressure and temperature directly influence the increase in selectivity based on the permeability coefficients previously calculated.

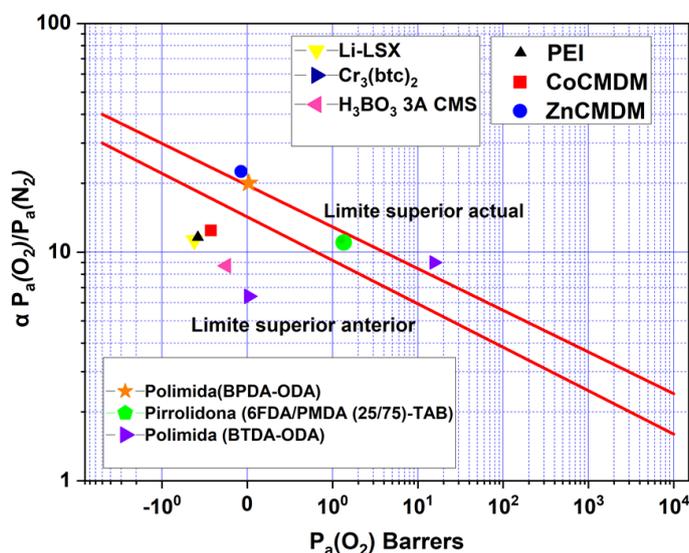


**Figure 4.-** Selectivity of the PEI target and both ZnDMCM and CoDMCM membranes at 1,3 bar and at 25, 35, 45, and 55°C

The transport of gas molecules through a DMC depends primarily on the kinetic diameter of the permeant gas, so it is common for permeation values to be higher for molecules with a smaller kinetic diameter and lower for those with a larger kinetic diameter ( $PN_2 > PO_2$ ). The attractive interactions between molecules with quadrupole moment,  $Q$ , (such as  $QN_2$  ( $-1.5 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{5/2} \times 1026$ ) and  $QO_2$  ( $0.30 \text{ erg}^{1/2} \text{ cm}^{5/2} \times 1026$ )), and the local electric field present in DMC networks, are a factor in the sorption force. In the gas transport process through DMCs, these sorption forces are present and are evident in the permeability values obtained.

### Robenson Limit

Based on the previously calculated selectivities, Figure 5, shows three points corresponding to PEI, ZnDMCM, and CoDMCM, respectively, at 35°C and 3 bar. This allows for a comparison of the Robeson curve under the same conditions with another commercial materials. We can see that the ZnDMCM membrane was the most selective to O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and more permeable to O<sub>2</sub> than CoDMCM and PEI. It can be seen that it is closer to the upper limit. This indicates a material with selective properties for these gases, especially O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Therefore, we can conclude that the DMC filling within the membrane increases the potential O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeability properties.



**Figure 5.-.** Robeson curve compared to commercial materials and blank PEI, as well as both ZnCMDM and CoCMDM membranes.

It is important to mention that the selectivity behavior was consistent across the DMCM membrane series, given that repeatability was achieved under each condition. The variability was the relationship observed using the volume displacement method for the weight-concentrated PEI membranes, suggesting that this is a potential factor for increasing the permeability of the gas in question.

## Conclusions

The precipitation-addition method allows us to obtain porous materials as DMCs with the formula M<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (M=Co,Zn) with adequate purity and isostructural characteristics.

- The materials synthesized and characterized by IR, TGA, and XRD allowed us to determine the materials used for the fillers within the polymer matrix for gas separation.
- The membranes prepared at 25% weight using the casting method were found to be homogeneous, flexible, and defect-free with controlled thicknesses of 0.77 mm as CoDMCM and ZnDMCM, as well as for the PEI standar.
- According to the characterization of the membranes using IR, TGA, and XRD, we were able to ensure that there was no chemical change when the DMC was incorporated into the matrix, which is why it was correctly dispersed within the amorphous phase of the PEI, ensuring that we were working with a PEI/DMC composite material.
- The design and implementation of a new infrastructure for research lines on flat membranes was achieved in accordance with the ASTM D-1434-82 standard.
- According to the permeability evaluations adhering to the aforementioned standard, the apparent permeability and selectivity coefficients for O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were obtained.

• According to the permeability evaluations, it was concluded that the PEI standard matched the selectivity reported. Compared to the two composite membranes, their selectivity and permeability properties improved. This was greater for the ZnDMCM membrane, with selectivity of 22.5 and 0.81 barrers at 35°C and 3 bar pressure.

## References

- [1] P. Brimblecombe, Air composition and chemistry, (1986). <https://www.osti.gov/biblio/6035083> (accessed November 1, 2023).
- [2] M. Marquez, X. Tian, The role of oxygen and hydrogen in refining., (n.d.).
- [3] Metallurgy, (n.d.). <https://www.grasys.com/application/metallurgy/> (accessed November 28, 2023).
- [4] Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process - ScienceDirect, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000185> (accessed November 28, 2023).
- [5] Combustion, (n.d.). <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/combst1.html> (accessed November 28, 2023).
- [6] Nitrogen Oxides | Formulas, Sources & Reactions - Video & Lesson Transcript, Study.Com. (n.d.). <https://study.com/learn/lesson/nitrogen-oxides-formulas-sources-reaction-monoxide-dioxide.html> (accessed November 28, 2023).
- [7] Composition of Air - Chemical Composition of Air, Properties of Air, Video and FAQs, BYJUS. (n.d.). <https://byjus.com/physics/air-composition-properties/> (accessed November 2, 2023).
- [8] Purification: Fractional Distillation, (n.d.). [https://www.chem.rochester.edu/notvoodoo/pages/purification.php?page=fractional\\_distillation](https://www.chem.rochester.edu/notvoodoo/pages/purification.php?page=fractional_distillation) (accessed November 28, 2023).
- [9] VPSA Oxygen Gas Plant, VPSA Oxygen Plant in India, VPSA Oxygen Plant in India, VPSA Oxygen Plant Manufacturer in India, VPSA Oxygen Gas Plant in India, VPSA Oxygen Gas Plant Manufacturer in India, (n.d.). <https://samgasprojects.com/detail/vpsa-oxygen-gas-plant.html> (accessed November 28, 2023).
- [10] R.S. Murali, T. Sankarshana, S. Sridhar, Air Separation by Polymer-based Membrane Technology, Separation & Purification Reviews. 42 (2013) 130–186. <https://doi.org/10.1080/15422119.2012.686000>.
- [11] H.B. Tanh, C. Staudt, A method for increasing permeability in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with mixed-matrix membranes made of water-stable MIL-101 and polysulfone, Chemical Communications (Cambridge, England). 48 (2012) 2140–2. <https://doi.org/10.1039/c2cc16628c>.
- [12] The Solution–Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation - Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047002903X.ch5> (accessed November 28, 2023).
- [13] M.W. Ackley, S.U. Rege, H. Saxena, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Microporous and Mesoporous Materials. 61 (2003) 25–42. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6).
- [14] F.S. Baker, C.I. Contescu, C. Tsouris, J. McFarlane, Activated Carbon Composites for Air Separation, (n.d.).
- [15] M.J. MUÑOZ-AGUADO, M. Gregorkiewitz, Membranas microporosas de sílice, su utilización y fabricación, WO1994008706A1, 1994.Hoek E.M.V., Elimelech M. (2003). *Cake enhanced*

- concentration polarization: a new fouling mechanism for salt-rejecting membranes*, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5581-5588. <https://patents.google.com/patent/WO1994008706A1/es> (accessed November 28, 2023).
- [16] D.E. Jaramillo, A. Jaffe, B.E.R. Snyder, A. Smith, E. Taw, R.C. Rohde, M.N. Dods, W. DeSnoo, K.R. Meihaus, T.D. Harris, J.B. Neaton, J.R. Long, Metal-organic frameworks as O<sub>2</sub>-selective adsorbents for air separations, *Chem. Sci.* **13** (2022) 10216–10237. <https://doi.org/10.1039/D2SC03577D>.
- [17] H. Taheri Afarani, M. Sadeghi, A. Moheb, E.N. Esfahani, Optimization of the gas separation performance of polyurethane-zeolite 3A and ZSM-5 mixed matrix membranes using response surface methodology, *Chinese Journal of Chemical Engineering.* **27** (2019) 110–129. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.013>.
- [18] Y. Avila, P. Acevedo-Peña, L. Reguera, E. Reguera, Recent progress in transition metal hexacyanometallates: From structure to properties and functionality, *Coordination Chemistry Reviews.* <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214274>. 453 (2022) 214274.
- [19] Z. Reynoso, B. Estela, SEPARACION DE OXIGENO Y NITROGENO EN CIANOMETALATOS POROSOS, <http://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/11795> November 6, 2023). (2013). (accessed
- [20] *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* | Wiley, Wiley.Com. (n.d.). <https://www.wiley.com/en/ie/Materials+Science+of+Membranes+for+Gas+and+Vapor+Separation-p9780470853450> (accessed November 6, 2023).
- [21] J. Vega, A. Andrio, A.A. Lemus, J.A.I. Díaz, L.F. del Castillo, R. Gavara, V. Compañ, Modification of polyetherimide membranes with ZIFs fillers for CO<sub>2</sub> separation, *Separation and Purification Technology.* **212** (2019) 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.033>.
- [22] B. Zamora, M. Autie, J.L. Contreras, M. Centeno, E. Reguera, Separation of Oxygen and Nitrogen by Porous Cyanometallates, *Separation Science and Technology.* **45** (2010) 692–699. <https://doi.org/10.1080/01496390903571101>.
- [23] S.U.H.I. on E.C.A.A.F.-P.S.B.A.B. Laboratory NASA's Jet Propulsion, *The Atmosphere: Getting a Handle on Carbon Dioxide, Climate Change: Vital Signs of the Planet.* (n.d.). <https://climate.nasa.gov/news/2915/the-atmosphere-getting-a-handle-on-carbon-dioxide> (accessed November 1, 2023).
- [24] Informe del Medio Ambiente, <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/cap1.html> November 2, 2023).
- [25] Dirección de Monitoreo Atmosférico, (n.d.). (accessed (n.d.)). <http://www.aire.cdmx.gob.mx/aire/default.php?opc=%27Y6BhnmKkYQ==%27> (accessed November 29, 2023).
- [26] N. Connor, Nitrogen and Oxygen - Comparison - Properties, *Material Properties.* (2021). <https://material-properties.org/nitrogen-and-oxygen-comparison-properties/> (accessed November 2, 2023).
- [27] Proceso Haber-Bosch: La producción del amoníaco | StudySmarter, (n.d.). <https://www.studysmarter.es/resumenes/quimica/equilibrio-quimico/proceso-haber-bosch/> (accessed November 5, 2023).

# Modelo de superficie de respuesta como herramienta para optimizar propiedades mecánicas y físicas de biopelículas

C.H. García González<sup>1</sup>, A. Mendoza Plasencia<sup>1</sup>, D. Arizmendi-Cotero<sup>2\*</sup>, R.M. Gómez-Espinosa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México

<sup>2</sup> Dirección de Procesos Alimentarios, Universidad Tecnológica del Valle de Toluca

\* E-mail: [daniel.arizmendi@utvtol.edu.mx](mailto:daniel.arizmendi@utvtol.edu.mx)

**Palabras clave:** Biopelículas comestibles; Optimización; Goma Arábica, Sorbitol

## Introducción

Las biopelículas comestibles son materiales biodegradables con potencial para la conservación de alimentos, pues protegen a los mismos contra la humedad y gases. Su uso permite reducir el uso de plásticos convencionales. El desempeño de los bioplásticos como película o cobertura dependen de la composición, procesamiento y almacenamiento (Nehra et al., 2023; Tahsiri et al., 2019).

En la síntesis de biopelículas con posible aplicación en recubrimiento de alimentos, los biopolímeros actúan como la matriz estructural, proporcionando cohesión y formando películas continuas. Sin embargo, su rigidez y fragilidad pueden limitar su aplicación, por lo que se incorporan plastificantes, que mejoran la flexibilidad y resistencia mecánica al reducir las fuerzas intermoleculares. Modificar conscientemente la formulación de las biopelículas actuará en favor de los intereses que se tienen. La formulación adecuada de la biopelícula, incluyendo la proporción de biopolímero, plastificante y otros aditivos, es clave para optimizar diversas propiedades de esta, tales como la permeabilidad al vapor de agua y sus propiedades mecánicas (García et al., 2004; Mehraj & Sistla, 2022; Solano-Doblado et al., 2018).

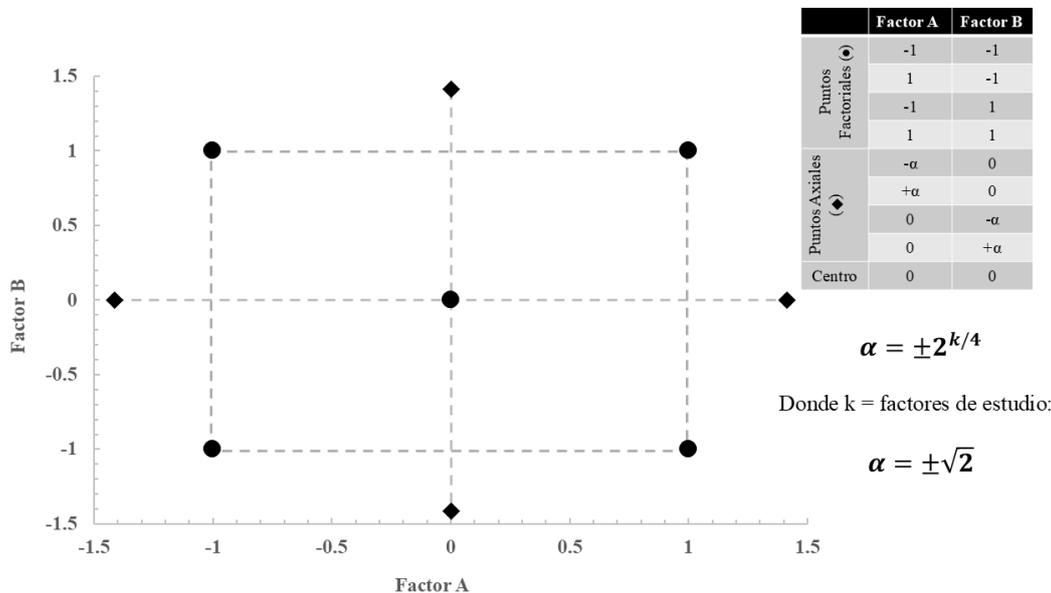
Para optimizar la formulación de la biopelícula, se emplean experimentos mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) que permite analizar y modelar la relación entre las variables independientes y las respuestas del sistema. La MSR se basa en herramientas matemáticas y estadísticas que permiten el ajuste de una ecuación polinomial de cómo los factores afectan el desempeño del material sintetizado (Bezerra et al., 2008). A través del análisis estadístico se determinan los efectos significativos de los factores estudiados. El modelo matemático permite optimizar las respuestas, que van desde un valor máximo, mínimo o un valor objetivo para las propiedades en la biopelícula. La validez de los modelos matemáticos obtenidos en el experimento se determina mediante pruebas de significancia estadística, coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y análisis de residuos (Urbizo-Reyes et al., 2020).

En esta investigación se evaluaron los efectos del sorbitol como agente plastificante en la formación de un bioplástico formado por la matriz polimérica de la goma arábica. A través de la MSR se evaluó la concentración de goma arábica y sorbitol como factores principales para la optimización de propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua.

## Materiales y Métodos

Todas las biopelículas se desarrollaron mediante el método percolado (Urbizo-Reyes et al., 2020). Las formulaciones variaron de 1.26 a 1.54 g de sorbitol (S) y 1.26 – 1.48 g de goma arábica (GA), según las unidades experimentales indicadas por la MSR. Brevemente, la GA fue hidratada en agua a 60°C y se mantuvo en agitación constante por 20 minutos. En seguida se agregó el S y después de enfriarse a temperatura ambiente se vertieron 5 ml de la solución en moldes de silicón circulares de 25 mm de diámetro. Los bioplásticos se obtuvieron por secado en estufa a 55°C por 24 horas.

Pruebas mecánicas en las biopelículas: se realizaron mediante un texturómetro TA.XT plus de acuerdo con la metodología descrita por Herrera-Vázquez et al., (2022). De la gráfica de esfuerzo-deformación se determinaron los valores de resistencia máxima, deformación y elasticidad, usando el software Exponent. Transferencia al vapor de agua (WVP): Se usó el método estándar de la norma ASTM Optimización de las propiedades físicas y mecánicas. La optimización de las biopelículas se llevó a cabo conforme a los resultados obtenidos de las pruebas anteriores y el análisis estadístico usando un diseño central compuesto (DCC). Este diseño consiste en un diseño factorial 2<sup>2</sup>, un diseño adicional cuyos puntos axiales se localizan a una distancia ( $\alpha$ ) del punto central y puntos centrales adicionales (Bezerra et al., 2008). En la Figura 1, se describen los puntos experimentales del DCC.



**Figura 1.** Puntos experimentales del Diseño Central Compuesto con dos factores.

Los niveles experimentales elaborados para estimar los modelos de regresión de segundo orden se muestran en la Tabla 1. Se elaboraron 12 biopelículas que consistieron en: cuatro puntos factoriales, cuatro puntos axiales y cuatro puntos centrales.

**Tabla 1.** Niveles experimentales de sorbitol y goma arábica

Nivel codificado	Sorbitol (g)	Goma arábica (g)
$-\alpha$	1.259	1.269
-1	1.300	1.300
0	1.400	1.375
+1	1.500	1.45
$+\alpha$	1.541	1.481

## Resultados y Discusiones

### Síntesis de biopelículas

Las propiedades mecánicas de las biopelículas proporcionaron información esencial sobre la resistencia, deformabilidad y flexibilidad del material. Además, los valores de la WVP son determinantes para establecer el uso potencial como empaques biodegradables o recubrimientos comestibles. En la Tabla 2 se observan los valores experimentales obtenidos en las biopelículas.

Después de obtener los resultados experimentales, se ajustó un modelo de regresión de segundo orden para cada una de las respuestas. La variabilidad entre los valores de las respuestas en las formulaciones es un indicador del posible efecto de los factores estudiados.

**Tabla 2.** Resultados experimentales de las biopelículas (BIOP).

BIOP	Valores Codificados		Valores Reales		Respuestas ( $\hat{y}_i$ )			
	S	GA	S (g)	GA (g)	Módulo de Young (N/mm)	Tensión (kPa)	Elongación (%)	WVP (Gg/Pa s m)
1	0	0	1.400	1.375	0.824	57.0	93.1	70.3
2	-1	1	1.300	1.450	1.323	78.7	72.8	65.2
3	$-\sqrt{2}$	0	1.259	1.375	0.930	61.5	96.2	55.0
4	0	$\sqrt{2}$	1.400	1.481	0.644	58.4	75.6	53.8
5	0	0	1.400	1.375	0.520	42.2	96.3	66.1
6	-1	-1	1.300	1.3	0.687	45.5	98.1	49.8
7	1	-1	1.500	1.300	0.110	15.3	95.2	74.7
8	$\sqrt{2}$	0	1.541	1.375	0.179	16.1	99.0	59.3
9	0	$-\sqrt{2}$	1.400	1.269	0.156	15.7	96.9	82.9
10	1	1	1.500	1.450	0.225	20.3	95.4	71.1
11	0	0	1.400	1.375	0.287	20.6	92.7	62.5
12	0	0	1.400	1.375	0.191	25.2	89.6	53.5

### Módulo de Young (MY)

Esta propiedad refleja la rigidez del material, es decir, su capacidad para resistir deformaciones elásticas bajo una carga. Un valor elevado de módulo de Young como el observado en las formulaciones 2 y 3 (1.323 y 0.93 N/mm, respectivamente) indica que estas biopelículas presentan estructuras más rígidas, asociadas a una mayor proporción de goma arábica y menor cantidad de plastificante.

Tahsiri et al., (2019) reportan que la goma arábica incrementa la rigidez del material debido a su capacidad de formar redes cohesivas y entrelazadas, mientras que plastificantes como el sorbitol disminuyen este parámetro al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas. Por el contrario, los valores bajos de módulo de Young en las biopelículas 7, 8 y 9 (0.110, 0.179 y 0.156 N/mm), respectivamente) sugieren una estructura menos rígida y más flexible debido a un mayor contenido de sorbitol.

### Tensión máxima (T)

Esta propiedad es un indicador clave de la resistencia del material, la tensión es un valor normalizado por el área transversal a la fuerza de tensión. La tensión de las biopelículas osciló en un rango de 15.3 a 78.7 kPa. Las biopelículas 2, 3 y 4 presentaron los valores más altos lo cual implica que son las más resistentes en términos relativos considerando su espesor y sección transversal. Este comportamiento ha sido reportado por Urbizo-Reyes et al., (2020) quienes describieron que los bioplásticos con niveles bajos de plastificantes, en una buena red polimérica exhiben altos niveles de tensión antes de fracturarse. Por el contrario, las películas con mayor cantidad de sorbitol y menor cantidad de goma mostraron tensiones significativamente más bajas.

## Elongación (E)

Esta propiedad representa la capacidad de un material elástico a incrementar sus dimensiones antes de fracturarse. Valores altos de elongación indican que el material tiene una alta flexibilidad y requiere de una menor fuerza para ser deformado. Por el contrario, menor elongación se relaciona con materiales poco flexibles y más resistentes a la ruptura. Según nuestros resultados, el aumento de la proporción de GA en la fórmula de la biopelícula aumentó el valor de elongación de las biopelículas. Li et al., (2015) observaron que, al añadir GA al aislado de proteína de cacahuete, los posibles enlaces cruzados reforzarían la red de la película. En este sentido, el valor de tensión aumentó, mientras que el valor de elongación disminuyó.

## Permeabilidad al vapor de agua (WPV)

La WVP mostró una variación desde 49.8 Gg/Pa·s·m hasta 82.9 Gg/Pa·s·m. Esta diferencia sugiere que la composición tiene un efecto importante sobre la barrera al vapor de agua. De acuerdo con (Mehraj & Sistla, 2022), la incorporación de plastificantes como el sorbitol tiende a incrementar la movilidad de las cadenas poliméricas, disminuyendo así la densidad de empaquetamiento y favoreciendo el paso del vapor de agua. Por otro lado, se señala que matrices con alta proporción de hidrocoloides como la goma arábica pueden disminuir la WVP, debido a su estructura ramificada y su capacidad para formar redes altamente cohesivas (Li et al., 2015).

## Ajuste de los modelos regresión

Con los valores experimentales se desarrollaron modelos de segundo orden capaces de predecir respuestas futuras en el desarrollo de las biopelículas. Los coeficientes para las variables mecánicas y de WPV se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Coeficientes ( $\beta_i$ ) de los modelos de predicción:

$$\hat{y}_i = \beta_0 \pm \beta_1 A \pm \beta_2 B \pm \beta_3 A^2 \pm \beta_4 B^2 \pm \beta_5 AB \pm e_i$$

Factores	Módulo de Tensión Young	Elongación	WVP	
Promedio	0.455*	36.24*	92.93*	63.1
A	-0.342*	-19.1*	2.95*	4.63
B	0.18*	12.32*	-6.91*	-3.68
A <sup>2</sup>	0.077	1.78	1.92	-2.37
B <sup>2</sup>	-0.0004	0.92	-3.72*	3.22
AB	-0.13	-7.05	6.37*	-4.77
Lack of fit	0.826	0.909	0.333	0.206
Pure error	0.0794	27.7	7.596	0.5102
R <sup>2</sup> (%)	80.83	81.74	92.37	45.47
CV (%)	49.89	35.14	3.459	15.718

\* Coeficiente significativo con  $P < 0.05$

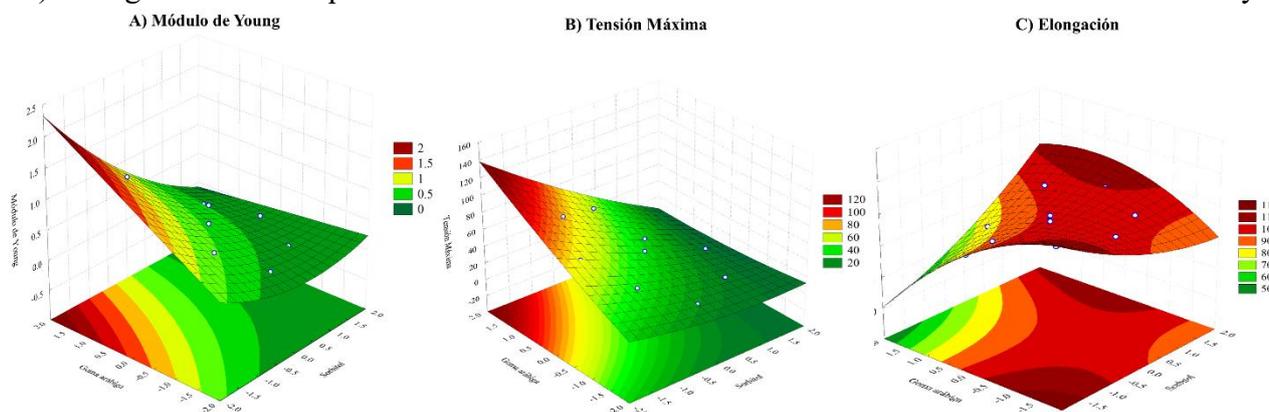
Las respuestas mecánicas se ven influidas por los cambios en las variables, pero no fue así para la permeabilidad al vapor de agua, la cual no muestra significancia estadística para ninguno de los coeficientes de regresión. El MY y la T mostraron un mejor ajuste para modelos lineales, mientras que la E se ajustó mejor a un modelo de segundo orden. El ajuste de los modelos se basa, tanto en la significancia de los términos del modelo, como en la no significancia de la falta de ajuste (Bezerra et al., 2008). De este modo los modelos ajustados para las variables con significancia estadística quedan definidos de la siguiente manera:

$$MY = 0.455 - 0.342(S) + 0.18(GA) \pm 0.08 \quad (1)$$

$$T = 36.24 - 19.1(S) + 12.32(GA) \pm 27.7 \quad (2)$$

$$E = 92.93 + 2.95(S) - 6.91(GA) - 3.72(GA)^2 + 6.37(S)(GA) \pm 0.51 \quad (3)$$

Las superficies de las modelos lineales indican la dirección en la que debe desplazarse el diseño original para alcanzar las condiciones óptimas (Bezerra et al., 2008), tal como se puede observar en las figuras 2A y 2B, un mayor valor de MY y T se podría obtener en los niveles experimentales altos de S y bajos de GA. Por el contrario, un menor MY y T se podría lograr con niveles altos de S y bajos de GA. Para los modelos cuadráticos, el punto crítico puede caracterizarse como máximo, mínimo o silla (Bezerra et al., 2008). La figura 2C indica que un valor máximo de E se localiza entre los valores intermedios de S y GA.



**Figura 2.** Graficas de superficie de respuesta para las respuestas mecánicas de las biopelículas

La Tabla 4 presenta las condiciones bajo las cuales se pueden mejorar las propiedades mecánicas de las biopelículas. La MSR permite optimizar respuestas múltiples dentro de los rangos experimentales establecidos y de acuerdo con las necesidades del material a sintetizar. Para verificar la capacidad de predicción, se optimizaron los parámetros máximos, mínimos y medios de las propiedades mecánicas de las biopelículas. Las cantidades de S y GA indicadas corresponden a una formulación de la solución con los criterios señalados en la metodología.

**Tabla 4.** Condiciones para la formulación óptima de bioplásticos

	Composición de Biopelícula		Respuestas Mecánicas			Deseabilidad
	Sorbitol (g)	Goma Arábica (g)	Módulo de Young (N/m)	Tensión (kPa)	Elongación (%)	
Máxima	1.26	1.38	1.09	66.8	92.6	0.79
Mínima	1.54	1.27	0.13	11.3	90.6	0.68
Media	1.47	1.48	0.455	40.7	82.5	0.53

## Conclusiones

El sorbitol disminuye la rigidez, cohesión y tensión de las biopelículas, pero aumenta su elongación, haciéndolas más flexibles. En cambio, la goma arábica refuerza la estructura, elevando la rigidez y reduciendo la elongación. La combinación de ambos puede mejorar la elasticidad, pero en concentraciones altas puede afectar negativamente la resistencia mecánica del material. Los modelos de predicción de respuestas mecánicas mostraron buena capacidad de ajuste. Pero la WVP mostró una alta dispersión experimental, lo que puede tener implicaciones negativas en la práctica. La MSR es una herramienta eficiente en la formulación de modelos de predicción de respuestas con un mínimo de unidades experimentales.

## Referencias

- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, *76*(5), 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- García, M. A., Pinotti, A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2004). Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymers*, *56*(3), 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.03.003>
- Herrera-Vázquez, S. E., Dublán-García, O., Arizmendi-Cotero, D., Gómez-Oliván, L. M., Islas-Flores, H., Hernández-Navarro, M. D., & Ramírez-Durán, N. (2022). Optimization of the Physical, Optical and Mechanical Properties of Composite Edible Films of Gelatin, Whey Protein and Chitosan. *Molecules*, *27*(3). <https://doi.org/10.3390/molecules27030869>
- Li, C., Zhu, W., Xue, H., Chen, Z., Chen, Y., & Wang, X. (2015). Physical and structural properties of peanut protein isolate-gum Arabic films prepared by various glycation time. *Food Hydrocolloids*, *43*, 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.003>
- Mehraj, S., & Sistla, Y. S. (2022). Optimization of process conditions for the development of pectin and glycerol based edible films: Statistical design of experiments. *Electronic Journal of Biotechnology*, *55*, 27–39. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2021.11.004>
- Nehra, A., Biswas, D., Siracusa, V., & Roy, S. (2023). Natural Gum-Based Functional Bioactive Films and Coatings: A Review. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 24, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ijms24010485>
- Solano-Doblado, L. G., Alamilla-Beltrán, L., & Jiménez-Martínez, C. (2018). Películas y recubrimientos comestibles funcionalizados. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, *21*, 30. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2018.0.153>
- Tahsiri, Z., Mirzaei, H., Hosseini, S. M. H., & Khalesi, M. (2019). Gum arabic improves the mechanical properties of wild almond protein film. *Carbohydrate Polymers*, *222*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114994>
- Urbizo-Reyes, U., San Martín-González, M. F., García-Bravo, J., & Liceaga, A. M. (2020). Development of chia seed (*Salvia hispanica*) mucilage films plasticized with polyol mixtures: Mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *163*, 854–864. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.023>

# ¿El óxido de aluminio puede ser mecánicamente flexible?

D. Mendoza<sup>1\*</sup>, D.E. Martínez-Lara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Ciudad Universitaria Cd. Mx.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, UNAM, Ciudad Universitaria Cd. Mx.

\* [doroteo@unam.mx](mailto:doroteo@unam.mx)

**Palabras clave:** Membrana nanoporosa; Flexibilidad; Óxido de aluminio; Anodización

## Introducción

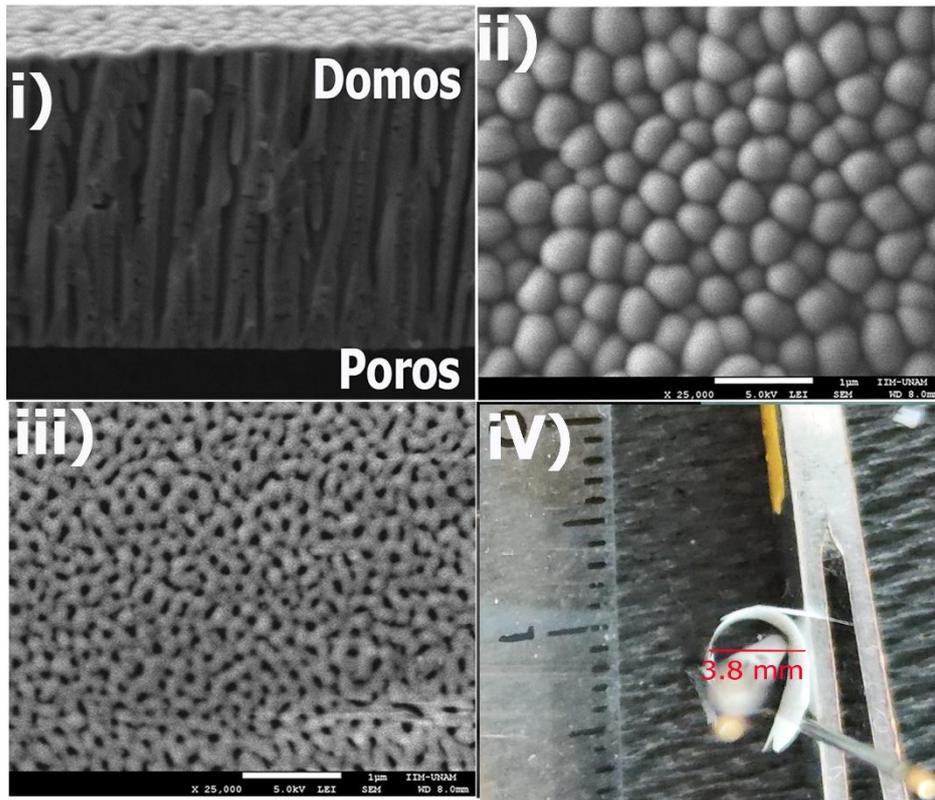
Todos los materiales sólidos se pueden flexionar en el límite elástico si en la forma de láminas o fibras son lo suficientemente delgadas (Peng & Snyder, 2019). En algunas situaciones, se debe mantener cierto grosor mínimo para conservar propiedades ópticas o electrónicas del sólido, por ejemplo, en el caso del óxido de silicio para las fibras ópticas o del silicio para aplicaciones en celdas solares. En el caso de los paneles solares, para mantener las propiedades electrónicas, pero al mismo tiempo trabajar grandes áreas, es necesario producir texturización morfológica en las obleas para tener una alta flexibilidad (Liu *et al.*, 2023). Un caso notable es el del agua en estado sólido, donde se ha demostrado que microfibras de hielo son altamente flexibles cuando crecen con cierta estructura cristalina preferencial; este hecho abre la posibilidad de estudiar nuevos fenómenos físicos del agua congelada en diferentes seres vivos en situaciones de conductos capilares (Xu *et al.*, 2021). El óxido de aluminio en su forma cristalina es un aislante eléctrico y posee una alta conductividad térmica. Es un material refractario, con alta dureza mecánica, pero quebradizo. En este trabajo demostramos la existencia de alta flexibilidad en membranas de óxido de aluminio nanoporosas obtenidas por anodización electroquímica de placas de aluminio.

## Materiales y Métodos

Láminas de aluminio comercial (Distribuidora Rodin, México, 0.125 mm de grosor, con impurezas de Si 0.22% at. y Fe 0.07% at.) son anodizadas a 150V en una celda electroquímica empleando una solución de ácido fosfórico (González-Campuzano *et al.*, 2018). Este proceso genera una capa de óxido de aluminio nanoporoso a partir de la cual se obtuvieron membranas tras la disolución selectiva del aluminio residual. Recocidos térmicos en ambiente de aire se realizaron a 1000°C durante 1.5h, tanto en membranas libres como confinadas entre dos placas de cuarzo fundido para preservar la planaridad. La caracterización con rayos X se realizó en membranas planas y en polvo en el caso de las muestras recocidas (molidas en un mortero de ágata). La caracterización fue mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL 7600F) y difracción de rayos X (Rigaku Ultima-IV).

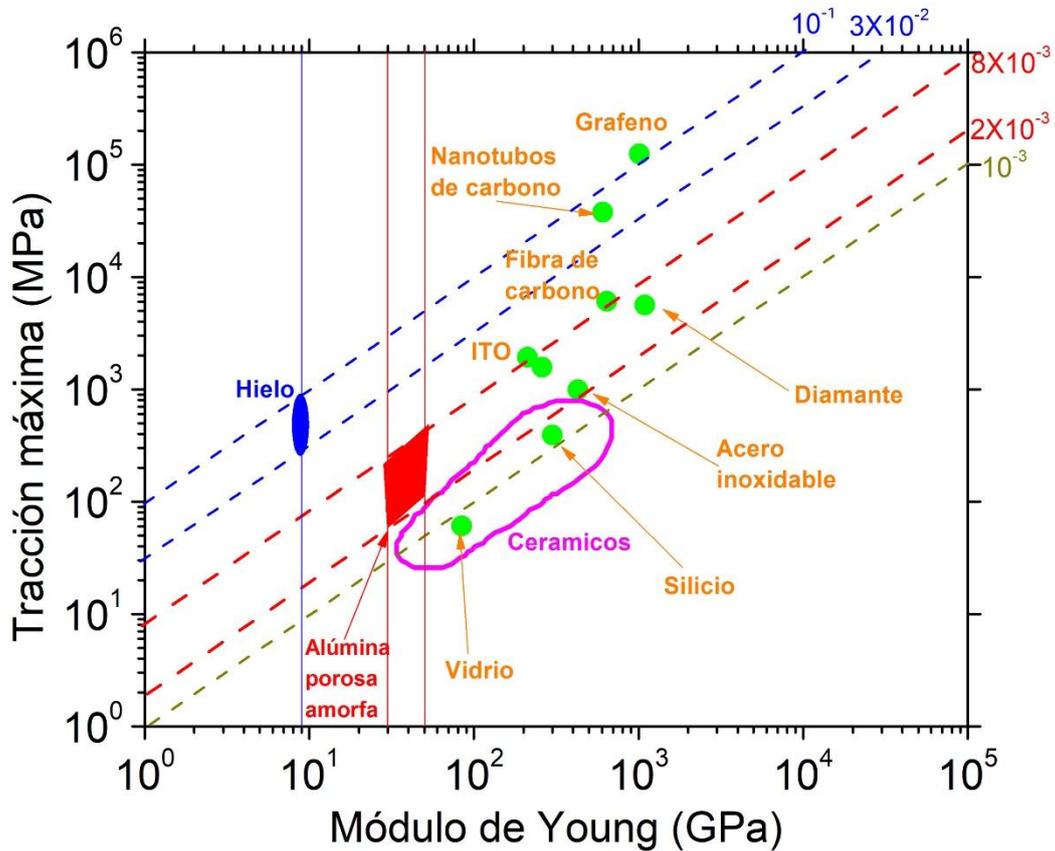
## Resultados y Discusión

El grosor de las membranas de óxido de aluminio varió entre 5 a 45 $\mu\text{m}$  en función del tiempo de anodizado. Imágenes SEM de las membranas presentan una morfología porosa, con poros cerrados en forma de domos adheridos al aluminio residual y abiertos del lado expuesto al electrolito (Figura 1*i*). La cara con domos y poros abiertos aparecen en las figuras 1*ii*) y 1*iii*) respectivamente, evidenciando una morfología altamente desordenada.



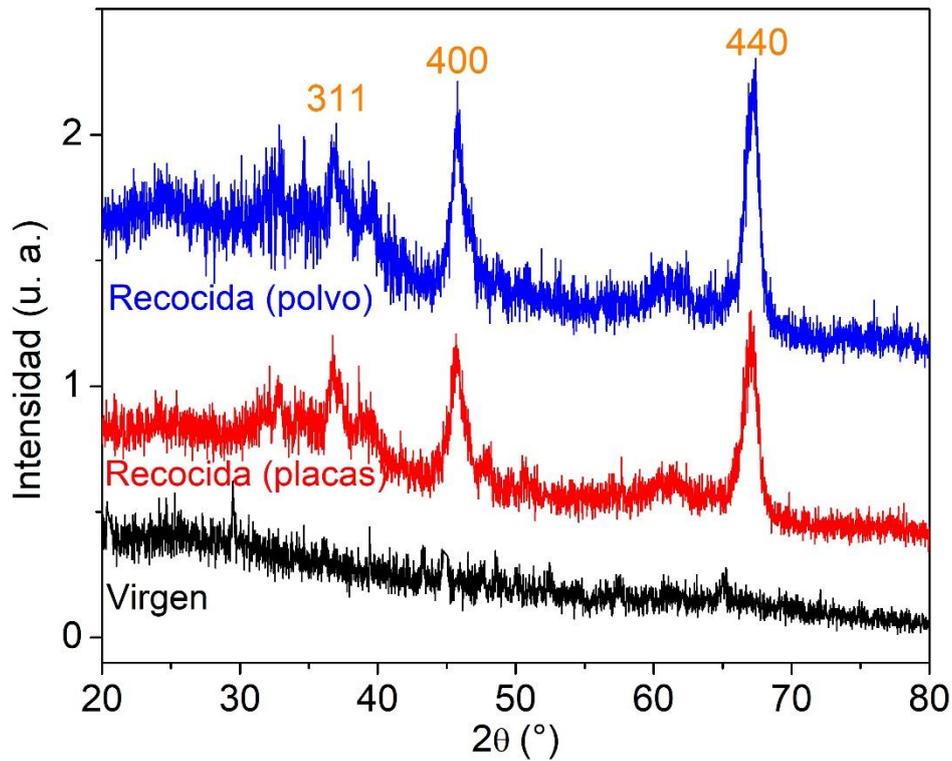
**Figura 1.** Imágenes SEM de las membranas porosas obtenidas por anodización de aluminio (i-iii). En la figura iv) aparece una imagen óptica de una membrana flexionada para medir el radio de curvatura  $r_b=3.8\text{mm}/2$  en el caso mostrado.

Bajo estas condiciones se obtuvieron membranas nanoporosas con notable flexibilidad mecánica (Figura 1iv) y Video en las referencias). La flexibilidad de una placa o fibra de grosor  $h$  se define como  $f=1/r_b$ , donde  $r_b$  es el radio mínimo que se puede flexionar el material antes de la ruptura. Se ha propuesto que un parámetro que representa el grado de flexibilidad de un material, y que se relaciona con las propiedades mecánicas intrínsecas, es la figura de mérito de la flexibilidad  $f_{FM}=\sigma/E=h/2r_b$ , donde  $\sigma$  es la resistencia máxima a la tracción y  $E$  el módulo de Young (Peng & Snyder, 2019). Se realizaron experimentos para medir  $r_b$  de diferentes membranas (Figura 1iv)), dando como resultado valores de  $f_{FM}=(2-8)\times 10^{-3}$ , lo que se puede comparar con diferentes materiales (gráfico de Ashby, Figura 2).



**Figura 2.** Gráfica de Ashby (adaptado de Peng & Snyder, 2019) donde se muestran las membranas de alúmina porosa amorfa flexible, zona roja. Las líneas verticales situadas en 30 y 50 GPa corresponden al módulo de Young de óxido de aluminio poroso (Masuda *et al.*, 2015). Las líneas inclinadas representan valores de la figura de mérito  $f_{FM}$  constante. Por comparación, note la alta flexibilidad de las microfibras de hielo (adaptado con datos de Xu *et al.*, 2021).

Proponemos que la alta flexibilidad se debe a la estructura porosa altamente desordenada, atribuido a la baja pureza del aluminio, lo que hace que ante la flexión los esfuerzos mecánicos se distribuyan uniformemente por la membrana a lo largo de las paredes de los poros. En comparación, cuando se emplea aluminio de alta pureza se obtienen poros altamente ordenados (González-Campuzano *et al.*, 2018), pero donde no se ha observado la misma magnitud en la flexibilidad. Adicionalmente, tras recocidos térmicos de membranas flexibles, originalmente amorfas, estas cristalizan y se vuelven quebradizas. En la figura 3 se muestran los patrones de rayos X de las muestras vírgenes (amorfas) y después del tratamiento térmico, adoptando una estructura cristalina identificada como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ge *et al.*, 2021).



**Figura 3.** Patrones de rayos X de membranas de óxido de aluminio obtenidas por anodización de aluminio, siendo amorfa en el estado virgen y cristalizan en la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del tratamiento térmico.

Es interesante hacer notar que durante el proceso de recocido térmico se generan esfuerzos mecánicos que hacen que las placas, con las membranas originalmente planas, se curven notablemente (figura 4). Además, se genera gran cantidad de carga electrostática, lo cual se manifiesta notablemente cuando la placa con la membrana se confina entre dos substratos de cuarzo fundido: es difícil separar la placa con la membrana, la que es atraída fuertemente tan pronto como se intenta separar de los substratos de cuarzo fundido. Los hechos anteriores pudieran deberse a la estructura amorfa original de la membrana de óxido de aluminio, donde existen enlaces sueltos no saturados, que al momento de la cristalización existe un reacomodo estructural y transferencia de carga para satisfacer la valencia en la nueva estructura. Se ha propuesto que el estado amorfo a nivel microscópico favorece la plasticidad del óxido de aluminio (Frankberg *et al.*, 2019), lo que también podría relacionarse con la alta flexibilidad observada.



**Figura 4.** Imágenes ópticas de membranas de óxido de aluminio enmarcadas en el aluminio original. Extrema izquierda: membrana virgen, imagen central: placa recocida pero confinada entre dos substratos de cuarzo fundido durante el proceso, extrema derecha: placa recocida en estado libre; nótese la deformación por los esfuerzos mecánicos en el último caso.

## Conclusiones

Membranas altamente flexibles de óxido de aluminio tienen estructura con nanoporos espacialmente desordenados y son amorfas a nivel atómico. La alta flexibilidad desaparece al cristalizar después de recocidos térmicos. De acuerdo con el criterio de la figura de mérito, valores grandes de  $f_{FM}$  (Peng & Snyder, 2019), este material supera en flexibilidad a muchas cerámicas, además del vidrio y silicio; tal como se observa en la gráfica de Ashby.

**Agradecimientos:** Lourdes Bazán (SEM) y Adriana Tejeda (Rayos X), IIM-UNAM.

## Referencias

- Frankberg E. J., *et al.* (2019). *Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate*, Science **366**, 864-869.
- Ge W., *et al.* (2021). *Amorphous Alumina: A Bright Red Matrix for Flexible and Transparent Anti-counterfeiting*, ACS Sustainable Chem. Eng. **9**, 10220–10226
- González-Campuzano R., *et al.* (2018). *Excitation of plasmonic resonances within UV-Vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays*, Appl. Phys. Lett. **113**, 221604.
- Liu W., *et al.* (2023). *Flexible solar cells based on foldable silicon wafers with blunted edges*, Nature **617**, 717-723.
- Masuda T., *et al.* (2015). *Fabrication and Characterization of Single Phase  $\alpha$ -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameter*, Materials **8**, 1350-1368.
- Peng J., Snyder G. F. (2019). *A figure of merit for flexibility*, Science **366**, 690-691.
- Video: [https://www.youtube.com/shorts/EH7yye\\_nTMU](https://www.youtube.com/shorts/EH7yye_nTMU)
- Xu P., *et al.* (2021). *Elastic ice microfibers*, Science **373**, 187–192.

# Biocompatibilidad de membranas poliméricas electrohiladas de óxido de grafeno y colágeno de pescado

J.G. de Julián<sup>1</sup> Mariana B. Huerta y J. Flores-Tochihuitl<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Biológicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

<sup>2</sup>Laboratorio multidisciplinario, Facultad de Estomatología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

\* E-mail: [julia.flores@correo.buap.mx](mailto:julia.flores@correo.buap.mx)

**Palabras clave:** biocompatibilidad; membranas, electrohilado; polímeros; colágeno de pescado; óxido de grafeno.

## Introducción

El hueso es un tejido que tiene la cualidad de autorrepararse y regenerarse cuando las lesiones son pequeñas, sin embargo, cuando esta desarrolla una lesión o defecto mayor a 2 cm o 50% de la pérdida de la circunferencia del hueso, no puede regenerarse espontáneamente, provocando fracturas, deformidades, falta de unión y de consolidación ósea (pseudartrosis o no-unión del hueso nuevo) (Bahrami et al., 2020; Xue et al., 2022).

Actualmente, los aloinjertos (hueso trasplantado que proviene de un donante) y autoinjerto (trasplante de tejido o órgano en el que el mismo individuo es el donante y el receptor) son el tratamiento común para los defectos óseos, no obstante, están limitados por la morbilidad del sitio donante, una alta tasa de fracaso (50%), suministro limitado de injerto, además de que el uso de estos pueden provocar molestias, infecciones, complicaciones a largo plazo y cirugías repetidas en los pacientes (Bahrami et al., 2020) siendo necesario la búsqueda de nuevas alternativas.

En los últimos años se han desarrollado áreas como la ingeniería de tejidos y la medicina regenerativa, que permite la fabricación de biocompuestos a partir de materiales o andamios temporales, de origen natural o sintético para la reparación o reemplazo del tejido dañado (Cao et al., 2023; Carvalho et al., 2023).

Los biocompuestos deben contar con características morfológicas y fisicoquímicas que permitan su interacción con el organismo, además de contar con una alta biocompatibilidad, una característica fundamental en la interacción biológica que incluye la compatibilidad celular, inmunitaria y las características relacionadas con el sitio de implantación y el receptor, siendo evaluada por medios de sistemas de cultivos celular, exámenes experimentales, histológicos y patológicos del periimplante, y respuestas del huésped, como respuestas inmunogénicas, carcinogénicas y trombogénicas, siendo estas las que contralan el rendimiento final de un material en un entorno biológico (Marin et al 2020; Crawford et al 2021).

Los biocompuestos de tipo fibroso como las membranas se utilizan en la regeneración de tejidos óseos, principalmente fabricadas con colágeno (COL) de mamífero que cumplen con características de biodegradabilidad, regeneración tisular y biocompatibilidad. Sin embargo, presentan ciertas limitantes, lo que ha llevado a la exploración de nuevas fuentes de obtención de COL, como el COL de pescado (COLp) que ha tenido resultados favorables en estudios *in vivo* como *in vitro* (Rusinek et al 2024). Por otro lado, los polímeros sintéticos como la policaprolactona y los derivados del grafeno como el óxido de grafeno han sido utilizados por sus propiedades fisicoquímicas, osteoconductoras y biocompatibles. (Dwivedi et al., 2020). Siendo el objetivo de esta investigación evaluar la biocompatibilidad *in vivo* de membranas de PCL/OG/COLp a través de estudios histológicos.

## Objetivos

Elaborar membranas electrohiladas compuestas de PCL/OG, inmersas en COLp con características morfológicas y fisicoquímicas para su utilización en la regeneración ósea.

Examinar histológicamente la respuesta de biocompatibilidad de las membranas de PCL/OG/COLp, PCL y PCL/OG en el modelo murino: ratas macho de la cepa Wistar.

Comparar la biocompatibilidad de membranas de PCL/OG/COLp contra membrana comercial, membrana de PCL/OG y membrana de PCL a los 7, 21 y 63 días.

## Materiales y Métodos

### *Fabricación de las membranas*

Se utilizó PCL al 30% la cual se diluyó a baño maría a 100° C, posteriormente se le agregó OG (2%) y se agitó manualmente hasta su completa homogenización. Se electrohiló a 11 cm de distancia y con una fuente de poder de 17.34 Kv a una velocidad de 1.5 mL/hr. Posteriormente, se realizó una disolución de ácido acético al 3% y se le agregó COLp (40 mg/mL) para su recubrimiento. Las membranas PCL/OG fueron lavadas con PBS (pH 7.4), se colocaron en cajas Petri y se cubrieron por completo con la solución ácido acético-COLp. Finalmente fueron lavadas y se refrigeraron a 4°C por 12 horas hasta su uso (modificado de Arlk et al., 2021; Teymouri et al., 2017; X. Wang et al., 2016).

### Caracterización fisicoquímica

Se evaluó la morfología superficial de las membranas mediante microscopía electrónica de barridos (SEM) donde se midió el diámetro de fibra y poro. La composición química se midió a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y su interacción hidrofílica a través de la prueba de ángulo de contacto citas.

### Biocompatibilidad in vivo de las membranas de PCL/OG/COLp

Se utilizaron 18 ratas macho de la cepa Wistar con 4 meses de edad y peso promedio de 300 – 400 gramos, las cuales fueron evaluadas a los 7 días, 21 días y 63 días. Se utilizó una solución anestésica de ketamina/xilacina (40-90 mg/kg ketamina + 5-15mg/kg xilacina). Se realizaron 5 incisiones rectilíneas de 1 cm de longitud en el dorso de la rata con una distancia de 1.5 cm entre cada una de ellas. Posteriormente, se realizó la separación entre la piel y la fascia muscular con tijeras romas hasta exponer el tejido subcutáneo para después colocar la membrana de un tamaño de 1cm<sup>2</sup>.

### Análisis histológico

Todas las muestras se fijaron en formol al 10% durante 24 horas, posteriormente fueron colocadas en parafina y cortadas en secciones de 5 micras de espesor, se tiñeron con hematoxilina y eosina (HE) y se evaluaron con microscopía óptica, se observó con aumentos de 40x y 100x para una observación general del área de interés, y de 200x para una visualización detallada de las estructuras celulares y tisulares de infiltrado inflamatorio en la interfaz membrana-tejido.

### Análisis estadístico

Los datos se analizaron a través del programa Graph Prisma 8, se realizó prueba de normalidad de Shapiro-Wilk y se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de dos vías (interacción y tiempo) con post-test de Bonferroni, con diferencia significativa de  $p=0.001$

## Resultados y Discusiones

Las membranas de PCL/OG electrohiladas recubiertas con COLp presentaron una morfología fibrosa entrecruzada con fibras de diámetro de 12.82  $\mu\text{m}$ , Aunque actualmente, no hay ninguna publicación combinando estos 3 biomateriales; estos datos concuerdan con el rango reportado (1.34-69.64  $\mu\text{m}$ ) por algunos autores para su uso en defectos y regeneración óseos, al combinar materiales como PCL y OG con quitosano y COL (Aidun, et al. 2019), nanopartículas (Al-Ahmed et al., 2021), y gelatina (Mohamend. et al., 2021); asimismo, al combinar COL, PCL y sulfato de condroitina (Zheng et al., 2021) PCL y COLp (He et al., 2022) COLp, PCL y quitosano (Altan et al., 2024), lo que podría sugerir una posible imitación de la matriz extracelular, debido a que se ha observado una adhesión, proliferación y diferenciación de células óseas en un rango  $\geq 100 \mu\text{m}$  de diámetro de fibras en cultivos celulares MG-63 y Saos-2 (Aidun, et al. 2019; Altan et al., 2024). Además, se ha reportado que al incorporar OG a membranas, puede inducir diferentes estados de morfología celular, secreción y adhesión de macrófagos (Hamdan et al., 2023; Kashte et al., 2024).

El diámetro de poro obtenido en las membranas PCL/OG/COLp fue de 17.98  $\mu\text{m}$  similar a lo reportado por Aidun, et al. 2019, Al-Ahmed et al., 2021, Mohamend. et al., 2021 y Zheng et al., 2021 (3.80 - 50  $\mu\text{m}$ ), lo que podría influir en la angiogénesis y el proceso de vascularización, regula el impacto del material sobre las células inflamatorias y posteriormente sobre las células endoteliales activando las vías de neovascularización (Bryers et al., 2012; Sussman et al., 2014; Tylek et al., 2020). Además, de mostrar una regulación negativa de los marcadores proinflamatorios y la regulación positiva de los factores antiinflamatorios y el alargamiento celular de macrófagos, dando lugar a macrófagos regenerativos M2 para mejorar la regeneración de tejidos y la cicatrización de heridas, especialmente para membranas y como andamios para tejidos finos como piel o membranas mucosas (Tylek et al., 2020; Yin et al., 2020). La caracterización química de las membranas de PCL/OG/COLp a través FTIR mostró dominios cristalinos de PCL reflejados por dos bandas intensas para el estiramiento antisimétrico y simétrico de  $\text{CH}_2$  a 2870  $\text{cm}^{-1}$  y 2920  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Las bandas a 1728  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), a 1110  $\text{cm}^{-1}$  (COC) y aproximadamente a 1728  $\text{cm}^{-1}$ . Además, de picos estrechos a 916  $\text{cm}^{-1}$  (C-COO), 1046  $\text{cm}^{-1}$ , 1110  $\text{cm}^{-1}$  (COC) y 1298–1419  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) que también están relacionados con la naturaleza cristalina del PCL (Ferroni et al., 2022; Haji Mohammadi Gohari et al., 2021; Hamdan et al., 2023; He et al., 2022; Mohamend 2021.; W. Wang et al., 2023b). EL OG tiene bandas vibratorias de estiramiento O-H ancha a 3410  $\text{cm}^{-1}$ , banda de estiramiento carboxilo CH-O a 1721  $\text{cm}^{-1}$ , O-H banda vibratoria a 1404  $\text{cm}^{-1}$  y vibración de estiramiento C-O a 1087  $\text{cm}^{-1}$ , Que fueron detectadas en las membranas (Ferroni et al., 2022; Haji Mohammadi Gohari et al., 2021; Hamdan et al., 2023; Çiplak et al., 2015). En el caso del COLp la estructura secundaria de las proteínas se presentan como bandas en el 1029  $\text{cm}^{-1}$  (amida I), 1237  $\text{cm}^{-1}$  (amida III) y 1450  $\text{cm}^{-1}$  (amida II) (Kristoffersen et al., 2023;) no fueron observables, lo que podría indicar un posible enmascaramiento por la concentración o por la composición estructural a base de carbono de los materiales utilizados (Arık et al., 2021).

Las pruebas de biocompatibilidad mostraron respuesta inmediata de inflamación local en zonas específicas (Figura 3A). En el 25% de las ratas se observó inflamación inmediata en la zona de la implantación de la membrana de PCL en comparación con el resto de las zonas de implantación, La evaluación de las muestras a los 7 días posteriores a la implantación mostró que las membranas eran visibles dentro del lecho. Posteriormente a los 21 días las membranas eran detectables y no había presencia de una respuesta inflamatoria exagerada. La evaluación histopatológica a los 63 días mostró la disminución de linfocitos en todos los grupos.

Al evaluar la presencia de linfocitos (Figura 3B) a una amplificación de 200x se encontró diferencia significativa entre el grupo de PCL/OG/COLp contra el grupo PCL ( $p < 0.01$ ), C- ( $p < 0.001$ ) y BG ( $p < 0.001$ ) a los 7 días, mientras que a los 21 días la diferencia significativa del grupo PCL/OG/COLp contra el grupo BG ( $p < 0.001$ ). No obstante, en la evaluación a los 63 días no existió diferencia entre los

grupos. Al analizar la presencia de macrófagos en los 3 periodos posteriores a la implantación (7, 21 y 63 días), no se encontró diferencia significativa entre el grupo PCL/OG/COLp contra el resto de los grupos. Por otra parte, el grupo BG si mostró diferencias significativas contra el grupo PCL y PCL/OG a los 21 y 63 días. Además, se encontró diferencia significativa en el número de eritrocitos presentes en las muestras del grupo PCL/OG/COLp contra grupo PCL ( $p < 0.001$ ), por lo contrario, en la evaluación a los 63 días no existió diferencia entre los grupos.

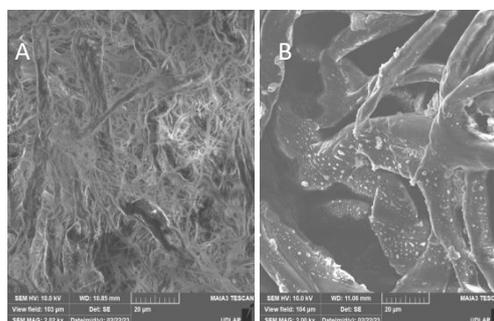
Al analizar la presencia de macrófagos (Figura 4) en los 3 períodos posteriores a la implantación (7, 21 y 63 días), no se encontró diferencia significativa entre el grupo PCL/OG/COLp contra el resto de los grupos. Por otra parte, el grupo BG si mostró diferencias significativas contra el grupo PCL y PCL/OG a los 21 y 63 días, asimismo, al evaluar el número de eritrocitos (Figura 4) presentes en las muestras del grupo PCL/OG/COLp contra grupo PCL ( $p < 0.05$ ) y GB ( $p < 0.01$ ) a los 7 días, a los 21 días la diferencia significativa se observó entre PCL y PCL/OG/COLp ( $p < 0.01$ ) así como PCL y GB ( $p < 0.01$ ), mientras que en la evaluación a los 63 días disminuyó el número de eritrocitos sin diferencias significativas entre los grupos.

A pesar de que la membrana PCL/OG/COLp present características morfológicas y fisicoquímicas y de biocompatibilidad, las membranas que no contienen COLp no presentaron la misma respuesta de biocompatibilidad. Esto está relacionado a lo mencionado por Hui et al. en 2019, quienes elaboraron una membrana de poliácido láctico-co-glicólico reforzado con COL de origen marino para la regeneración ósea y destacaron al COL como una proteína abundante en el cuerpo y principal constituyente de la matriz celular de la mayoría de los tejidos con propiedades como biodegradabilidad, bioabsorbilidad y no citotoxicidad, por lo tanto, se usa como ingrediente activo

para modificar otros biomateriales, ellos concluyen que las características del COLp mejoran las propiedades de la membrana con resultados de biocompatibilidad (Hui et al 2020).

Asimismo, la diferencia en la respuesta inflamatoria está determinada por la composición de las membranas. Las membranas del grupo PCL únicamente están compuestas por un polímero que tiene características de biodegradabilidad, resistencia, estabilidad estructural, propiedades mecánicas y es el componente de relleno de la membrana, que se a utilizado en reconstrucciones de la piel, ingeniería de tejido óseo, estructuras medicinales y membranas para prevenir la adhesión de tendones (Gürbüz et al 2023). Por otra parte, la membrana de PCL/OG une los dos polímeros al añadir a las características de la PCL y del OG como actividad antibacterial, diferenciación osteogénica, rigidez, rugosidad y bioactividad lo que hace que mejore sus características fisicoquímicas (Tenorio et al 2019).

## Figuras y Tablas



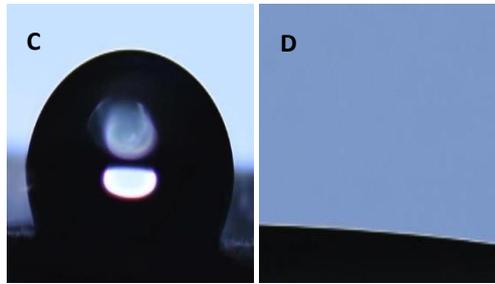


Figura 1. A) micrografía de membrana BioGide B) micrografía de membrana de PCL/OG/COLp C) Ángulo de contacto de PCL y D) Angulo de contacto de PCL/OG/COLp

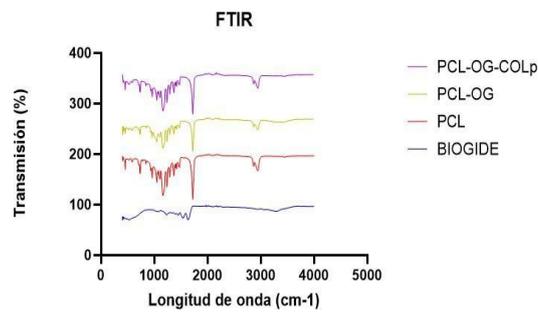


Figura 2. A) FTIR de membranas.

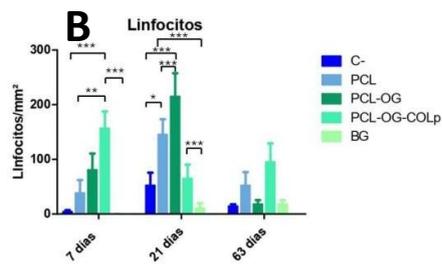
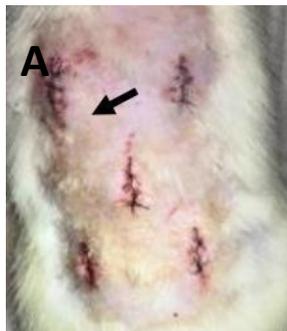


Figura 3. A) Respuesta inflamatoria inmediata en la zona de la implantación de membrana. B) Linfocitos/mm<sup>2</sup> en las muestras correspondientes a las membranas

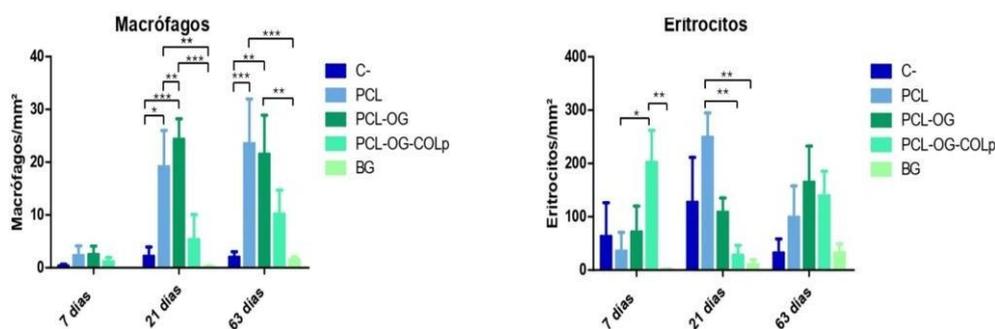


Figura 4. A) conteo de macrófagos en tejido. B) Conteo de eritrocitos en tejidos.

## Conclusiones

Las membranas de PCL/OG/COLp presentaron morfología fibrosa entrecruzada con características como diámetro de fibra, diámetro poro, grosor y rugosidad promedio prometedoras para la regeneración ósea. Los grupos con mayor respuesta inflamatoria y con menor índice de regeneración son PCL y PCL/OG, lo que da lugar a la inflamación celular crónica a los 63 días; por lo que, la presencia de COL y COLp contribuye positivamente a la reparación tanto en la membrana comercial como en la experimental (PCL/OG/COLp).

La respuesta de biocompatibilidad observada ante las membranas de PCL/OG/COLp en el modelo murino sugiere la pronta aplicación clínica en humanos.

## Referencias

- Aidun, A., Safaei Firoozabady, A., Moharrami, M., Ahmadi, A., Haghighipour, N., Bonakdar, S., & Faghihi, S. (2019). Graphene oxide incorporated polycaprolactone/chitosan/collagen electrospun scaffold: Enhanced osteogenic properties for bone tissue engineering. *Artificial Organs*, 43(10), E264–E281. <https://doi.org/10.1111/AOR.13474>
- Al-Ahmed, Z. A., Al Jahdaly, B. A., Radwan, H. A., Hassana, A. A., Almahri, A., Ahmed, M. K., & Taher, M. M. (2021). Electrospun nanofibrous scaffolds of  $\epsilon$ -polycaprolactone containing graphene oxide and encapsulated with magnetite nanoparticles for wound healing utilizations. *Materials Research Express*, 8(2), 025013. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ABE42B>
- Al-Baadani, M. A., Hii Ru Yie, K., Al-Bishari, A. M., Alshobi, B. A., Zhou, Z., Fang, K., Dai, B., Shen, Y., Ma, J., Liu, J., & Shen, X. (2021). Co-electrospinning polycaprolactone/gelatin membrane as a tunable drug delivery system for bone tissue regeneration. *Materials & Design*, 209, 109962. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109962>
- Bahrami, S., Baheiraei, N., & Shahrezaee, M. (2020). Biomimetic reduced graphene oxide coated collagen scaffold for in situ bone regeneration. *Scientific Reports* |, 11, 16783. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96271-1>.
- Cao, S., Bo, R., & Zhang, Y. (2023). Polymeric Scaffolds for Regeneration of Central/Peripheral Nerves and Soft Connective Tissues. *Advanced NanoBiomed Research*, <https://doi.org/10.1002/ANBR.202200147>
- Carvalho, D. N., Lobo, F. C. M., Rodrigues, L. C., Fernandes, E. M., Williams, D. S., Mearns- Spragg, A., Sotelo, C. G., Perez-Martín, R. I., Reis, R. L., Gelinsky, M., & Silva, T. H. (2023). Advanced Polymeric Membranes as 73 Biomaterials Based on Marine Sources Envisaging the Regeneration of Human Tissues. *Gels* 2023, Vol. 9, Page 247, 9(3), 247. <https://doi.org/10.3390/GELS9030247>.
- Jiao, J., Hong, Q., Zhang, D., Wang, M., Tang, H., Yang, J., Qu, X., & Yue, B. (2023). Influence of

- porosity on osteogenesis, bone growth and osteointegration in trabecular tantalum scaffolds fabricated by additive manufacturing. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 11. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2023.1117954/FULL>
- Oleksy, M., Dynarowicz, K., & Aebischer, D. (2023). Advances in Biodegradable Polymers and Biomaterials for Medical Applications—A Review. *Molecules*, 28(17). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28176213>
- Percival, K. M., Paul, V., & Hussein, G. A. (2024). Recent Advancements in Bone Tissue Engineering: Integrating Smart Scaffold Technologies and Bio-Responsive Systems for Enhanced Regeneration. *International Journal of Molecular Sciences* 2024, Vol. 25, Page 6012, 25(11), 6012. <https://doi.org/10.3390/IJMS25116012>.
- Xu, N., Peng, X. L., Li, H. R., Liu, J. X., Cheng, J. S. Y., Qi, X. Y., Ye, S. J., Gong, H. L., Zhao, X. H., Yu, J., Xu, G., & Wei, D. X. (2021). Marine-Derived Collagen as Biomaterials for Human Health. *Frontiers in Nutrition*, 8, 702108. <https://doi.org/10.3389/FNUT.2021.702108>
- Wu, Q., Wang, X., Jiang, F., Zhu, Z., Wen, J., & Jiang, X. (2020). Study of Sr-Ca Si-based scaffolds for bone regeneration in osteoporotic models. *International Journal of Oral Science*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/S41368-020-00094-1>
- Xing, H., Wang, X., Xiao, G., Zhao, Z., Zou, S., Li, M., Richardson, J. J., Tardy, B. L., Xie, L., Komasa, S., Okazaki, J., Jiang, Q., Yang, G., & Guo, J. (2020). Hierarchical assembly of nanostructured coating for siRNA-based dual therapy of bone regeneration and revascularization. *Biomaterials*, 235, 119784. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2020.119784>
- Xu, N., Peng, X. L., Li, H. R., Liu, J. X., Cheng, J. S. Y., Qi, X. Y., Ye, S. J., Gong, H. L., Zhao, X. H., Yu, J., Xu, G., & Wei, D. X. (2021). Marine-Derived Collagen as Biomaterials for Human Health. *Frontiers in Nutrition*, 8, 702108. <https://doi.org/10.3389/FNUT.2021.702108>
- Xue, N., Ding, X., Huang, R., Jiang, R., Huang, H., Pan, X., Min, W., Chen, J., Duan, J. A., Liu, P., & Wang, Y. (2022b). Bone Tissue Engineering in the Treatment of Bone Defects. <https://doi.org/10.3390/PH15070879>
- Yamamoto, K., Yoshizawa, Y., Yanagiguchi, K., Ikeda, T., Yamada, S., & Hayashi, Y. (2015). The Characterization of Fish (Tilapia) Collagen Sponge as a Biomaterial. *International Journal of Polymer Science*, 2015(1), 957385. <https://doi.org/10.1155/2015/957385>
- Yang, Z., Wu, C., Shi, H., Luo, X., Sun, H., Wang, Q., & Zhang, D. (2022). Advances in Barrier Membranes for Guided Bone Regeneration Techniques. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 88. <https://doi.org/10.3389/FBIOE.2022.921576>
- Ye, B., Wu, B., Su, Y., Sun, T., & Guo, X. (2022). Recent Advances in the Application of Natural and Synthetic Polymer-Based Scaffolds in Musculoskeletal Regeneration. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 4566, 14(21), 4566. <https://doi.org/10.3390/POLYM14214566>
- Yin, Y., He, X. T., Wang, J., Wu, R. X., Xu, X. Y., Hong, Y. L., Tian, B. M., & Chen, F. M. (2020). Pore size-mediated macrophage M1-to-M2 transition influences new vessel formation within the compartment of a scaffold. *Applied Materials Today*, 18, 100466. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2019.100466>
- Zhan, Y., Deng, B., Wu, H., Xu, C., Wang, R., Li, W., & Pan, Z. (2021). Biomaterialized Composite Liquid Crystal Fiber Scaffold Promotes Bone Regeneration by Enhancement of Osteogenesis and Angiogenesis. *Frontiers in Pharmacology*, 12. <https://doi.org/10.3389/FPHAR.2021.736301>
- Zheng, Y., Liu, J., Lu, X., & Li, Y. (2020). Shape Memory Biomaterials and Their Clinical Applications. *Biomedical Materials: Second Edition*, 195–255. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-49206-9\\_5/FIGURES/48](https://doi.org/10.1007/978-3-030-49206-9_5/FIGURES/48)

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, <https://doi.org/10.1002/ADMA.201001068>

# Development of Electrospun Type I Collagen and Polypyrrole Membranes

J.H. Chávez Meza<sup>1</sup>, Tonantzi Pérez-Moreno<sup>2</sup>, J. S. Jaime Ferrer<sup>3</sup>, G. Arriaga Hurtado<sup>4</sup>, J. Ledesma García<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro., 76010, Mexico.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro., 76010, Mexico

<sup>3</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, León, Gto.

<sup>4</sup> The Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing, Tecnológico de Monterrey, Santiago de Queretaro 76130, Mexico

\* E-mail: jchavez60@alumnos.uaq.mx

**Key words:** myocardial tissue; collagen; polypyrrole

## Introduction

Myocardial ischemia is one of the most common cardiovascular conditions, caused by a partial or complete obstruction of oxygen supply to the myocardium, resulting in an imbalance between oxygen demand and supply in the cardiac tissue. This condition impairs the myocardium's aerobic metabolic capacity, leading to localized tissue damage that may progress to necrosis if perfusion is not timely restored (Moreu-Burgos et al., 2007).

As a potential therapy, the development of a nanostructured membrane composed of a biocompatible polymer reinforced with a conductive polymer is proposed. Among the materials used in tissue engineering, collagen stands out due to its high biocompatibility, fibrillar structure resembling the extracellular matrix, and its ability to promote cell adhesion, proliferation, and differentiation. However, functional tissue regeneration, especially in organs like the heart, also requires the integration of electrical signals to promote cellular synchronization and tissue functionality (Wu et al., 2019).

The three-dimensional alignment of electrospun nanofibers has proven fundamental for cell orientation, proliferation and migration, aspects for enhancing tissue regeneration in tissues with specific structural organization, such as cardiac tissue. Additionally, the electrospinning technique allows control over fiber diameter, orientation, and porosity, facilitating the design of matrices that mimic the natural extracellular matrix and enhance the functionality of the regenerated tissue (Jin et al., 2018).

The mechanical strength of scaffolds is essential to ensure their structural integrity and functionality during tissue regeneration. In this context, glutaraldehyde (GTA) has become a widely used crosslinking agent due to its ability to form stable covalent bonds between polymer chains, significantly enhancing the mechanical strength and thermal stability of biomaterials (Sánchez et al., 2018).

In this context, the present study focuses on the fabrication of nanostructured membranes composed of type I collagen and polypyrrole (Ppy) nanofibers using electrospinning technique. The membranes are characterized in terms of their physicochemical properties to identify optimal conditions for their use as scaffolds in cardiac tissue engineering.

## Materials and Methods

### *Membrane synthesis*

A type I collagen solution at a concentration of 450 mg/ml was prepared by diluting it in a 1:1 mixture of 10X PBS and ethanol. Separately, a solution of the conductive polymer polypyrrole (Ppy) was prepared with chitosan at 5% (w/v) in acetic acid. Based on this Ppy solution, two solutions were prepared and supplemented with 10% (v/v) glutaraldehyde (GTA): one low concentration solution with GTA at 0.8 µl/ml and another high concentration solution with GTA at 3.4 µl/ml. These were mixed with the collagen

solution and dissolved in dimethylformamide (DMF) at a 2:1 ratio, resulting in two solutions: YTd (low concentration) and YTe (high concentration).

Electrospinning was performed at 18 kV, 0.3 ml/h flow rate, with a 12 cm tip-to-collector distance and a collector rotation speed of 100 rpm. All solutions were electrospun under these same conditions.

### **Membrane crosslinking**

The membranes obtained through the electrospinning process were subjected to three different crosslinking methods in order to enhance their mechanical properties and structural stability.

**UV Radiation:** in this process, the membranes were exposed to ultraviolet radiation with a wavelength between 200 and 300 nm to induce crosslinking.

**Glutaraldehyde Vapors:** The membranes were exposed to glutaraldehyde vapors using a GTA solution in acetone at a concentration of 0.8  $\mu\text{l/ml}$ .

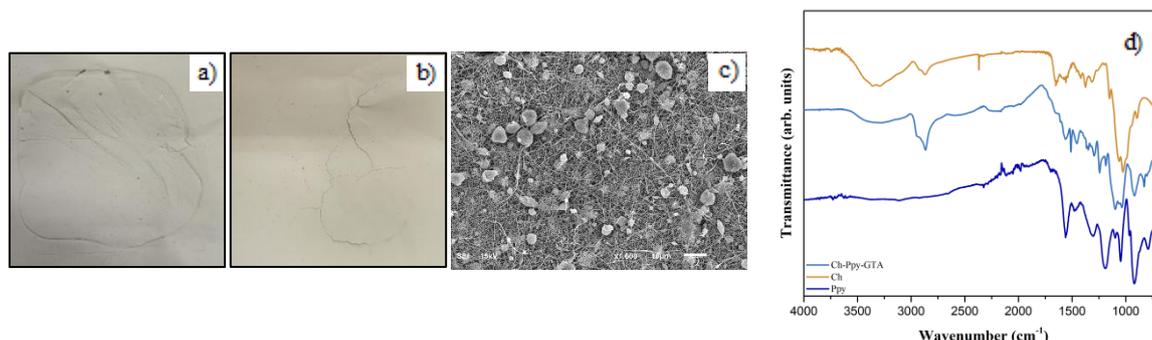
**Oven:** The membranes were dried in an oven at 50 °C for 24 hours to achieve crosslinking through heat.

### **Membrane Characterization**

Membranes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) for surface morphology and fiber diameter; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for chemical composition and polymer integration; and degradation tests in 1X PBS to ensure prolonged in vitro essays.

## **Results and Discussions**

The membranes obtained during electrospinning were selected according to qualitative conformation such as mechanical manipulation (Figure 1). The YTe membrane (Figure 1b) shows greater fragmentation, while the YTd membrane (Figure 1a) shows less breakage with longer and more flexible segments. This difference in mechanical behavior could be attributed to the degree of crosslinking induced by GTA. Higher concentrations tend to increase the stiffness of the polymer network, leading to shorter fibers and membranes that are more fragile during handling, but lower concentrations favor the formation of longer and more flexible fibers, resulting in membranes with greater mechanical resistance and lower susceptibility to breakage.



**Figure 1.** Surface image of the low-concentration sample (a) and high-concentration sample (b), SEM micrograph of the YTd sample (c) and FTIR spectrum of the Ch-Ppy-GTA sample (GTA) (d).

Figure 1c) shows fibers from the low-concentration sample with diameters of  $180 \pm 230$  nm and the sample presents few impurities and apparently long fibers as expected. Additionally, the FTIR spectrum of the MYe sample (Figure 1d) was analyzed to evaluate the interactions between the polymers and GTA.

## **Conclusions**

This study demonstrates the successful spinnability of the samples in the presence of GTA during processing. We show that GTA plays a significant role in crosslinking and interacting with the collagen-chitosan and Ppy, which is directly responsible for the observed modifications in the mechanical properties of the resultant fibers.

## **References**

- Moreu-Burgos J., Macaya-Miguel C. (2007). *Fisiopatología del miocardio isquémico. Importancia de la frecuencia cardiaca*. *Revista Española de Cardiología*. 60, 831-841.
- Wu W.Q., Peng S., Song Z.Y., Lin S. (2019). *Collagen biomaterial for the treatment of myocardial infarction: an update on cardiac tissue engineering and myocardial regeneration*. Springer Verlag. 9, 1431-1449.
- Jin, G., He, R., Sha, B., Li, W., Qing, H., Teng, R., & Xu, F. (2018). *Electrospun three-dimensional aligned nanofibrous scaffolds for tissue engineering*. *Materials Science and Engineering: C*, 92, 995-1005.
- Sánchez, M., Pérez, R., & Gómez, A. (2018). Use of glutaraldehyde as a crosslinking agent in biomaterials for tissue engineering. *Journal of Biomedical Science and Technology*. 15, 123-130.

# Depósito de membrana selectiva de valinomicina sobre microagujas electrodepositadas con oro para la detección de concentración de iones de potasio

A. Alpízar Cejudo<sup>1</sup>, D. G. García-Gutiérrez<sup>2</sup>, J. Rodríguez-Reséndiz<sup>1</sup>, F.I. Espinosa Lagunes<sup>3</sup>, L.G. Arriaga<sup>3</sup>, J. Ledesma-García<sup>1</sup>, R.A. Escalona-Villalpando<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup>División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro 76010, México

<sup>2</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro 76010, Mexico

<sup>3</sup>Tecnologico de Monterrey, Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing, Santiago de Querétaro 76130, Mexico

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

**Palabras clave:** Sensor de Potasio 1; Membrana Selectiva de Iones 2; Ionóforo 3; Microagujas 4; Sensor Potenciométrico 5

## Introducción

Se propone el desarrollo de un sensor de iones de  $K^+$  presentes en una celda electroquímica mediante el depósito de una membrana de ion selectivo a base del ionóforo I de potasio (valinomicina), sobre microagujas. Se llevó a cabo una metodología que abarca la elaboración de un cóctel donde se deposita la valinomicina, el depósito de la membrana en la superficie de las microagujas y se medición del voltaje generado por la diferencia de potencial de la membrana en presencia de iones de potasio. De la medición de diferencia de voltaje se obtendrán variables de límite de detección, rango dinámico de concentración, selectividad y reproducibilidad. El sensor tiene como propósito la medición en tiempo real de las concentraciones del ion  $K^+$  mediante un circuito abierto, el cual no requiere de corriente, más bien se basa en el cambio de potencial en función de la concentración de iones potasio en el medio lo cual además puede establecer una relación de déficit o exceso del ion  $K^+$  presente en fluidos biológicos como lo son la sangre o el sudor, lo cual nos permitirá saber si existe un equilibrio del potasio como metabolito dentro del organismo sin tener que recurrir a pruebas convencionales complejas.

### *Membrana de Ion Selectivo*

La ISM (Ion Selective Membrane) se fundamenta en la selectividad de moléculas o partículas con las que interacciona una superficie a la que denominamos membrana. La ISM tiene tres etapas históricas relevantes. En la primera se tiene la evaluación del potencial eléctrico en la superficie de algunas celdas cristalinas a finales de los años 30, en esta etapa se tiene registro de que este término fue usado por primera vez en 1937 por Izaak Kolthoff para describir el potencial eléctrico en la superficie de diversas celdas cristalinas de halogenuros de plata (Kolthoff and Sanders, 1937). La segunda etapa relevante para la ISM ocurre entre los 60s y 80s. Durante esas décadas se implementan membranas líquidas a base de polímeros para medir la actividad iónica de calcio y cloruros (Frant and Ross, 1966). En 1973 se establece el mecanismo de acción para describir la actividad de una ISM (Pungor and TóTh, 1973) y en 1986 se empiezan a buscar aplicaciones biomédicas (Oggenfuss et al., 1986). Para la tercera etapa contemplando las aplicaciones biomédicas durante la primera y segunda década del 2000 se contemplan diferentes aplicaciones enfocadas en la industria biomédica para metabolitos, electrólitos, fluidos corporales y gases (Yan et al., 2016). También se observan aplicaciones en la industria de alimentos, ambiental, química analítica, energía, baterías entre otros (Ejeian et al., 2023). En la actualidad existe una variedad considerable de sistemas de membrana selectiva, entre los que destacan los basados en ionóforos. Estos consisten en moléculas específicas que sirven como receptores específicos para el transporte celular de iones a través de la membrana (Ejeian et al., 2023). La elaboración de este sensor se sustenta en elementos teóricos como lo son la ISM y la ecuación de Nernst. Aplicando estos conceptos teóricos tenemos un sistema que consta de dos elementos de los cuales depende la actividad del sensor.

Varios de los trabajos asociados a microagujas para detección de K<sup>+</sup> utilizan como ISM el complejo de valinomicina (Li et al., 2021; Miller et al., 2014; Parrilla et al., 2018). Este complejo surge como un complejo presente en la membrana de la mitocondria y sirve como transportador de iones K<sup>+</sup>, lo cual también se aprovecha desde los años 60 para generar antibióticos usando la valinomicina como complejo de transporte (Pinkerton et al., 1969). Existe un problema al usar un sistema basado en la valinomicina, pues los sensores de microagujas que usan este complejo son exclusivamente para uso ex vivo, esto debido a que hace tiempo se ha reportado que el complejo de valinomicina es citotóxico (Parrilla et al., 2018). En los últimos años se han diseñado diferentes sistemas basados en microagujas para la detección del ion K<sup>+</sup>. Aunque la base o la funcionalización de los ionóforos en el sensor potenciométrico sea distinta, existen algunas similitudes en los sistemas reportados. Los sistemas reportados suelen usar microagujas de acero inoxidable, cobre, PVC (policloruro de vinilo), PMMA (polimetilmetacrilato), entre otros polímeros. A cada microaguja se le coloca una capa que sirve para funcionalizar el ionóforo en la punta, por lo general se utiliza un material a base de carbono como lo son grafeno, nanotubos de carbono o algún polímero. Puede ser una capa simple o doble para mejorar las propiedades de la funcionalización. Una vez que se tiene la punta con una capa de funcionalización se coloca el ionóforo. Las microagujas reportadas para detectar potasio utilizan la valinomicina reducida en un cóctel donde se tiene integrado el complejo. De modo que para desarrollar un sensor potenciométrico que pueda usarse en pruebas in vivo se elabora un cóctel que permite al complejo de valinomicina mantener sus propiedades selectivas y generar un sistema de detección bioseguro. El sistema más detallado (Parrilla et al., 2018) consiste en la construcción de un sensor de potasio usando una microaguja como electrodo de trabajo y otra como electrodo de reconocimiento. Cada una de las agujas está hecha de acero inoxidable y tienen tres capas. El electrodo de trabajo tiene un recubrimiento de carbono, otro de nanotubos de carbono de pared múltiple y por último se adhiere un cóctel el cual usa una cantidad pequeña del complejo de valinomicina.

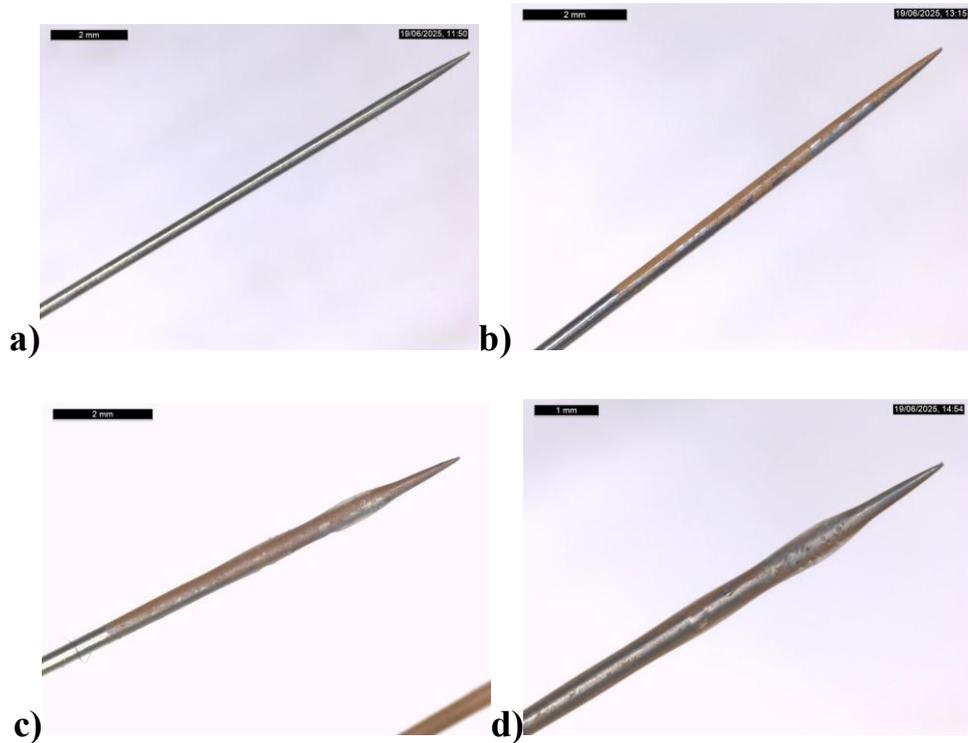
## **Materiales y Métodos**

Para la elaboración del depósito se llevaron a cabo tres procesos. El primero es un lavado en la superficie de la punta de las microagujas. Para ello se emplea primero un lavado con agua destilada y acetona. Se sumerge la punta en una solución de HCl durante 10 min. Se enjuaga con agua destilada. Se sumergen ahora en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>. Por último se enjuagan de nuevo con agua desionizada. El segundo proceso es un electrodepositado, se colocaron en una solución de HAuCl<sub>4</sub>, se conectan en circuito con un electrodo de referencia de calomel y grafito. Después a un potencióstato y se electrodeposita oro en la punta de la microaguja mediante una voltamperometría cíclica de 20 ciclos. Ya que queda depositada la punta se sumerge y deposita mediante dip-coating en un cóctel donde se encuentra la membrana selectiva de potasio conocida como valinomicina o ionóforo de I de potasio. El tercer proceso es para elaborar poliuretano en una concentración de 41.25 mM en THF (tetrahidrofurano) y se sonicaron en un vortex durante una hora. Ya que quede bien diluido el poliuretano se mezclan 17.5 µL de solución de tetrakis (2.61%v/v), el ionóforo de potasio (10.79%v/v) subsebato (93.6%v/v) y 0.1ml de THF terminando el proceso con un último sonicación durante 1 min.

## **Resultados y Discusiones**

Se evaluaron las microagujas con la membrana depositada utilizando la técnica electroquímica de potencial a en un circuito abierto (OCP-open circuit potential siglas en inglés), donde el electrodo de trabajo fué la microaguja y el electrodo de referencia fue uno comercial de calomel. Se conectaron a un potencióstato Epsilon mediante la técnica OCP (Open Circuit Potential). Para que funcione la detección de potasio es necesario evaluar la estabilidad en el medio y que solo exista un cambio cuando la concentración de potasio cambie en el medio acuoso. En la Figura 1 se pueden observar las diferentes

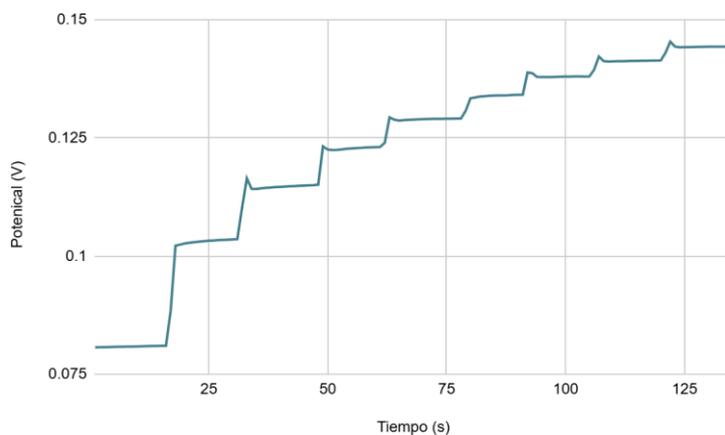
etapas de depósito en la microaguja. La Figura 1a nos muestra la superficie lavada con una superficie porosa, la cual permite lo que en la Figura 1b se aprecie un depósito de oro en la superficie. La figura 1c captura la superficie depositada con 4 capas del cóctel ISM selectivo para  $K^+$ . Una vez que se acabó el análisis OPC, la Figura 1d muestra la condición de la superficie, la cual se puede ver ligeramente desgastada.



**Figura 1.** Microaguja después de la limpieza(a), electrodepositada(b), con la membrana(c) y posterior a su evaluación(d).

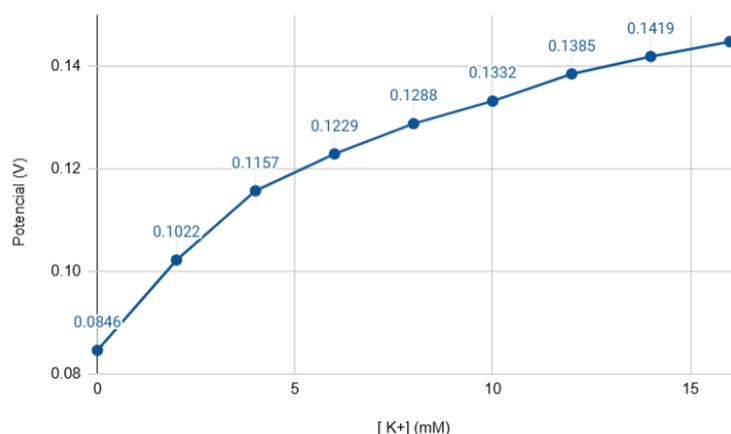
En la Figura 2 se puede apreciar un cambio de potencial conforme cambia la concentración del medio, a su vez se observa que se mantiene estable a lo largo del tiempo. Un rango estable en sangre es de 3.6 a 5.52 mM y de 2 a 8mM en sudor (Baker et al., 2020), por lo que se maneja un rango de concentración 0 y que excede hasta 16 mM con el fin de obtener una respuesta dentro y fuera del rango estable de  $K^+$ . Se puede observar como de 0 a 2 mM existe un salto mayor de voltaje y se va replicando esa respuesta dentro del rango experimental, tanto en estático como en agitación, un comportamiento típico para este tipo de sistema.

Ahora bien, al observar una respuesta positiva en la Figura 2, se puede inferir que es un proceso reproducible, sin embargo hace falta corroborar mediante más repeticiones experimentales algunos datos relevantes como lo son la respuesta promedio de voltaje, la desviación estándar, su respuesta y sensibilidad para de ese modo poder estandarizar el método y su aplicación. Además, se observa que mediante adiciones a lo largo del tiempo en pequeños lapsos se genera un cambio escalonado pero que mantiene su estabilidad.

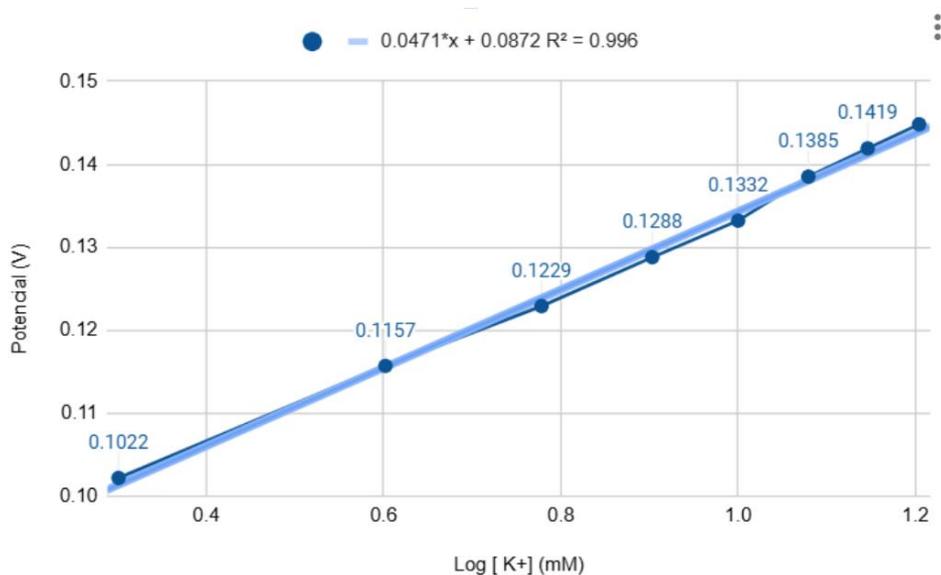


**Figura 2.** La respuesta de voltaje de la microaguja en la Figura 1 evaluada en un potenciostato epsilon en agitación mediante técnica de potencial contra tiempo en circuito abierto.

Con la tendencia de voltaje en función del tiempo se puede obtener también un gráfico del potencial en función de la concentración. En la Figura 3 se puede observar la tendencia positiva del potencial, sin embargo, aún es necesario ver que tan sensible el sistema al medir el potencial. Para lo cual se obtiene una segunda tendencia, el potencial en función del logaritmo de la concentración, con el cual linealizamos la función, se genera una regresión y se obtiene la pendiente del sistema a partir de la ecuación de la recta. En la figura 4 se puede observar una función lineal con un valor de pendiente de 47.1 mV/década.



**Figura 3.** Potencial contra concentración de la microaguja analizada en la Figura 1



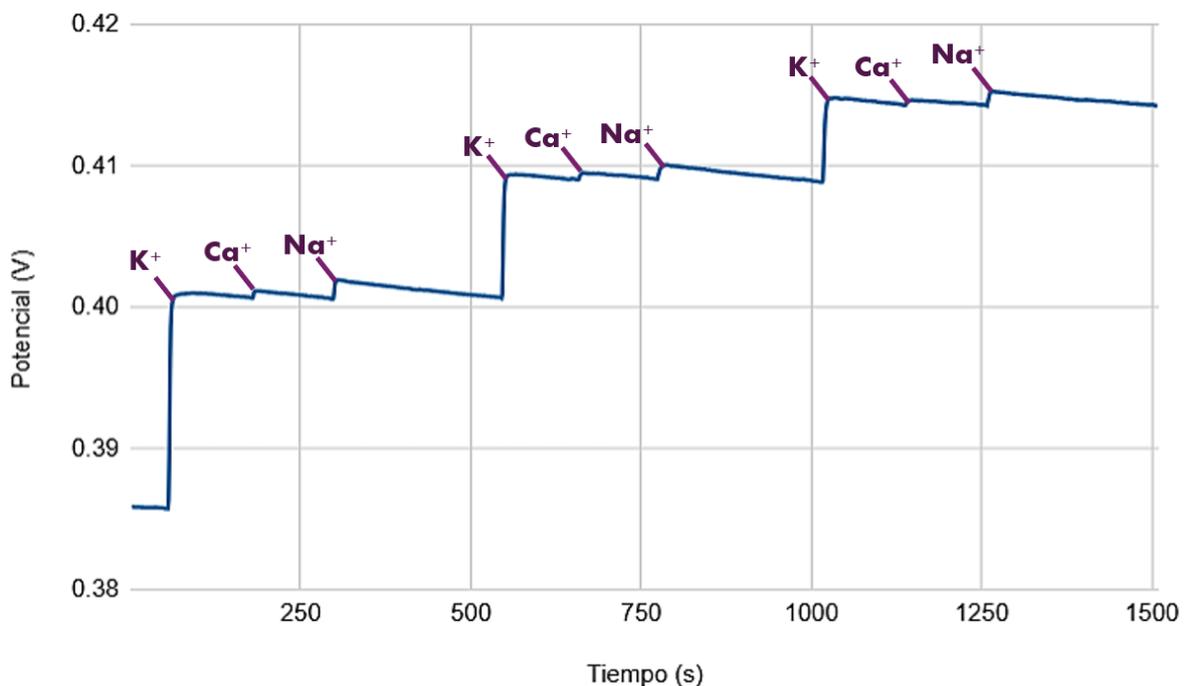
**Figura 4.** Logaritmo de la concentración de iones  $K^+$  contra el potencial de la microaguja analizada en la Figura 1

Otros artículos donde se desarrollan otros sistemas para medir el ión potasio mediante microagujas reportan pendientes con valores mayores que van desde 50 hasta 60 mV/década. En estos artículos el sustrato principal consiste en nanotubos de carbono, cobre, PMMA, PVC, entre otros.

**Tabla 1.** Pendientes obtenidas en otros sistemas experimentales de microagujas para la medición de  $K^+$

Sistema para la detección del ión $K^+$	Pendiente (mV/década)
(Parrilla et al., 2018)	54.5
(Ventrelli et al., 2015)	57.9
(Li et al., 2021)	50.03
(Sempionatto et al., 2019)	60
Electrodeposición de oro	47.1

En la Figura 5 se puede observar una prueba en respuesta a interferentes electroquímicos al sensor de potasio que podemos encontrar en el organismo, este modelo experimental consta de dos capas de nanotubos de carbono de pared múltiple depositada en una superficie de papel taray de 3x3 mm y dos capas de  $K^+$  ISM. Se puede observar un cambio en la respuesta en presencia de potasio y una menor respuesta en presencia de calcio, glucosa y sodio, lo que indica una alta selectividad del electrodo.



**Figura 5.** Prueba de interferencias en papel toray, los escalones pronunciados son la respuesta del ión  $K^+$ , los pequeños del ión calcio y sodio respectivamente.

Por ahora el oro parece manifestar la respuesta que mantiene el voltaje en mayor tiempo, indicando una buena respuesta y estabilidad del electrodo, sin embargo, aún falta determinar su reproducibilidad e índices de error, lo cual nos permitirá tener un mejor punto de comparación con otros sistemas, si bien la pendiente del sistema es menor a la de los sistemas reportados, aún no es determinante.

## Conclusiones

Las microagujas son capaces de detectar los cambios de concentración del ión  $K^+$  en una solución PBS (Phosphate Buffered Saline) de pH biológico de 7,4. Mantienen su estabilidad y son funcionales dentro de los rangos propuestos, los cuales contemplan concentraciones estables en el cuerpo humano tanto en sangre como en sudor, fluidos que son principalmente utilizados para la contabilización de potasio en el cuerpo. El estudio aporta datos relevantes para la medición del potasio en el cuerpo humano, sin embargo requiere ser replicado para de ese modo determinar si el método genera una buena respuesta en cuanto a reproducibilidad y sensibilidad. Aún falta determinar si existe una interferencia significativa estando presentes otros metabolitos como lo son el sodio, el calcio o la glucosa, además de contemplar condiciones reales como lo es con muestras de sangre o sudor. También se deben realizar pruebas en diferentes valores de pH. Además de elaborar un dispositivo electrónico como lo es un ISFET, lo cual generaría un sistema portátil y en tiempo real para medir la concentración de potasio en una muestra.

## Agradecimientos

Se agradece al proyecto FONFIVE otorgado en 2025 por parte de la universidad autónoma de Querétaro

## Referencias

- Ejeian, F., Sadeghi, S., Zargar, M., Arshadi, F., Noorisafa, F., & Razmjou, A. (2023). Ion selective membranes.
- Frant, M.S., Ross Jr, J.W., 1966. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science* 154 (3756), 1553–1555.
- Kolthoff, I.M., Sanders, H.L., 1937. Electric potentials at crystal surfaces, and at silver halide surfaces in particular. *Journal of the American Chemical Society* 59 (2), 416–420.
- Li, H., Wu, G., Weng, Z., Sun, H., Nistala, R., & Zhang, Y. (2021). Microneedle-based potentiometric sensing system for continuous monitoring of multiple electrolytes in skin interstitial fluids. *ACS sensors*, 6(6), 2181-2190.
- Miller, P. R., Xiao, X., Brener, I., Burckel, D. B., Narayan, R., & Polsky, R. (2014). Microneedle-based transdermal sensor for on-chip potentiometric determination of  $K^+$ . *Advanced healthcare materials*, 3(6), 876-881.
- Oggenfuss, P., Morf, W.E., Oesch, U., et al., 1986. Neutral-carrierbased ion-selective electrodes. *Analytica Chimica Acta* 180, 299–311.
- Parrilla, M., Cuartero, M., Padrell Sánchez, S., Rajabi, M., Roxhed, N., Niklaus, F., & Crespo, G. A. (2018). Wearable all-solid-state potentiometric microneedle patch for intradermal potassium detection. *Analytical chemistry*, 91(2), 1578-1586.
- Pinkerton, M., Steinrauf, L. K., & Dawkins, P. (1969). The molecular structure and some transport properties of valinomycin. *Biochemical and biophysical research communications*, 35(4), 512-518.
- Yan, R., Qiu, S., Tong, L., Qian, Y., 2016. Review of progresses on clinical applications of ion selective electrodes for electrolytic ion tests: From conventional ISEs to graphene-based ISEs. *Chemical Speciation & Bioavailability* 28 (1–4), 72–77.

- Baker, L. B., & Wolfe, A. S. (2020). Physiological mechanisms determining eccrine sweat composition. *European journal of applied physiology*, 120(4), 719-752.
- Sempionatto, J. R., Martin, A., García-Carmona, L., Barfidokht, A., Kurniawan, J. F., Moreto, J. R., ... & Wang, J. (2019). Skin-worn soft microfluidic potentiometric detection system. *Electroanalysis*, 31(2), 239-245.
- Ventrelli, L., Marsilio Strambini, L., & Barillaro, G. (2015). Microneedles for transdermal biosensing: current picture and future direction. *Advanced healthcare materials*, 4(17), 2606-2640.

# Generación de energía a través de la humedad atmosférica utilizando una membrana higroscópica.

J.F. Velázquez-Sánchez<sup>1</sup>, F.I. Espinosa Lagunes<sup>2</sup>, J. Ledesma-García<sup>1</sup>, L.G. Arriaga<sup>2</sup>, R.A. Escalona-Villalpando<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto. Carretera a Chichimequillas s/n, 76140, Santiago de Querétaro, México.

<sup>2</sup> Tecnológico de Monterrey. Institute of Advance Materials for Sustainable Manufacturing, 76130, Santiago de Querétaro, México

\* [ricardo.escalona@uaq.edu.mx](mailto:ricardo.escalona@uaq.edu.mx)

**Palabras clave:** Energía; humedad; higroscópico; voltaje.

## Introducción

La generación de energía a partir de la humedad atmosférica se presenta como una alternativa ecológica y sostenible para la producción de microenergía. A diferencia de otras fuentes de energía como la luz, el calor o la vibración, la humedad se encuentra distribuida de forma ubicua, lo que permite una captación continua incluso en regiones áridas. Además, no requiere de una infraestructura extensa, permitiendo su uso en regiones aisladas (Komazaki et al., 2021).

En los últimos años se han propuesto diversos materiales sorbentes para la fabricación de dispositivos autoalimentados por la humedad, tales como las estructuras organometálicas, las estructuras covalentes orgánicas, hidrogeles y compuestos avanzados (Lu et al., 2023). El transporte de protones ( $H^+$ ) es crucial para la eficiencia de estos dispositivos (Zu et al., 2024). Las membranas conductoras de protones, como el Nafion<sup>®</sup>, son ampliamente utilizadas en celdas de combustible debido a su elevada conductividad protónica e inercia química (Lufrano et al., 2021). Su incorporación en dispositivos impulsados por humedad podría facilitar el transporte de protones a través del material.

En este trabajo, se desarrolló un dispositivo capaz de generar un potencial de salida a través de la humedad atmosférica, mediante la sinergia de una nanoestructurada a base de zirconio, como material higroscópico, y Nafion como una membrana conductora de protones. La caracterización morfológica del sorbente se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Para evaluar el comportamiento electroquímico del sistema, se diseñó una cámara de acrílico que permite el control de las condiciones de humedad. Se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto (OCP-open circuit voltage) en un blanco y en dispositivos con distintas concentraciones del material higroscópico, evaluando su desempeño bajo diferentes niveles de humedad y en condiciones ambientales reales.

## Materiales y Métodos

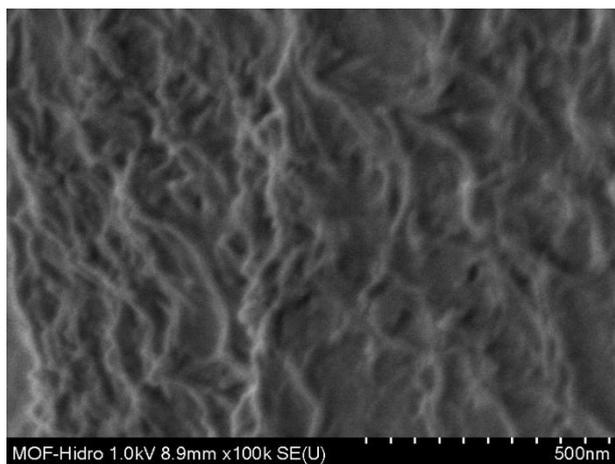
El material higroscópico a base de zirconio (Zr-MH) se sintetizó mediante un método solvotermal, siguiendo el procedimiento descrito por Aghajani Hashjin y colaboradores, con ligeras modificaciones (Aghajani Hashjin et al., 2023). La membrana de matriz mixta se obtuvo mediante el depósito secuencial por goteo de la estructura de zirconio sobre papel de celulosa, seguido de una capa de Nafion. Se integraron electrodos de cobre y aluminio a ambos lados de la membrana, ensamblando un dispositivo tipo batería.

Se diseñó una cámara de acrílico, fabricada mediante cortes por Control Numérico por Computadora (CNC), capaz de monitorear y controlar las condiciones de humedad relativa (HR). El material higroscópico fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando el microscopio SEM/STEM de emisión de campo frío (CFE) Hitachi SU8230, que está equipado con detectores que permiten el registro simultáneo de diversas señales energéticas y electrónicas.

Se evaluó un blanco compuesto únicamente por el sustrato hidrofílico y los electrodos, mediante mediciones de OCP. Posteriormente, se analizaron dispositivos con diferentes concentraciones de Zr-MH, aumentando gradualmente la concentración en incrementos de 10 mg hasta alcanzar 40 mg/ml, bajo condiciones controladas de 50% HR. Adicionalmente, se realizó una prueba en condiciones ambientales durante una hora. Durante esta prueba, la humedad osciló entre aproximadamente 58-60% HR y la temperatura se mantuvo en  $24 \pm 1$  °C. Finalmente, se incorporó la membrana de Nafion y se evaluó el dispositivo en un rango de humedad relativa de 40 a 100% HR, incrementándola el 10% en cada medición.

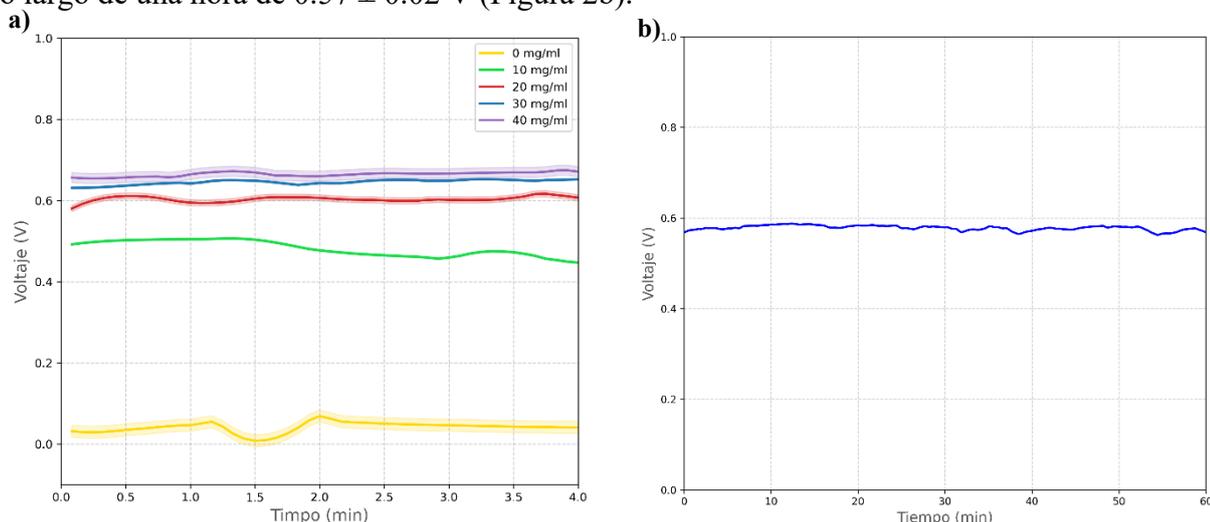
## Resultados y Discusiones

La micrografía SEM de Zr-MH muestra una morfología amorfa con aspecto fibroso y una superficie irregular con surcos que sugieren una alta porosidad, lo que es favorable para la absorción de la humedad (Figura 1).



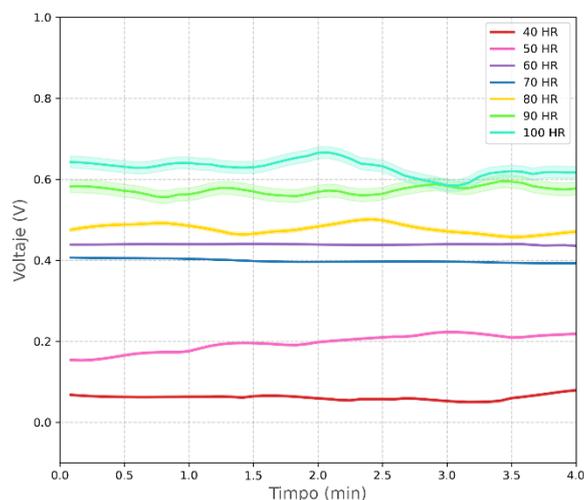
**Figura 1.** Micrografía SEM de Zr-MH.

En la evaluación electroquímica del Zr-MH, se observó un incremento del voltaje con respecto a la concentración, alcanzando un valor máximo de 0.66 V a 40 mg/ml bajo 50% HR (Figura 2a). En condiciones ambientales, se observó un potencial máximo de 0.58 V y un voltaje promedio sostenido a lo largo de una hora de  $0.57 \pm 0.02$  V (Figura 2b).



**Figura 2.** a) Potencial de circuito abierto obtenido a diferentes concentraciones del material higroscópico a 50% HR; b) voltaje de salida sostenido por 1h a condiciones ambientales de  $\sim 58-60\%$  HR y  $24 \pm 1$  °C.

En el caso del material higroscópico modificado mediante una capa de Nafion (Zr + Nafion), el voltaje aumentó con la humedad relativa, a excepción del valor correspondiente al 70% HR, donde se observó una caída, a humedades mayores el voltaje continuó incrementándose. Asimismo, se observó un aumento en la variabilidad del voltaje cuando se alcanzan valores altos de humedad relativa, especialmente a 90 y 100% HR, posiblemente debido a que la membrana alcanza un punto crítico donde comienza a experimentar deformaciones (Figura 3).



**Figura 3.** Potencial de circuito abierto de la membrana de matriz mixta obtenido a diferentes humedades relativas.

Bajo condiciones controladas (Tabla 1), el dispositivo que contenía únicamente el material higroscópico a una concentración de 40 mg/ml generó el mayor potencial de circuito abierto tanto a 50% HR como a 100% HR. Al incorporar Nafion, manteniendo la misma concentración de Zr-MH, se observaron voltajes menores en comparación con el sistema sin Nafion. No obstante, la membrana actuó como aglutinante, favoreciendo la adhesión del material higroscópico al sustrato y mejorando su estabilidad estructural, ya que sin ella el material tendía a desprenderse durante la manipulación. En contraste, el blanco presentó voltajes significativamente más bajos en ambas condiciones.

**Tabla 1.** Comparación del OCP bajo diferentes composiciones del dispositivo.

Muestra	50 HR		100 HR	
	E(V)	$\sigma$	E(V)	$\sigma$
<b>Blanco</b>	0.0424	0.0217	0.2639	0.0110
<b>Zr-MH</b>	0.6696	0.0163	0.6481	0.0164
<b>Zr + Nafion</b>	0.5576	0.0060	0.6105	0.0322

## Conclusiones

Se observó la capacidad de la membrana de matriz mixta de generar energía a partir de la humedad. Se presentó un aumento progresivo en el voltaje con el incremento de la concentración de Zr-MH, alcanzando un valor máximo de aproximadamente 0.66 V a 40 mg/ml bajo condiciones controladas de 50% de humedad relativa. La incorporación de la membrana de Nafion permitió mantener la integridad estructural del dispositivo, sin embargo, no mostró una mejora significativa en el OCP. Estos resultados demuestran el potencial del sistema como fuente auxiliar de energía para dispositivos con baja demanda energética.

## Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica, a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro y a la asistencia técnica de Manuel Aguilar Franco, del LaNCaM, del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA), UNAM, campus Juriquilla, por su disponibilidad para realizar los análisis de caracterización microscópica.

## Referencias

- Aghajani Hashjin, M., Zarshad, S., Motejadded Emrooz, H. B., & Sadeghzadeh, S. (2023). Enhanced atmospheric water harvesting efficiency through green-synthesized MOF-801: a comparative study with solvothermal synthesis. *Scientific Reports*, *13*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44367-1>
- Komazaki, Y., Kanazawa, K., Nobeshima, T., Hiramata, H., Watanabe, Y., Suemori, K., & Uemura, S. (2021). Energy harvesting by ambient humidity variation with continuous milliamperic current output and energy storage. *Sustainable Energy and Fuels*, *5*(14), 3570–3577. <https://doi.org/10.1039/d1se00562f>
- Lu, W., Ong, W. L., & Ho, G. W. (2023). Advances in harvesting water and energy from ubiquitous atmospheric moisture. In *Journal of Materials Chemistry A* (Vol. 11, Issue 24, pp. 12456–12481). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d2ta09552a>
- Lufrano, E., Simari, C., Di Vona, M. L., Nicotera, I., & Narducci, R. (2021). How the morphology of nafion-based membranes affects proton transport. *Polymers*, *13*(3), 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym13030359>
- Zu, Y., Hu, J., Yang, M., Duan, Z., Zhang, M., Yuan, Z., Jiang, Y., & Tai, H. (2024). Electrochemical power generation humidity sensor based on WS<sub>2</sub> nanoflakes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *405*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135325>

# Síntesis, caracterización y efecto antimicrobiano de membranas de quitosano y ácido tánico frente a *Actinomyces israelii* y *Porphyromonas endodontalis*

A.L. Yáñez Manuel<sup>1,\*</sup>, M. Santana Vázquez<sup>2</sup>, G. Montoya Ayala<sup>2</sup>, M. Martínez Hernández<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Odontología, Universidad Nacional Autónoma de México.

<sup>2</sup> División de Estudios de Posgrado e Investigación, Universidad Nacional Autónoma de México.

\* E-mail: anayanezmanuell@gmail.com

**Palabras clave:** Quitosano; Ácido Tánico; Membranas, Antimicrobiano; *Porphyromonas endodontalis*; *Actinomyces israelii*.

## Introducción

La periodontitis es una enfermedad multifactorial de alta prevalencia, que afecta al 70% de la población adulta en México<sup>8</sup>. Esta patología, caracterizada por la destrucción progresiva de los tejidos de soporte dental (hueso, cemento y ligamento periodontal), se debe a la presencia de una biopelícula dental disbiótica. Ante este panorama, se han explorado estrategias terapéuticas que no solo controlen la infección, sino que también favorezcan la regeneración de los tejidos afectados, siendo una de ellas el uso de membranas.

Entre los materiales utilizados para su fabricación destaca el quitosano, un polisacárido natural derivado de la quitina, que es biocompatible, mucoadhesivo, biodegradable y de baja toxicidad<sup>1</sup>. Estudios in vitro han demostrado su compatibilidad con diversos tipos celulares, lo que respalda su potencial en la regeneración de tejidos, especialmente tejido óseo<sup>7,11</sup>

Además, su estructura permite incorporar otros compuestos como el ácido tánico, un polifenol vegetal con propiedades antiinflamatorias, hemostáticas y antimicrobianas<sup>2,3,6</sup>. Se ha documentado su efecto sobre varios microorganismos, sin embargo, su actividad frente a *Actinomyces israelii* y *Porphyromonas endodontalis* ha sido escasamente reportada. Estas bacterias, caracterizadas por su alta resistencia, están frecuentemente asociadas con infecciones periodontales y periapicales.

El objetivo de este trabajo de investigación es determinar las condiciones ideales de síntesis de membranas de quitosano y ácido tánico, analizando su microestructura, caracterización y su actividad antimicrobiana contra *Actinomyces israelii* y *Porphyromonas endodontalis*.

## Materiales y Métodos

Se sintetizaron membranas de quitosano de peso molecular medio al 2% (Q2) y ácido tánico de PM 1701.2 g/mol con dos concentraciones (5% y 20%), obteniendo los grupos de estudio Q2+AT5% y Q2+AT20%; además de un grupo control elaborado únicamente con quitosano al 2%. Las soluciones se vaciaron a una placa de teflón (10mL); se congelaron a -80 °C y se liofilizaron.

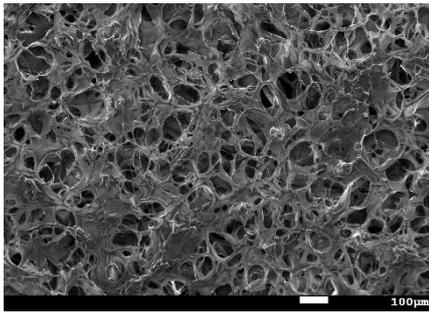
Para el ensayo microbiológico, se establecieron tres grupos de muestras: el primero cultivado con *A. israelii*, el segundo con *P. endodontalis*, y el tercero cocultivo con ambas cepas. A partir de cultivos puros, se añadió una suspensión de  $1 \times 10^8$  células/mL de cada cepa a las muestras correspondientes. Todas las muestras se incubaron a 35 °C durante 72 horas bajo condiciones de anaerobiosis.

Las membranas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis morfométrico con el software ImageJ.

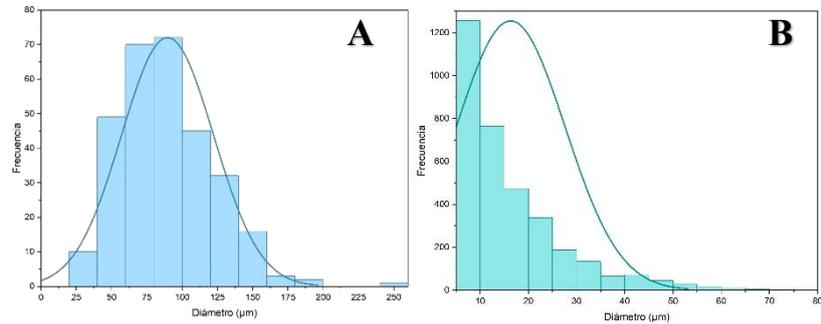
## Resultados y Discusiones

### Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las imágenes obtenidas con SEM se observa la presencia de microporos y macroporos (Figura 1 y 3). En el análisis con ImageJ, microporos se segmentaron semiautomáticamente con un umbral mínimo de  $10 \mu\text{m}^2$  para reducir el ruido, y se calculó su diámetro equivalente asumiendo forma circular. Los macroporos se midieron manualmente, utilizando el diámetro mayor como referencia, según lo recomendado para poros irregulares (Karande et al., 2004).



**Figura 1.** Micrografía SEM: membrana de quitosano al 2% con ácido tánico al 5%



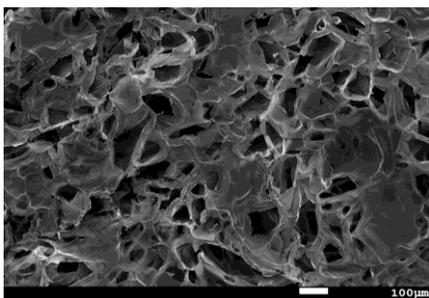
**Figura 2.** Distribución del tamaño de poro de los macroporos (A) y microporos (B) en la membrana de quitosano al 2 % con ácido tánico al 5 %.

En la membrana de quitosano al 2 % con ácido tánico al 5 % (Figura 2A-B) se midieron 3,400 microporos, con un diámetro medio de  $16.32 \pm 11.2 \mu\text{m}$  (rango: 5.5–77.63  $\mu\text{m}$ ), y 300 macroporos, con un diámetro promedio de  $89.6 \pm 32.6 \mu\text{m}$  (rango: 30.04–241.62  $\mu\text{m}$ ).

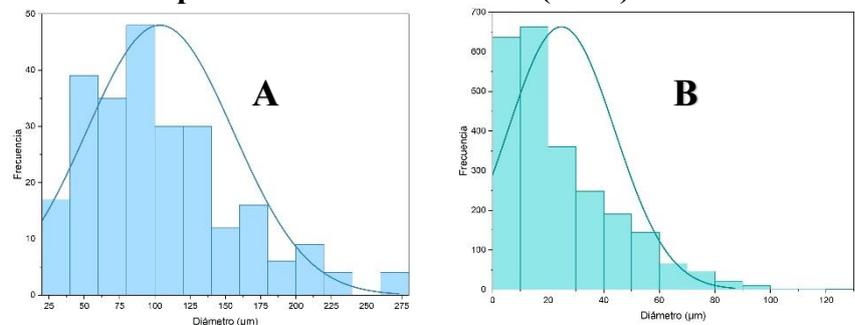
En la membrana de quitosano al 2 % con ácido tánico al 20 % (Figura 4A-B) se midieron 2,389 microporos, con un diámetro medio de  $24.73 \pm 19.21 \mu\text{m}$  (rango: 5.5–121.32  $\mu\text{m}$ ), y 250 macroporos, con un diámetro promedio de  $103.6 \pm 52.02 \mu\text{m}$  (rango: 22.9–277.3  $\mu\text{m}$ ).

La porosidad cuantificada en ambas membranas indica un diseño estructural apropiado para aplicaciones en ingeniería tisular. Los poros menores a 50  $\mu\text{m}$  contribuyen a la adsorción de proteínas y retención de factores biológicos, mientras que los poros mayores a 50–100  $\mu\text{m}$  facilitan la migración celular y la vascularización<sup>4,9</sup>.

### Evaluación antimicrobiana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

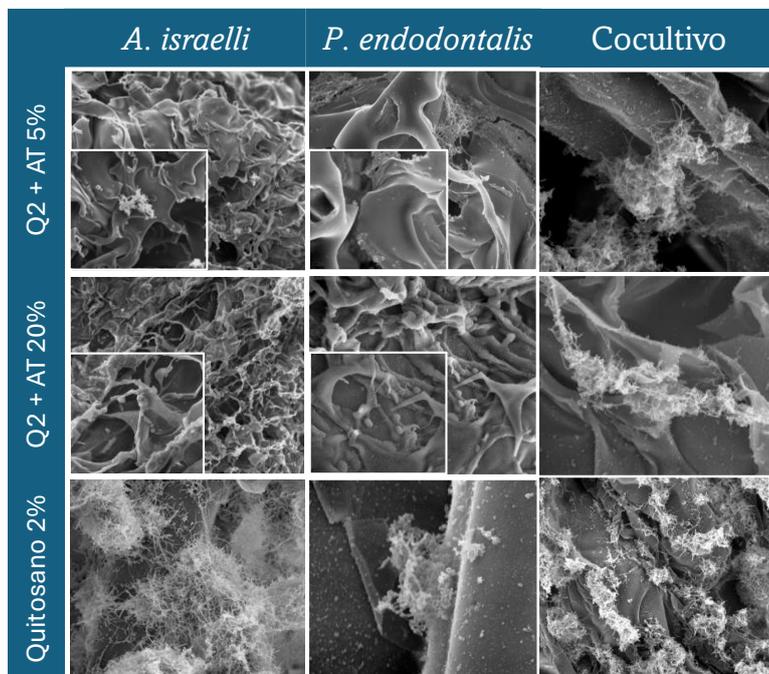


**Figura 3.** Micrografía SEM: membrana de quitosano al 2% con ácido tánico al 20%



**Figura 4.** Distribución del tamaño de poro de los macroporos (A) y microporos (B) en la membrana de quitosano al 2 % con ácido tánico al 20 %.

formación incipiente de una biopelícula. Por el contrario, en la membrana tratada con AT al 20% (Q2 + AT 20%) no se observa presencia de colonias bacterianas, incluso a mayor amplificación.



**Tabla 1.** Micrografías SEM de membranas de quitosano al 2% con ácido tánico al 5%, quitosano al 2% con ácido tánico al 20% y quitosano al 2%, tras exposición a cultivos individuales y cocultivo de *Actinomyces israelii* y *Porphyromonas endodontalis*.

tánico), los tres cultivos presentaron una colonización bacteriana más extensa. En el caso de *A. israelii*, se observaron agrupamientos densos de bacilos pleomorfos sobre la superficie de la membrana, distribuidos de forma heterogénea, con presencia de puentes intercelulares y sin evidencia de inhibición del crecimiento. En los cultivos con *P. endodontalis*, se aprecia la formación de una biopelícula con cúmulos bacterianos incrustados en una matriz amorfa. En el cocultivo, se identificó una biopelícula más densa y madura, lo que sugiere una sinergia entre cepas y una ausencia del efecto antimicrobiano. En conjunto, estas observaciones confirman que, en ausencia de ácido tánico, el quitosano al 2% no proporciona una protección efectiva frente a esta colonización microbiana.

## Conclusiones

Los resultados indican que las membranas de quitosano poseen una microestructura de microporos y macroporos interconectados que facilitarían la difusión de nutrientes, crucial para la regeneración del tejido periodontal. Además, se observó que la funcionalización con ácido tánico mejora la actividad antimicrobiana contra *Actinomyces israelii* y *Porphyromonas endodontalis*, lo que sugiere un efecto dosis-dependiente.

## Referencias

1. Atia, G. A. N., Shalaby, H. K., Zehravi, M., Ghobashy, M. M., Attia, H. A. N., Ahmad, Z., & Najda, A. (2022). Drugloaded chitosan scaffolds for periodontal tissue regeneration. *Polymers*, 14(15), 3192.
2. Farha, A. K., Yang, Q.-Q., Kim, G., Li, H.-B., Zhu, F., Liu, H.-Y., Gan, R.-Y., & Corke, H. (2020). Tannins as an alternative to antibiotics. *Food Bioscience*, 38(100751), 100751. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100751>
3. Kaczmarek, B. (2020). Tannic acid with antiviral and antibacterial activity as a promising component of biomaterials—A minireview. *Materials*, 13(14), 3224. <https://doi.org/10.3390/ma13143224>
4. Karageorgiou, V., & Kaplan, D. (2005). Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, 26(27), 5474–91.
5. Karande TS et al. Design of porosity gradients in polymeric scaffolds for tissue engineering. *Acta Biomater.* 2004;1(2):243-52.
6. Khosravi, Z., Kharaziha, M., Goli, R., & Karimzadeh, F. (2024). Antibacterial adhesive based on oxidized tannic acid-chitosan for rapid hemostasis. *Carbohydrate Polymers*, 333(121973), 121973. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.121973>

En los cultivos con *P. endodontalis*, se identificó una biopelícula más compleja en la muestra con AT al 5%, compuesta por una matriz densa de exopolisacáridos y células bacterianas inmersas. En contraste, en la membrana con 20% de ácido tánico no se observó dicha estructura; únicamente se identificaron células aisladas morfológicamente compatibles con *P. endodontalis*.

En el cocultivo con ambas cepas, se observó un efecto sinérgico que promovió la formación de una biopelícula más densa y estructurada, con notable proliferación de *Actinomyces*. Sin embargo, esta colonización fue marcadamente reducida en la membrana con AT al 20%, evidenciando el efecto inhibitorio del ácido tánico sobre la adhesión y crecimiento bacteriano.

Por otro lado, en el grupo control (membranas de quitosano al 2% sin ácido

7. López, A. A. (2008). Estudio del quitosano como biomaterial portador de rhBMP-2: desarrollo, caracterización y aplicabilidad en regeneración de tejido óseo (Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid).
8. Medina-Solis, C., Maupomé, G., Avila-Burgos, L., Pérez-Núñez, R., Pelcastre-Villafuerte, B., & Pontigo-Loyola, A. (2006). Políticas de salud bucal en México: disminuir las principales enfermedades. Una descripción. *Rev Biomed*, 17, 269-86.
9. O'Brien, F. J. (2011). Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Mater Today*, 14(3), 88–95.
10. Perez, R. A., & Mestres, G. (2016). Role of pore size and morphology in musculo-skeletal tissue regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 61, 922-939.
11. Redoe, P. (2008). Quitosano: un Material con Propiedades Regenerativas y su Aplicación Clínica. *Revista Europea Odontoestomatología*. <https://redoe.wordpress.com/2008/10/22/quitosano-un-material-conpropiedades-regenerativas-y-su-aplicacion-clinica/>

# Evaluación de la estabilidad de un biosensor de glucosa sobre microagujas utilizando una membrana de difusión controlada

I. Mariscal-García<sup>1</sup>, D. G. García-Gutiérrez<sup>2</sup>, J. Rodríguez-Reséndiz<sup>1</sup>, F.I. Espinosa Lagunes<sup>3</sup>, L.G. Arriaga<sup>3</sup>, J. Ledesma- García<sup>1</sup>, R.A. Escalona-Villalpando<sup>1\*</sup>.

<sup>1</sup>División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro 76010, México

<sup>2</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro 76010, Mexico

<sup>3</sup>Tecnologico de Monterrey, Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing, Santiago de Querétaro 76130, Mexico

\* E-mail: [ricardo.escalona@uaq.edu.mx](mailto:ricardo.escalona@uaq.edu.mx)

**Palabras clave:** Biosensor; microagujas; membrana; difusión; glucosa.

## Introducción

Las microagujas representan una plataforma tecnológica innovadora que puede ser utilizada para diferentes fines de investigación y aplicación tecnológica en áreas como la administración de fármacos, el muestreo de fluidos corporales y, de manera destacada, el desarrollo de biosensores. Estas estructuras en miniatura permiten una interacción mínimamente invasiva con la piel, lo que facilita su integración en sistemas de monitoreo continuo de biomarcadores. En particular, su aplicación en biosensores transdérmicos ha captado la atención de la comunidad científica debido a su capacidad de acoplarse eficientemente con componentes esenciales como enzimas, nanomateriales y membranas. En este contexto, su aplicación como base para biosensores transdérmicos se alinea con el diseño de membranas inteligentes que permiten la detección, separación, transducción y control de difusión de señales bioquímicas en tiempo real. [1]

Este trabajo se centra en la evaluación de la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOx) sobre microagujas de acero inoxidable funcionalizadas con nanopartículas de oro (NPs-Au), entendiendo este sistema como una membrana de control de difusión, capaz de facilitar la transferencia del analito y difusión de subproductos y estabilidad del biosensor en general. [3]. Esta estrategia tiene el potencial de mejorar la sensibilidad, estabilidad y especificidad del sensor, simulando procesos clave de separación y detección presentes en las membranas de biosensado, buscando aportar conocimientos relevantes sobre el diseño de plataformas de detección que integren los principios de funcionalización superficial, control de difusión y sensibilidad electroquímica, contribuyendo así al avance de las tecnologías portátiles e inteligentes para el monitoreo no invasivo de glucosa.

## Materiales y Métodos

Las microagujas de acero inoxidable fueron seleccionadas como base para el desarrollo del biosensor debido a sus propiedades mecánicas y electroquímicas favorables. En primer lugar, sometieron a un proceso de limpieza química mediante inmersión en una solución de ácido clorhídrico (HCl, 6 M) a 50 °C durante 10 minutos, con el objetivo de eliminar la capa superficial de óxido. Posteriormente, se realizó un grabado químico en una solución mixta de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 1 M) y ácido fluorhídrico (HF, 1 M) a temperatura ambiente durante 5 minutos, con la finalidad de eliminar impurezas residuales, generar una textura superficial adecuada y mejorar la rugosidad, lo cual favorece la posterior funcionalización electroquímica.

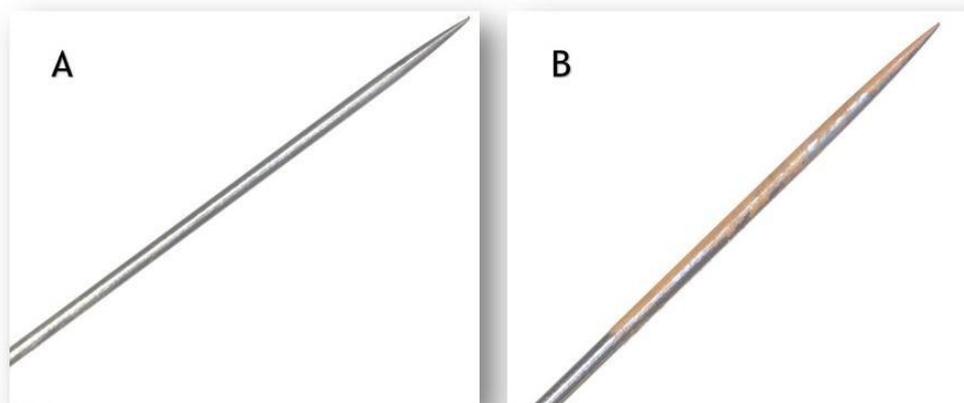
La funcionalización de las microagujas se llevó a cabo mediante un proceso de electrodeposición de nanopartículas de oro (NPs-Au). Para ello, se utilizó una solución electrolítica compuesta por ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ , 1 mM) y ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.1 M). El proceso se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos, en la cual las microagujas texturizadas químicamente actuaron como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). La electrodeposición se llevó a cabo aplicando un potencial constante de -0.8 V durante 120 segundos.

Para la inmovilización del componente biológico activo, se utilizó una tinta bioactiva compuesta por glucosa oxidasa (GOx), ferroceno (Fc) como mediador redox, glutaraldehído (GA) como agente entrecruzante, y nanotubos de carbono multi-pared (MWCNT) como soporte conductor. Esta mezcla fue aplicada directamente sobre las microagujas funcionalizadas, y en ciertos ensayos, se cubrió con una membrana de hidroxifenil celulosa al 6% para mejorar la retención de los componentes activos y controlar la difusión del analito.

La evaluación del desempeño electroquímico de las microagujas se realizó mediante técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría, bajo condiciones estacionarias en una solución amortiguadora de fosfatos (PBS, 0.1 M, pH 7.4). Para estas mediciones, se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos compuesta por una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de referencia Ag/AgCl y las microagujas como electrodos de trabajo. En los experimentos de cronoamperometría, se aplicó un potencial constante de 0.35 V (vs. Ag/AgCl), realizando adiciones sucesivas de glucosa con el fin de analizar la respuesta amperométrica del sistema.

## Resultados y Discusiones

La modificación de los microagujas realizadas por el tratamiento ácido (Fig. 1 A) y por electrodeposición de oro (Fig. 1 B) se puede visualizar el cambio físico por microscopía óptica, observando un cambio de color amarillo en la microaguja coasi-homogénea, lo cual fue realizada para aumentar la conductividad eléctrica, aumentar el área superficial, estabilidad en la respuesta catalítica enzimática y posiblemente biocompatibilidad.



**Figura 1.** A) Microaguja modificada con una limpieza acida; B) microaguja modificada y electrodepositada con oro, utilizando una sal de oro en medio ácido, y por voltamperometría cíclica.

Posteriormente, a las microagujas previamente modificadas se le inmoviliza una biotinta que consistía en GOx con GA, Fc y MWCNT y se dejó secar (Figura 1 A), se dejó secar por 24 h y se evaluó por cronoamperometría aplicando un potencial constante de 500 mV, observando un aumento de corriente a diferentes concentraciones de glucosa entre 0 a 35 mM. A pesar de observar este cambio en la corriente, los resultados aún son dispersos. Por ello, en otros experimentos, además se agregó una membrana de que controla la difusión para evitar la lixiviación del depósito, observando (Figura 2 B) una mayor estabilidad en la respuesta amperométrica entre cada electrodo evaluado y una mayor estabilidad en la corriente a lo

largo del tiempo, demostrando que el uso de una membrana ayuda a la retención de la actividad enzimática, una respuesta eficiente electrocatalítica, manteniendo el tiempo de vida funcional del electrodo activo.

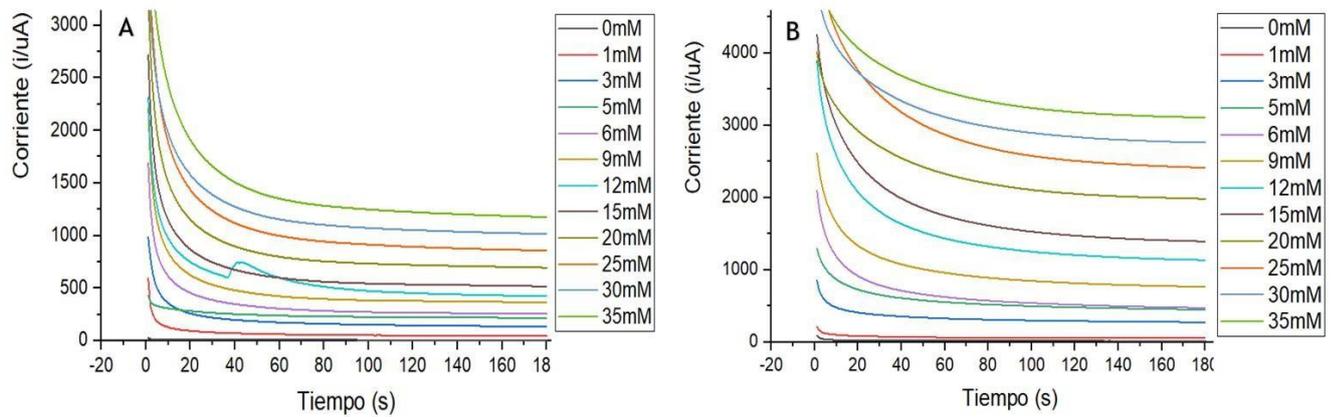


Figura 2. A) Respuesta amperométrica de las microagujas con GOx-Fc/GA-MWCNT a diferentes concentraciones de glucosa sin y con (B) membrana de difusión.

La Figura 3 muestra las líneas de tendencia de las microagujas funcionalizadas con GOx-Fc/GA-MWCNT evaluadas a distintas concentraciones de glucosa sin (A) y con (B) membrana de difusión. En ambos casos se obtuvo una correlación lineal ( $R^2 > 0.99$ ), lo que indica una buena tendencia lineal y comportamiento de los biosensores. La pendiente de la ecuación lineal evidencia que la sensibilidad es mayor con membrana de  $94.9 \mu\text{A mM}^{-1}$  que sin ella de  $34.03 \mu\text{A mM}^{-1}$ , lo que sugiere que la membrana favorece una mayor respuesta por unidad de concentración de glucosa, manteniendo la linealidad y mejorando el rendimiento de detección.

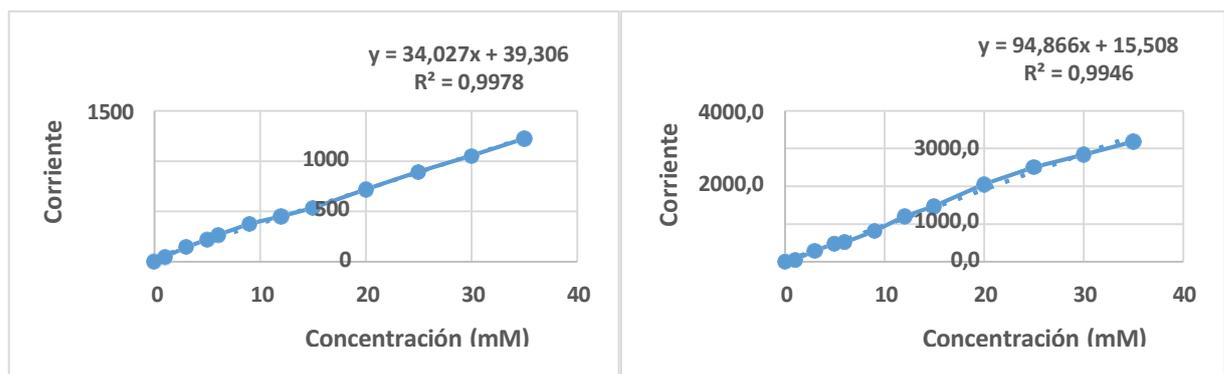


Figura 3. A) Línea de tendencia de las microagujas con GOx-Fc/GA-MWCNT a diferentes concentraciones de glucosa sin y con (B) membrana de difusión.

## Conclusiones

Este estudio demostró que las microagujas funcionalizadas con nanopartículas de oro pueden servir como plataformas versátiles para el desarrollo de biosensores enzimáticos, actuando de manera efectiva como membranas estructuradas que permiten tanto la inmovilización de biocomponentes como la facilitación de reacciones redox. La combinación de nanomateriales, enzimas y mediadores redox en una biotinta,

junto con la incorporación de una membrana de difusión controlada, representa un enfoque integral para mejorar la estabilidad y funcionalidad de los sensores. La propuesta de utilizar microagujas como dispositivos subdérmicos inteligentes integra diversos conceptos de la ingeniería de membranas, como la síntesis y modificación de superficies, fenómenos de transporte selectivo y control de difusión. Esto abre nuevas posibilidades para el diseño de sistemas híbridos de detección que combinen lo mejor de las tecnologías electroquímicas y membranosas en aplicaciones biomédicas. A futuro, este enfoque podría extenderse al monitoreo continuo de otros biomarcadores relevantes, promoviendo el desarrollo de tecnologías portátiles, no invasivas y altamente sensibles, alineadas con las necesidades clínicas y personales en el ámbito de la salud digital.

## Agradecimientos

Se agradece al proyecto FONFIVE otorgado en 2025 por parte de la universidad autónoma de Querétaro.

## Referencias

- [1] Alarcon Segovia, L. C., Rintoul, I., Recalde Sckell, D. A., & Wannis Fulchini, L. M. (2023). *Biosensores para el monitoreo no invasivo de glucosa*.
- [2] Guisán, J. M., López-Gallego, F., Bolivar, J. M., Rocha-Martín, J., & Fernandez-Lorente, G. (2020). The science of enzyme immobilization. In *Immobilization of Enzymes and Cells. Methods and Protocols* (pp. 1–26).
- [3] Kang, X., Wang, J., Wu, H., Aksay, I. A., Liu, J., & Lin, Y. (2009). *Glucose oxidase–gold nanoparticle conjugate as an amplified transduction layer for electrochemical immunoassay of phosphorylated acetylcholinesterase*. *Analytical Chemistry*, 81(3), 362–367.
- [4] Liu, G., & Lin, Y. (2007). *Nanomaterial labels in electrochemical immunosensors and immunoassays*. *Talanta*, 74(3), 308–317.
- [5] Oke, M. A., Ojo, S. A., Fasiku, S. A., & Adebayo, E. A. (2023). *Nanotechnology and enzyme immobilization. A review*. *Nanotechnology*, 34(38), 385101.
- [6] Escalona-Villalpando, R. A., Sandoval-García, A., Espinosa L., J. R., Miranda-Silva, M. G., Arriaga, L. G., Minter, S. D., & Ledesma-García, J. *A self-powered glucose biosensor device based on microfluidics using human blood*. *Journal of Power Sources* 515 (2021) 230631.
- [7] Estrada-Osorio, D. V., Escalona-Villalpando, R. A., Gutiérrez, A., Arriaga, L. G., & Ledesma-García, J. *Poly-L-lysine-modified with ferrocene to obtain a redox polymer for mediated glucose biosensor application*. *Bioelectrochemistry* 146 (2022) 108147.
- [8] Chávez-Urbiola, I. R., Reséndiz-Jaramillo, A. Y., Willars-Rodríguez, F. J., Martínez-Saucedo, G., Arriaga, L. G., Alcantar-Peña, J., Escalona-Villalpando, R. A., & Ledesma-García, J. *Glucose biosensor based on a flexible Au/ZnO film to enhance the glucose oxidase catalytic response*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 926 (2022) 116941.
- [9] Díaz, A. L., & Pérez-Hickman, M. B. (2012). *Biosensor de glucosa con nanotubos de carbono*. *REDUCA*, 4(10).
- [10] Ramírez, E. T., & Albores, A. M. (2014). *Biosensores enzimáticos*.

# Membranas de PVC reciclado para tratamiento de agua

M. Huhn-Ibarra<sup>1</sup>, M. Yam-Cervantes, M.O. González-Díaz<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200, Mérida Yucatán, México.

<sup>2</sup> Secretaría de Ciencia, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Demarcación Territorial Benito Juárez. CP 03940, Ciudad de México. \* E-mail: maria.gonzalez@cicy.mx

**Palabras clave:** PVC reciclado; Membranas de fibra hueca; nanotubos de carbono.

## Introducción

Desde el descubrimiento del plástico, todos los aspectos de la vida humana han cambiado radicalmente. A pesar de las numerosas aplicaciones de los plásticos, su eliminación se ha convertido en un problema grave y en una preocupación ambiental cada vez mayor. La naturaleza no biodegradable de la mayoría de los plásticos comerciales provoca su acumulación en vertederos durante décadas. Además, su descomposición incompleta da lugar a la formación de microplásticos que se dispersan en el medio ambiente e ingresan a las cadenas alimentarias, con potenciales riesgos para los ecosistemas y la salud humana. (Goh et al. 2021) Entre los desechos plásticos más abundantes se encuentra poli (cloruro de vinilo) (PVC), que, después del polietileno (PE) y polipropileno (PP), es el tercer polímero más utilizado a nivel mundial, con una producción anual estimada de 40 millones de toneladas métricas. (PVC Free) Una solución ingeniosa a la problemática de los desechos de polímeros es su reutilización de para la fabricación de nuevos productos. La reutilización de los desechos de polímeros para preparar membranas para el tratamiento de agua es un enfoque que la comunidad científica ha propuesto en os últimos años. (Adamczak et al. 2020; Khanzada et al. 2024)

En este contexto, se han reportado propiedades prometedoras en cuanto a morfología y permeabilidad en membranas planas elaboradas a partir de PVC reciclado para aplicaciones en el tratamiento de agua, (Aji et al. 2020; Razzaq and Esfahani 2025). Sin embargo, el PVC presenta una naturaleza hidrófoba, lo que favorece el ensuciamiento de las membranas durante su uso. Una estrategia para mejorar su hidrofiliidad es la incorporación de nanotubos de carbono (MWCNT), los cuales, al ser funcionalizados con grupos COOH, no solo aumentan la afinidad por el agua, sino que también confieren una carga negativa a las membranas (Huhn-Ibarra et al. 2022). Esta modificación ha demostrado ser efectiva para mejorar el rechazo de sal y colorantes. ( Liu et al. 2015; Zhao et al. 2018)

En este trabajo se reporta la elaboración de membranas de fibra hueca (MFH) a partir de residuos de PVC, modificado con distintas concentraciones de MWCNT. Las membranas obtenidas mostraron una eficiencia notable en la remoción del colorante negro reactivo 5, alcanzando porcentajes de eliminación de hasta el 95.3 %. Además, los ensayos de antiensuciamiento utilizando goma xantana como agente modelo mostraron una recuperación del flujo de hasta el 97 %, lo que indica una excelente resistencia al ensuciamiento y buena capacidad de limpieza.

## Materiales y Métodos

El PVC se obtuvo de tubos transparentes reciclados. El N-metil-2-pirrolidinona anhidra (NMP, 99,5 %), el colorante negro reactivo 5 (BR5) y los nanotubos (MWCNT) se adquirieron de Sigma Aldrich.

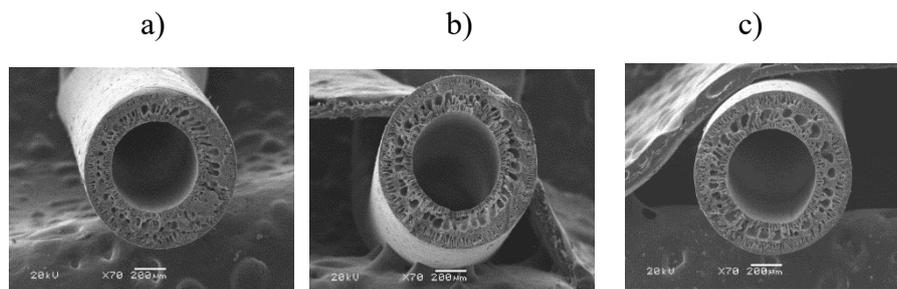
**Elaboración de las membranas:** Los MFH se fabricaron por inversión de fase húmedo-seco, con un spinneret diseñado a medida. Las soluciones poliméricas de extrusión se prepararon dispersando una cantidad específica de MWCNT funcionalizados con grupos COOH (0,02 o 0,04 % en peso) en NMP en

un baño ultrasónico durante 15 min. Posteriormente, se añadió el PVC a la solución de NMP/MWCNT en una concentración polimérica del 20 % en relación de 65 /35 % de relación PVC a 60 °C durante 18 h. La metodología para la funcionalización de los MWCNT se describe en un trabajo previo. (Huhn-Ibarra et al. 2022)

**Pruebas de antiensuciamiento y remoción de colorantes.** La presión de operación para las pruebas de flujo rechazo de colorantes y antiensuciamiento se fue de 5.5 bar. La concentración de colorante Black-5 fue de 50 ppm y la concentración de Goma Xantana para la prueba de antiensuciamiento fue de 1000mg/l. Para medir la concentración de Black-5 se utilizó un espectrómetro UV-vis (Biotek, cita3) ajustado a 595 nm.

## Resultados y Discusiones

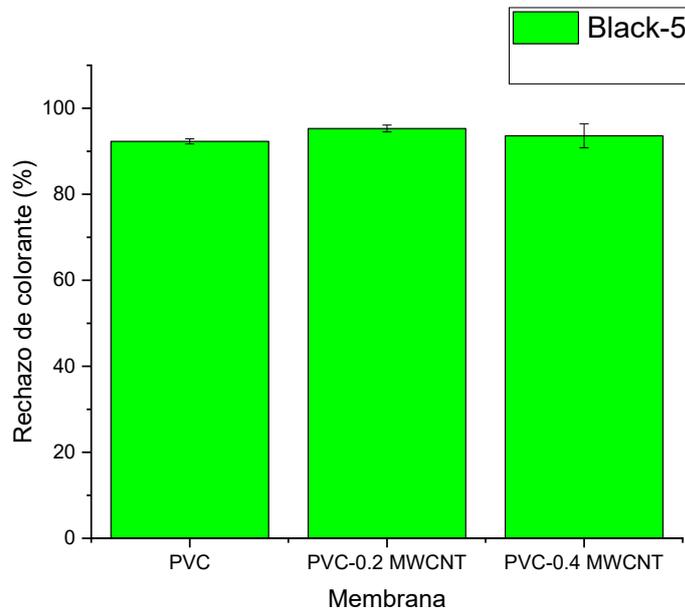
La figura 1 muestra la morfología de las membranas preparadas. Como se puede observar, las MFH de PVC presentan una morfología asimétrica con tamaños de poro más pequeño hacia la parte exterior e interior de la membrana. Además, todas las membranas muestran una circunferencia interna y externa bien definida con anillo de macrohuecos en la sección media y estructuras de tipo dedos cerca de la superficie interna y externa; la morfología alrededor de los macrohuecos es de tipo esponjosa la cual tiende a refinarse a medida que se agregan los MWCNT a las membranas. Esta ligera diferencia podría atribuirse al aumento de la viscosidad de las soluciones dopantes debido al MWCNT y a la alta afinidad de los MWCNT al agua lo que modifica el comportamiento de inversión de fase.



**Figura 1.** Imágenes SEM a corte transversal de membranas de fibra hueva de a) PVC b) PVC 0.2 MWCNT c) PVC 0.4 MWCTN a70 X

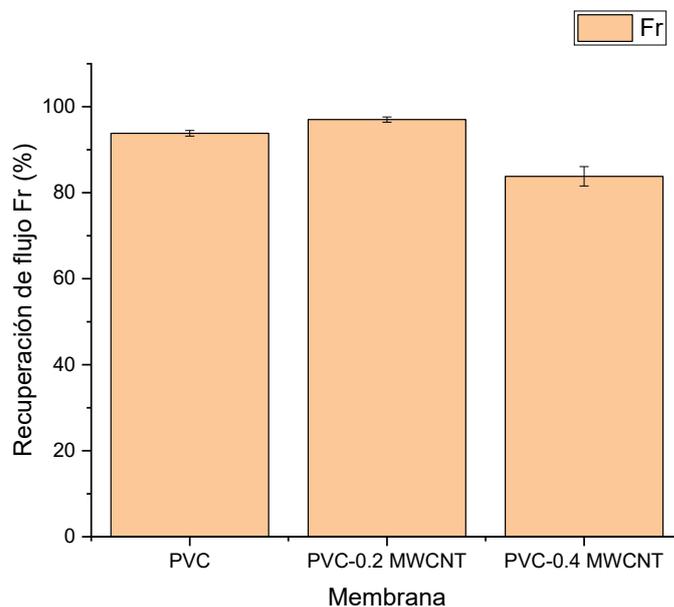
Los resultados de las pruebas de remoción de colorantes (figura 2) muestran una alta remoción de colorantes arriba del 92% para los tres tipos de membranas.

El orden de rechazo de colorante Black-5 en las membranas fue PVC 0.2 >PVC > PVC 0.4 lo que corresponden al mismo orden de tamaños de poro de las mismas. Estos resultados se explicarían tomando en cuenta que cuanto menor sea el tamaño de poro mejor remoción por efectos estéricos y electrostáticos (efecto de Donnan). El mejor resultado de la membrana con 0.2 MWCNT se debe una posible carga negativa más alta por la deprotonación de los grupos COOH de los MWCNT debido a su tamaño de poro más pequeño y a su electronegatividad aumentada por los MWCNT



**Figura 2.** Resultados de rechazo de colorante black-5 de las membranas de fibra hueca.

Los resultados de recuperación de flujo (figura 3) después de ensuciamiento por flujo de alimentación combinado de goma xantana, Black-5 y NaCl muestran un orden igual al de los resultados de remoción con solo colorantes siendo PVC-0.2 MWCNT (97%) > PVC(94%) > PVC-0.4 MWCNT (84%).



**Figura 3.** Resultados de recuperación de flujo después de procesos de tratamiento de aguas

El orden obtenido de recuperación podría explicarse al orden de contribución de los efectos que influyen en el antiensuciamiento, siendo el más preponderante el efecto estérico y de repulsión electrostática comparado con el de la hidrofiliidad. Esto podría especularse debido a que el mejor resultado lo obtuvo la membrana con mayor efecto de repulsión electrostático y por efectos estéricos la 0.2 MWCNT y en último lugar la membrana que podría esperarse ser la más hidrofílica la PVC 0.4 MWCNT.

## Conclusiones

Es posible preparar membranas de fibra hueca a partir de materiales reciclados de PVC con propiedades geométricas, morfológicas y mecánicas para soportar procesos de separación por nanofiltración. La adición de nanotubos de carbono en las membranas de fibra hueca logró mejorar las propiedades de carga negativa de las membranas, así como la hidrofiliidad de la mismas lo cual coadyuvo para obtener una mejor remoción de colorantes y una mejor recuperación de flujo en pruebas de antiensuciamiento alcanzando 92% y 97% respectivamente en la membrana con 0.2% de MWCNT.

## Referencias

- Adamczak M, Kamińska G, Bohdziewicz J.(2020) Application of waste polymers as basic material for ultrafiltration membranes preparation. *Water*;12(1).
- Aji MM, Narendren S, Purkait MK, Katiyar V. (2020) Utilization of waste polyvinyl chloride (PVC) for ultrafiltration membrane fabrication and its characterization. *J Environ Chem Eng*;8(2):103650.
- Goh PS, Othman MHD, Matsuura T.(2021) Waste Reutilization in Polymeric Membrane Fabrication: A New Direction in Membranes for Separation. *Membranes*;11(10):782.
- Huhn-Ibarra MJ, Loría-Bastarrachea MI, Duarte-Aranda S, Montes-Luna A de J, Ortiz-Espinoza J, González-Díaz MO, et al.(2022) Dual layer hollow fiber mixed matrix membranes with functionalized MWCNT for enhanced antifouling, salt and dye rejection in water treatment. *J Appl Polym Sci.* 139(47)
- Khanzada NK, Al-Juboory RA, Khatri M, Ahmed FE, Ibrahim Y, Hilal N.(2025) Sustainability in Membrane Technology: Membrane Recycling and Fabrication Using Recycled Waste. *Membranes*.14(2):52.
- Liu TY, Tong Y, Liu ZH, Lin HH, Lin YK, Van Der Bruggen B, et al.(2015) Extracellular polymeric substances removal of dual-layer (PES/PVDF) hollow fiber UF membrane comprising multi-walled carbon nanotubes for preventing RO biofouling. *Sep Purif Technol*,148:57–67.
- PVC Free. Available from: [https://ticmall.sgs.com/en/SGS-Green-Marks-PVC-Free#:~:text=Polyvinyl chloride \(PVC\) is the,leather%2C flooring%2C and pipes.](https://ticmall.sgs.com/en/SGS-Green-Marks-PVC-Free#:~:text=Polyvinyl chloride (PVC) is the,leather%2C flooring%2C and pipes.)
- Razzaq AU, Esfahani MR.(2025) Green(er) solvents for upcycling waste PVC into membranes. *J Memb Sci.* 717:123603.
- Zhao C, Yang B, Han J, Meng Y, Yu L, Hou D, et al.(2018) Preparation of carboxylic multiwalled-carbon-nanotube-modified poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membranes with improved performance and application for dye removal. *Appl Surf Sci.* 453, 502–12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.149>

# 3D scaffolds for bone tissue engineering based on reduced graphene oxide/ $\beta$ -tricalcium phosphate nanocomposites

A.P. Sánchez Cepeda<sup>1,\*</sup>, M.C. Pazos Zarama<sup>1,2</sup>, N. Rodríguez Fuentes<sup>3</sup>, R. Vera Graziano<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Básicas, Escuela de Posgrados, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC. Avda. Central del Norte, Vía Paipa, 150001 Tunja-Boyacá, Colombia

<sup>2</sup> Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC. Avda. Central del Norte, Vía Paipa, Tunja-Boyacá, Colombia

<sup>3</sup> Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. Calle 43 No.130 x 32 y 34. Chuburná de Hidalgo, Pinzón II, 97205 Mérida-Yucatán, México

<sup>4</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México UNAM. Avda. Universidad 04510, C.U., Coyoacán-Ciudad de México, México

\* E-mail: angelapatricia.sanchez@uptc.edu.co

**Keywords:** Bone diseases; drug delivery; 3D polymeric scaffolds; nanocomposites; tissue regeneration

## Introduction

New biomaterial-based therapies have been developed that offer treatments for diseases. However, long periods of antibiotic treatment for chronic infectious diseases have been the subject of studies due to additional hospital costs and secondary illnesses. This public health problem represents a challenge in the development of biomedical technologies to create new 3D antimicrobial scaffolds that not only prevent and treat infections, but also serve as vehicles for controlled antibiotic release and provide calcium phosphate depots during tissue regeneration. The role of biomaterials in biomedicine is to serve as vehicles for the application of high concentrations of drugs to the injury site without causing hypersensitivity reactions. They also provide biodegradability and biocompatibility for the controlled release of therapeutic agents in bone treatments such as osteomyelitis (L. Liu, Tang, & Wang, 2023; Y. Liu, Li, & Liang, 2022). Bone repair is an emerging field of bone tissue engineering that seeks rehabilitation using calcium phosphate bioceramics, which exhibit good biocompatibility and osteoinductive bioactivity. Its combination with innovative materials such as graphene oxide for drug loading makes it a more versatile biomaterial for biomedical applications (Murugan & Akshata, 2022). This project used additive manufacturing to fabricate 3D polymeric structures of polycaprolactone/poly(lactic acid) (PCL/PLA) copolymers reinforced with reduced graphene oxide/ $\beta$ -calcium triphosphate (rGO/ $\beta$ -TCP) nanocomposites, used as novel compounds to treat bone diseases and promote bone mineralization. These biomaterials were characterized by SEM and XRD, and cell viability and biocompatibility were evaluated according to ISO 10993-5 using primary rat osteoblasts (Authorized Protocol: CINVA-BRE-265).

## Materials and Methods

### Sintering heat treatment of $\beta$ -TCP and GO/ $\beta$ -TCP nanocomposites, fabrication, and cell viability of 3D scaffolds with PCL/PLA

Previously, following the methodology described by Sánchez *et al.* (Sánchez-Cepeda, Cedeño, *et al.*, 2024). 6% w/w rGO (% w/v taken with respect to 10% of the  $\beta$ -TCP ceramic) was dispersed in 10 mL of 0.2 M CTAB with ultrasonic stirring for 30 min in an ice bath to maintain the temperature at 50 °C. Then, the rGO was dried with a Schlenk line at 500 °C for 1 hour according to. Then, it was macerated with  $\beta$ -

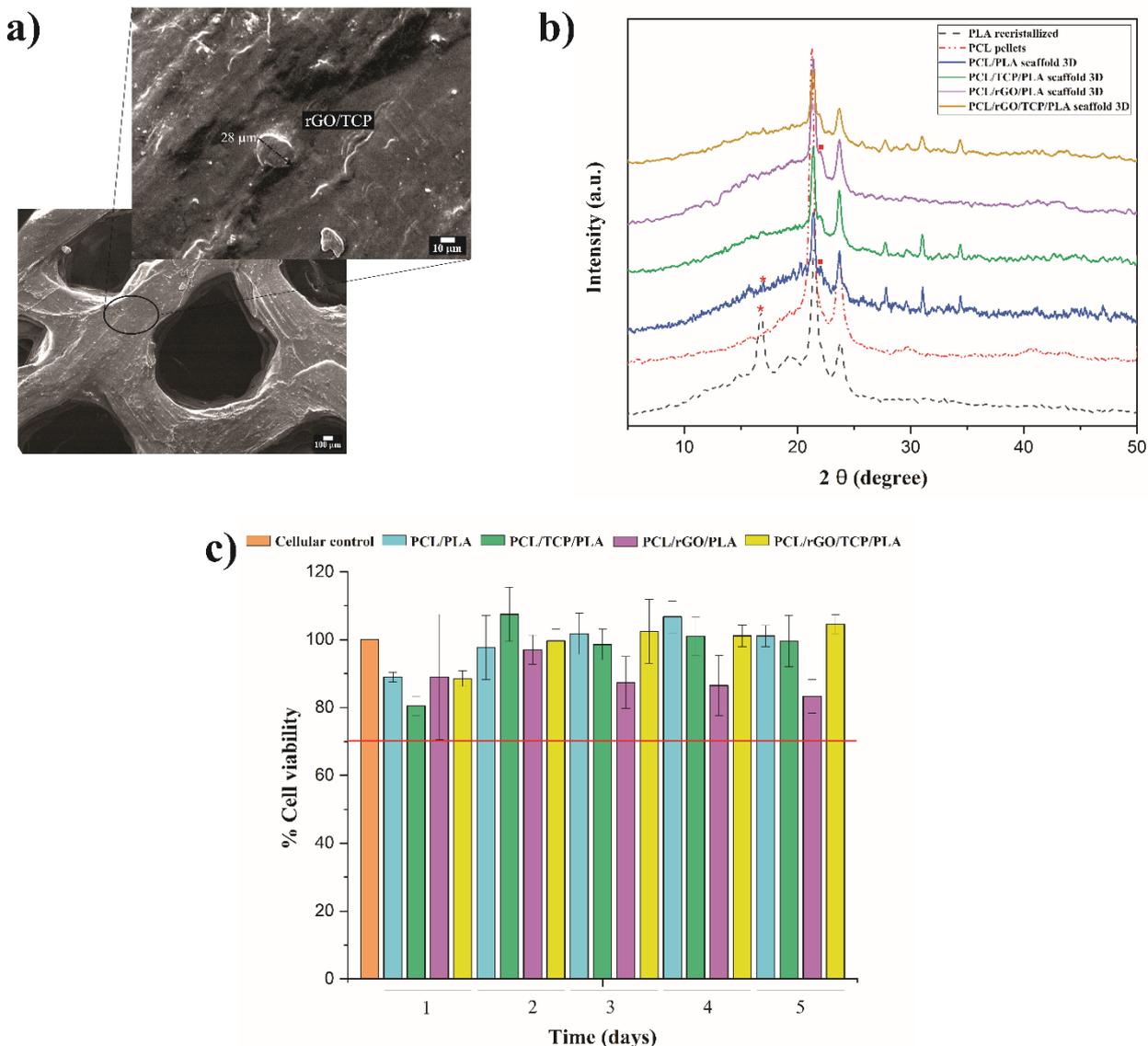
TCP in a micromill and synthesized at 600 °C for 1 hour, methodology of Sánchez *et al.* methodology (Sánchez Cepeda *et al.*, 2020). The synthesis of  $\beta$ -TCP (5%) and rGO/ $\beta$ -TCP (0.075%/99.925%) nanocomposites with polycaprolactone (PCL) and polylactic acid (PLA, recrystallized) [1:1] was carried out following the methodology proposed by Sánchez *et al.* (Sánchez-Cepeda, Pazos, *et al.*, 2024), producing the composite biomaterials with the manufacturing technique. To evaluate the biocompatibility of the scaffolds, a cell viability assay was performed according to ISO 10993-5 (1), using primary rat osteoblasts (Authorized Protocol: CINVA-BRE-265) and the Cell titer blue reagent (Promega) that quantifies the reduction of resazurin by viable cells for 5 days. The absorbance of the medium was determined at 570 nm in a Cytation 3 multimode plate reader (BioTekVR Instruments, Inc). Cell cultures without scaffolds were considered as controls.

## Results and Discussions

Fig. 1a, shows SEM images of the microstructure of 3D-printed scaffolds with rGO/TCP nanocomposites. A wrinkled topography, with surface roughness and irregularity, is observed when the rGO/TCP nanocomposites are present. By presenting desirable porosity, the scaffold can promote osteogenesis, neurogenesis, and angiogenesis during bone regeneration processes.

In Fig. 1b, the X-ray diffraction (XRD) spectrum of the 3D scaffolds is observed, describing the signals corresponding to a crystalline structure of the PCL/PLA biopolymers (PCL  $\rightarrow$   $2\theta$ : 21.26°, 23.63°; PLA  $\rightarrow$   $2\theta$ : 16.79°, 21.50°, 23.84°) and the TCP bioceramic ( $2\theta$ : 27.74°, 29.60°, 31.04°, 34.39°) immersed in the polymeric matrix. Following the ISO 10993-5 standard, the 3D scaffolds presented above 70% cell viability, Fig. 1c.

This response demonstrates that the treatments given with the different nanocomposites (GO,  $\beta$ -TCP, GO/ $\beta$ -TCP) were not cytotoxic, considering them biocompatible materials for subsequent studies of bone tissue regeneration and as drug release systems.



**Figure 1.** (a) SEM images of the microstructure of 3D-printed scaffolds with rGO/TCP nanocomposites; (b) X-ray diffraction (XRD) spectrum of 3D printed biomaterials and (c) Cell viability graphs of primary rat osteoblasts seeded on the 3D scaffolds and evaluated over 5 days of cell culture

## Conclusions

3D scaffolds composed of GO/TCP nanocomposites promoted cell adhesion and proliferation of primary rat osteoblasts by over 70%, results that met ISO 10993-5. Their highly porous microstructure and interconnected pores were important in allowing the passage of nutrients necessary to create a microenvironment during cell migration. These results demonstrate the potential use of GO/TCP nanocomposites as potential advanced biomaterials for biomedical applications.

## References

- Liu, L., Tang, H., & Wang, Y. (2023). Polymeric biomaterials: Advanced drug delivery systems in osteoarthritis treatment. *Heliyon*, 9(11), e21544. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21544>
- Liu, Y., Li, X., & Liang, A. (2022). Current research progress of local drug delivery systems based on biodegradable polymers in treating chronic osteomyelitis. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10.

- Murugan, E., & Akshata, C. R. (2022). Graphene oxide reinforced SrHAP composite as a drug carrier in bone regeneration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 219, 112822. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112822>
- Sánchez-Cepeda, A., Cedeño, E., Marín, E., Pazos, M. C., Ingrid, S.-C., Muñoz, E. d. J., & Vera-Graziano, R. (2024). Evaluation of the dispersion properties of graphene oxide/cetyltrimethylammonium bromide for application in nanocomposite materials. *RSC Advances*, 14(5), 3267-3279. doi:10.1039/D3RA04689C
- Sánchez-Cepeda, A., Pazos, M. C., Leonardo, P.-A., Ingrid, S.-C., Correa-Araujo, L. S., María de Lourdes, C. G., & Vera-Graziano, R. (2024). Functionalization of 3D printed poly(lactic acid)/graphene oxide/ $\beta$ -tricalcium phosphate (PLA/GO/TCP) scaffolds for bone tissue regeneration application. *RSC Advances*, 14(54), 39804-39819. doi:10.1039/D4RA05889E
- Sánchez Cepeda, Á. P., Vera Graziano, R., Chávez García, M. d. L., Pazos Zarama, M. C., Silva Cote, I. Z., & Ballinas Indili, R. (2020). Estudio del óxido de grafeno (GO) en la densificación de  $\beta$ -fosfato tricálcico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 6(6) 338-342.

# Degradation of electrospun collagen-chitosan and polyaniline membranes crosslinked with glutaraldehyde

Tonantzi Pérez-Moreno<sup>1</sup>, G. Arriaga<sup>2</sup>, J. S. Jaime Ferrer<sup>3</sup>, G. Luna-Bárceñas<sup>2</sup>, J. Ledesma García<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, León, Gto.

<sup>3</sup> The Institute of Advanced Materials for Sustainable Manufacturing, Tecnológico de Monterrey, Santiago de Queretaro 76130, Mexico

\* E-mail: [tonantzi.perez@uaq.mx](mailto:tonantzi.perez@uaq.mx)

**Key words:** collagen, chitosan, electrospinning, crosslinking with glutaraldehyde

## Introduction

Membranes used for tissue engineering composed solely of collagen (Coll) or chitosan (Ch) exhibit excellent biocompatibility and bioactivity, promoting cell adhesion, migration, and proliferation and intrinsic antibacterial properties and favourable interactions with glycosaminoglycans. However, suffer from poor mechanical strength and rapid degradation in physiological environments, limiting their long-term applicability (Rezvani Ghomi et al., 2021; Wang et al., 2011).

The Polyaniline (Pani) is integrated into tissue scaffolds to mimic the electrophysiological properties of native cardiac tissue, while adding conductivity, does not inherently address mechanical limitations and degradation (Borriello et al., 2011).

To overcome these challenges, crosslinking the three polymers is a vital strategy employed to enhance the mechanical properties, reduce swelling, and modulate the degradation rate of these biomaterials (Karthikeyan et al., 2024). Crosslinking agents used with Coll involved EDC/NHS, UV, heat and glutaraldehyde (GTA) (Adamiak & Sionkowska, 2020). The last is widely used in biomedical applications due to its high reactivity with amino groups present in Coll and Ch (Hulupi & Haryadi, 2019). GTA crosslinking forms stable imine bonds, significantly improving the mechanical integrity and enzymatic resistance of the membranes (Islam et al., 2021). However, concerns about the cytotoxicity of residual GTA require careful optimisation of the crosslinking protocol and thorough washing procedures (Gough et al., 2002). According to literature, GTA concentrations, depend on cell line or time of interaction, around 100 to 200 mM or 0.2% (Scheffel et al., 2015).

On the other hand, GTA is often applied via vapor-phase exposure (Sallent et al., 2019). However, to ensure effective interaction between Ch and Pani, the crosslinking reaction can be carried out separately prior to their incorporation with Coll. This approach promotes the formation of imine bonds between the secondary amine groups of Pani and the primary amine groups of Ch, enhancing network stability and polymer compatibility.

This document will further delve into the mechanisms of crosslinking and degradation in Coll-Ch/Pani electrospun membranes, highlighting the benefits and considerations of using glutaraldehyde, and outlining the expected results from such modifications.

## Materials y Methods

Type I Coll solution was prepared in a mixture of 10X PBS and ethanol. Separately, Ch solutions in acetic acid were prepared with Pani and 10% GTA at (G): 2.5 (a) and 5.2 (b)  $\mu\text{l}/\text{mL}$ . These were mixed with the collagen solution (R): at a ratio of 4:1 (1) and 3:1 (2)) and dissolved in dimethylformamide (DMF). The nomenclature of the samples is base on ATGR. As control sample Coll-Ch/c2 were used.

Electrospinning was performed in a Inovenso NE100 single nozzle, at 24 kV, 0.3 ml/h flow rate, with a 12 cm tip-to-collector distance and rotating drum collector with 100 rpm.

As extra treatment (E) the membranes were expose to 0.8  $\mu\text{l}/\text{ml}$  GTA solution with acetone as solvent, at room temperature for 24 h. After, the membranes were dry at 40°C for 24 h.

For membrane degradation, slides of around 0.5 x 0.5 cm Coll-Ch/Pani membranes were weighed and 1 ml of PBS 1X was added to every sample. The aqueous part was removed at 1, 3, 5, 7 and 15 days. The samples were dried at room temperature for 24 h and weighed. The percentage of loss material was obtain with the equitation (1) were  $M_i$  is the initial weigh and  $M_f$  is the final (Deng et al., 2019).

$$\% \frac{M_f}{M_i} = \frac{M_f - M_i}{M_i} * 100$$

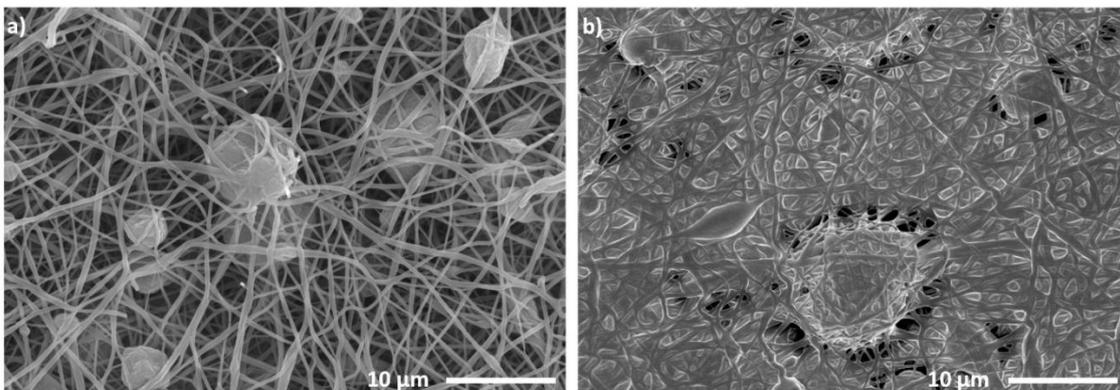
SEM microscopy was carried out in a JEOL JSM-7401F device were at an accelerating voltages of 15 kV and FTIR spectroscopy with ATR in a Thermo Fisher #.

## Results and Discussion

The crosslinked membranes of Coll-Ch/Pani with and without extra treatment are shown in Figure 1. Figure 1a shows impurities that have attached to the Ch-Pani conglomeration, resulting in beads in the fibres, which could be attributed to conglomeration of Ch crosslinked to Pani, that not allowed continues fiber formation. The fibres have a diameter of about  $169 \pm 55$  nm.

In the other hand, the post extra treatment maintains the fibers structure of the membrane as Figure 1b. The diameter fibers is around  $170 \pm 35$  nm, with the same beads, as well as, conjunction of some fibers.

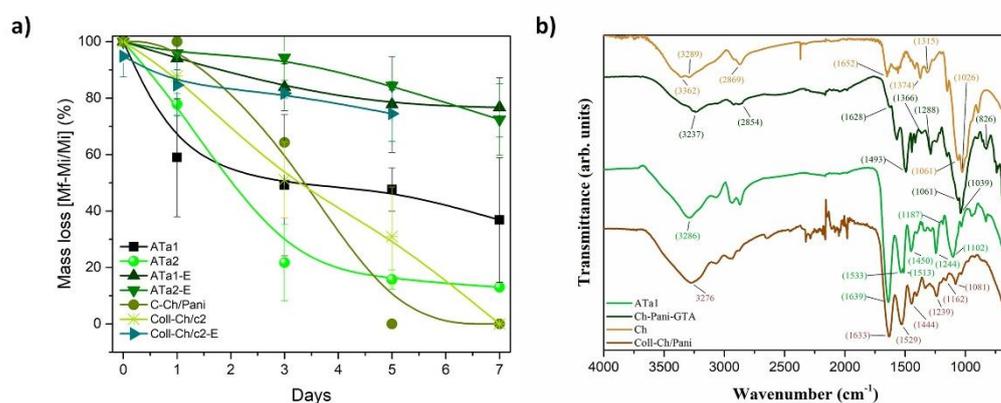
As illustrated in Figure 2a, membranes treated with an excess of GTA exhibited remarkable resistance to degradation, retaining close to 70% of their initial mass by day 7. In sharp contrast, the uncrosslinked membranes showed a rapid and near-total loss of integrity, with only 40% and 20% retention for the different control groups by day 7. The control samples without any GTA treatment were completely degraded within the same period. This superior performance is directly attributed to the formation of a crosslinked network between the polymer chains and the GTA, which improves the structural integrity of the membrane and resistance to degradation.



**Figure 1.** SEM micrography of ATa1 membranes (a) crosslinked with GTA in the solution, and (b) with extra treatment of GTA.

Figure 2b shows that the incorporation of GTA into Ch and Pani solutions promoted the formation of Schiff base linkages. The formation of these bonds was attributed to key absorption band changes in the FTIR spectrum, such as shift in the broad band at  $3237\text{ cm}^{-1}$  (corresponding to O-H and N-H groups), involving the free amino groups of the polymers in the reaction. The band at  $1628\text{ cm}^{-1}$  is directly attributed to the stretching of the C=N (imine) bond (Islam et al., 2021). Changes observed in the peaks at  $1366\text{ cm}^{-1}$  and  $1061\text{ cm}^{-1}$  are associated with vibrations of primary and secondary amino groups that were linked in the reaction.

The presence of these Schiff base linkages is the key mechanism behind the superior degradation resistance observed in Figure 2a, as the crosslinking creates a more robust and stable polymer network that protects the membranes from hydrolysis and enzymatic degradation.



**Figure 2.** Degradation test of membranes ATGR, ATGR-E and Coll-Ch/c2 using 1X PBS on different days (standard error,  $n=3$ ) (a) and FTIR spectra of membrane Ata1 and controls, such as Coll-Ch/Pani, Ch and Ch-Pani-GTA (b).

## Conclusions

The incorporation of GTA into the Coll-Ch-Pani blend for electrospinning significantly prolonged the degradation time of the resulting membranes. This substantial improvement in stability is attributed to the formation of imine bonds between the polymer chains. These bonds act as molecular bridges, creating a three-dimensional network that increases the crosslinking density of the material. Crosslinking with GTA not only could enhance the membranes mechanical integrity but also makes them more suitable for future biomedical applications that require long-term stability.

## References

- Adamiak, K., & Sionkowska, A. (2020). *Current methods of collagen cross-linking: Review*. International Journal of Biological Macromolecules, **161**, 550–560.
- Borriello, A., Guarino, V., Schiavo, L., Alvarez-Perez, M. A., & Ambrosio, L. (2011). *Optimizing PANi doped electroactive substrates as patches for the regeneration of cardiac muscle*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **22(4)**, 1053–1062.
- Deng, Z., Schweigerdt, A., Norow, A., & Lienkamp, K. (2019). *Degradation of Polymer Films on Surfaces: A Model Study with Poly(sebacic anhydride)*. Macromolecular Chemistry and Physics, **220(15)**, 1900121.
- Gough, J. E., Scotchford, C. A., & Downes, S. (2002). *Cytotoxicity of glutaraldehyde crosslinked collagen/poly(vinyl alcohol) films is by the mechanism of apoptosis*. Journal of Biomedical Materials Research, **61(1)**, 121–130.

- Hulupi, M., & Haryadi, H. (2019). *Synthesis and Characterization of Electrospinning PVA Nanofiber-Crosslinked by Glutaraldehyde*. Materials Today: Proceedings, **13**, 199–204.
- Islam, M. M., Abusamra, D. B., Chivu, A., Argüeso, P., Dohlman, C. H., Patra, H. K., Chodosh, J., & González-Andrades, M. (2021). *Optimization of collagen chemical crosslinking to restore biocompatibility of tissue-engineered scaffolds*. Pharmaceutics, **13**(6).
- Karthikeyan, L., Rithisa, B., Min, S., Hong, H., Kang, H., Thangam, R., & Vivek, R. (2024). *Multimodal biomedical utility of polyaniline-based supramolecular nanomaterials*. In Chemical Engineering Journal, **493**.
- Rezvani Ghomi, E., Nourbakhsh, N., Akbari Kenari, M., Zare, M., & Ramakrishna, S. (2021). *Collagen-based biomaterials for biomedical applications*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, **109**(12), 1986–1999.
- Sallent, I., Capella-Monsonís, H., & Zeugolis, D. I. (2019). *Production and characterization of chemically cross-linked collagen scaffolds*. Methods in Molecular Biology, **1944**, 23–38.
- Scheffel, D. L. S., Soares, D. G., Basso, F. G., De Souza Costa, C. A., Pashley, D., & Hebling, J. (2015). *Transdermal cytotoxicity of glutaraldehyde on odontoblast-like cells*. Journal of Dentistry, **43**(8), 997–1006.
- Wang, X., Sang, L., Luo, D., & Li, X. (2011). *From collagen–chitosan blends to three-dimensional scaffolds: The influences of chitosan on collagen nanofibrillar structure and mechanical property*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **82**(1), 233–240.

# Manufacturing of a PVDF/GO/PLA multilayer membrane as an adsorbent material for heavy metal ions generated by coal mining

S. Segura Peña<sup>1,2</sup>, A.P. Sánchez Cepeda<sup>2,3,\*</sup>, P.V. Acevedo Durán<sup>2</sup>, S.H. Borda Soler<sup>2</sup>, A. Saldaña Robles<sup>4</sup>, L.R. Vega Zuleta<sup>5</sup>, R.E. Cedeño Bernal<sup>5</sup>, E. Marín Moares<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Doctorado en Ingeniería de Recursos Naturales. Instituto de Recursos Naturales y Ordenamiento del Territorio (INDUROT). Universidad de Oviedo-España.

<sup>2</sup> Universidad Santo Tomás - Dirección de Ciencias Básicas –Líder del Grupo de Ciencias Aplicadas GCAT y Semillero de Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomás, Avda. Universitaria No. 45 - 202, 150003, Tunja-Boyacá, Colombia.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Básicas, Escuela de Posgrados, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC. Avda. Central del Norte, Vía Paipa, 150001, Tunja-Boyacá, Colombia.

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Agrícola. Universidad de Guanajuato. Ex Hacienda El Copal km 9; carretera Irapuato-Silao, 36500, Irapuato, Guanajuato, México.

<sup>5</sup> Técnicas Fototérmicas, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional. Calz Legaria 694, Col. Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, México.

\* E-mail: angelapatricia.sanchez@uptc.edu.co

Keywords: Multilayer membranes; electrospinning; graphene oxide; chromium; mining

## Introduction

Coal mining is a significant economic activity in various regions of Colombia (Arias, 2015; Corradine, 2011). Coal mining is a significant economic activity in various regions of Colombia (Arias, 2015; Corradine, 2011). However, this extractive activity has generated serious environmental consequences, primarily due to the release of heavy metals (iron and chromium), causing the leaching of sulfides such as pyrite (Aduvire, 2006; Salamanca, 1999). The presence of hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ), a highly toxic and carcinogenic metal, aggravates the environmental situation because it poses a risk to public health and local ecosystems (Santana et al., 2020). Faced with this problem, multiple technologies for removing heavy metals from wastewater have been explored. Among them, adsorption has emerged as one of the most effective, especially through the use of functionalized nanomaterials such as graphene oxide (GO), which, thanks to its large surface area, high porosity, and abundance of oxygenated groups, has demonstrated a high affinity for metal ions (Zhao et al., 2011; Silva & Rosas, 2016; Adel et al., 2022; F. Zhu et al., 2021). In this study, the adsorption capacity of multilayer PVDF/GO/PLA electrospun membranes was evaluated, identifying their chemical composition by FTIR, surface morphology by scanning electron microscopy (SEM), and  $\text{Cr}^{6+}$  ion adsorption by spectrophotometric method.

## Materials y Methods

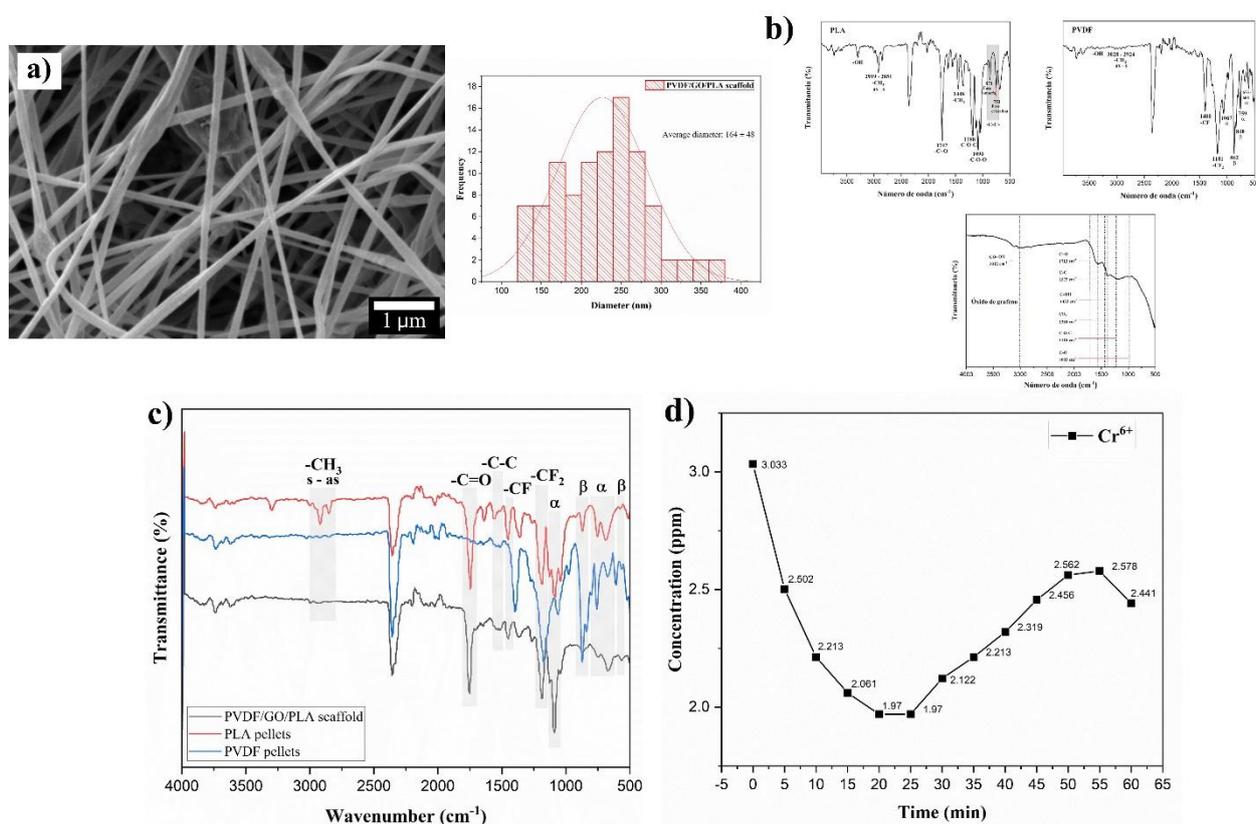
### Fabrication of PVDF/GO/PLA electrospun membranes

The PLA-GO (poly (lactic acid)-graphene oxide) and PVDF (polyvinylidene fluoride) polymer solutions were prepared separately. The GO was dispersed in 2,2,2-Trifluoroethanol using ultrasound at 50% amplitude for 10 min. Subsequently, PLA was added under magnetic stirring at 400 rpm until dissolved at room temperature. The PVDF was dissolved in AC/DMAC for 2 hours under magnetic stirring at 300 rpm and a temperature of 50°C. Morphological characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), the chemical composition was identified.

## Results y Discussion

In Fig. 1a, scanning electron microscopy (SEM) showed that thinner fibers had a higher surfaceto-volume ratio, which more effectively exposed the active sites of graphene oxide (GO), thus improving the interaction with  $\text{Cr}^{6+}$  ions present in contaminated water. The heavy metal adsorption performance is reflected by the homogeneous dispersion of GO in the membrane. Fig. 1b, shows FTIR spectroscopy

analysis, which describes the characteristic bands of PLA (C=O (1747  $\text{cm}^{-1}$ ), C–O–C (1188–1090  $\text{cm}^{-1}$ ), weak bands (2919–2851  $\text{cm}^{-1}$ )). For PVDF, the characteristic C–F stretching bands are observed at 1400  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CF}_2$  backbone stretching and deformation bands at 1181, 1067, 862  $\text{cm}^{-1}$ . The characteristic bands of GO are observed at 1712  $\text{cm}^{-1}$  of the carboxyl group (C=O) as a possible overlap, the conjugated ring group at 1575  $\text{cm}^{-1}$  (C–C) and the epoxide/ether group at 1118–1093  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). Fig. 1c, shows the absorbance evolution of the  $\text{Cr}^{6+}$ –1,5-diphenylcarbazide complex over 60 minutes, maintaining a solution pH of 2.3. A rapid decrease in absorbance is evident during the first 20 minutes, suggesting rapid initial adsorption kinetics. Between 20 and 25 minutes, an apparent equilibrium point is reached with a  $\text{Cr}^{6+}$  ion adsorption of 1.063 ppm (Fig. 1d), followed by a slight increase in absorbance (from 0.06 to 0.11 units) at around 60 minutes. This behavior may be due to a partial desorption phenomenon, in which weakly adsorbed  $\text{Cr}^{6+}$  ions return to the solution, possibly because of weak Van der Waals bonds or competition between active sites. It is also possible that some of the  $\text{Cr}^{6+}$  has been adsorbed on low affinity sites or that partial saturation of the membrane has generated a redistribution of the ions.



**Figure 1.** (a) SEM micrographs of the PVDF/GO/PLA electrospun fibers; FT-IR spectra of: (b) PLA pellets; PVDF pellets; GO powder; (c) PVDF/GO/PLA electrospun membranes and (d)  $\text{Cr}^{6+}$  absorbance curve (ppm) versus time of PVDF/GO/PLA electrospun membranes

## Conclusions

The high initial efficiency can be attributed to the high concentration of oxygenated groups present in the GO, which interact with  $\text{Cr}^{6+}$  through electrostatic attraction, as well as to the surface roughness of the polymer fibers and the homogeneous distribution of GO in the PLA matrix. These factors provide a three-dimensional network with multiple active sites for contaminant capture.

## References

- Amirov, R.R., Shayimova, J., Nasirova, Z., & Dimiev, A.M. (2017). Chemistry of graphene oxide.
- Adel, M., Ahmed, M. A., Elabiad, M. A., & Mohamed, A. A. (2022). Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100719. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2022.100719>

- Aduvire, O. (2006). Drenaje ácido de mina generación y tratamiento. [http://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258\\_0000001.pdf](http://info.igme.es/SidPDF/113000/258/113258_0000001.pdf)
- Arias, J. (2015, August 13). Carbón y desarrollo en Colombia. Zero. <https://bit.ly/3u7vQPr>
- Corradine, A. (2011). De las ferrerías a la siderúrgica. Revista Credencial Historia. <https://bit.ly/3tjKX98>
- Salamanca, P. (1999). DIAGNÓSTICO GEOLÓGICO-MINERO DE LOS CARBONES METALÚRGICOS Y ESPECIALES EN EL DEPARTAMENTO DE BOYACÁ.
- Santana, C. S., Montalván Olivares, D. M., Silva, V. H. C., Luzardo, F. H. M., Velasco, F. G., & de Jesus, R. M. (2020). Assessment of water resources pollution associated with mining activity in a semi-arid region. *Journal of Environmental Management*, 273, 111-148. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111148>
- Silva, E., & Rosas, O. (2016). Electrodo transparentes conductores basados en óxido de grafeno reducido para depósito electroquímico de óxidos semiconductores de interés fotovoltaico. CIMAV REPOSITORIO. <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/186>
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X. (2011). Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10454–10462. [https://doi.org/10.1021/ES203439V/SUPPL\\_FILE/ES203439V\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ES203439V/SUPPL_FILE/ES203439V_SI_001.PDF)
- Zhu, F., Zheng, Y. M., Zhang, B. G., & Dai, Y. R. (2021). A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123608. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123608>

# Formulation of sponges based on GO/biosilica nanocomposites applied as adsorption materials for heavy metal ions present in waters contaminated by mining

**S.L. Combariza Camargo<sup>1</sup>, S. Segura Peña<sup>1,2</sup>, A.P. Sánchez Cepeda<sup>1,3,\*</sup>, A. Saldaña Robles<sup>4</sup>, L.R. Vega Zuleta<sup>5</sup>, R.E. Cedeño Bernal<sup>5</sup>, E. Marín Moares<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Santo Tomás - Dirección de Ciencias Básicas –Líder del Grupo de Ciencias Aplicadas GCAT y Semillero de Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomás, Avda. Universitaria No. 45 - 202, 150003, Tunja-Boyacá, Colombia.

<sup>2</sup> Doctorado en Ingeniería de Recursos Naturales. Instituto de Recursos Naturales y Ordenamiento del Territorio (INDUROT). Universidad de Oviedo-España.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Básicas, Escuela de Posgrados, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC. Avda. Central del Norte, Vía Paipa, 150001, Tunja-Boyacá, Colombia.

<sup>4</sup> Departamento de Ingeniería Agrícola. Universidad de Guanajuato. Ex Hacienda El Copal km 9; carretera Irapuato-Silao, 36500, Irapuato, Guanajuato, México.

<sup>5</sup> Técnicas Fototérmicas, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional. Calz Legaria 694, Col. Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500, Ciudad de México, México.

\* E-mail: [angelapatricia.sanchez@uptc.edu.co](mailto:angelapatricia.sanchez@uptc.edu.co)

**Keywords:** Sponges; graphene oxide; biosilica; chromium; mining

## Introduction

Waste and wastewater production are the product of anthropogenic activities (livestock farming, agriculture, industry such as mining), as well as continued demographic and socioeconomic growth and the indiscriminate use of water resources in municipal/domestic, recreational, and environmental areas (du Plessis, 2017). The above is attributed to the rapid industrialization that has affected different bodies of water such as rivers, lakes, seas and oceans (du Plessis, 2022). There are efficient systems for the adsorption of contaminants and the removal of heavy metals, Tejada-Tovar et al. (Tejada-Tovar et al., 2015). In this study, PLA polymeric sponges reinforced with GO/biosilica nanocomposites (GO, graphene oxide) were synthesized, where graphene oxide (GO) increases its surface area with ion exchange due to the presence of oxygenated groups (hydroxyls, carboxylic acids, epoxides, carbonyls), Amirov et al. (Amirov et al., 2017), and biosilica has high porosity that facilitates fluidity of liquids and cation exchange during the adsorption of heavy metal nanoparticles, Sun et al. (Sun et al., 2020). The sponges' microstructure was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), and Cr<sup>6+</sup> ion adsorption was evaluated spectrophotometrically. The polymer sponge's performance during the Cr<sup>6+</sup> ion adsorption process was observed in the first 20 min., with an adsorption rate of 1.116 ppm, thus demonstrating a potential solution for decontaminating water effluents with new technologies.

## Material and Methods

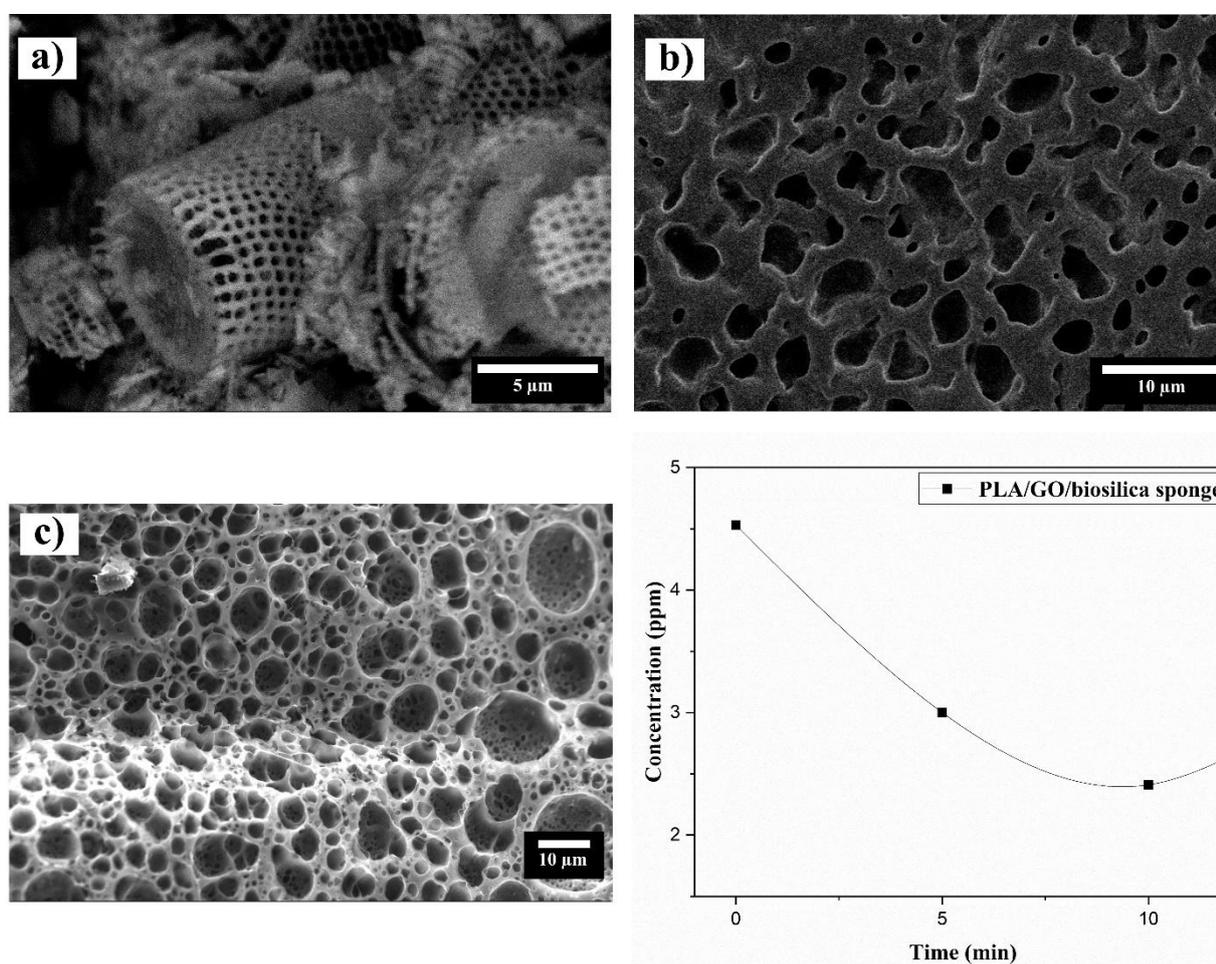
### Synthesis of GO/biosilica-reinforced polymer sponges

Initially, the biosilica (acquired from a deposit in the department of Boyacá, Colombia) was cleaned by a thermal process at 700°C, macerated with GO for 30 min, and functionalized with 5M NaOH. It was dispersed in an organic solvent with ultrasound for 15 min. For the synthesis of the sponge with 13% w/v PLA, it was reinforced with GO/biosilica nanocomposites (30% w/v/1 g), following the methodology of Sánchez et al. (Sánchez-Cepeda et al., 2024). The resulting sponges and biosilica were characterized by scanning electron microscopy (SEM) to observe the surface morphology, the distribution of biosilica in the polymer matrix, and the distribution and interconnection of pores. The approximate measurement of

the pore size was performed with the Image J Software and the concentration of the  $\text{Cr}^{6+}$  metal ions was evaluated by the spectrophotometric method at an absorbance of 540 nm for chromium.

## Results and Discussion

In Fig. 1a, the biosilica exhibits unique porous structures (pore diameters ranging from 137 nm to 1.38  $\mu\text{m}$ ), which can be used as a representative example of its applicability as a structural reinforcement. In Fig. 1c, the porous morphology of the PLA/GO/biosilica sponge is observed (pore diameter distribution ranging from 0.611 to 12.97  $\mu\text{m}$ , average diameter of 2.501  $\mu\text{m}$ ) much more porous than the PLA sponge (0.605 to 6.827  $\mu\text{m}$ , average diameter of 2.608  $\mu\text{m}$ ), Fig. 1b. This porosity was generated during polymer solidification and ultrasonic agitation, in addition to the extraction of PVA during washing with distilled water. Fig. 1d shows the absorbance evolution of the  $\text{Cr}^{6+}$ -1,5-diphenylcarbazide complex, where a rapid decrease in absorbance is observed at 10 minutes with a  $\text{Cr}^{6+}$  ion adsorption of 2.12 ppm (pH 7.3 – 7.5), suggesting rapid initial adsorption kinetics. The high initial efficiency during the first 10 minutes can be attributed to the high concentration of oxygenated groups present in the enhanced biosilica (silanol groups) and its functionalization with graphene oxide, which increased the anchoring groups for  $\text{Cr}^{6+}$  interaction through electrostatic attraction and ion exchange.



**Figure 1.** Scanning electron microscopy (SEM) images of fossilized diatomaceous biosilica (a); sponges made of: PLA (b); PLA/GO/biosilica (c) and the response time profile of the PLA/GO/biosilica sponge to  $\text{Cr}^{6+}$  solution at concentration of 3 ppm (d)

## Conclusions

The PLA sponge reinforced with GO/biosilica nanocomposites performed well in the  $\text{Cr}^{6+}$  ion adsorption mechanism, depending on the pH, ionic affinity, and contaminant structure. The oxygenated groups increased during biosilica functionalization and obtained during GO synthesis improved the efficiency of the adsorption system.

## References

- Amirov, R.R., Shayimova, J., Nasirova, Z., & Dimiev, A.M. (2017). Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations. *Carbon*, 116, 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.095>
- du Plessis, A. (2017). Global Water Availability, Distribution and Use. In *Springer Water* (pp. 3– 11). Springer Nature. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-49502-6\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-49502-6_1)
- du Plessis, A. (2022). Persistent degradation: Global water quality challenges and required actions. *One Earth*, 5(2), 129–131. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2022.01.005>
- Sánchez-Cepeda, A., Cedeño, E., Marín, E., Pazos, M. C., Ingrid, S.-C., Muñoz, E. d. J., & VeraGraziano, R. (2024). Evaluation of the dispersion properties of graphene oxide/cetyltrimethylammonium bromide for application in nanocomposite materials. *RSC Advances*, 14(5), 3267-3279. <https://doi.org/10.1039/D3RA04689C>
- Tejada-Tovar, Candelaria, Villabona-Ortiz, Ángel, & Garcés-Jaraba, Luz. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *TecnoLógicas*, 18(34), 109-123. [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S012377992015000100010&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S012377992015000100010&nrm=iso)
- Sun, Z., Liu, B., Li, M., Li, C., & Zheng, S. (2020). Carboxyl-rich carbon nanocomposite based on natural diatomite as adsorbent for efficient removal of Cr (VI). *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 948–959. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.034>