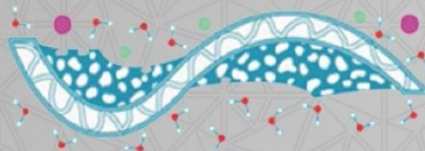


ISSN: 2395-8650



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

XII CONGRESO ANUAL

CONGRESO TRILATERAL MÉXICO, BRASIL, ITALIA

**DÍAS 15, 16 Y 17
DE NOVIEMBRE DE 2023**

Ciudad de Santiago de Querétaro Qro

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



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO

F1 | **FACULTAD**
DE INGENIERÍA



DIRECTORIO

Dr. Enrique Graue Weichers

Rector

Dr. Leonardo Lomelí Vanegas

Secretario General

Dr. William H. Lee Alardín

Coordinador de la Investigación Científica

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Director del Instituto de Investigaciones en Materiales

Dra. Janet Ledesma García

Dra. Sandra Rivas Gándara

Editores

Marthalu

Jacquelin

Diseño de la portada

Comité Directivo SMCyTM

- ▶ Dra. Janet Ledesma García (UAQ). *Presidente*
- ▶ Dr. Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ). *Vicepresidente*
- ▶ Dra Minerva Guerra Balcázar (UAQ). *Tesorera*
- ▶ Dr. Sergio Miguel Durón Torres (UAZ). *Secretario de Eventos*
- ▶ Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara (UAQ). *Secretario de Difusión*

Comité Organizador UAQ - CIDETEQ

- ▶ Dra. Janet Ledesma García (UAQ). *Presidente*
- ▶ Dra. Minerva Guerra Balcázar (UAQ). *Vicepresidenta*
- ▶ Dr. Ricardo Escalona Villalpando (UAQ). *Secretario General*
- ▶ Dr. Luis Gerardo Arriaga (CIDETEQ). *Coordinador de Conferencias Plenarias*
- ▶ Dr. Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ). *Coordinador del Comité Científico y Temáticas Científicas*
- ▶ Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara (UAQ). *Coordinadora Financiera*
- ▶ Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (UAQ). *Coordinadora de Actos Sociales*

Comité Científico

- ▶ Fabiola Ilian Espinosa Lagunes (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Ricardo Escalona Villalpando (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Dulce Victoria Estrada Osorio (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Alejandra Martínez Lázaro (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Luis Javier Zalazar Gastelum (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Janet Ledesma García (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Minerva Guerra Balcázar (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Sandra Virginia Rivas Gándara (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Luis Javier Torres Pacheco (Universidad Autónoma de Querétaro)
- ▶ Luis Gerardo Arriaga Hurtado (CIDETEQ)
- ▶ Walter Noé Velázquez Arjona (CIDETEQ)



El XII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas fue auspiciado por las Instituciones:



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE QUERÉTARO



FACULTAD
DE INGENIERÍA



Laboratorio
Nacional de
Micro y Nano
Flúidica



MENSAJE COMITÉ ORGANIZADOR

El XII Congreso Anual de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas y primer congreso trilateral México-Brasil-Italia se desarrolla en un escenario internacional, con el objetivo de colaborar y difundir los avances científicos y tecnológicos en el estudio de membranas, donde se analizarán los problemas de carácter social, económico y cultural de los países que conformaran este evento, por lo que se abordaran nuevos paradigmas para satisfacer las necesidades mundiales.

Actualmente la ciencia y tecnología de membranas, se ha ido renovando año con año, donde se han conjuntado esfuerzos, para la generación de nuevos conocimientos y experiencias, en la aplicación de áreas de oportunidad o desarrollo de la ciencia y tecnología en cualquier campo en donde se constituya como una opción viable de tecnología limpia, creando soluciones para el bien de la sociedad. Es por ello por lo que se tienen diversas áreas de aplicación, para conocer las tendencias de desarrollo, tales como: tratamiento de efluentes, conversión y almacenamiento de energía, uso en baterías de iones, separación de gases, aplicaciones biomédicas, generación de nuevos materiales nanocompuestos, son sólo una muestra del extenso campo en donde se puede incursionar.

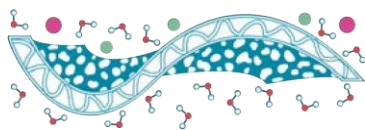
En nuestro país, la investigación de membranas ha sido referente internacional y los trabajos que se presentan en el XII Congreso Anual dan cuenta de la contribución científica y tecnológica nacional a esta importante área de estudio y denota la contribución que se ha tenido con los países de Italia y Brasil, para fomentar el desarrollo, colaboración e intercambio científico.

La Universidad Autónoma de Querétaro y la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas, han reunido esfuerzos para realizar de manera conjunta la doceava versión de este importante evento que se llevara a cabo en la simbólica Ciudad de Santiago de Querétaro. Donde se tendrán conferencias Magistrales, presentación de trabajos por la comunidad estudiantil de las diversas instituciones, foros de discusión, así como de una convivencia intercultural, serán las vías de participación para conocer los avances trilaterales sobre membranas, en la solución de problemas en temas de salud, medio ambiente y energía.

El congreso XII se llevará a cabo del 15 al 17 de noviembre del 2023, donde se compartirán experiencias que servirán como catalizadores de nuevas ideas y ampliarán las perspectivas de aplicación de las membranas en el sector, científico, tecnológico e industrial.

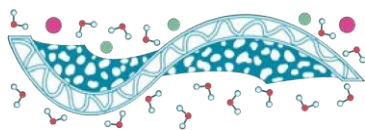
Nos complace darles una cordial bienvenidos al XII Congreso de la Sociedad Mexicana de Membranas, esperamos disfruten y se cumplan sus expectativas de este evento, en donde se fomente la colaboración y convivencia intercultural.

Dra. Janet Ledesma García
Presidenta del Comité Organizador



ÍNDICE

Desarrollo de membranas a base de fibras fotoactivas de ZnO/CA/g-C₃N₄ y evaluación de sus propiedades antimicrobianas	5
A.B. Hernández Hernández, J.O. Saucedo Lucero, J.S. Jaime Ferrer	
Membranas de algodón con respuesta dual a pH y temperatura obtenidas por iniciador químico y radiación gamma	19
D.A. Romero-Fierro, Y. A. Esquivel-Lozano, E. Bucio	
Síntesis de MOFs y preparación de membranas nanoestructuradas con aplicación en purificación de agua	38
R. Bonilla Peregrino, B. L. España Sanchez, M. J. Huhn-Ibarra, R. R. Sulub Sulub, M. J. Aguilar Vega, A. J. Montes Luna	
Injerto de ácido acrílico y N-isopropilacrilamida en membranas de silicona por método químico y radiación gamma	44
Y. A. Esquivel Lozano, D. Romero Fierro, E. Bucio	
Síntesis y caracterización de Polibencimidazoles a partir de un macromonomero basado en el ácido [1,1difeníl]-4-carboxílico	59
A.K. López-Velasco, C. Aguilar-Lugo, L. Alexandrova	
Estudio del desempeño de películas compuestas a base de PP-Paligorskita modificada	



sobre las propiedades de permeabilidad a He, CO₂ y O₂. 64

J. F. Chi-Caballero, A. J. Montes-Luna, R. Sulub-Sulub, M. J. Aguilar-Vega, P. I. Gonzales-

Chi

Efecto de la incorporación de nanoestructuras Ag₂S en membranas electrohiladas de

PCL con potencial desempeño biológico 73

M.C. Torres-Pedroza, A.F. Martínez-Ávila, E.A. Elizalde-Peña, K. O. Juárez-Moreno, M.

Estévez, L. Álvarez-Contreras, M.E. Cruz-Soto, S. Lucero Granados-López, Noé Arjona, B.L.

España Sánchez

Evaluación del efecto anti-bioensuciante de la concentración óptima de nanopartículas

de hierro en membranas poliméricas..... 82

M.M. Armendariz-Ontiveros, M.F. Suzuki Valenzuela, T. Romero-Cortes, V.H. Pérez

España, J. Álvarez Sánchez

Fabricación de apósitos nanoestructurados de PVA/PAA-puntos cuánticos de carbono

(CQDs) con capacidad bactericida y viricida. 90

A. López Amador, A. Gutiérrez Ortega, D. Elizondo Quiroga, M. E. Cruz-Soto, S. Lucero

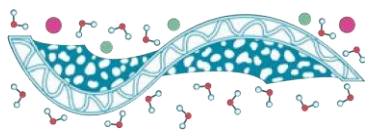
Granados López, M.A. González-Reyna, Miriam Estevez, B. L. España-Sánchez

Synthesis of fluorinated polynorbornen dicarboximides via romp to selective

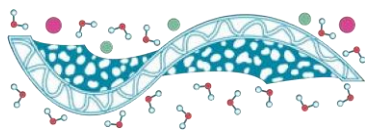
separation of gases 94

B.M. Pescoso Torres, J.A. Cruz Morales, S. Gutiérrez Flores

Reutilización de un eco-material a base de almidón como nuevo material



antimicrobiano biodegradable.....	107
B. Gómez-Lázaro, F. López-Saucedo, E. Bucio	
Síntesis de copolímeros aromáticos en bloque para su aplicación como membranas de matriz mixta.....	121
S.L. Alemán Acevedo, H. Hernández Martínez, L.I. Olvera Garza	
Fabricación de membranas nanoestructuradas de Polisulfona/ZIF-8 para la adsorción selectiva de Aciclovir	125
Z. P. Aranda-Barrera, M. J. Martín-Martínez, A.F. Martínez-Ávila, A. Montes-Luna, M. Estévez, M.A. González-Reyna, Noé Arjona, L. Álvarez-Contreras, B. L. España-Sánchez	
Funcionalización de membranas de polivinilpirrolidona mediante el injerto de ácido maleico empleando radiación gamma para estudios de carga de agentes bioactivos.....	132
M.S. Pérez Garibay, E. Bucio Carrillo	
Síntesis de Polibencimidazoles a partir de un macromonomero basado en el ácido [1,1difeníl]-4-carboxílico para separación de gases	141
A.K. López-Velasco, C. Aguilar-Lugo, L. Alexandrova	
Poliimidas con microporosidad intrínseca a partir de bases de Tröger	144
A. Peñaflor- Ramírez, M. Rojas-Rodriguez, L. Alexandrova, C. Aguilar-Lugo	
Diseño y fabricación de celda electroquímica para caracterización de electrodos flexibles	146
A.Y. Resendiz Jaramillo, D.V. Estrada Osorio, J. Ledesma-García	



Síntesis y caracterización de macro monómeros tipo poliimida basados en triptíceno 153

C. Espejel-Salinas, L. Alexandrova, C. Aguilar-Lugo

Estudio del efecto de la concentración y el tiempo en la remoción de arsénico V

empleando una membrana funcionalizada 156

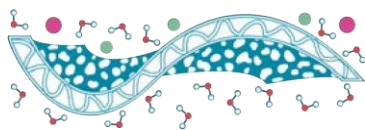
M. Molina Jacinto, R. María Gómez Espinosa, D. Arizmendi Cotero

Advanced Rechargeable Zinc-Air Batteries through Polymetric Membrane

Modifications with Natural compound 1566

A.L Diaz-Patiño, M.R. Estevez Gonzalez, B.L. España Sanchez, H. G. Rodríguez, L. Alvarez-

Contreras, M. Guerra Balcazar, N. Arjona



Desarrollo de membranas a base de fibras fotoactivas de ZnO/CA/g-C₃N₄ y evaluación de sus propiedades antimicrobianas

A.B. Hernández Hernández^{1,2*}, J.O. Saucedo Lucero², J.S. Jaime Ferrer²

¹ Instituto Tecnológico de Pachuca

² CIATEC AC, Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas

* E-mail: 118200999@pachuca.tecnm.mx

Palabras clave: Nanofibras electrohiladas; Compósito; Actividad fotocatalítica; Desinfección de microorganismos

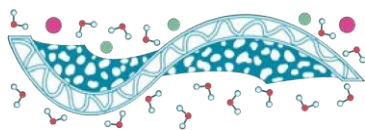
Introducción

El impacto ambiental negativo derivado de las industrias genera preocupación debido a la liberación masiva de contaminantes al entorno, lo cual no solo plantea problemas ambientales, sino también inquietudes en cuanto a la salud pública (Xiong *et al.*, 2021). En el contexto de la contaminación del agua, la mayoría de los países en desarrollo enfrentan una seria problemática debido a la contaminación de aguas superficiales por aguas residuales industriales no tratadas o tratadas de manera insuficiente. Estas aguas residuales contienen diversos contaminantes, incluyendo microorganismos patógenos (Jabbar *et al.*, 2023).

A pesar de las tecnologías convencionales como la ozonización, radiación ultravioleta y cloración empleadas para eliminar microorganismos, estas enfrentan desafíos como la generación de subproductos contaminantes, alto consumo energético, problemas en la eliminación de colorantes y un rendimiento de tratamiento insatisfactorio. En consecuencia, surge la necesidad de desarrollar tecnologías de desinfección alternativas y avanzadas para aguas residuales (Jabbar *et al.*, 2023). Como resultado de investigaciones recientes, la fotocatálisis basada en semiconductores se presenta como una opción viable para la eliminación de contaminantes; incluso se considera una de las tecnologías más prometedoras en términos de purificación ambiental (Xiong *et al.*, 2021).

La fotocatálisis es un proceso de oxidación avanzado que emplea semiconductores que absorben energía radiante para producir catalíticamente radicales libres de alto poder oxidante ($\bullet\text{O}_2^-$ y $\bullet\text{OH}$), los cuales pueden servir en la desinfección de agentes patógenos del agua tratada. Así pues, la fotocatálisis puede ser una alternativa al uso de agentes químicos como Cl^- , cloraminas y O_3 , que reaccionan con la materia orgánica y forman subproductos de desinfección que son altamente tóxicos para los seres humanos (Valdez, 2018).

El desarrollo de fotocatalizadores activos por luz visible es una alternativa en el tratamiento de patógenos durante la etapa de desinfección del tren de tratamiento de agua. No obstante, aún se requiere del desarrollo de materiales que sean eficientes, reutilizables y económicos de obtener y utilizar. Por lo que en el presente trabajo se desarrolló un material basado en ZnO acoplado con



nanomateriales a base de nitruro de carbono gráfitico ($g-C_3N_4$) y carbón activado (CA) para mejorar la eficiencia de fotodegradación, bajo la irradiación de luz solar (Naseri *et al.*, 2021).

Materiales y Métodos

Materiales

Melamina, ácido nítrico (HNO_3), alcohol polivinílico (PVA), ácido acético (CH_3COOH), acetato de zinc dihidratado ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$), colorante Rojo Congo.

Métodos

Síntesis de $g-C_3N_4$ y obtención de nanohojas

Se empleó melamina como precursor para obtener $g-C_3N_4$ mediante una calcinación en mufla, a una temperatura de 550 °C durante 4 horas. Luego se llevó a cabo una exfoliación con HNO_3 para producir nanohojas de $g-C_3N_4$, que eran posteriormente lavadas mediante filtración hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, se colocaban en un espacio a temperatura ambiente para su secado.

Solución para electrohilado

Se preparaba la solución combinando 4 mL de agua desionizada, 8 mL de ácido acético y 1 g de PVA en un matraz Erlenmeyer con tapa. La mezcla resultante se calentaba a 80 °C, manteniendo una agitación constante a 400 rpm, durante una hora. Luego se agregaba 1 g de acetato de zinc dihidratado, y se dejaba agitando y calentando durante una hora más. Después se añadían 0.01 g de nanohojas, y la solución se mantenía en agitación y calentamiento durante una hora más.

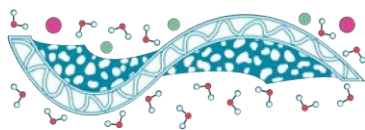
Previo al momento en que se llevaba a cabo el electrohilado, la solución tenía que mantenerse en agitación constante durante aproximadamente 20 h, o incluso hasta por 4 días.

Electrohilado

Para la obtención de la membrana precursora del compuesto se utilizó la técnica de electrohilado en el equipo Ne100 NanoSpinner Inovenso, con un flujo de inyección de la solución polimérica de 1 mL/hr, distancia fija de 15 cm de la punta al colector, 200 rpm, voltaje aplicado de 18 kV, humedad entre 20 y 30 % y temperatura entre 25 y 35 °C, empleando aluminio como soporte.

Tratamiento térmico de la membrana

La obtención del compuesto se realizó mediante la estabilización de la membrana precursora, en atmósfera de aire a 215 °C durante una hora, y posteriormente, para la carbonización y formación de ZnO, se llevó el material hasta 460 °C (rampa de calentamiento de 7 °C/min) por una hora. La primera etapa a 215 °C se llevó a cabo en una Mufla y la segunda etapa se realizó en un horno tubular.



Al salir del horno, el material se adaptaba y se utilizaba en las pruebas fotocatalíticas y de desinfección.

Caracterización

Tanto la membrana como el compósito fueron caracterizados mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Pruebas de actividad fotocatalítica

Se hicieron pruebas de degradación fotocatalítica de Rojo Congo bajo irradiación UV ($\lambda=254$ nm) y cercana al visible ($\lambda=365$ nm). La concentración de la solución de Rojo Congo fue de 20 ppm y el monitoreo de degradación de concentración se realizó midiendo absorbancia con un espectrofotómetro UV-vis, a una longitud de onda de 500 nm. Las mediciones se realizaron a los 30, 60 y 90 minutos.

Pruebas de desinfección

Las pruebas de desinfección se llevaron a cabo mediante el monitoreo del crecimiento de biomasa (consorcio de hongos y bacterias) en biorreactores *batch* que contenían el compósito. Esto se realizó mediante la medición de densidad óptica de la biomasa en un periodo de 15 días de crecimiento, así como irradiación con ambas fuentes de luz durante 1 hora al día. Además de evaluar el compósito, se hicieron pruebas con sus componentes individuales, es decir, se evaluó el g-C₃N₄ y el ZnO.

La tabla 1 presenta, de manera general, el total de experimentos que se realizaron.

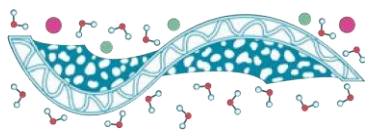
Tabla 1. Experimentos para las pruebas de desinfección

Oscuridad	ZnO/CA/g-C ₃ N ₄	Nanohojas de g-C ₃ N ₄	ZnO	Control
Irradiación UVA ($\lambda=365$ nm)	ZnO/CA/g-C ₃ N ₄	Nanohojas de g-C ₃ N ₄	ZnO	Control
Irradiación UVC ($\lambda=254$ nm)	ZnO/CA/g-C ₃ N ₄	Nanohojas de g-C ₃ N ₄	ZnO	Control
Total de experimentos	12 biorreactores			
Total de experimentos por triplicado	36 biorreactores			

Resultados y Discusiones

Síntesis y obtención de nanohojas de g-C₃N₄

La exfoliación del g-C₃N₄ para obtener nanohojas fue de suma importancia, ya que realizó la



actividad fotocatalítica del propio g-C₃N₄ al incrementar su área superficial. Este aumento en el área superficial propició una mayor superficie de contacto entre el catalizador y el contaminante. Esta mejora se manifestó de manera evidente en las pruebas fotocatalíticas, donde la degradación con las nanohojas superó significativamente a la obtenida con el g-C₃N₄ prístino.

Solución polimérica y electrohilado

Se empleó inicialmente una metodología tomada de un artículo de referencia para la preparación de la solución. Sin embargo, esta metodología resultó insuficiente para obtener el material necesario, puesto que no hubo formación de fibras.

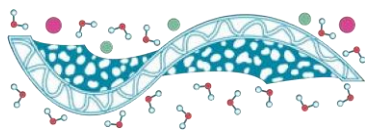
La primera ruta que se exploró para mejorar los resultados fue la variación del flujo y el voltaje en el equipo de electrohilado. Durante este proceso, se determinó que la tensión superficial se rompía a 12 kV, pero se obtenían resultados más favorables alrededor de los 36 kV. No obstante, este voltaje se consideraba excesivamente elevado.

Para propiciar la formación de fibras, se optó por ajustar las proporciones de los solventes, especialmente aumentando la cantidad de ácido acético. Luego de experimentar con diversas proporciones, se determinó que una relación de 4 mL de agua y 8 mL de ácido acético brindaba una formación de fibras mejorada, aunque aún presentaba cierta inestabilidad.

Finalmente, considerando la solubilidad de los materiales, en particular la del polímero (PVA), se decidió modificar la metodología de preparación de la solución, quedando como se describió anteriormente. Esta adaptación de la metodología propició una formación más efectiva de las fibras y posibilitó operar con un voltaje de 18 kV. La Figura 1 muestra la membrana final obtenida.



Figura 1. Membrana precursora del compuesto



Caracterización FT-IR de la membrana

La figura 2 muestra el análisis de la membrana precursora del compuesto. En el espectro hay picos correspondientes tanto al polímero como al acetato de zinc. Sin embargo, en relación al g-C₃N₄, no se observan picos que permitan su identificación, lo cual se considera desfavorable dado que con el g-C₃N₄ se pretende mejorar las propiedades del ZnO, sin embargo, la nula presencia de dicho compuesto se atribuye a la mínima cantidad de nanohojas añadida a la solución.

A pesar de los intentos de aumentar la proporción de nanohojas, los resultados no fueron favorables debido a que una cantidad mayor generaba inestabilidad en la formación de fibras. Esta inestabilidad se manifestaba en la rápida desecación de la solución y la obstrucción de la punta, sugiriendo que las nanohojas tenían dificultades para disolverse. Además, lograr la homogeneización de la solución requería más tiempo. Dado este panorama, se optó por trabajar con 0.01 g de nanohojas.

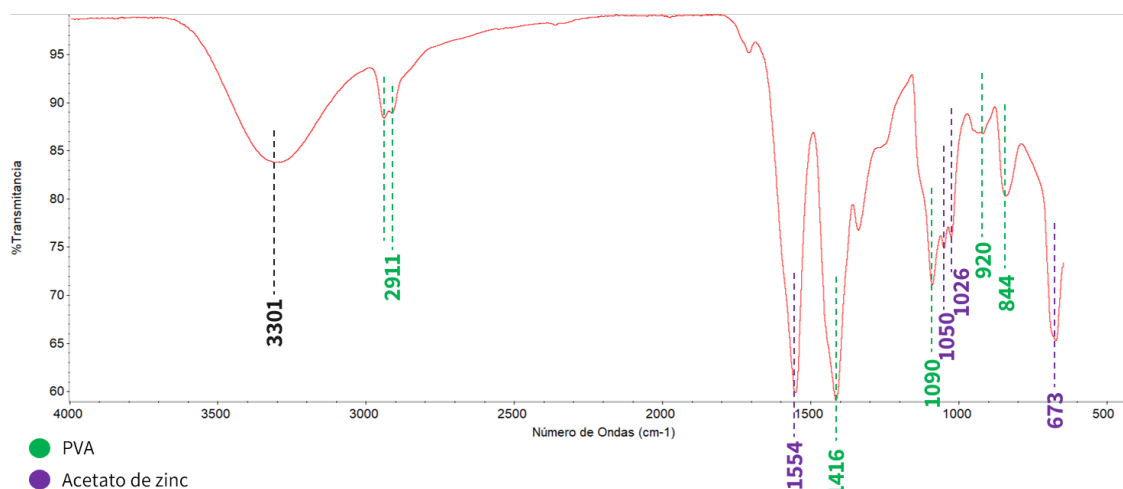
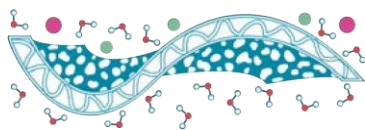


Figura 2. Espectro FT-IR de la membrana precursora del compuesto

Tratamiento térmico

Al igual que el proceso de electrohilado, el tratamiento térmico inicialmente se llevó a cabo siguiendo una metodología de referencia que implicaba elevar gradualmente la temperatura del material hasta 460 °C, con un incremento de 7 °C por minuto. Sin embargo, se encontraron desafíos en la etapa de calcinación ya que en un principio resultó difícil separar la membrana del soporte, en este caso, el aluminio. Además, el material se pulverizaba rápidamente.

Ante tal panorama y considerando que para la carbonización de nanofibras es crucial realizar previamente una estabilización térmica, se determinó la necesidad de dividir el tratamiento térmico



en tres etapas. La primera consistía en una estabilización a 215 °C (en atmósfera de aire) para deshidratar el material. Luego, una segunda etapa a 280 °C (en atmósfera de aire), enfocada en la descomposición del grupo acetato y en la formación de cristales de ZnO. Finalmente, la tercera etapa a 460 °C (en atmósfera de nitrógeno) destinada a la carbonización.

La figura 3 muestra el compuesto obtenido, después del tratamiento térmico de tres etapas.

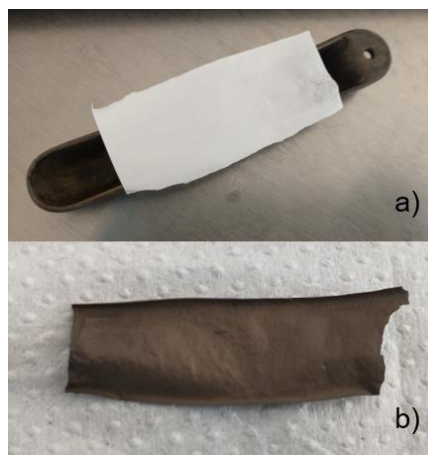


Figura 3. Tratamiento térmico de 3 etapas (215 °C, 280 °C y 460 °C): a) Membrana precursora y b) Compósito

Tras analizar los espectros FT-IR del compuesto en cada etapa, se observó que entre la primera y segunda etapa no había una variación significativa en los picos representativos, lo que se consideró una oportunidad para reducir el tiempo del tratamiento térmico al descartar la segunda etapa. Esta modificación permitió obtener una mayor cantidad de material, ya que la capacidad del horno tubular utilizado limitaba la producción en gran escala.

Como resultado de que el tratamiento térmico se redujera a dos etapas, disminuyó el tiempo a 3 horas y el compuesto obtenido tenía mayor tenacidad, lo que facilitaba su manipulación durante las pruebas de desinfección. La figura 4 presenta el material obtenido en las respectivas etapas.

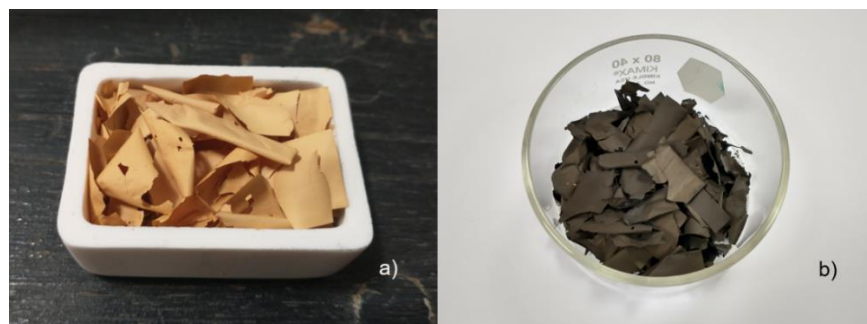
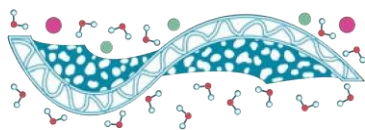


Figura 4. Tratamiento térmico: a) Estabilización a 215 °C durante una hora en mufla y b) Carbonización y formación de ZnO a 460 °C durante una hora en horno tubular



Caracterización FT-IR del compuesto $\text{ZnO}/\text{CA}/\text{g-C}_3\text{N}_4$

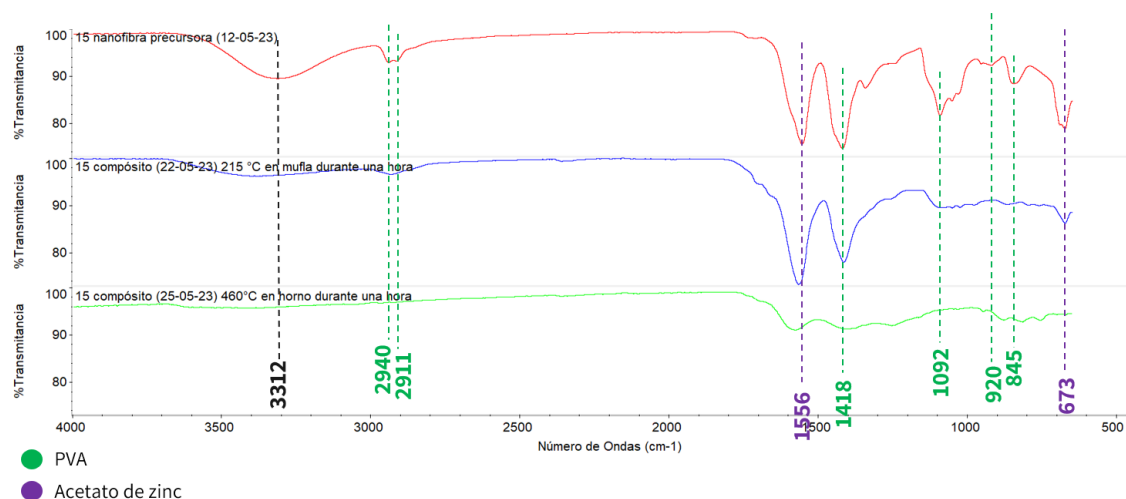


Figura 5. Comparación de los espectros FT-IR del compuesto obtenido en dos etapas, respecto a la membrana precursora

En el espectro del compuesto a 460 °C, presentado en la figura 5, se puede observar que los picos representativos del acetato de zinc y del PVA, ligeramente se conservan, pero con un ensanchamiento. Referente al PVA, esto sugiere que el polímero no se convirtió completamente en carbón. En cuanto al pico correspondiente al acetato de zinc, también asociado con el ZnO, podría indicar una formación mínima de ZnO. No obstante, estas declaraciones no pueden confirmarse ni validarse debido a la falta de análisis adicionales mediante otras técnicas de caracterización. La verificación precisa de la presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnO y carbón activado en el compuesto requeriría la realización de estos análisis complementarios, que lamentablemente no fue posible llevar a cabo.

Pruebas de actividad fotocatalítica

La evaluación de las capacidades fotoactivas de los diferentes materiales ($\text{g-C}_3\text{N}_4$, nanohojas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, ZnO y $\text{ZnO}/\text{CA}/\text{g-C}_3\text{N}_4$), bajo irradiación de luz cercana a la visible ($\lambda=365\text{ nm}$), se observa en la figura 6. De cada material se agregaron 20 mg en 100 mL de solución de Rojo Congo.

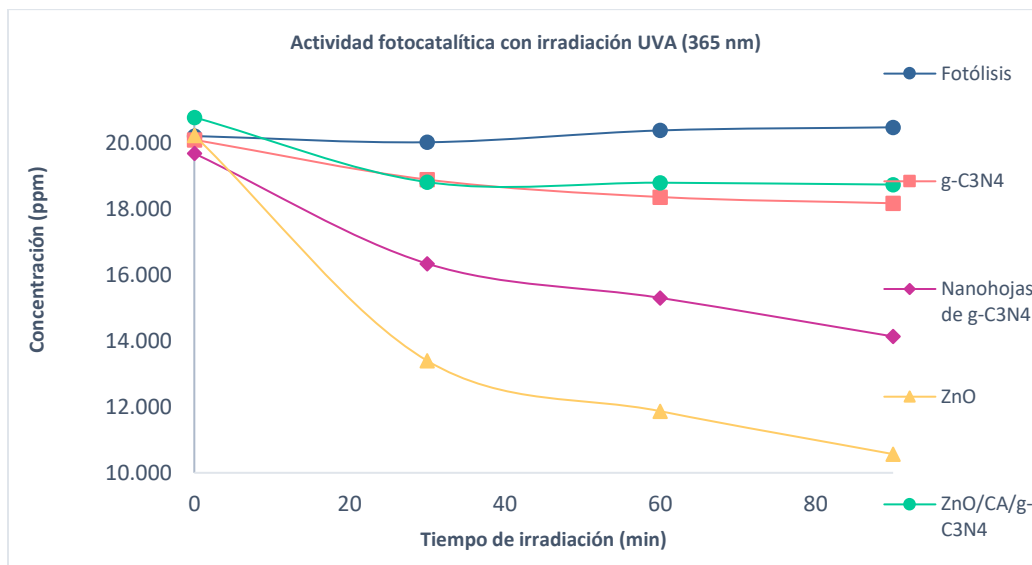
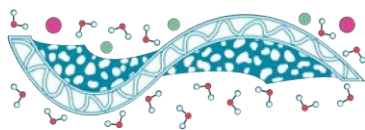


Figura 6. Degradación fotocatalítica del colorante Rojo Congo con irradiación UVA ($\lambda=365$ nm)

Los resultados obtenidos demuestran el nivel de fotodegradación de cada material, comparado respecto a la fotólisis de la lámpara. Si bien, el compuesto (ZnO/CA/g-C₃N₄) mostró menos capacidad de remoción que sus componentes individuales, hay que tomar en cuenta que se evaluó la misma cantidad de materia para cada material, por lo que al considerar que el compuesto cuenta con menos del 1% en peso de contenido de nanohojas y menos del 30% en peso de ZnO, el material cuenta con potencial para aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible.

Al contrario que con la lámpara de 365 nm, la de 254 nm si tiene la energía suficiente para degradar el colorante, por lo que, en la prueba de fotólisis, a los 90 minutos de irradiación la concentración del colorante llegó a cero y la degradación de color fue muy evidente.

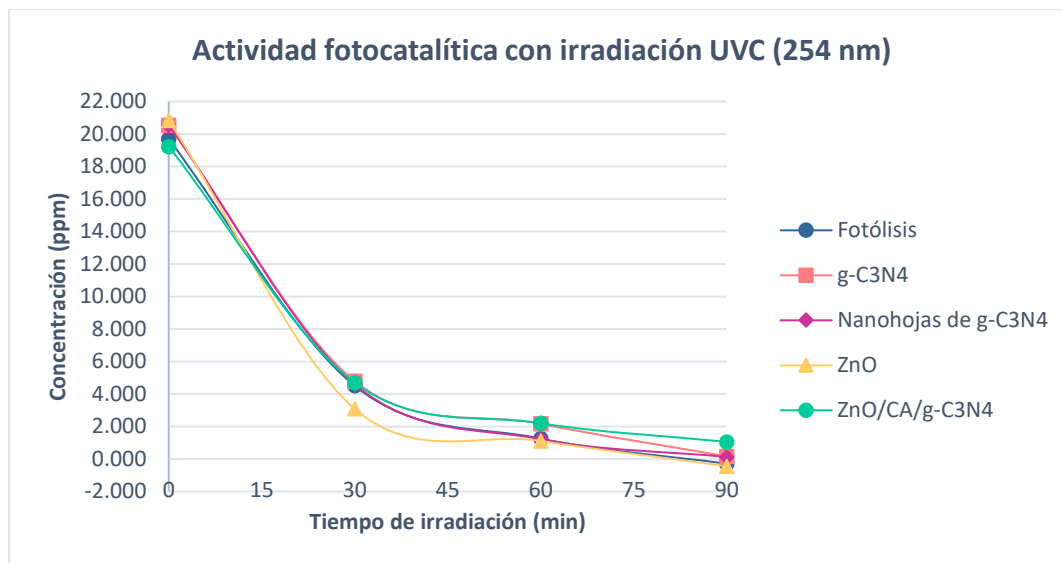
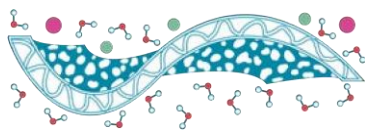
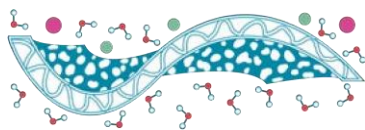


Figura 7. Degradación fotocatalítica del colorante Rojo Congo con irradiación UVC ($\lambda=254$ nm)

De acuerdo con los resultados representados en la figura 7, se confirma que los materiales presentan actividad fotocatalítica, y al ser activados directamente con luz ultravioleta, la actividad y el poder de degradación es mucho mayor.

De manera general, las nanohojas presentan ligeramente mayor actividad que el g-C₃N₄, sin embargo, la actividad fotocatalítica tanto del g-C₃N₄ como de las nanohojas no contribuyó a degradar aún más que la propia lámpara, lo cual podría atribuirse a la cantidad de material que se utilizó. Por otro lado, el ZnO degradó más que la lámpara, lo cual se notó específicamente a los 30 minutos de irradiación y confirma lo que se ha reportado de este semiconductor, puesto que se ha establecido que es buen fotocatalizador al activarse con luz UV.

En cuanto al compuesto, este no presentó actividad fotocatalítica mayor que la lámpara o mejor que alguno de los otros materiales, lo cual también se atribuye a que el compuesto tiene cantidades reducidas tanto de g-C₃N₄ como de ZnO, en comparación con los 20 mg de material con los que se hicieron las pruebas.



Pruebas de desinfección

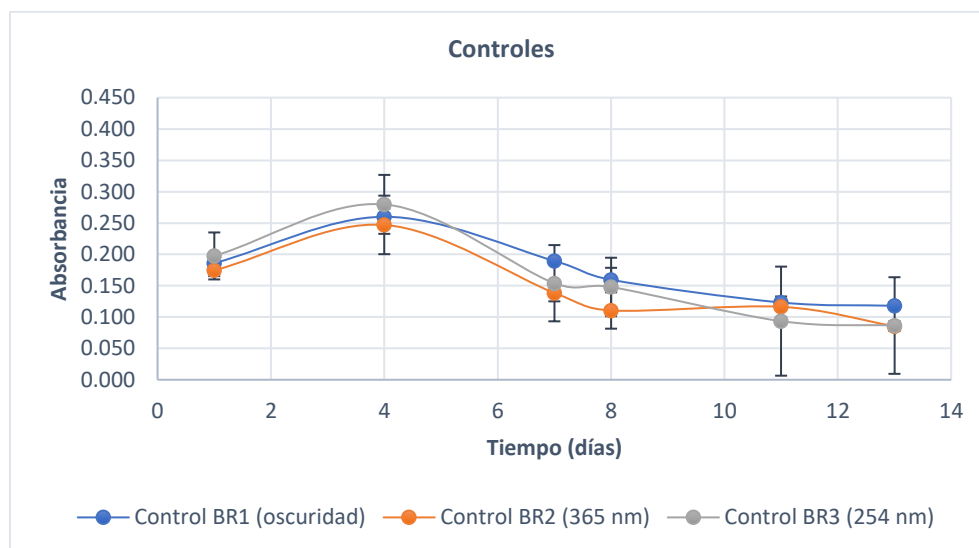


Figura 8. Curvas de crecimiento representativas de los biorreactores controles: comparación

Se puede observar en la figura 8 que los controles (biorreactores sin material fotocatalítico) presentan un comportamiento similar en cuanto al crecimiento. Y aún bajo condiciones diferentes, la muerte de los microorganismos empieza desde el día 7. También se observa que con iluminación a 365 nm la biomasa murió más rápidamente que con iluminación a 254 nm, sin embargo, hay una variación en los datos que parece incorrecta puesto que, a 365 nm, la medición del día 11 es mayor a la del día 8, aun cuando se pensaría que tendría que ser un valor menor, esto podría deberse a un error de manipulación al momento de hacer la medición de densidad óptica

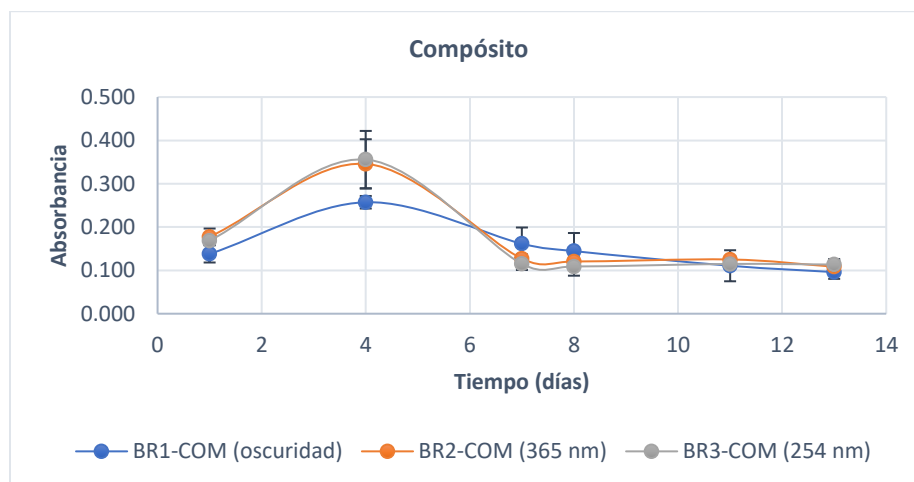
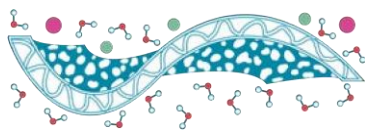


Figura 9. Curvas de crecimiento representativas de los biorreactores con compuesto: comparación



Las curvas de crecimiento de la figura 9, al igual que los controles, presentan un comportamiento similar, aunque parece que hubo mayor crecimiento de biomasa en los biorreactores, esto de acuerdo a los valores registrados en el día 4. En este caso, la muerte de los microorganismos también se considera que comenzó en el día 7 y fue ligeramente más rápida con la iluminación a 254 nm. Con estos resultados se puede decir que el compuesto presentó buena actividad de desinfección y propició a que la biomasa muriera, lo cual se observó también en la turbiedad que tenían los biorreactores.

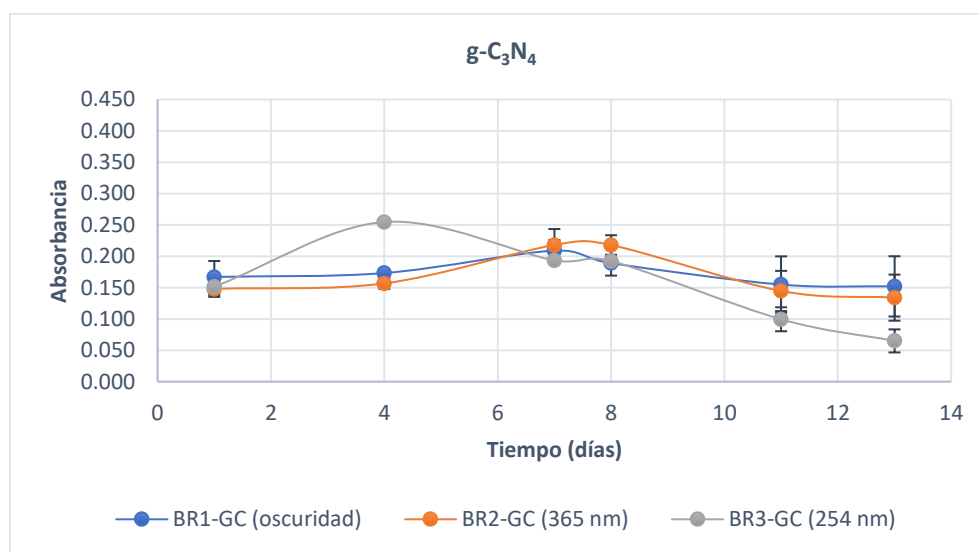


Figura 10. Curvas de crecimiento representativas de los biorreactores con $g-C_3N_4$: comparación

Los resultados de esta prueba, como se observa en la figura 10 no son similares. En los biorreactores que se trabajaron en la oscuridad y los que se irradiaron con la lámpara de 365 nm pareciera que la biomasa no creció y, por lo tanto, no hubo desinfección. Por otro lado, los biorreactores que se irradiaron con la lámpara de 254 nm presentan un mejor comportamiento, puesto que se puede notar el crecimiento de biomasa en el día 4 y después del día 8 la biomasa empezó a morir. Tales resultados podrían atribuirse a que no se realizaron correctamente las mediciones de densidad óptica, pero también podría deberse a que el material fotocatalítico, por ser un polvo, impidió el crecimiento de la biomasa o interfirió en la medición.

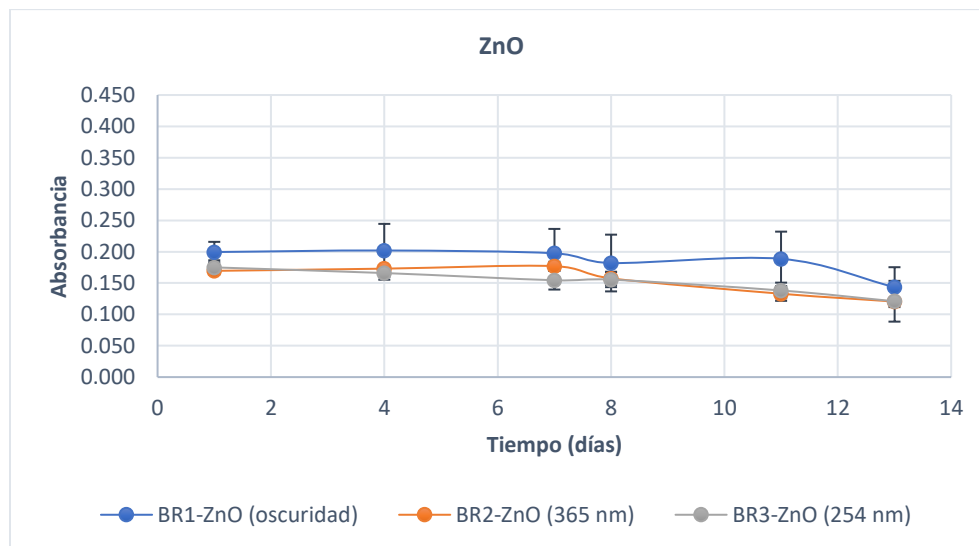
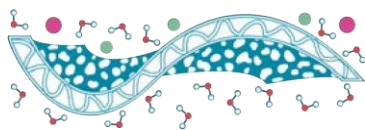


Figura 11. Curvas de crecimiento representativas de los biorreactores con ZnO: comparación

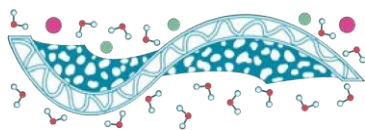
Al igual que con el $g-C_3N_4$, los resultados de esta prueba, como se muestra en la figura 11, no presentan crecimiento de la biomasa y, por lo tanto, no hubo actividad de desinfección microbiana. De igual manera, estos resultados pueden atribuirse a que no se realizaron correctamente las mediciones de densidad óptica o a que el material fotocatalítico inhibió el crecimiento de la biomasa e interfirió en la medición.

De manera general, los resultados de las pruebas de desinfección tuvieron bastante variación, por lo que es necesario hacer repeticiones y tener mayor control de las condiciones bajo las que se está trabajando.

Conclusiones

La técnica de electrohilado permite obtener membranas que sirven como base para la síntesis del compuesto $ZnO/CA/g-C_3N_4$ el cual puede foto-activarse bajo luz visible. Si bien, cuenta con un potencial considerable, aun se requiere terminar su caracterización y evaluación para determinar su potencial aplicabilidad en procesos de desinfección de agua tratada.

Siendo necesario no solo continuar con la caracterización y evaluación del compuesto, sino que se considera viable explorar nuevas condiciones y proporciones de la solución de electrohilado, ya que el desarrollo del material se puede mejorar desde la etapa de electrohilado, iniciando con el incremento de la cantidad de nano Hojas. Posteriormente también se debe trabajar en la optimización del tratamiento térmico.



De igual manera, las pruebas de actividad fotocatalítica se deben repetir haciendo variaciones tanto en la cantidad de material como del tiempo de exposición a la luz.

En cuanto a las pruebas de desinfección, a pesar de que se registró una disminución en la concentración de biomasa, no se obtuvieron diferencias significativas entre los blancos y los experimentos, surgiendo la necesidad de hacer repeticiones para conocer las capacidades del material.

Las perspectivas del proyecto incluyen enfocarse en optimizar el sistema de pruebas y la metodología utilizada. Para lograrlo, sería conveniente crear consorcios más específicos de hongos y bacterias, teniendo en cuenta su cinética de crecimiento. De esta manera, se podrá determinar con mayor precisión si la muerte de la biomasa se debe realmente a la actividad fotocatalítica o si es consecuencia de factores como el ciclo de vida natural o las condiciones del sistema.

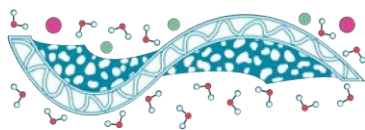
Además, una sugerencia importante sería trabajar directamente con muestras de agua residual para simular las condiciones reales de aplicación del proceso de desinfección. Al emplear muestras de agua residual en las pruebas, se podrán evaluar de manera más efectiva la eficacia y la aplicabilidad práctica del compuesto fotocatalítico en el tratamiento del agua.

En resumen, al realizar repeticiones de las pruebas, optimizar el sistema y la metodología, y trabajar con muestras de agua residual, se fortalecerá la investigación y se potenciarán las posibilidades de éxito en la aplicación del compuesto en procesos de desinfección de agua.

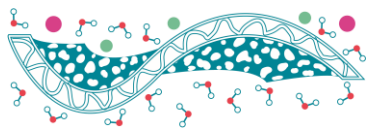
Por último, es relevante destacar que los resultados obtenidos hasta el momento representan un significativo avance, ya que proporcionan una sólida base para continuar con el proyecto.

Referencias

- Jabbar, Z. H., Okab, A. A., Graimed, B. H., Issa, M. A., & Ammar, S. H. (2023). Fabrication of g-C₃N₄ nanosheets immobilized Bi₂S₃/Ag₂WO₄ nanorods for photocatalytic disinfection of *Staphylococcus aureus* cells in wastewater: Dual S-scheme charge separation pathway. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 438, 114556. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114556>
- Naseri, A., Samadi, M., Pourjavadi, A., Ramakrisna, S., Moshfegh, A. (2021). *Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ nanofibers constituting carbonaceous species under simulated sunlight for organic dye removal*. *Ceramics International*, 47(18), 26185-26196. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.026>



- Peng, Z., & Kong, L. B. (2007). A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1061-1071. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.012>
- Petkiewa, D. V., Golubev, E. K., Kurkin, T. S., Kechek'yan, A. S., Rudakova, T., Beshenko, M. A., & Ozerin, A. N. (2017). Carbonized fibers based on polyvinyl alcohol. *Doklady Chemistry*. <https://doi.org/10.1134/s0012500817120035>
- Samadi, M., Shivaee, H. A., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. Z. (2013). Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism. *Applied Catalysis A-general*, 466, 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.024>
- Valdez, M. (2018). *Inactivación fotocatalítica de bioaerosoles emitidos por un biofiltro que trata vapores de acetato de etilo*. [Tesis de maestría]. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.
- Xiong, Q., Chen, Y., Xu, T., Zhu, Z., Chen, W. & Lu, W. (2021). Highly efficient purification of emerging pollutants and bacteria in natural water by g-C₃N₄-sheltered fibers containing TiO₂. *Applied Surface Science*, 559, 149839. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149839>
- Yang, H., Xu, S., Jiang, L., & Dan, Y. (2011). Thermal Decomposition Behavior of Poly (Vinyl Alcohol) with Different Hydroxyl Content. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(3), 464-480. <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.59768>



Membranas de algodón con respuesta dual a pH y temperatura obtenidas por iniciador químico y radiación gamma

D.A. Romero-Fierro^{1,*}, Y. A. Esquivel-Lozano¹, E. Bucio^{1,*}

¹ Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México

* E-mail: david.arf2096@gmail.com; ebucio@nucleares.unam.mx

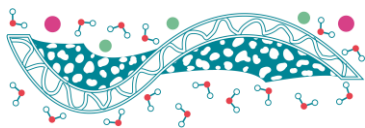
Palabras clave: radiación gamma; AIBN; injerto; membranas de algodón; norfloxacin; polímeros estímulo-sensibles

Introducción

El desarrollo de los llamados polímeros inteligentes o polímeros estímulo sensibles ha tenido un aumento exponencial en los últimos años. Esto se debe al sinnúmero de aplicaciones que los materiales basados en estos polímeros presentan las cuales incluyen aplicaciones biomédicas (Nawaz et al., 2019; Pino-Ramos et al., 2017), tecnológicas (Blasco et al., 2019), remediación ambiental (Umar et al., 2021), bioseparación (Nandivada et al., 2010), industria de alimentos (Whitcombe et al., 1997) e incluso estructurales como materiales de refuerzo (Jingcheng et al., 2021). Específicamente en el área biomédica ha sido de gran relevancia debido a su versatilidad en el diagnóstico de enfermedades, en el desarrollo de sensores y sobre todo en la liberación controlada de fármacos (Almeida et al., 2012; Chakraborty et al., 2018).

Un polímero estímulo sensible es aquel que sufre un cambio conformacional en dependencia de una ligera variación en las condiciones de su entorno. Esta variación en las condiciones se produce por un cambio en las variables del medio tales como temperatura, pH, campo magnético o eléctrico externo, radiación, fuerza iónica, etc. (Meléndez-Ortiz et al., 2015). Como se mencionó, la respuesta que tendrá el polímero por esta variación será conformacional ya que pasará de un estado comprimido a un estado extendido o viceversa, dependiendo del estímulo que lo provoque. Esta particularidad es lo que hace llamativo a este tipo de polímero como un material prometedor para carga y liberación controlada de fármacos, debido a que podrá mantener en su estructura algún tipo de fármaco y liberarlo cuando se presente una variación del medio (Priya James et al., 2014).

Entre los polímeros más ampliamente estudiados en aplicaciones biomédicas están aquellos que responden a temperatura y pH, debido a que son variables comunes que se pueden encontrar en un ambiente fisiológico. En ese sentido, la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) ha encontrado amplia utilidad debido a que es un polímero con respuesta a la temperatura con una Lower Critical Solution Temperature (LCST) de ~32 °C (Jain et al., 2015). Por otro lado, el poli(ácido metacrílico) es un polímero pH-sensible que presenta hidrógenos ácidos en su estructura los cuales se liberan a un valor de pH de ~4.8, dejándolo en su forma aniónica que se refleja en una



conformación extendida (Bal et al., 2016). Estos valores de LCST y pH crítico de ambos polímeros podrían ser de gran relevancia para carga y liberación controlada de fármacos.

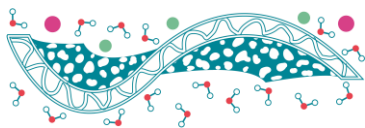
Sin embargo, las investigaciones en polímeros estímulo sensibles no son aisladas, sino más bien ha estado enfocado en el desarrollo de materiales basados en esta clase de macromoléculas. Para lograr esto se ha estudiado ampliamente la inserción de estos polímeros en ciertas matrices por medio de una copolimerización por métodos químico y físico. La copolimerización por método químico involucra el uso de un iniciador de origen químico, como por ejemplo el azobisisobutironitrilo AIBN, que dará paso a la formación de radicales libres y la posterior copolimerización entre la matriz y los monómeros (Gürdag & Sarmad, 2013). Por otro lado, en la copolimerización por método físico, es la radiación de alta energía (rayos gamma, radiación UV, etc) la que actúa como iniciador, promueve la formación de radicales libres y la posterior copolimerización (Pino-Ramos et al., 2017). Debido a las bondades que ofrecen ambos métodos, estos han sido ampliamente estudiados y desarrollados, presentando resultados interesantes en los materiales obtenidos.

Por estos motivos, en el presente estudio se pretende realizar un estudio comparativo de los métodos físico y químico en la obtención de membranas de algodón termo y pH sensibles, por medio del injerto en un solo paso de los polímeros de ácido metacrílico y N-isopropilacrilamida. Se evaluarán condiciones óptimas de reacción cambiando variables relacionadas con cada método. El injerto de ambos polímeros será comprobado por medio de Espectroscopía de Infrarrojo. Las propiedades térmicas del material obtenido serán evaluadas por medio de TGA. Por otro lado, la respuesta a pH del material injertado será evaluado por titulaciones potenciométricas. Finalmente se realiza la comparación en base al proceso sintético y los resultados obtenidos, demostrando las ventajas y desventajas del material sintetizado.

Materiales y Métodos

Materiales

Las membranas de algodón estériles (membrana desplegada: 20 x 20 cm) se adquirieron de Miyako, Galia Textil, S.A de C.V. Tlaxcala, México. Se utilizaron tubos de ensayo de vidrio Pyrex (diámetro: 16 mm; altura: 170 mm) y tubos de vidrio (diámetro: 4 mm; altura: 120 mm) para fabricar ampollas de vidrio. Los solventes como agua destilada, metanol (99,94 %), etanol anhidro, propanol (99,94 %), isopropanol anhidro, tolueno (99,5 %) y n-hexano (95 %) fueron adquiridos de REPROQUIFIN Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. de CV. En todos los experimentos se usó agua destilada. Los monómeros como el ácido metacrílico (99%) y la N-isopropilacrilamida (97%) se obtuvieron de Sigma-Aldrich (St. Louis, Estados Unidos). Norfloxacin (≥ 98 % TLC), patrón analítico, PM: 319,33 g/mol de Sigma-Aldrich® (St. Louis, Estados Unidos). Una fuente de radiación gamma que fue un 60Co Gammabeam 651-PT (Nordion Ottawa, Ontario Canada Inc., Toronto, ON, Canada) proporcionado por el Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México (ICN-UNAM). CG-g-NIPAAm y CG-g-MAAc, utilizados como



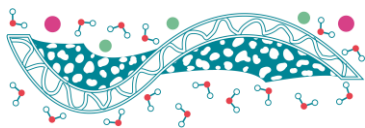
referencia en algunos experimentos, se sintetizaron siguiendo metodologías reportadas previamente (Jun et al. 2001; Romero-Fierro et al. 2022). Pinzas de disección, perlas de vidrio estériles, micropipeta automática (ThermoScientificTM), vortex, incubadora de 35 ± 2 °C, campana de flujo laminar, autoclave. Tubos con caldo de infusión cerebro corazón (BD BioxonTM). Tubos con Luria Bertani LB (BD BioxonTM). Tubos con 5 mL de caldo Müeller Hinton (BD BioxonTM) ajustado a un valor de pH diferente (5, 7 y 9). Tubos con 9 mL de solución salina isotónica (0,9 % NaCl). Cepas de Escherichia coli ATCCTM 25922 y Staphylococcus aureus ATCCTM 25923.

Injerto de NIPAAm y MAAC en membranas de algodón usando AIBN como iniciador

Para injertar NIPAAm y MAAC en membranas de algodón usando AIBN como iniciador de polimerización por radicales libres, se estudiaron varios parámetros como solvente, concentración de monómeros, cantidad de AIBN, temperatura de reacción y tiempo de reacción. Luego de evaluar todos estos parámetros, se obtuvo el siguiente procedimiento y condiciones ideales para el injerto. Se preparó una solución acuosa de monómeros en relación molar (1:1) y con concentraciones de 1 M, adicionando 10 mg de iniciador AIBN. Se agregaron aproximadamente 10 mL de la solución monomérica a la ampolla de vidrio que contenía membranas de algodón previamente secadas y pesadas. Para desplazar el oxígeno presente en el medio y crear condiciones inertes, se burbujó la ampolla con argón durante 15 minutos. La ampolla de vidrio se selló con un soplete y se colocó en un baño de agua a 70 °C durante 2 h. Posteriormente se abrió la ampolla y la membrana de algodón se lavó con etanol en agitación constante para eliminar los residuos y el copolímero PNIPAAm-co-PMAAC, el cual se aisló para ser utilizado como referencia en las titulaciones potenciométricas. Finalmente, la muestra se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 8 h. Se informó el peso final y se obtuvo el porcentaje de injerto (PG) por gravimetría

Injerto de NIPAAm y MAAC en membranas de algodón usando radiación gamma como iniciador

Para injertar monómeros de NIPAAm y MAAC en membranas de algodón usando radiación gamma como iniciador de polimerización por radicales libres, se estudiaron varios parámetros como solvente, concentración de monómeros, dosis de irradiación, temperatura de reacción y tiempo de reacción. Después de evaluar todos estos parámetros, se diseñó el siguiente procedimiento basado en las condiciones ideales del injerto. Se preparó una solución acuosa de monómeros en relación molar (1:1) con concentraciones de 0,5 M. Aproximadamente 10 mL de esta solución se adicionaron a la ampolla de vidrio que contenía membrana prístina de algodón previamente secada y pesada. Para crear condiciones de reacción inertes, el oxígeno presente en la ampolla se desplaza mediante burbujeo de argón durante 15 minutos. Posteriormente, la ampolla de vidrio se selló con un soplete y se colocó en un baño de agua a 70 °C durante 3 h. Luego se abrió la ampolla y se lavó la membrana de algodón con una mezcla de etanol y agua (50/50) en agitación constante para eliminar los residuos y el copolímero PNIPAAm-co-PMAAC, el cual se



aisló para ser utilizado como referencia en titulaciones potenciométricas. Finalmente, la muestra injertada se secó en una estufa de vacío a 50 °C durante 8 h. Se midió e informó el peso final de los injertados y se obtuvo la GP por gravimetría

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Muestras de membrana de algodón testigo, copolímero PNIPAAm-co-PMAAc, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) se secaron durante 12 horas a 60 °C. Las muestras completamente secas se analizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 con punta de diamante de Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwal, CT, realizando 16 escaneos para cada uno utilizando el módulo ATR.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Muestras de membrana de algodón testigo, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ), con una dimensión de 1 cm², se secaron durante 12 horas a 60 °C. Estas muestras se colocaron en un portamuestras para el microscopio electrónico de barrido SEM TM3030Plus Tabletop Microscope de Hitachi, Ltd., Japón. Se tomaron unas micrografías con magnitud de 25x y 50x, con el fin de ver variaciones en la morfología de las muestras injertadas.

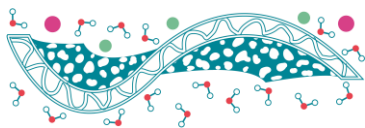
Análisis termogravimétrico (TGA)

Se secaron 5-10 mg de cada muestra de membrana de algodón testigo, PNIPAAm-co-PMAAc, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) durante 12 horas a 60 °C. Dichas muestras fueron colocadas en la bandeja de platino del equipo de análisis termogravimétrico TGA Q50 de TA Instruments, Estados Unidos. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 38 a 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

Titulaciones ácido-base

Se tomaron 20 mg de CG-g-NIPAAm, CG-g-MAAc, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) para realizar valoraciones ácido-base usando una solución acuosa de hidróxido de potasio ([KOH] $\approx$ 0,15 M) como valorante. El titulante se normalizó utilizando una solución de hidrogenoftalato de potasio con una concentración de 0.04 M, adicionando dos gotas de indicador de fenolftaleína y se tituló la solución titulante hasta alcanzar una coloración rosa pálido en la solución. Este proceso de estandarización se realizó obteniendo por triplicado la concentración del valorante.

Las muestras de membranas de algodón se colocaron en un vaso de precipitados de 250 mL y se cubrieron con 100 mL de agua destilada. Para acidificar los medios, se añadieron 3 gotas de una solución de clorhídrico ([HCl] = 1 M), ajustando un pH de 2. Esto se realizó porque el pKa del componente ácido del injerto es de aproximadamente 4,8. La solución valorante se agregó a una bureta de vidrio de 5 ml y esta solución se agrega lentamente, gota a gota, al sistema en el vaso de



precipitados que incluye la muestra, el agua y el ácido clorhídrico con agitación constante. Los valores de pH se registraron usando un medidor de pH/conductividad Orion Star A215 de ThermoScientific™, Estados Unidos acoplado con un electrodo ROSS Ultra pH/ATC Triode Orion 8157NUMD de ThermoScientific™, Estados Unidos. Los perfiles de titulación se trazaron utilizando el software OriginPro 2017 y los puntos finales de cada perfil se determinaron utilizando la primera derivada.

Retención de agua y determinación de LCST

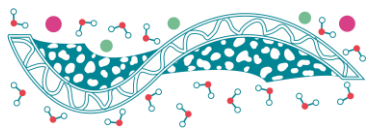
Para la absorción de agua, se pesaron 80 mg de membrana de algodón testigo, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) y se informó su peso inicial. Las muestras se depositaron en un vaso de precipitados con 10 mL de agua destilada y se colocaron en un baño de agua a una temperatura controlada de 25 °C. A unos intervalos de tiempo (15, 30, 60, 120, 180, 300, 480 y 1440 min), se extraen muestras del vaso de precipitados, se elimina el exceso de agua y se realizan controles de peso por cuadruplicado.

Para la determinación de LCST, se empleó una metodología similar. Se pesaron 80 mg de membrana de algodón prístino, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) informando su peso inicial. Las muestras se depositan en un vaso de precipitados con 10 mL de agua destilada y se colocan en baño maría durante 6 horas (valor máximo de retención de agua) a temperaturas en el rango de 24 a 50 °C, con un intervalo de 2 °C entre cada peso. control, utilizando la Ecuación 2 a las 6 horas de haber sumergido la muestra en agua. La determinación de LCST se realizó por cuadruplicado

Carga y liberación de norfloxacin

La carga de fármaco antimicrobiano como norfloxacin en membranas de algodón se realizó tomando aproximadamente 50 mg de membrana de algodón prístino previamente secado, CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ). Cada muestra se pesó y se colocó en recipientes de vidrio con capacidad de 7 mL y 5 mL de solución acuosa de norfloxacin con una concentración de 10 $\mu\text{g/mL}$ ($A \approx 1$). Los recipientes de vidrio que contienen las muestras y la solución se colocan en un baño de agua a 25 °C. Para evaluar la carga progresiva y obtener un perfil de carga, se realizaron controles de absorbancia a intervalos de tiempo (1, 3, 5, 7, 24, 30 y 48 h). Las medidas de absorbancia se realizaron utilizando cubetas de cuarzo de 3.5 mL de capacidad a 268 nm usando agua como referencia en un espectrofotómetro UV-Vis SPECORD® 200 Plus de Analytik Jena AG, Alemania.

La liberación de norfloxacin de las membranas de algodón cargadas se realizó tomando muestras previamente cargadas. Las muestras cargadas se secaron en una estufa de vacío a 30 °C durante 18 horas. Las muestras secas se depositaron en recipientes de vidrio con una capacidad de 7 mL y se agregaron 5 mL de una solución salina tampón fosfato (PBS) con un pH de 7.4 y se colocaron en un baño de agua a 37 °C. Para evaluar la liberación progresiva de norfloxacin de las



membranas cargadas, se realizaron mediciones de absorbancia en algunos intervalos de tiempo (0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 24, 30, 48, 72 y 96 h) tomando la solución de PBS como referencia y utilizando cubetas de cuarzo con capacidad de 3,5 mL a 268 nm. Se usó un espectrofotómetro UV-Vis SPECORD® 200 Plus de Analytik Jena AG, Alemania para las mediciones de absorbancia.

Ensayos de turbidez frente a patógenos

Las muestras de membrana con diferentes tratamientos se colocaron con fórceps de disección en tubos de caldo Hilton Müller con diferente pH por triplicado, luego se agregaron 200 μ L de las suspensiones bacterianas de *E. coli* y *S. aureus* ajustadas al estándar 0.5 de MF.

Resultados y Discusiones

Evaluación de las condiciones de reacción para CG-g-(PMAAc-co-PNIPAAm) por el método químico

En la Figura 1 se muestra la variación del porcentaje de injerto en las membranas de algodón tomando en cuenta ciertas variables de reacción como lo son: solvente, cantidad de iniciador, temperatura, tiempo y concentración de monómeros. Podemos comprobar que el mejor solvente para este experimento es el agua, ya que se obtienen rendimientos altos en comparación con los solventes alcohólicos. Al variar la cantidad de AIBN, se puede notar que, a pesar de que el AIBN es muy poco soluble en agua, con tal de que una pequeña fracción de iniciador se disuelva en agua se producirá el injerto. Por otro lado, con los solventes del tipo alcohol, no existe una buena interacción entre ambos monómeros, al menos durante el tiempo de reacción empleado (2 horas). La temperatura es un factor crucial ya que permite la desintegración química del AIBN, da paso a la formación de radicales y posterior copolimerización del sistema. El rango de temperatura en el cual ocurre de manera efectiva esta activación del iniciador está entre 60-80 °C. A 90 °C, al estar cerca de los 100 °C, el AIBN deja de ser útil para su uso como iniciador debido a su alta tasa de descomposición. Se toma a 70 °C como temperatura idónea. Otro factor importante es el tiempo observándose que durante 3 horas se produce un porcentaje de injerto alto. Finalmente, al variar la relación molar entre MAAC y NIPAAm, se producirán distintas cantidades de injerto, unos con mayor cantidad de grupos ácidos que otros, es decir, diferente funcionalidad. Por tal motivo, una relación equimolar entre ambos monómeros generará un biomaterial con funcionalidad equitativa, es decir, con respuesta a pH y temperatura por igual.

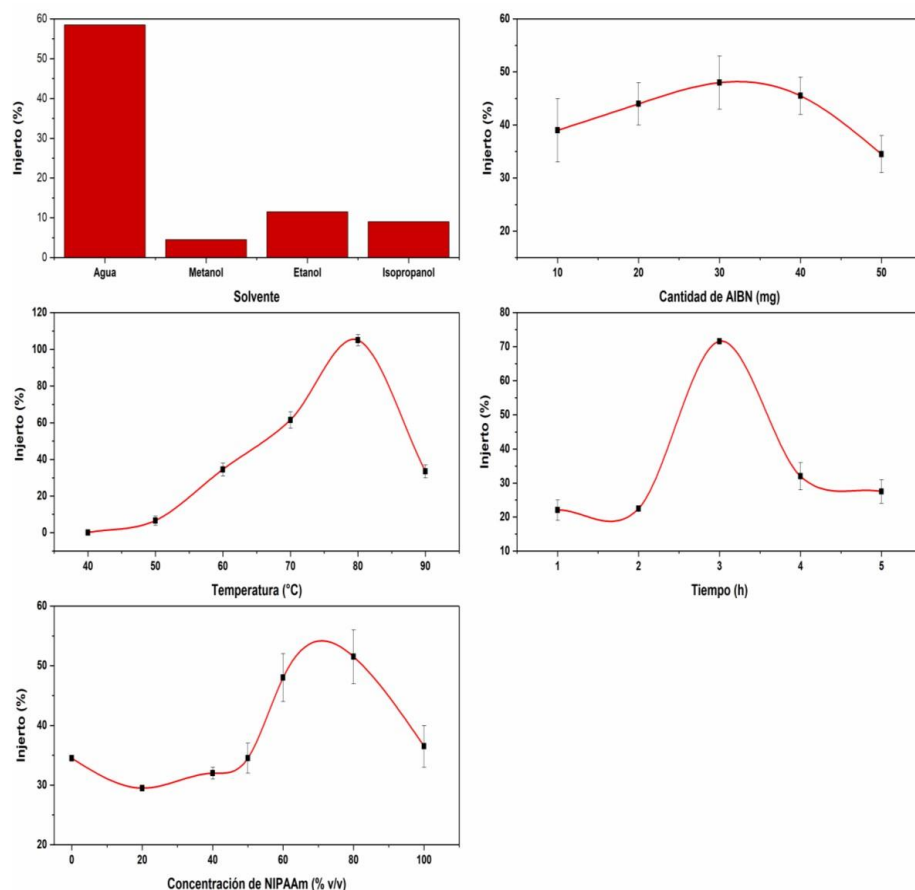
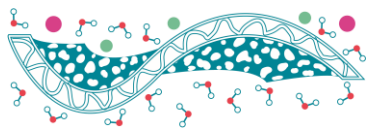
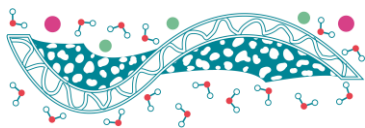


Figura 1. Variación de las condiciones de reacción para obtener CG-g-(PMAAc-co-PNIPAAm) por el método químico

Evaluación de las condiciones de reacción para CG-g-(PMAAc-co-PNIPAAm) por el método físico

La Figura 2 muestra los resultados de las pruebas de variación de parámetros de reacción para el injerto de MAAC y NIPAAm en membranas de algodón por el método físico, usando radiación gamma. La primera variable estudiada fue la de solvente, encontrando que el mejor medio para realizar el injerto de ambos monómeros es agua destilada pura. Al utilizar mezclas entre agua y alcoholes, se produce el injerto de un solo polímero, PNIPAAm, con rendimientos variables dependiendo de la extensión de la cadena del alcohol involucrado. Otra variable importante es la dosis de radiación que recibirá nuestro sistema para iniciar el proceso de copolimerización.

La radiación va generando sitios activos a lo largo de la matriz polimérica y es esperable que, al aumentar la dosis, aumentará el porcentaje de injerto, como muestra la tendencia creciente, con nulo injerto a 5 kGy y con degradación del material de algodón a 30 kGy. Se define que la mejor dosis de radiación para este injerto es de 25 kGy ya que se exhiben buenos rendimientos y nula degradación mecánica del material.



La curva de temperatura muestra un punto máximo a 80 °C para el injerto de ambos polímeros. Sin embargo, el material a elevadas temperaturas (70-90°C) empieza a ser rígido y pierde la flexibilidad que caracteriza a una membrana de algodón. Por tanto, la mejor temperatura fue de 60 °C. La curva de tiempo muestra una tendencia creciente en el intervalo de 1 a 5 horas, encontrando el mejor tiempo de reacción a 3 horas que la membrana de algodón no ha perdido su flexibilidad al ser injertada con ambos polímeros. Finalmente, se muestra la variación de concentración inicial de NIPAAm y dos puntos de referencia de injerto de PMAAc y otro de PNIPAAm en membrana. Nuevamente, una relación equimolar es lo más adecuado para tener un biomaterial con respuesta binaria por igual.

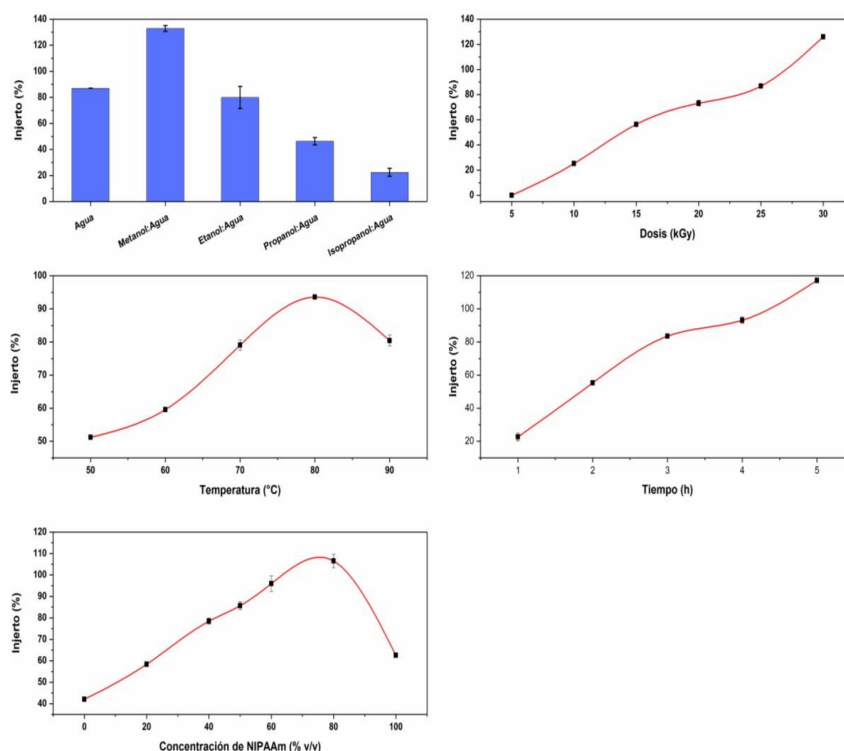
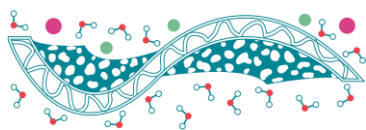


Figura 2. Variación de las condiciones de reacción para obtener CG-g-(PMAAc-co-PNIPAAm) por el método químico.

Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La técnica de FTIR-ATR es una técnica de uso prioritario para la detección de grupos funcionales en un material. En este caso permite identificar el injerto de los polímeros en la matriz de celulosa. La Figura 4 muestra los espectros obtenidos por medio de esta técnica para la membrana testigo, el copolímero de PMAAc y PNIPAAm y las membranas injertadas. El espectro de la membrana de algodón, cuyo principal componente es la celulosa, muestra bandas características en 3334 y



2899 cm^{-1} , debido al estiramiento del enlace O-H y de absorción del enlace C-H, respectivamente. Otra banda importante es la de 1053 cm^{-1} , que se relaciona con el movimiento vibratorio del enlace C-O-C del puente de la celulosa.

En el copolímero PMAAc-co-PNIPAAm se observa la aparición de una banda ancha en la región de los $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, que indica la presencia de grupos ácidos. Además, en la región de $1710\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ se observan dos bandas características de estiramiento del enlace C=O. Otras bandas características del PNIPAAm es la de estiramiento del enlace N-H que aparece en 1540 cm^{-1} y la de plegamiento de --CH_3 que puede atribuirse a ambos polímeros.

Por otro lado, en los espectros de las membranas injertadas se muestra como estas bandas reportadas para el copolímero de PMAAc-co-PNIPAAm aparecen en la matriz de celulosa, la cual mantiene la banda característica del estiramiento del puente C-O-C de la celulosa. Esta banda no aparece en el copolímero como muestran los espectros. Además, es importante mencionar que el injerto tanto por el método químico como por el físico, da prácticamente la misma estructura química. De esta manera, se comprueba que ambos métodos son idóneos para conseguir un biomaterial de algodón injertado con PMAAc y PNIPAAm.

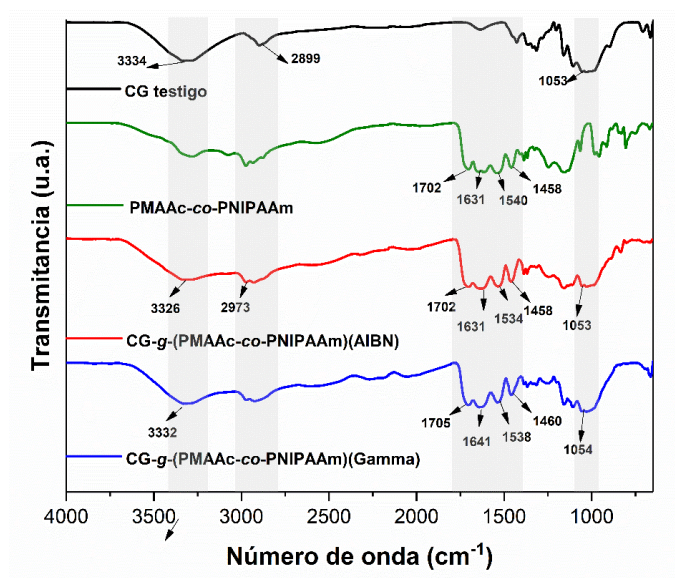
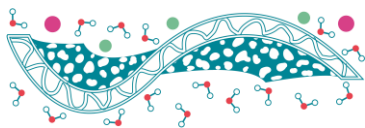


Figura 4. Espectros de infrarrojo de la membrana testigo, copolímero PMAAc-co-PNIPAAm y membranas injertadas por ambos métodos



Evaluación del pH crítico por medio de titulaciones potenciométricas

Uno de los estímulos a evaluar es la respuesta al pH de las membranas modificadas. Para ello se procedió a realizar titulaciones potenciométricas usando un equipo Orion StarA215 de ThermoScientific. Se preparó una disolución de hidróxido de potasio KOH ~ 0.15 M. Esta solución fue normalizada con KHP y un indicador de fenolftaleína 0.1 % m/v. Al realizar la normalización por triplicado, se encontró que la concentración real de KOH fue de 0.121 M. Se procedió a titular las respectivas membranas tomando como blancos la membrana injertada con puro NIPAAm y la membrana injertada con MAAC, y dos muestras de membranas modificadas con ambos monómeros por los dos métodos. El sistema fue acidificado con HCl ~ 1 M para empezar la titulación desde un pH ~ 2 . Los resultados (Figura 5) muestran tres puntos de equivalencia para las membranas modificadas, siendo el de mayor interés el de ~ 4.7 , que es el pH al cual ocurre el cambio conformacional característico de los polímeros pH-sensibles como lo es el poli(ácido metacrílico) y que coincide con su valor de pKa. Este valor de pH crítico lo hace útil para ciertas aplicaciones biomédicas, sobre todo en heridas que tiendan a adquirir un comportamiento ácido bajo ciertas circunstancias.

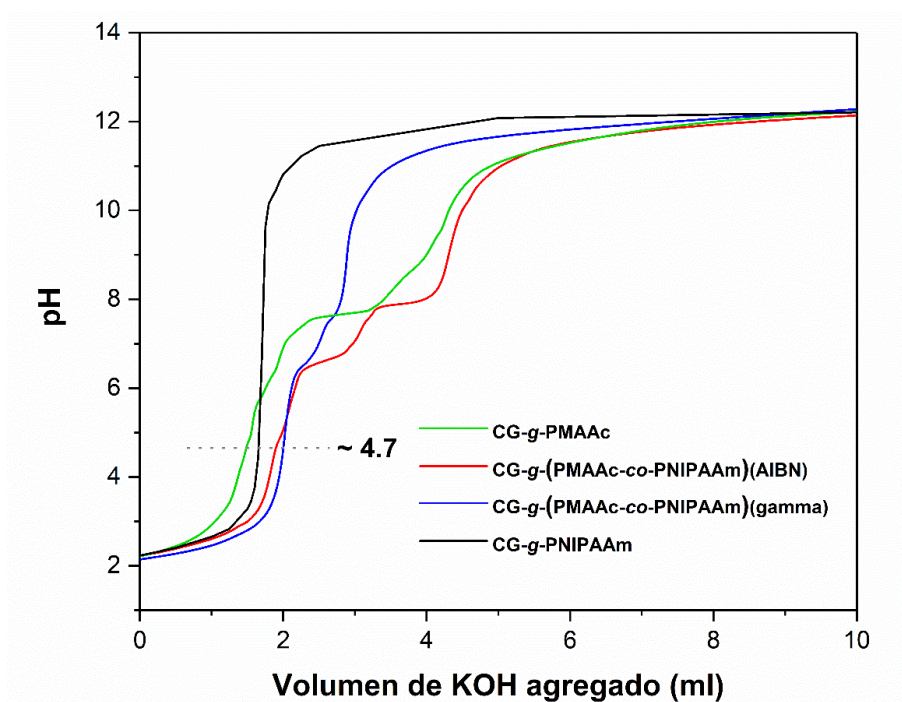
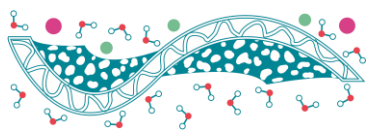


Figura 5. Curvas de titulación de las membranas modificadas



Análisis termogravimétrico

Se realizaron análisis termogravimétricos de las membranas modificadas y de la membrana testigo con el fin de evaluar la estabilidad térmica de dichos materiales.

A partir del termograma podemos observar, una sola etapa de descomposición (374 °C) de la membrana testigo, asociada con el rompimiento de los enlaces que conforman la celulosa (Figura 6). Por otro lado, los materiales modificados muestran, además de esta etapa, dos etapas adicionales. Una de ellas por alrededor de 235 °C, asociada con la evaporación de los grupos carboxílicos, provenientes del ácido metacrílico, injertados. La segunda, que ocurre a luego de la etapa de descomposición de la celulosa, es la que se refiere a la descomposición térmica del NIPAAm.

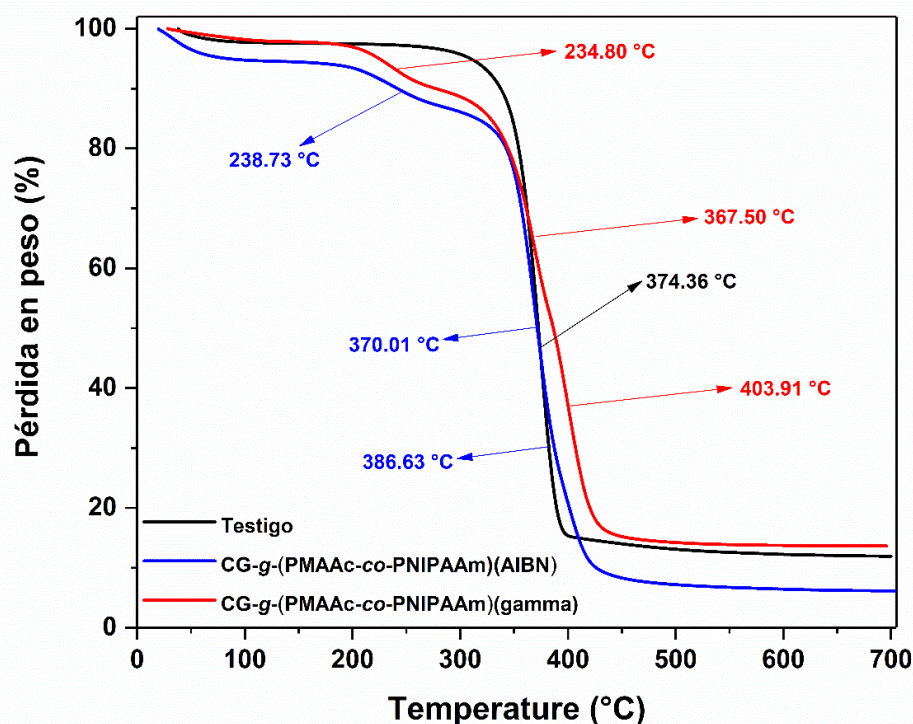
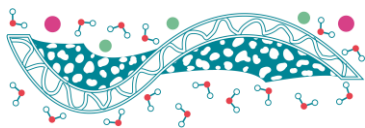


Figura 6. Termogramas de TGA de la membrana testigo y de los materiales injertados

Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías SEM de la membrana testigo y las membranas injertadas con el copolímero PNIPAAm- co-PMAAc, con aumentos de 25x y 50x se muestran en la Figura 7. Ambos aumentos permiten ver el cambio morfológico que han presentado las membranas injertadas con relación a



la membrana testigo. En la membrana testigo se observa una superficie lisa a lo largo de todo el material. Mientras que la membrana injertada mediante método químico muestra la aparición de cadenas que se han injertado sobre la superficie del material sin notar un cambio en el grosor del hilo de la membrana. Esto indica que el método químico genera un injerto netamente superficial. Por otro lado, la radiación puede generar sitios activos aleatorios sobre el material, es decir, tanto en la superficie como en masa.

En este caso, la micrografía de la membrana injertada por medio del método físico demuestra un engrosamiento del hilo de la membrana, demostrando que el injerto se ha producido en masa, es decir, dentro del hilo y no en su superficie.

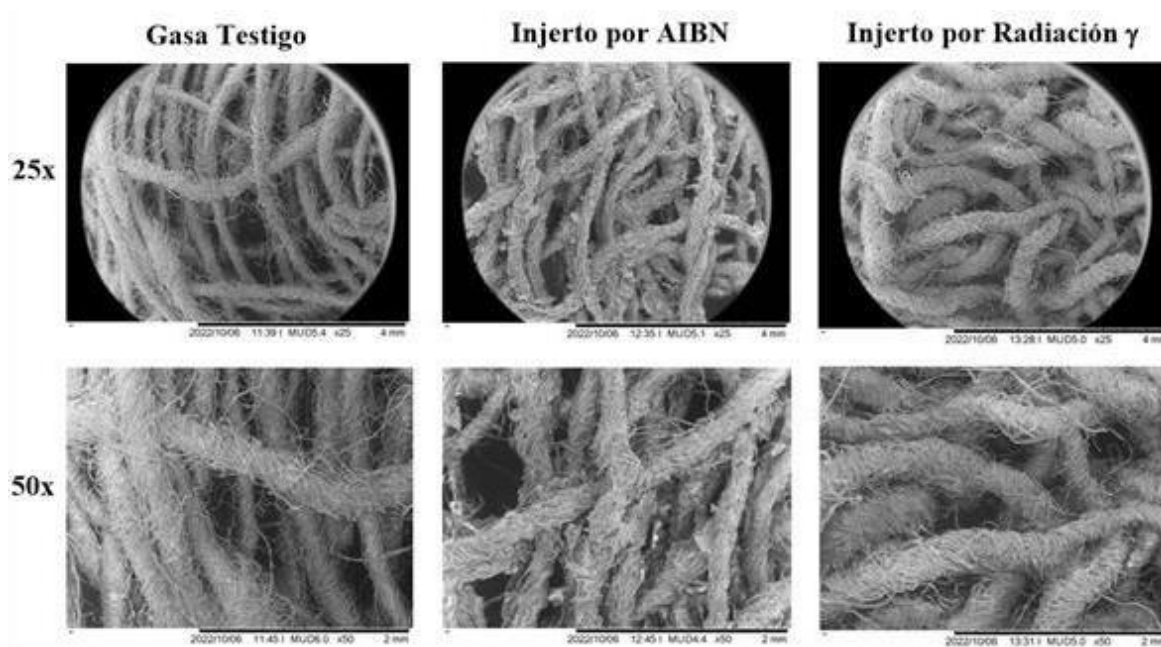
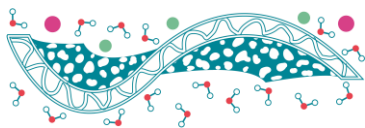


Figura 7. Micrografías de SEM para la membrana testigo, CG-g-(PNIPAAm-co- PMAAc)(AIBN), CG-g-(PNIPAAm-co-PMAAc) (γ)

Retención límite de agua

Una de las formas para determinar qué tanto se han modificado las propiedades de la membrana de algodón es evaluar la capacidad de retención de agua de las membranas injertadas. Las membranas de algodón son materiales altamente hidrofílicos, debido a la gran cantidad de átomos de O y de H con la que cuenta su estructura. Estos átomos son capaces de interactuar con las partículas de agua por interacciones por puentes de hidrógeno y retenerlas. Además, la celulosa está compuesta por regiones cristalinas y amorfas, siendo mucho más predominante esta última y la que es responsable de la mayor absorción de agua (Djafari Petroudy, 2017).



Es así que una membrana de algodón es capaz de absorber hasta 27 veces su peso en agua (Hosseini Ravandi & Valizadeh, 2011). Como se muestra en la Figura 8, esta propiedad se ve afectada por el injerto del copolímero PNIPAAm-co-PMAAc, el cual a pesar de presentar una alta hidrofiliicidad se injerta preferentemente en las zonas amorfas de la matriz de celulosa. El material sigue absorbiendo grandes cantidades de agua, pero la membrana de algodón es mucho más afín al agua que el copolímero injertado.

Por otro lado, al comparar los métodos usados para obtener estos materiales, tenemos que la membrana injertada usando AIBN como iniciador retiene menor cantidad de agua que aquella injertada por medio de radiación. Esto se puede explicar debido al tipo de injerto que cada método produce, esto es injerto en masa e injerto en superficie. Como demostraron las micrografías de SEM, el injerto por AIBN genera un injerto en superficie, por lo que las partículas de agua quedan retenidas en el copolímero injertado, el cual ha afectado las propiedades de la membrana e impide que estas lleguen a la matriz. Además, siguiendo la metodología expuesta en la sección 3.7.5, al remover el excedente de agua del material para su peso estas partículas de agua pudieron haberse retirado. En cambio, para la membrana injertada usando radiación gamma, el injerto se produjo en el interior del hilo. Por esta razón existe una combinación de la acción de la matriz y del copolímero injertado que retienen las partículas de agua, las cuales son más difíciles de remover pues se encuentran dentro del hilo. En ambos casos, a pesar de que la membrana ha perdido una fracción de su capacidad de retención de agua, las membranas modificadas aún retienen grandes cantidades de agua. Además, mediante estos experimentos se pudo comprobar que su retención máxima ocurre a partir de las 6 horas, que es cuando la línea de tendencia ya no varía.

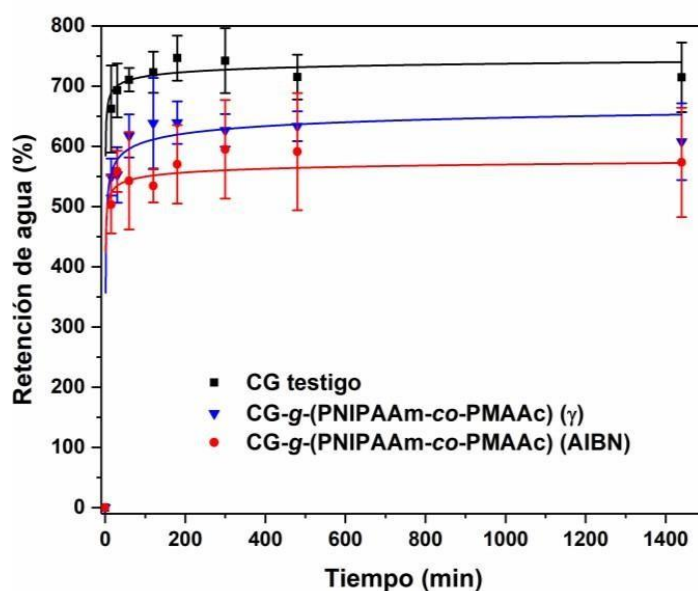
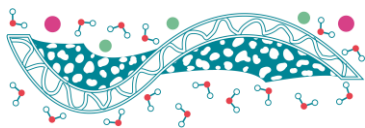


Figura 8. Retención máxima de agua para la membrana testigo, CG-g-(PNIPAAm-co- PMAAc)(AIBN), CG-g-(PNIPAAm-co-PMAAc) (γ)



Carga de norfloxacin

El copolímero PNIPAAm-co-PMAAc injertado en la membrana de algodón confiere nuevas propiedades al material, una de ellas es la capacidad de soportar fármacos en el esqueleto polimérico. En el caso concreto de este copolímero que consta de dos unidades repetitivas diferentes, posee grupos ácidos del tipo carboxílico ($-\text{COOH}$) y grupos amida (CONH) capaces de interactuar con fármacos mediante interacciones débiles del tipo van der Waals o por puentes de hidrógeno.

La Figura 9 muestra el perfil de carga de norfloxacin en las membranas injertadas, demostrando una carga máxima a las 48 horas de exposición del material a la solución de fármaco. Además, los materiales injertados con el copolímero PNIPAAm-co-PMAAc son capaces de retener hasta ~800 microgramos por cada gramo de material, siendo indiferente el método de copolimerización utilizado para obtenerlos. Utilizando la información del SEM, el uso de AIBN generaba un injerto en superficie, por lo cual se puede inferir que las moléculas de norfloxacin quedarán retenidas en las cadenas del copolímero injertadas. Por otro lado, usando radiación gamma, tenemos un injerto en masa por lo que el fármaco estará interactuando dentro del hilo de la membrana de algodón. Esto nos puede dar indicio del tipo de liberación que puede tener cada membrana de algodón injertada y cuál de ellas permitirá una liberación más rápida.

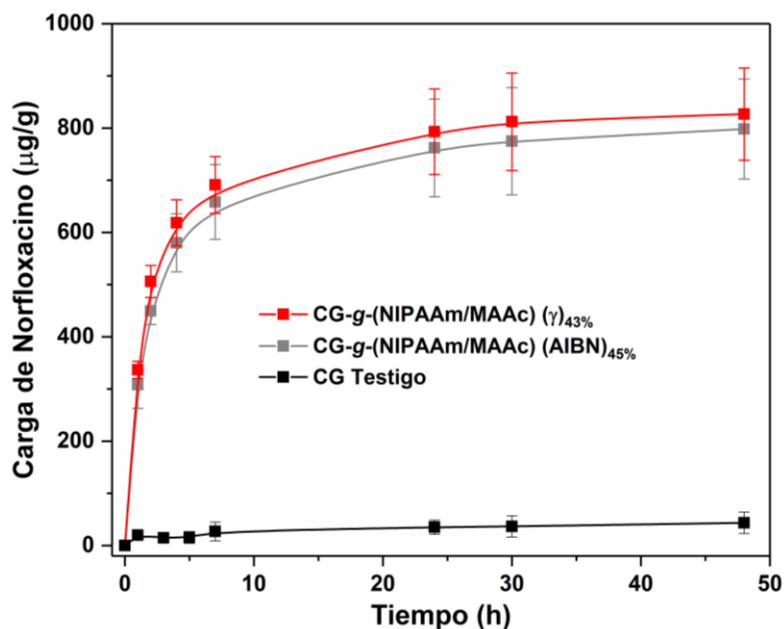
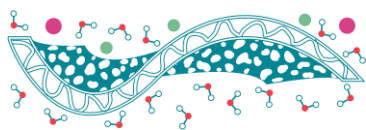


Figura 9. Perfil de carga de norfloxacin de la membrana testigo y membranas modificadas con el copolímero PNIPAAm-co-PMAAc por AIBN y radiación gamma



Liberación de Norfloxacin

La liberación de norfloxacin a partir de las membranas cargadas con este fármaco, se realizan durante 48 h a una temperatura de 37 °C y en una disolución amortiguadora de fosfato salino (PBS) con un pH de 7.4, tratando de emular las condiciones fisiológicas, además de contar con agitación constante a 130 rpm. La Tabla 7 muestra los valores de carga, liberación y el porcentaje liberado a partir de las membranas injertadas. Además, la Figura 10 muestra los perfiles de liberación del fármaco a partir de la membrana testigo y de las membranas los monómeros NIPAAm y MAAC por los métodos físico y químico, bajo las condiciones controladas previamente mencionadas.

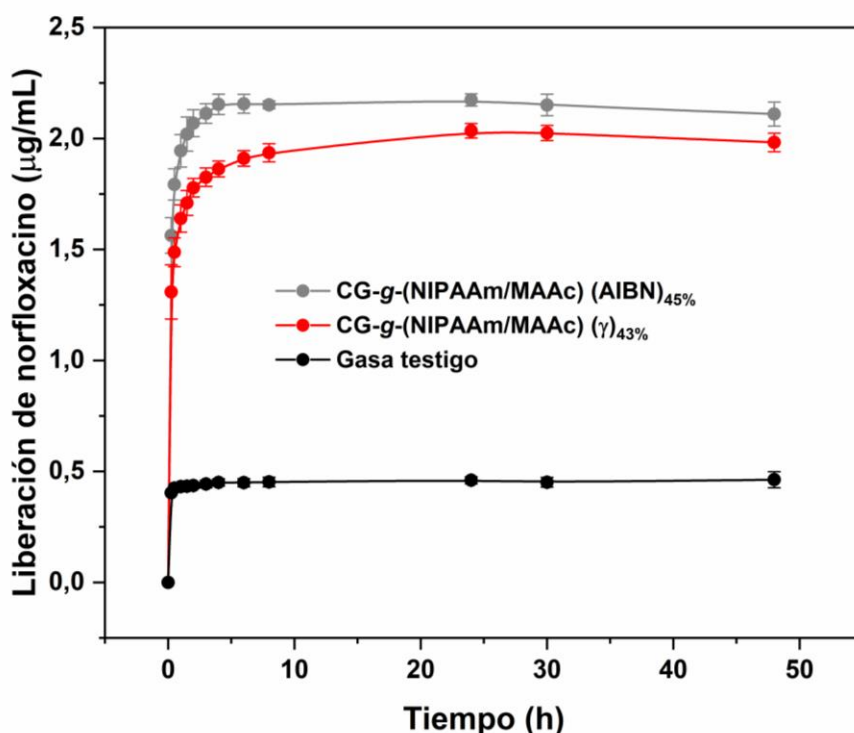
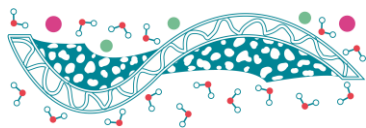


Figura 10. Perfiles de liberación de norfloxacin de la membrana testigo y de las membranas injertadas con los monómeros NIPAAm y MAAC por AIBN y radiación gamma. 37 °C, PBS con pH: 7.4, agitación constante a 130 rpm, 48 h.

Pruebas de turbidez antimicrobiana

Los ensayos de actividad antimicrobiana por turbidimetría son pruebas in vitro permiten observar la inhibición del crecimiento de patógenos en un medio de cultivo por acción de agentes antimicrobianos. En este caso se verificó la capacidad de inhibición de las membranas injertadas y cargadas con norfloxacin en un medio altamente contaminado y a distintos valores de pH. Estos materiales fueron probados contra los microorganismos patógenos *S. aureus* y *E. coli*, los cuales están predominantemente presentes en infecciones de herida por quemadura y en la formación de biopelículas sobre membranas de algodón (Lim et al., 2017; Xiang et al., 2021; Yin et al., 2017).



Los ensayos se realizaron a distintos valores de pH para demostrar el amplio rango de aplicación del material debido al injerto del componente pH-sensible. Los resultados de estos ensayos de turbidez se muestran en la Figura 11. Como se puede notar, el tubo de ensayo etiquetado como (a), correspondiente a la membrana de algodón testigo, muestra crecimiento de ambos microorganismos en tales medios de cultivo. Esto indica que el material es un potencial candidato para desarrollar biopelículas bacterianas sobre su superficie. Los tubos etiquetados como (b) y (c), los cuales contienen CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN), respectivamente, también exhiben crecimiento de los patógenos a diferentes valores de pH. Esto tiene sentido ya que ambos monómeros injertados son altamente hidrofílicos y biocompatibles, siendo capaces de hospedar microorganismos en sus estructuras.

Esto también nos demuestra que la sola inclusión del injerto no es suficiente para asegurar una barrera contra patógenos. Sin embargo, en el caso de los tubos marcados como (d) y (e), los cuales contienen CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ) y CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN), ambos cargados con norfloxacin son capaces de inhibir el crecimiento y erradicar la presencia de *E. coli* y *S. aureus* presentes en el medio, lo cual indica que las cantidades de norfloxacin liberados al medio (2.11 $\mu\text{g/mL}$ para CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) y 1.98 $\mu\text{g/mL}$ para CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ)) son suficientes para evitar la formación de biopelículas en membranas de algodón injertadas. Comparando los resultados a los distintos valores de pH, todos ellos muestran la inhibición exitosa de *E. coli* y de *S. aureus*. A partir de estos resultados, es posible determinar que las membranas injertadas y cargadas son un intermediario adecuado para la liberación de la cantidad necesaria de fármaco antimicrobiano para prevenir de forma exitosa el crecimiento de ambos patógenos en un medio altamente contaminado.

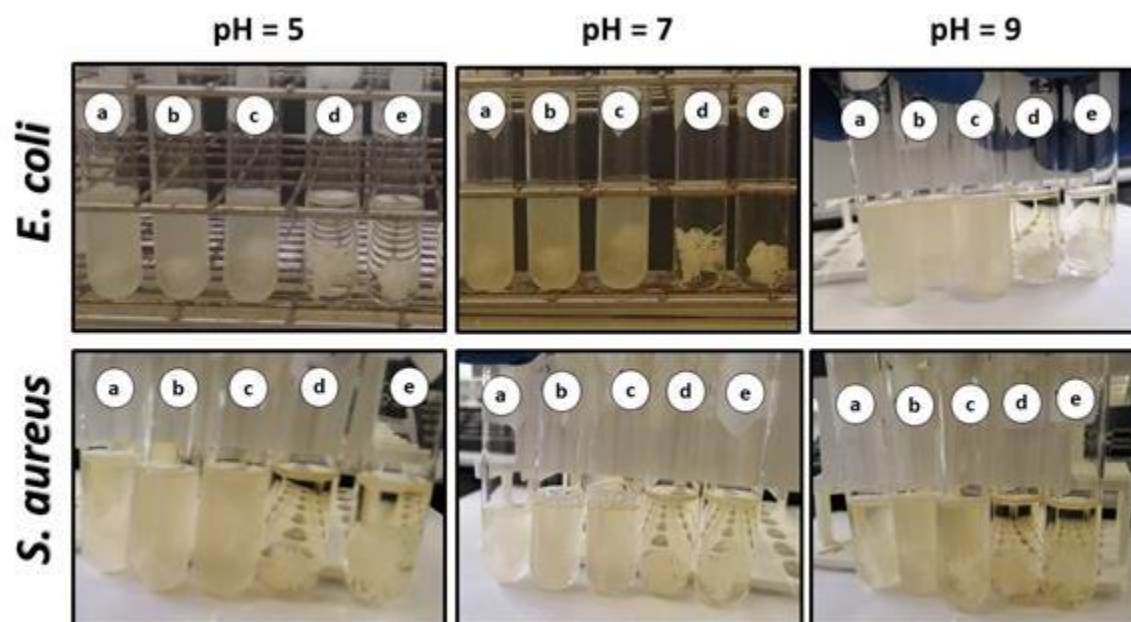
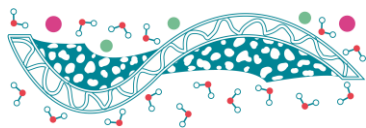
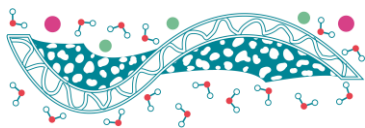


Figura 11. Resultados para las pruebas de turbidez realizadas en un caldo Hilton-Müeller que contenían cepas bacterianas de *E.coli* y *S.aureus* a distintos valores de pH (5,7 y 9) para las muestras a) membrana testigo; b) CG-g-(NIPAAm/MAAc) (γ); c) CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN); d) CG-g- (NIPAAm/MAAc) (γ) cargado con norfloxacin y e) CG-g-(NIPAAm/MAAc) (AIBN) cargado con norfloxacin

Conclusiones

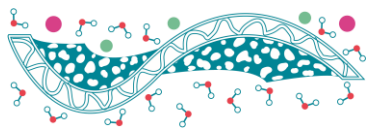
- Las condiciones ideales para el injerto del copolímero PMAAc-co-PNIPAAm por método físico fueron: agua como solvente, relación equimolar entre monómeros, 25 kGy de dosis de irradiación, 3 horas de reacción y temperatura de 70 °C.
- Las condiciones ideales para el injerto del copolímero PMAAc-co-PNIPAAm por método químico fueron: agua como solvente, relación equimolar entre monómeros, 10 mg de iniciador AIBN, 2 horas de reacción y temperatura de 70 °C.
- El injerto del copolímero PMAAc-co-PNIPAAm en membranas de algodón reduce la capacidad de retención de agua de manera poco significativa.
- Las membranas de algodón injertadas con el copolímero PMAAc-co-PNIPAAm por los métodos físico y químico tienen una potencial función como sistema de carga de norfloxacin, siendo capaces de cargar alrededor de 800 microgramos de fármaco por cada gramo de material.



- Por medio de pruebas *in vitro* de turbidez antimicrobiana se pudo comprobar que las membranas de algodón injertadas con los monómeros y cargadas con el fármaco antimicrobiano norfloxacino son capaces de inhibir el crecimiento de patógenos como *E. coli* y *S. aureus* en un medio de cultivo. Esto demuestra que la combinación de injerto y de antibiótico son una combinación ideal para evitar la formación de biopelículas microbianas en las membranas de algodón.

Referencias

- Almeida, H., Amaral, M. H., Lobão, P., Almeida, H., Amaral, M. H., & Lobão, P. (2012). Temperature and pH stimuli-responsive polymers and their applications in controlled and self-regulated drug delivery. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 02(06), 1–10.
- Bal, A., Özkahraman, B., & Özbaş, Z. (2016). Preparation and characterization of pH responsive poly(methacrylic acid-acrylamide-N-hydroxyethyl acrylamide) hydrogels for drug delivery systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(13), n/a-n/a.
- Blasco, E., Piñol, M., Berges, C., Sánchez-Somolinos, C., & Oriol, L. (2019). Smart Polymers for Optical Data Storage. In *Smart Polymers and their Applications* (pp. 567–606). Elsevier.
- Chakraborty, D. D., Nath, L. K., & Chakraborty, P. (2018). Recent Progress in Smart Polymers: Behavior, Mechanistic Understanding and Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(10), 945–957.
- Djafari Petroudy, S. R. (2017). Physical and mechanical properties of natural fibers. In M. Fan & F. Fu (Eds.), *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction* (pp. 59–83). Elsevier.
- Gürdag, G., & Sarmad, S. (2013). Cellulose Graft Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications. In S. Kalia & M. Sabaa (Eds.), *Polysaccharide Based Graft Copolymers* (pp. 15–57).
- Hosseini Ravandi, S. A., & Valizadeh, M. (2011). Properties of fibers and fabrics that contribute to human comfort. In G. Song (Ed.), *Improving Comfort in Clothing* (pp. 61–78). Elsevier.
- Jain, K., Vedarajan, R., Watanabe, M., Ishikiriyama, M., & Matsumi, N. (2015). Tunable LCST behavior of poly(N-isopropylacrylamide/ionic liquid) copolymers. *Polymer Chemistry*, 6(38), 6819–6825.
- Jingcheng, L., Reddy, V. S., Jayathilaka, W. A. D. M., Chinnappan, A., Ramakrishna, S., & Ghosh, R. (2021). Intelligent Polymers, Fibers and Applications. *Polymers*, 13(9), 1427.
- Lim, K., Yoon, C., & Lee, J. (2017). Antimicrobial Effect of Skin for Allograft and Management in Burn Wound. *Open Journal of Organ Transplant Surgery*, 07(01), 1–11.
- Meléndez-Ortiz, H. I., Varca, G. H. C., Lugão, A. B., & Bucio, E. (2015). Smart Polymers and



Coatings Obtained by Ionizing Radiation : Synthesis and Biomedical Applications. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 5(3), 17–33.

Nandivada, H., Ross, A. M., & Lahann, J. (2010). Stimuli-responsive monolayers for biotechnology. *Progress in Polymer Science*, 35(1–2), 141–154.

Nawaz, M., Sliman, Y., Ercan, I., Lima-Tenório, M. K., Tenório-Neto, E. T., Kaewsaneha, C., & Elaissari, A. (2019). Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers. In *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications* (pp. 37–85). Elsevier.

Pino-Ramos, V. H., Ramos-Ballesteros, A., López-Saucedo, F., López-Barriguet, J. E., Varca, G. H. C., & Bucio, E. (2017). Radiation Grafting for the Functionalization and Development of Smart Polymeric Materials. In M. Venturi & M. D'Angelantonio (Eds.), *Applications of Radiation Chemistry in the Fields of Industry, Biotechnology and Environment* (pp. 67–94). Springer International Publishing.

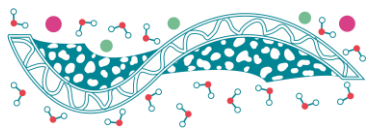
Priya James, H., John, R., Alex, A., & Anoop, K. R. (2014). Smart polymers for the controlled delivery of drugs – a concise overview. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 4(2), 120–127.

Umar, K., Yaqoob, A. A., Ibrahim, M. N. M., Parveen, T., & Safian, M. T. (2021). Environmental applications of smart polymer composites. In *Smart Polymer Nanocomposites* (pp. 295–312). Elsevier.

Whitcombe, M. J., Alexander, C., & Vulfson, E. N. (1997). Smart polymers for the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 8(5), 140–145.

Xiang, J., Zhu, R., Lang, S., Yan, H., Liu, G., & Peng, B. (2021). Mussel-inspired immobilization of zwitterionic silver nanoparticles toward antibacterial cotton gauze for promoting wound healing. *Chemical Engineering Journal*, 409, 128291.

Yin, S., Jiang, B., Huang, G., Gong, Y., You, B., Yang, Z., Chen, Y., Chen, J., Yuan, Z., Li, M., Hu, F., Zhao, Y., & Peng, Y. (2017). Burn Serum Increases Staphylococcus aureus Biofilm Formation via Oxidative Stress. *Frontiers in Microbiology*, 8(1191), 1–10.



Síntesis de MOFs y preparación de membranas nanoestructuradas con aplicación en purificación de agua

**R. Bonilla Peregrino¹, B. L. España Sanchez¹, M. J. Huhn-Ibarra², R. R. Sulub Sulub²,
M. J. Aguilar Vega², A. J. Montes Luna^{2*}.**

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Querétaro, s/n, Sanfandilla, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

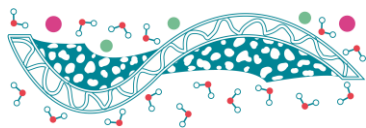
² Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97205, Mérida, Yucatán, México.

* E-mail: angel.montes@cicy.mx

Palabras clave: Estructuras organometálicas; membranas poliméricas; polifenilsulfona; propiedades antibacterianas; purificación de agua.

Introducción

En todo el mundo, aproximadamente 2, 000 millones de personas utilizan diariamente agua potable contaminada microbiológicamente, generando en consecuencia la transmisión de graves enfermedades patógenas y la muerte de 3.4 millones de personas cada año. En este contexto, se han buscado métodos para la purificación del agua, en donde la tecnología de membranas ha contribuido hasta en el 53 % de los procesos de producción de agua limpia. La polifenilsulfona (PPSU) es un polímero con excelentes propiedades fisicoquímicas, térmicas y de separación que lo hacen un extraordinario candidato para la fabricación de membranas planas y fibra huecas. Sin embargo, la naturaleza hidrófoba de PPSU limita sus propiedades de flujo. En este sentido, se han buscado soluciones a través de la incorporación de nanomateriales funcionales a la matriz polimérica de PPSU para mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones. Cu-MOF es un nanomaterial biocompatible, posee estabilidad química y propiedades fotocatalíticas que le brindan un amplio efecto antibacteriano. La adición de Cu-MOF en PPSU puede incrementar la porosidad, rugosidad superficial, e hidrofilia de la matriz polimérica, y aportar la carga superficial y la actividad antibacteriana basada en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) de CU-MOF en la misma. Por ende, este proyecto se basa en la preparación de un sistema de membranas de fibra hueca de doble capa compuestas de PPSU y Cu-MOFs, fabricadas por el método de inversión de fase, con aplicación en purificación de agua contaminada microbiológicamente. Donde se evaluó el efecto de la adición de Cu-MOF con tres niveles diferentes de contenido (0.5, 1, y 2 %) en las propiedades de la membrana. Para lo cual, se hicieron pruebas de velocidad de flujo volumétrico, y se comprobó que la incorporación de CuMOFs al 1% se ve favorecida duplicando las propiedades de flujo de las membranas. Lo anterior, puede ser debido a cambios en la morfología que aumentan la porosidad de la membrana. Además, otro factor que puede estar interviniendo son cambios en la hidrofiliidad por la incorporación de Cu-MOFs en las membranas.



Materiales y Métodos

Se sintetizaron partículas Cu-MOF por un proceso solvotérmico. El proceso de síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: Se mezclaron dos soluciones precursoras una de nitrato de cobre (II) trihidratado y ácido aminotereftálico (1:1) disueltas en DMF y etanol (1:1) bajo agitación vigorosa. Entonces, la solución se transfirió a un sistema autoclave, que se ingresó en la estufa a 100 °C durante 24 h. Por otra parte, las membranas de PPSU de fibra hueca de doble capa se prepararon mediante un proceso de coextrusión por inversión de fase con un dado extrusor. Para lo cual, se preparó una solución polimérica para la capa externa y una solución polimérica para la capa interna de PPSU/NMP al 18 y al 15 % m/v respectivamente, y se utilizó agua como medio coagulante externo e interno. Para el sistema homólogo contenido de 0.5, 1 y 2% de partículas NH₂-CuMOFs se utilizó la metodología descrita anteriormente, estas partículas fueron integradas en la capa selectiva externa. Además, para evaluar el rendimiento de las membranas PPSU se empleó un sistema de módulos tipo “sin salida” donde se evaluó flujo de agua pura permeada basándonos en la siguiente ecuación.

$$J_w = \frac{Q}{A\Delta t}$$

Resultados y Discusiones

Las partículas NH₂-CuMOF obtenidas fueron caracterizadas mediante Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX). La micrografía TEM de NH₂-CuMOF (figura 1), exhibe una morfología cubica que concuerda con la literatura reportada, con un tamaño promedio de partícula 3.5 µm.

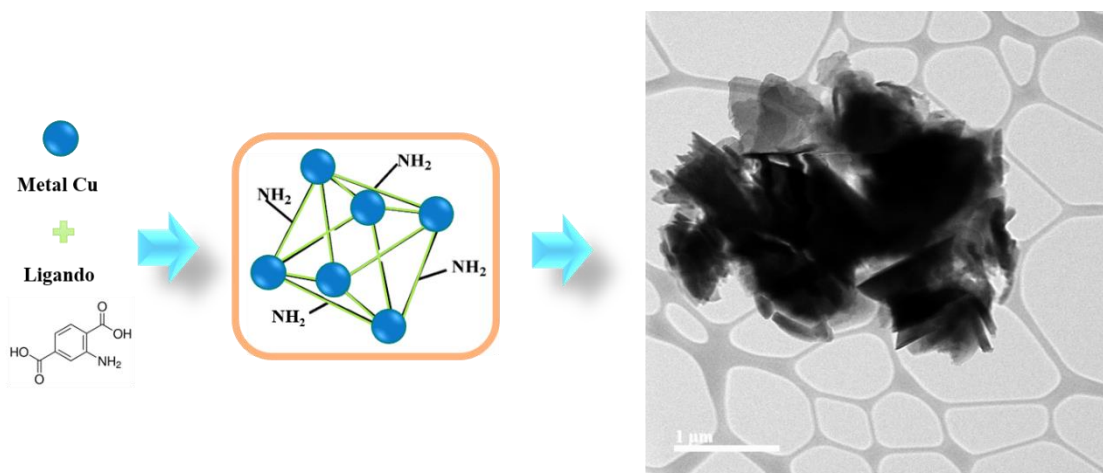
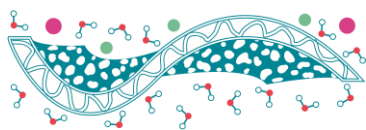


Figura 1. Imagen de NH₂-Cu-MOF por TEM.

El patrón de difracción XRD de NH₂-CuMOF (figura 2), muestra las señales de difracción a 2θ, donde los patrones de difracción en 10.6°, 12.3°, 17.1° y 21.1° confirman la estructura cristalina



de $\text{NH}_2\text{-CuMOF}$, y en 21.1° y 28.8° se asocian con la presencia de la amina en el anillo de benceno, estos patrones concuerdan con los reportados por Zhun N *et al.*, 2023.

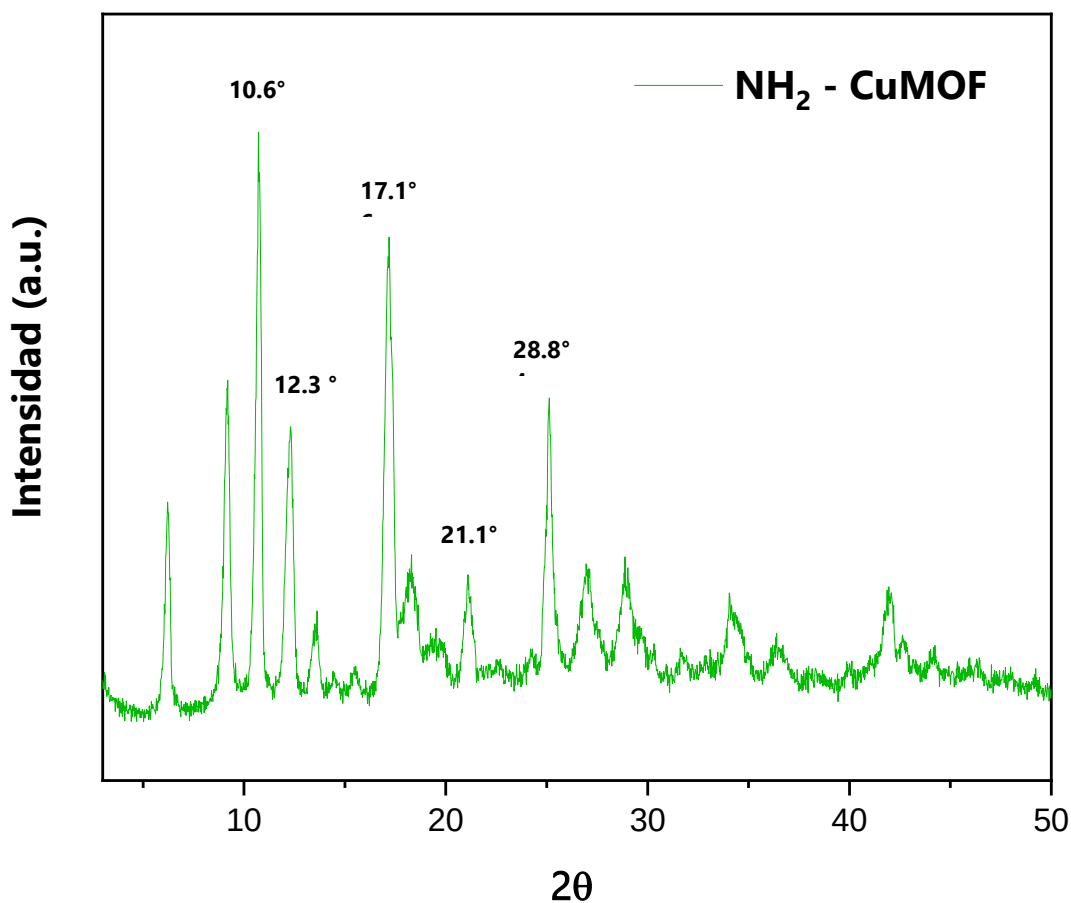


Figura 2. Patrón de difracción XRD de $\text{NH}_2\text{-CuMOF}$.

Se utilizó FT-IR para estudiar la composición química de $\text{NH}_2\text{-Cu-MOF}$ y el ácido aminotereftálico (figura 3). La banda correspondiente a la vibración de estiramiento C=O del ligando en 1690 cm^{-1} se desplaza hasta 1666 cm^{-1} para $\text{NH}_2\text{-Cu-MOF}$. De igual forma las vibraciones asimétricas y simétricas de estiramiento N-H del ligando en 3507 y 3394 cm^{-1} se desplazan para $\text{NH}_2\text{-Cu-MOF}$ hacia 3480 y 3226 cm^{-1} , respectivamente.

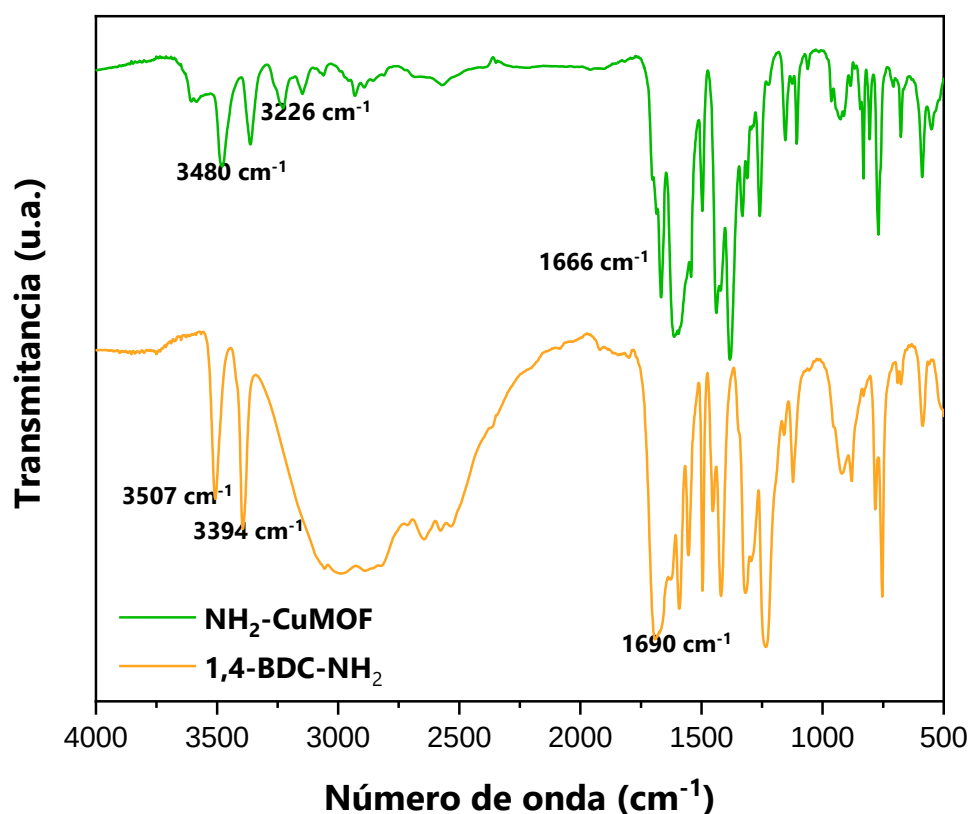
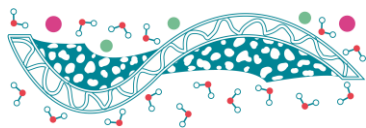


Figura 3. FT-IR de Cu-MOF y ácido aminotereftálico.

Así mismo, se las analizaron las membranas PPSU (A) y PPSU / $\text{NH}_2\text{-CuMOF}$ (B), en el microscopio óptico (figura 4). En la Figura 4A se muestran las membranas de fibra hueca de PPSU donde se observó una morfología asimétrica sin delaminación, la circunferencias externa e interna mostraron ser regulares y concéntricas entre de sí. Además, se visualizaron macrohuecos de mayor dimensión en la sección central de la membrana, y en las secciones externa e interna estructuras de formas de dedos. Así mismo, en la Figura 4B se confirmó la integración de $\text{NH}_2\text{-CuMOF}$ disperso en la capa externa de la membrana PPSU. Lo anterior, debido a que se percibieron cambios en la morfología de la membrana, que exhibe una mayor porosidad y macrohuecos.

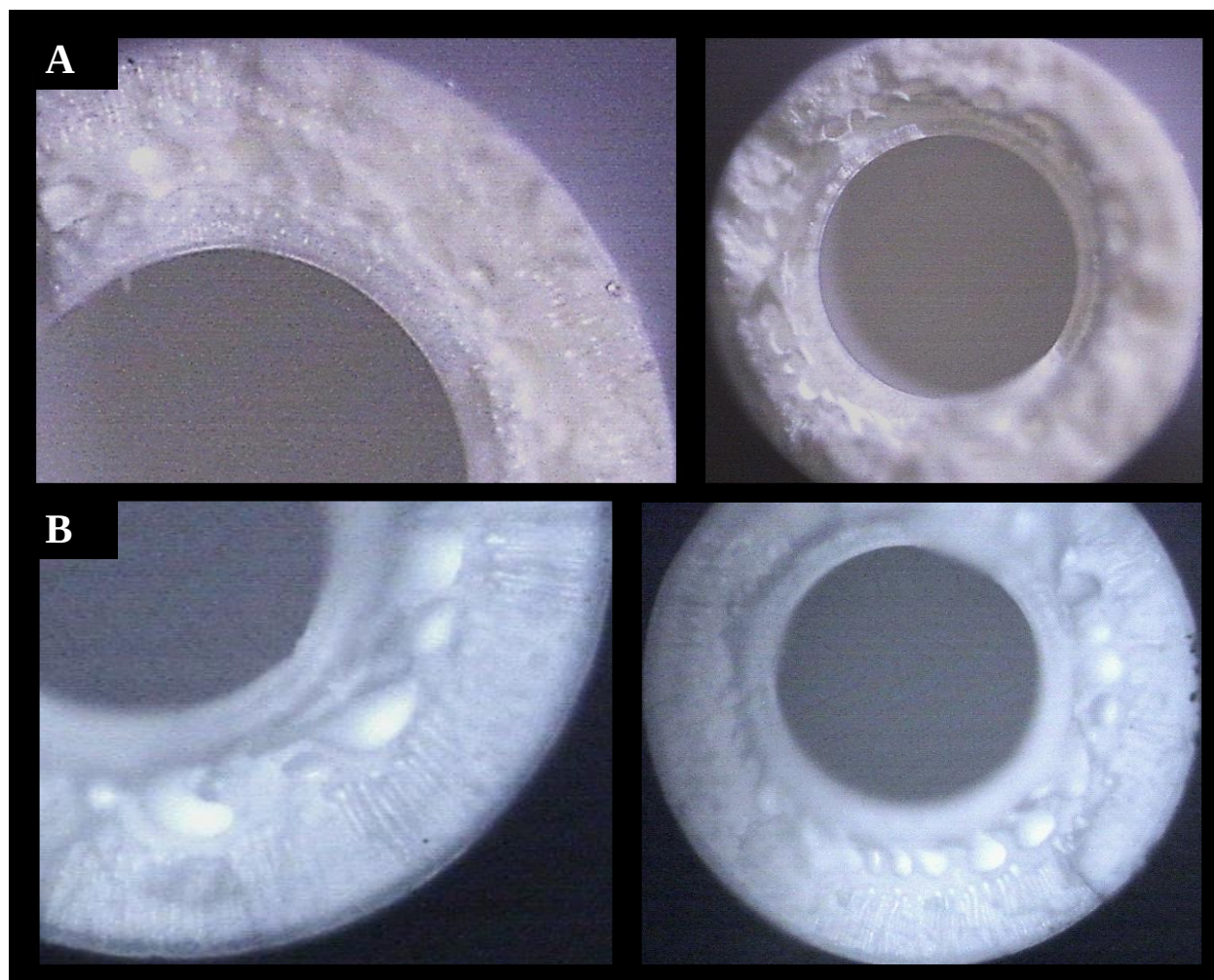
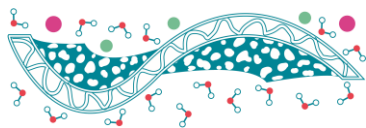


Figura 4. Imágenes de las membranas PPSU sin Cu-MOFs (A) y con Cu-MOFs al 0.5 % (B), por microscopio óptico.

Por otra parte, se estudiaron algunas de las propiedades de las membranas PPSU y PPSU/ $\text{NH}_2\text{Cu-MOFs}$ (0.5, 1 y 2 %, respectivamente), preparadas de fibra hueca doble capa. Las membranas de PPSU exhibieron un tamaño de poro cercano a 12 nm, un porcentaje de absorción de agua y porosidad de 73 y 78 %, respectivamente, y un flujo de agua de $8.44 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. En cambio, la membrana PPSU al 1% con $\text{NH}_2\text{Cu-MOFs}$ (M1) presento un aumento notable para el flujo de agua pura permeada del 91 %. Lo anterior puede ser debido a que las membranas son más hidrofílicas con la presencia de las partículas $\text{NH}_2\text{Cu-MOFs}$, y también puede deberse a los cambios en la morfología.

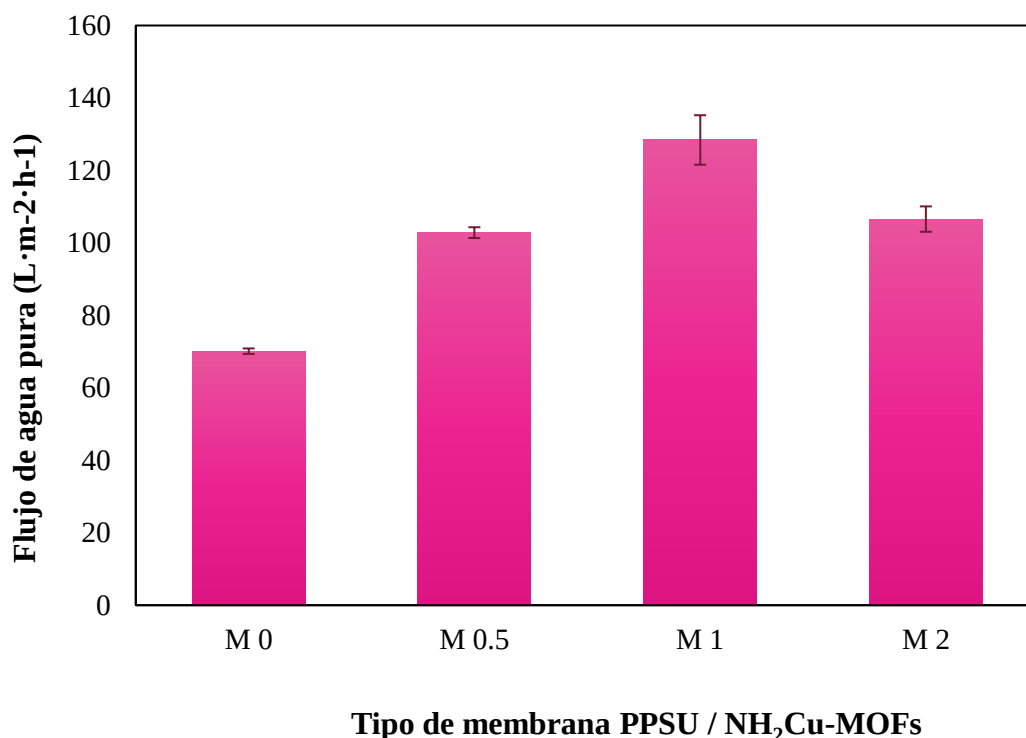
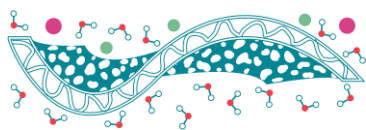


Figura 5. Flujo de agua pura de las membranas PPSU / Cu-MOFs.

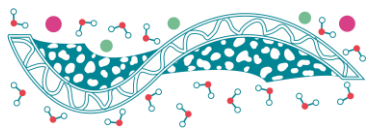
Conclusiones

Se logró exitosamente la síntesis de NH₂-CuMOFs por un proceso solvotérmico. Además, se lograron obtener membranas PPSU de fibra hueca de doble capa con capa externa selectiva sin delaminación entre capas y de morfología asimétrica, con un tamaño de radio medio de poro de ultrafiltración (~6 nm). Por otra parte, se lograron obtener membranas compuestas a base de PPSU/ NH₂-CuMOFs de fibra hueca que resultaron ser más hidrofílicas lo que mejora su desempeño en las mediciones de flujo de agua, resultando ser candidatas con potencial aplicación en sistemas de ultrafiltración para la desinfección de aguas contaminadas por microorganismos.

Referencias

Huhn-Ibarra, MJ, Loría-Bastarrachea, MI, Duarte-Aranda, S., Montes-Luna, ADJ, Ortiz-Espinoza, J., González-Díaz, MO, & Aguilar-Vega, M. (2022). *PPSU dual layer hollow fiber mixed matrix membranes with functionalized MWCNT for enhanced antifouling, salt and dye rejection in water treatment*. *Journal of Applied Polymer Science*, 139 (47), e53203.

Zhu, N., Deng, T., Zuo, Y. N., Sun, J., Liu, H., Zhao, X. E., & Zhu, S. (2023). Ratiometric fluorescence assay for sulfide ions with fluorescent MOF-based nanozyme. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 295, 122620.



Injerto de ácido acrílico y *N*-isopropilacrilamida en membranas de silicona por método químico y radiación gamma

Y. A. Esquivel Lozano*, D. Romero Fierro, E. Bucio*

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX, 04510, México

*E-mail: aylinesquivel95@gmail.com, ebucio@nucleares.unam.mx

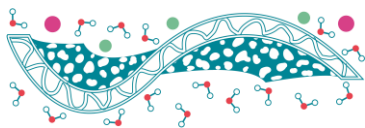
Palabras clave: Copolímero de injerto; radiación ionizante: AIBN; ácido acrílico; *N*-isopropilacrilamida; partículas de plata

Introducción

La modificación de materiales poliméricos tiene como objetivo evitar la adhesión bacteriana mediante la carga de agentes antimicrobianos. El método comúnmente usado para lograr este propósito es una reacción de injerto en la matriz con polímeros estímulo responsivos ante temperatura y pH, obteniendo polímeros estímulo-sensibles. La radiación gamma al igual que el uso de iniciadores químicos como el azobisisobutironitrilo (AIBN), son los métodos más utilizados para este propósito. (Hu & Brittain, 2005). La silicona (SR) ha sido usada como biomaterial desde 1940, por sus buenas propiedades mecánicas, químicas y térmicas, así como su biocompatibilidad (Zare et al., 2021). Tanto los polímeros del ácido acrílico (PAAc) y *N*-isopropilacrilamida (PNIPAAm) son biocompatibles y se ha reportado su uso en el diseño de nuevos materiales para la carga y liberación de fármacos. En este trabajo se realizó la modificación de membranas de SR con el injerto de AAc y NIPAAm. La reacción se realizó usando radiación gamma y AIBN. Se estudiaron las variables que afectan el porcentaje de injerto para cada método y se hizo una comparación entre ambos métodos. Una vez obtenidas las membranas injertadas, se realizó la caracterización de cada material, estudiando las propiedades térmicas, mecánicas y fisicoquímicas. Finalmente, en las membranas modificadas se sintetizaron y cargaron “*in situ*” partículas de plata debido su aplicación como antimicrobiano (Kumar et al., 2018).

Materiales y Métodos

Una membrana de silicona limpia, seca y previamente pesada se coloca en una ampolla de vidrio, a la cual se le adiciona una disolución acuosa que contiene los monómeros y cierta cantidad de iniciador cuando se trata del método químico. En el caso de radiación gamma, la ampolla de vidrio se irradia en presencia de aire, después de este paso se le adiciona la disolución acuosa de monómeros. A continuación, en ambos casos, se burbujea con Ar durante 15 minutos para desplazar el oxígeno, se sellan y colocan en un baño maría a cierto tiempo y temperatura. Las muestras se extraen con agua, una vez limpias se secan y pesan para calcular el porcentaje de injerto por gravimetría, empleando la Ecuación 1. La caracterización de las membranas se realizó con técnicas como FTIR-ATR, SEM, TGA, ángulo de contacto, pruebas mecánicas, pruebas de hinchamiento límite, y además se realizaron prueba para evaluar la pH y termo respuesta. La



síntesis y carga de partículas de plata se realizó a través de una reacción en agua a temperatura ambiente sin adicionar ningún agente reductor y sin protección a la luz. Las muestras cargadas se analizaron por FTIR-ATR y UV-vis de sólidos. Finalmente, se hicieron pruebas de halo de inhibición de Kirby-Bauer a las muestras cargadas con plata con bacterias *S. aureus* y *E. coli*.

$$\text{Injerto (\%)} = \frac{w_f - w_i}{w_i} * 100 \dots \text{Ecuación 1}$$

Resultados y Discusiones

Injerto SR-g-(NIPAAm/AAC) por método químico

Como puede observarse en la Figura 1A), el porcentaje de injerto presenta una relación lineal con el incremento de la concentración. La presencia de mayor cantidad de monómero de NIPAAm genera que los porcentajes de injerto aumenten hasta un 24% a una concentración 1 M. En el caso del tiempo (Figura 1B) la curva obtenida muestra un máximo a los 90 minutos y después de este, el porcentaje de injerto decrece, ya que probablemente el iniciador se ha consumido en su totalidad a los 180 minutos.

La influencia que tiene el iniciador para llevar a cabo el injerto en la membrana de silicona se ve reflejado en un incremento cuando la cantidad de AIBN es mayor, como se observa en la Figura 1C), aunque, es importante notar que este incremento no es significativo. Por otro lado, la temperatura también influye directamente ya que favorece la ruptura homolítica del iniciador que da lugar a la reacción de injerto. Los resultados se muestran en la Figura 1D) donde se observa que a 60 °C se tiene un máximo de injerto alrededor de 17%, y después de este punto el injerto comienza a disminuir, esto puede deberse a la descomposición del iniciador. Por último, en la Figura 1E) se muestran los porcentajes de injerto con diferentes disolventes, es evidente que el mejor disolvente para llevar a cabo la reacción es el agua, ya que los demás alcoholes empleados no favorecen el injerto obteniéndose injertos menores al 1%.

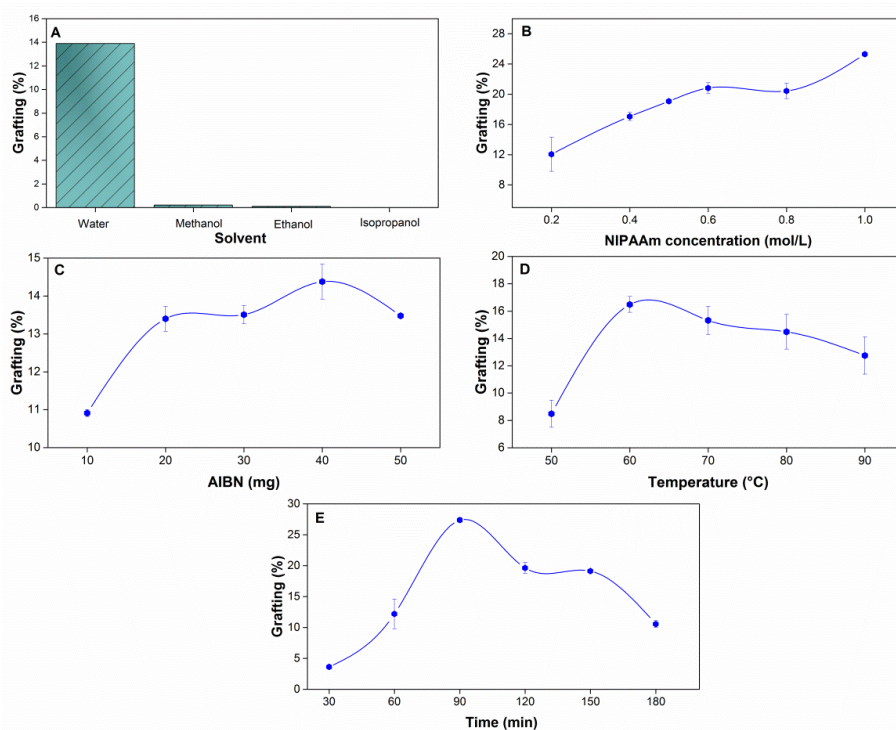
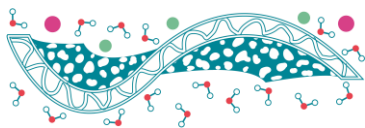


Figura 1. Cinéticas de variables en el injerto con AIBN SR-*g*-(NIPAAm/AAc) A) Variación de la concentración de NIPAAm (mol/L), B) Variación de tiempo de reacción C) Variación de la cantidad de AIBN D) Variación de la temperatura de reacción E) Variación de disolvente.

Injerto SR-*g*-(NIPAAm/AAc) por radiación

La influencia de la concentración de NIPAAm en el grado de injerto se observa en la Figura 2A) en donde se aprecia un incremento al aumentar la cantidad de monómero en la reacción, sin embargo, a una concentración 1 mol/L de NIPAAm hay un ligero descenso del porcentaje de injerto por una saturación de este, lo que favorece una mayor copolimerización en vez de injerto. En cuanto al tiempo de reacción, de 90 a 180 minutos no se observa un incremento drástico del grado de injerto, es hasta los 210 minutos que se aprecia mejor el cambio y tiende a incrementar conforme el tiempo de reacción es mayor, esto se puede observar en la Figura 2B).

Al aumentar la dosis de irradiación en las membranas, estas tienden a formar una mayor cantidad de grupos reactivos y por lo tanto se puede incrementar el porcentaje de injerto; si se observa la Figura 2C), se aprecia una tendencia lineal del porcentaje de injerto con el incremento de la dosis recibida. El mismo caso sucede en la variación de la temperatura que se presenta en la Figura 2D), al incrementar la temperatura se favorece la ruptura homolítica de los enlaces peróxido e hidroperóxido formados en el proceso de irradiación, estos dan paso a la reacción de injerto. Finalmente, se presentan los mismos resultados que en el caso de AIBN con la variación del disolvente, en donde hay un importante grado de injerto al usar agua respecto al empleo de diferentes alcoholes como se puede ver en la Figura 2E), en donde los injertos son prácticamente nulos para metanol, etanol e isopropanol.

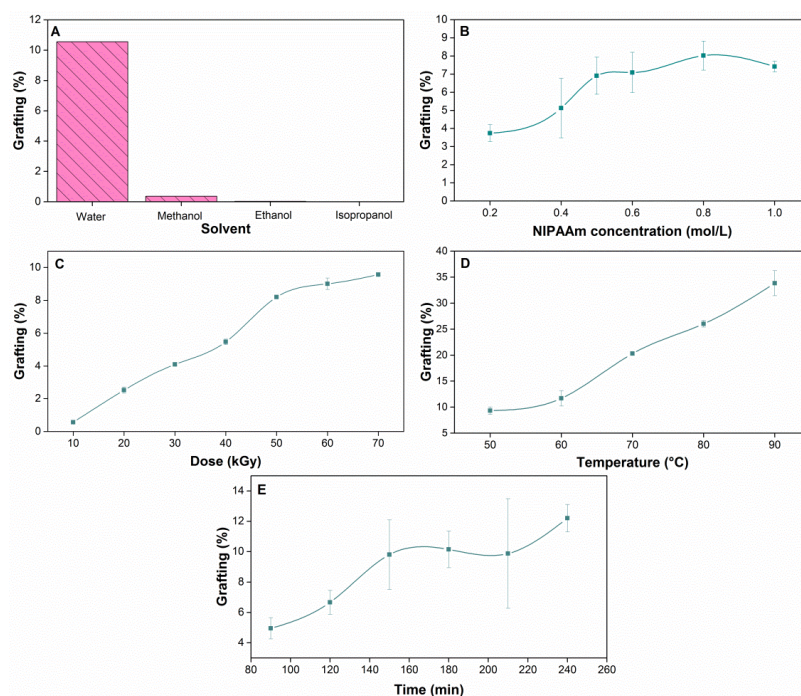
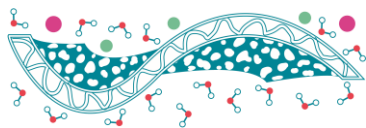


Figura 2. Cinéticas de variables en el injerto con radiación SR-*g*-(NIPAAm/AAc) A) Variación de la concentración de NIPAAm (mol/L), B) Variación de tiempo de reacción C) Variación de la dosis D) Variación de la temperatura de reacción E) Variación de disolvente.

Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Una de las técnicas aplicadas para la caracterización de los materiales sintetizados es la espectroscopía infrarroja. Esta técnica permite determinar por medio de bandas a cierto número de onda la presencia de grupos funcionales dentro de la muestra analizada. Para ello, muestras sin modificar y sintetizadas con radiación y AIBN se analizaron para comprobar que el injerto se llevo a cabo en la silicona. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.

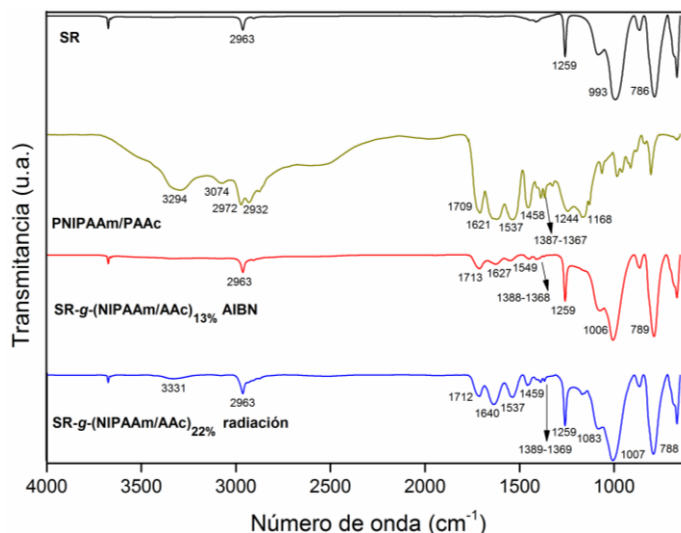
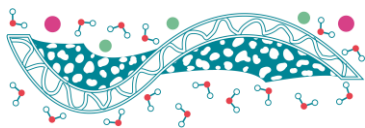


Figura 3. Espectros de Infrarrojo de membranas de SR sin modificar, membrana SR-g-(NIPAAm/AAc) por medio de radiación y AIBN y copolímero PNIPAAm/PAAc.

Se puede observar que los espectros de las membranas injertadas por medio de radiación y AIBN presentan bandas distintas a las que tiene la silicona sin modificar, por ejemplo, las bandas en 1713 y 1627 cm^{-1} son debidas al grupo carbonilo que se encuentra en ambos monómeros, cada una de las bandas corresponde al ácido acrílico y NIPAAm, como confirmación de la presencia del ácido acrílico injertado se observa una banda muy ancha en 3331 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace de O-H. Aunque, esta banda solo puede observarse con mayor claridad en las muestras que fueron sintetizadas con una mayor concentración de este ácido y esto es igual tanto para radiación como AIBN. Para la confirmación del NIPAAm, se observa una banda en 1549 cm^{-1} que corresponde a la flexión del enlace N-H presente en NIPAAm. También se observan dos pequeñas bandas simétricas en 1388 y 1368 cm^{-1} que corresponden al isopropilo del NIPAAm. Todas las bandas que se observan en las membranas modificadas son las mismas que en el espectro del copolímero. De esta forma se confirma la presencia de estos polímeros en la membrana de silicona, llevándose a cabo de manera exitosa el injerto SR-g-(NIPAAm/AAc).

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los termogramas que se muestran en la Figura 4 indican la estabilidad y comportamiento de las muestras ante el aumento de la temperatura. Para la silicona sin modificar (Figura 4a)) presenta una temperatura de 10% de pérdida en peso a los 481 °C y una temperatura de descomposición a los 579 °C, estos resultados hablan de una alta estabilidad térmica. Ahora, las membranas modificadas con radiación ionizante y AIBN, exhiben temperaturas de descomposición cercanas entre sí con un ligero incremento respecto a la silicona sola en 616 y 631 °C como se puede ver en la Tabla 1. Adicional a esto, en las Figuras 4 c) y d) se aprecian dos caídas en peso que corresponden a la descarboxilación del ácido acrílico que se encuentra entre los 150 a 320 °C y la segunda perteneciente a la pérdida del NIPAAm.

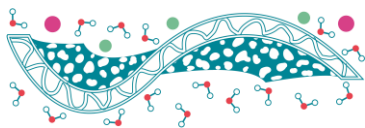


Tabla 1. Valores de temperaturas obtenidas por TGA.

Muestra	Temperatura 10 % pérdida (°C)	Temperatura de descomposición Td (°C)
a)	481	579
b)	289	274 416
c)	433	396 544 631
d)	401	414 557 616

En el caso del copolímero en la Figura 4 b), se presenta la temperatura de descarboxilación a los 274 °C y pérdida de la N-isopropilacrilamida a 416 °C, valores menores que los obtenidos con las membranas injertadas, posiblemente por efecto de la misma silicona.

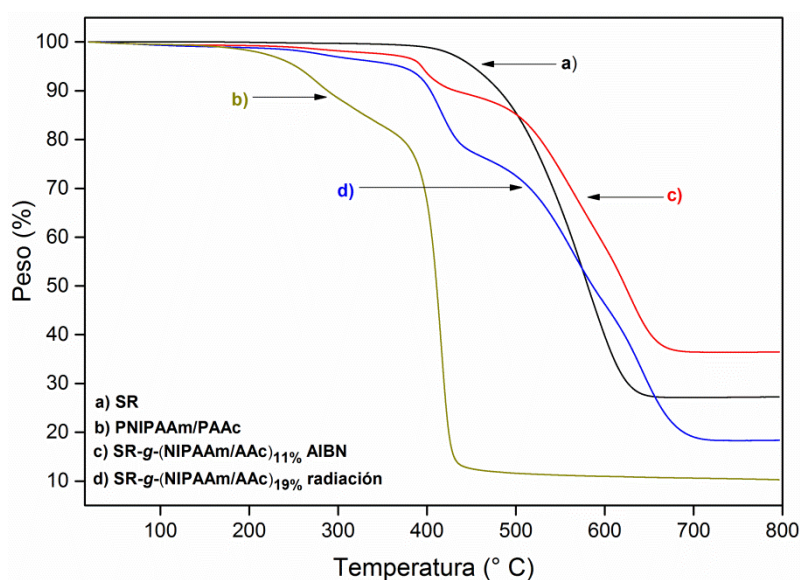
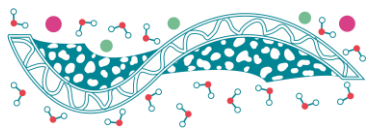


Figura 4. Termograma TGA de membrana de SR, PNIPAAm/PAAc y SR-g-(NIPAAm/AAC) modificadas por AIBN y radiación gamma.



Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las microscopías presentadas en la Figura 5 se muestran imágenes con aumentos del 50x y 150x, de lado izquierdo la silicona sin modificar, que a un aumento de 150x se alcanzan a observar ciertas irregularidades en su superficie. Al mismo tiempo las membranas modificadas con iniciadores físico y químico muestran cambios muy representativos en la superficie, en el caso de la membrana modificada por radiación gamma (micrografías en la parte central) el cambio desde un aumento del 50x se logra ver y aún más cuando este incrementa a 150x, se aprecia cierta rugosidad sobre esta superficie. A pesar de que la muestra injertada por medio de AIBN exhibe un cambio en la superficie, este no llega a destacar en gran proporción como con las de radiación gamma.

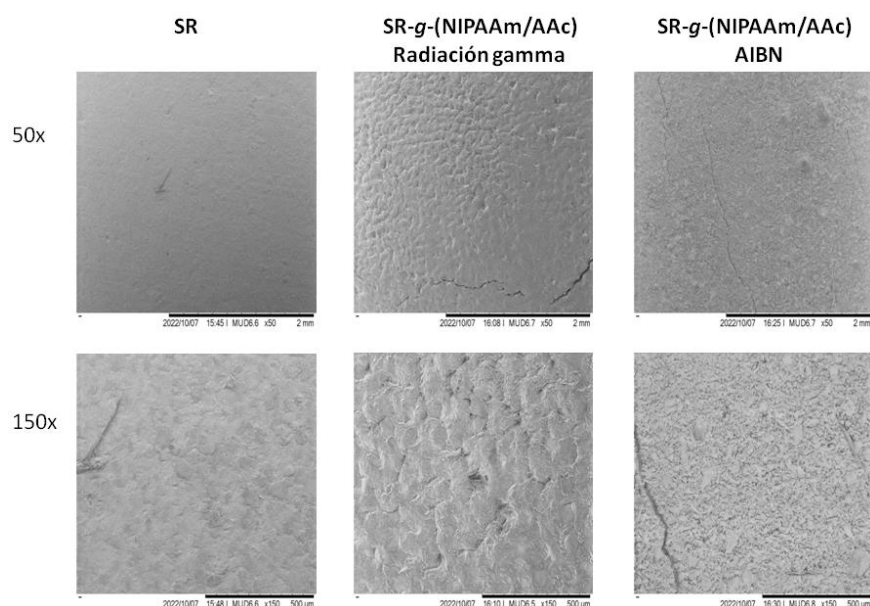
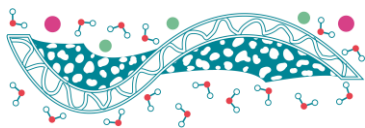


Figura 5. Micrografías SEM de membrana de SR, SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13%} radiación gamma y SR-g-(NIPAAm/AAC)_{15%} AIBN.

Lo anterior puede atribuirse al tipo de injerto que se lleva a cabo por cada método; hablando de radiación gamma se obtiene un injerto en masa mientras que con AIBN se da un injerto en superficie que, en su mayoría se encuentra en los contornos de la membrana y por este motivo el cambio superficial no es tan evidente. Esto se explicará con mayor profundidad en apartados posteriores.

Ángulo de contacto

El comportamiento hidrofóbico de la silicona se modificó con el injerto de los monómeros de AAC y NIPAAm, lo cual se comprobó con las mediciones del ángulo de contacto mediante el depósito de una gota de agua sobre la superficie de las membranas modificadas tanto por AIBN y radiación,



así como la muestra de silicona sin modificar para tener un control, tal como se puede observar en la Figura 6.

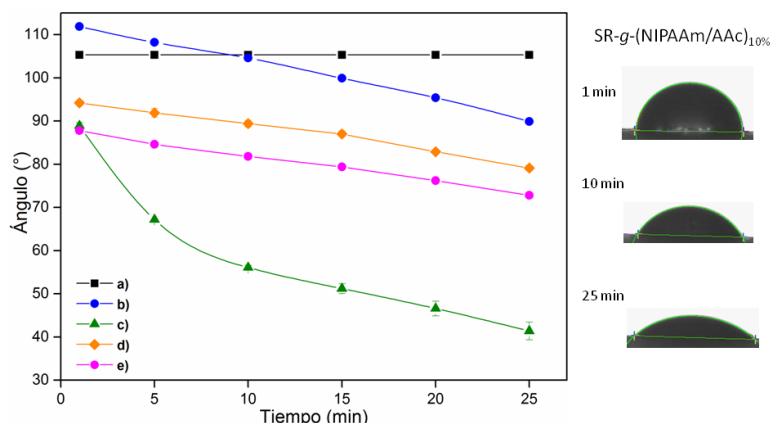
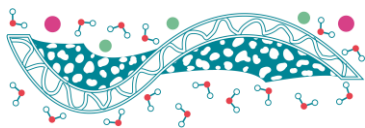


Figura 6. Mediciones de ángulo de contacto para membrana modificadas por radiación gamma y AIBN. a) SR, b) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} AIBN, c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{10%} radiación, d) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%} AIBN y e) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{32%} radiación.

La silicona sin modificar presenta un ángulo de contacto de 105°, lo cual, según lo reportado pertenece a un material hidrofóbico. Ahora, además de analizar muestras injertadas con radiación y con AIBN, se estudió el efecto del porcentaje de injerto para cada método en la hidrofiliidad de los nuevos materiales obtenidos. A modo general, es evidente que efectivamente hay un cambio en este comportamiento en todos los materiales modificados, ya que presentan ángulos menores a los 90° que son característicos de superficies hidrofílicas.

Las membranas injertadas por el método químico son las que presentan ángulos altos, aunque son ángulos alrededor de 70 y 80°, los cuales indican un cambio en su afinidad hacia el agua, haciéndolos más afín a esta. Por otra parte, en la Figura 6a) la muestra que contiene un mayor injerto presenta ángulos de contacto mayores a la muestra con un injerto del 11% (Figura 6d) en donde los ángulos son menores. Esto puede explicarse por un incremento en las interacciones hidrofóbicas por mayor cantidad de injerto, a su vez el tipo de injerto es un factor que influye directamente. Al usar AIBN se obtiene un injerto en superficie, más específicamente en los alrededores de las membranas, por este motivo los ángulos de contacto obtenidos por este método son mayores respecto a los obtenidos por radiación gamma.

Para las membranas injertadas con radiación gamma se obtiene el mismo comportamiento que lo explicado con las muestras con AIBN, en donde los mayores valores de ángulo de contacto son obtenidos con injertos altos (Figura 6e). La membrana injertada con mayor carácter hidrofílico se aprecia en la Figura 6c) y en las fotografías presentadas, con valores de 46° a los 25 minutos. Al igual que la explicación anterior de las muestras modificadas por método químico, el injerto impacta de manera directa en su comportamiento hacia el agua. Por medio de la radiación



ionizante se obtienen injertos en masa por el alto poder de penetración de esta en la materia. Razón por la cual los ángulos disminuyen en mayor medida.

Hinchamiento límite

Las pruebas de hinchamiento límite se llevaron a cabo en agua destilada a una temperatura de 25 °C. El objetivo del análisis es estudiar el comportamiento de las muestras ante este disolvente y determinar a qué tiempo se llega un máximo en hinchamiento, a partir del cual ya no habrá cambio alguno. En la figura 7 se presentan los datos obtenidos para cada membrana modificada con diferente método de síntesis.

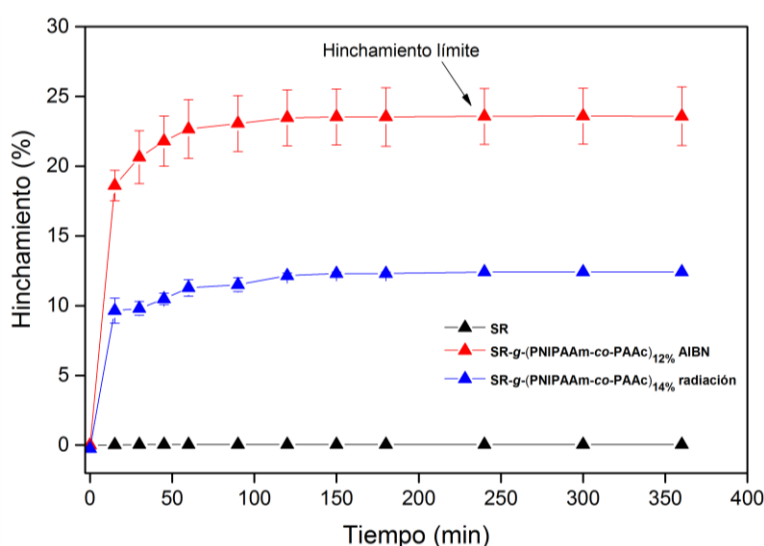
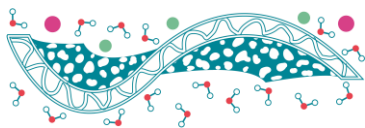


Figura 7. Hinchamiento límite en membranas de silicona sin modificar y membrana injertadas SR-g-(NIPAAm/AAC) por radiación gamma y AIBN.

El mayor porcentaje de hinchamiento se presenta en la membrana injertado por el método químico, alcanzado valores cercanos al 25%. En cambio, para la membrana obtenida por radiación gamma llega a un valor de hinchamiento del 12% aproximadamente. Es importante mencionar que en ambos casos el hinchamiento límite se presenta a los 240 minutos. Y para la membrana de silicona sin modificar no hay un cambio en el hinchamiento, ya que es un material hidrofóbico.

La principal causa de este comportamiento para las membranas injertadas es la diferencia en el tipo de injerto que se lleva a cabo. Al emplear el método químico el NIPAAm y AAC se injertan superficialmente, de este modo se favorecen las interacciones de puente de hidrógeno entre los heteroátomos de los polímeros injertados y el agua, lo que a su vez se refleja en un incremento en el porcentaje de hinchamiento.

Sin embargo, usando la radiación gamma el injerto obtenido es en masa, por lo que la disponibilidad de llevar a cabo las interacciones entre el agua y los heteroátomos en cierta medida se ve impedida por este hecho. Es por ello que los hinchamientos son menores que con el método químico. Aun así, es evidente que hay un cambio en las propiedades de humectabilidad y en el



carácter hidrofílico en las muestras.

Lower Critical Solution Temperature (LCST)

Para conocer el comportamiento ante la temperatura de las muestras modificadas por el efecto de NIPAAm, se realizaron estudios de hinchamiento en agua destilada, por los cuales se determinó la LCST de cada una de las membranas en estudio aplicando la función Boltzman en el programa OriginPro 2015. Como se ha estado observando en las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas, el mayor porcentaje de hinchamiento y mayor carácter hidrofílico se presenta en las membranas injertadas por AIBN como iniciador químico. En este caso se presenta el mismo comportamiento, hay un mayor hinchamiento en la muestra de AIBN, a pesar de que los injertos son muy parecidos entre ambos métodos. Los valores de LCST son bastante cercanos entre sí, siendo de 37.5 °C y 37.3 °C para AIBN y para radiación gamma.

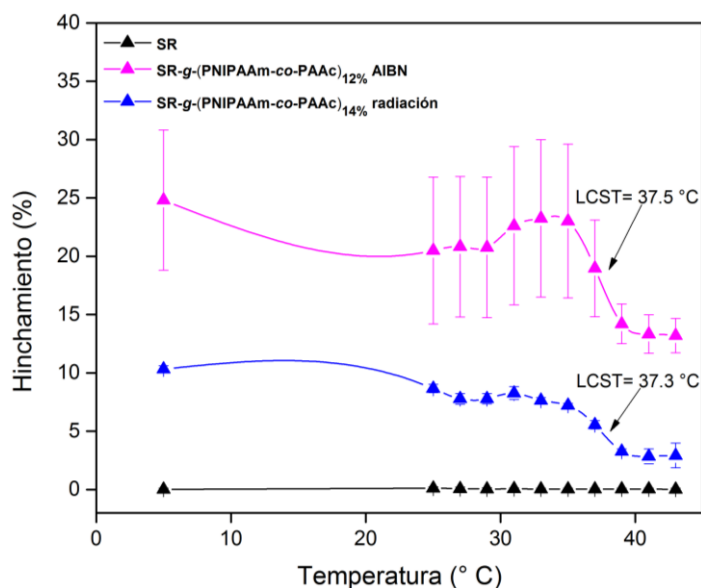
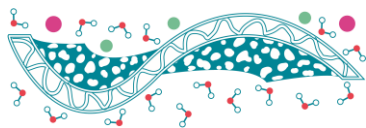


Figura 8. Determinación de la LCST por hinchamiento en agua de membranas de silicona sin modificar y membrana injertadas SR-g-(NIPAAm/AAc) por radiación gamma y AIBN.

El valor teórico de la poli N-isopropilacrilamida es de 32 °C, en ambos casos se presenta un desplazamiento de la LCST a mayores temperaturas. Esto puede explicarse por la presencia del otro polímero, que este caso es el ácido acrílico, las interacciones que se presentan entre ambos polímeros puede generar el desplazamiento. Por otro lado, se debe de tener en cuenta que la misma presencia de la silicona, siendo la matriz de partida y modificada sigue conservando algunas de sus propiedades y esto influye en este aspecto.



pH crítico

La determinación del pH crítico se realizó por la técnica de hinchamiento empleando diferentes buffers de fosfatos con valores de pH desde 2 hasta 12 con temperatura controlada a 25 °C. El valor de pH crítico se determinó con la ayuda de la función Boltzman en el programa OriginPro 2015. En la figura 9 se muestran los resultados de este procedimiento. Al igual que para la LCST, los valores de pH obtenidos para cada muestra fueron muy cercanos entre sí, de 4.6 y 4.2 para AIBN y radiación gamma respectivamente.

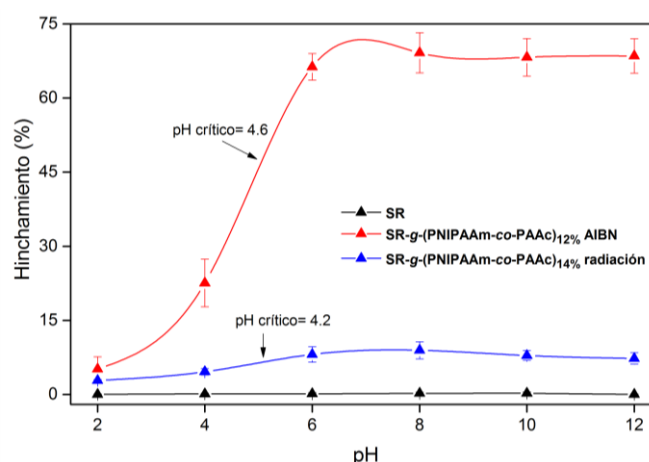
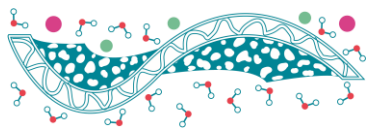


Figura 9. Determinación del pH crítico por hinchamiento en buffers de fosfatos de membranas de silicona sin modificar y membrana injertadas SR-g-(NIPAAm/AAC) por radiación gamma y AIBN.

Los valores de pH son muy cercanos al pKa reportado para el poliácido acrílico que es de 4.5. En este caso no se observa un desplazamiento del valor, en comparación con la LCST; esto puede ser por efecto de la cantidad de injerto de cada monómero. Es posible que la cantidad injertada de NIPAAm y AAC sea diferente, a pesar de que se encontraban a la misma concentración en la disolución. Por los resultados presentados es probable que el injerto del ácido acrílico sea en mayor cantidad en comparación del NIPAAm, debido al desplazamiento de la LCST. Esto solo se podría confirmar con otras técnicas de caracterización como análisis elemental.



Síntesis y carga de partículas de plata

Se preparó una disolución de AgNO_3 en agua destilada a una concentración de 1,000 y 10,000 ppm, sin agregar algún agente reductor. Cada muestra seleccionada se colocó en la disolución y se dejó en reposo por una semana a temperatura ambiente sin protección de luz solar. Al terminar el tiempo las muestras se extrajeron de la disolución y se secaron a 60 °C por un día completo en una estufa de vacío. Este proceso se corroboró con técnicas como espectrofotometría UV-vis de sólidos y espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR). En la Figura 10 y 11 se presentan los espectros UV-vis de las membrana modificadas y cargadas, las cuales, en ambos casos (radiación y AIBN) presentan una señal debido al plasmón de resonancia de Ag^0 en alrededor de 355 a 369 nm, lo cual, según la literatura, corresponde a un tamaño de 20 nm de forma esférica de las partículas de plata.

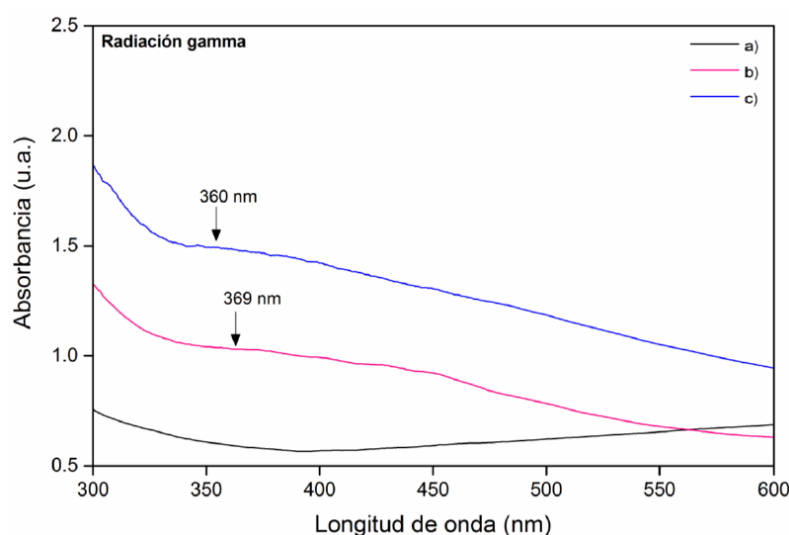


Figura 10. Espectros de UV-vis a) SR, b) SR SR-g-(NIPAAm/AAc)_{14%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAc)_{14%}/Ag 10,000 ppm.

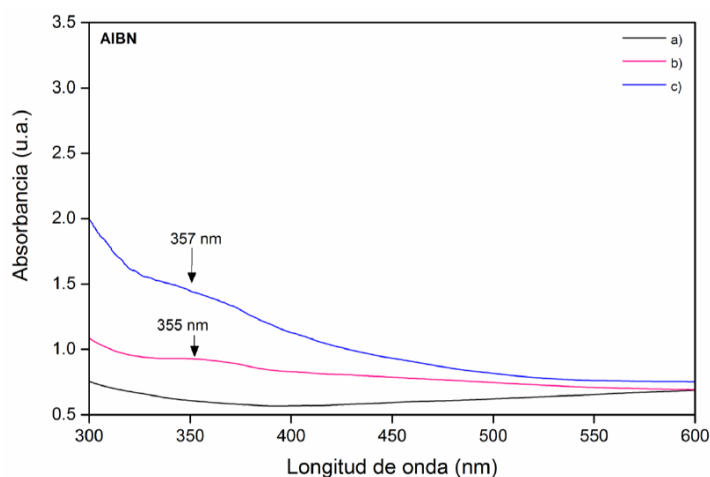
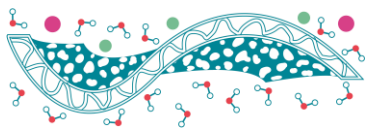


Figura 11. Espectros de UV-vis a) SR, b) SR SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 1,000 ppm y c) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{11%}/Ag 10,000 ppm.

Por otro lado, los espectros de infrarrojo que se observan en las Figuras 12 y 13, no presentan cambios significativos en las bandas, sin embargo, la banda del carbonillo de las membranas cargadas muestra un incremento en la intensidad, debido a la presencia del metal. Esto confirma la presencia de las partículas en las películas de silicona modificadas.

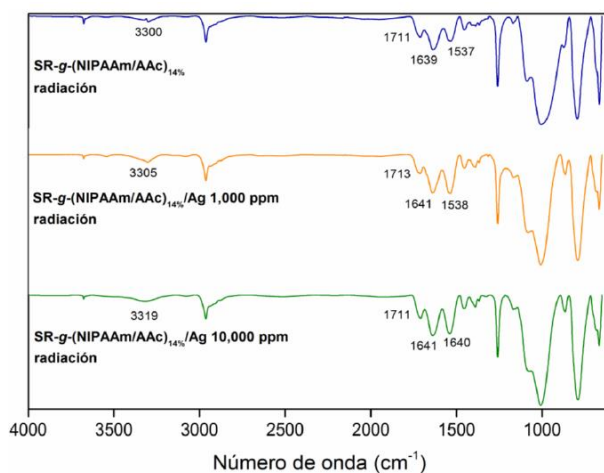


Figura 12. Espectros de infrarrojo de membranas injertada por radiación gamma sin y con partículas de plata a concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm.

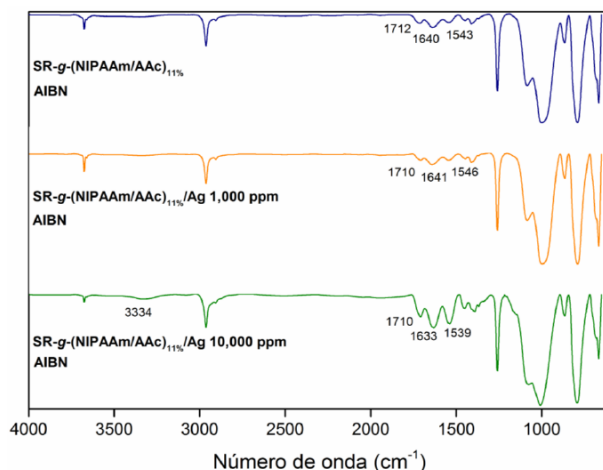
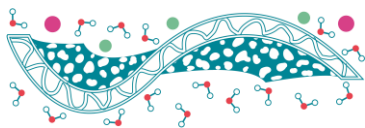


Figura 13. Espectros de infrarrojo de membranas injertada por AIBN sin y con partículas de plata a concentraciones de 1,000 y 10,000 ppm.

Finalmente, se realizaron pruebas de Disco de Kirby-Bauer para evaluar las propiedades antimicrobianas de las membranas modificadas y cargadas con partículas de plata. Esto se realizó para bacterias Gram positivas y Gram negativas. Como se observa en la Figura 12, hubo cierta inhibición para ambas bacterias, siendo más evidente para las membranas sintetizadas por radiación gamma.

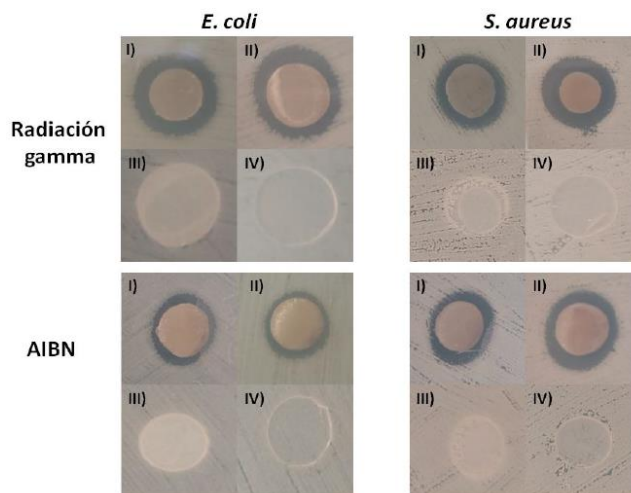
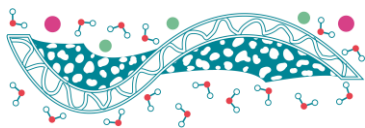


Figura 12. Pruebas de disco de Kirby-Bauer contra bacterias *E. coli* y *S. aureus*. Por medio de radiación gamma: I) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{12.8%}/Ag 1,000 ppm, II) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{12.6%}/Ag 10,000 ppm, III) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13.4%} control y IV) SR control. Por medio de AIBN: I) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{16.2%}/Ag 1,000 ppm, II) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{15.2%}/Ag 10,000 ppm, III) SR-g-(NIPAAm/AAC)_{13.4%} control y IV) SR control.



Conclusiones

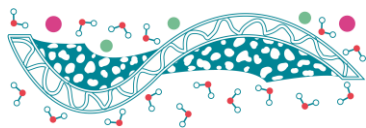
El injerto binario de AAc y NIPAAm en membranas de SR se llevó a cabo por método químico con AIBN y físico con el uso de radiación gamma los cuales presentan varias diferencias en cuanto a la elasticidad y tipo de injerto que se realizó en las membranas. Los monómeros injertados concedieron una respuesta dual ante temperatura y pH en ≈ 4.6 y 37°C respectivamente, los cuales son valores cercanos a las condiciones del cuerpo humano. La incorporación de los monómeros dio paso a la síntesis y carga de partículas de plata, cuya efectividad se comprobó con pruebas de disco de Kirby-Bauer, donde se observa la inhibición en bacterias *S. aureus* y *E. coli* de las membrana injertadas y cargadas. Por lo que estas membranas tienen un potencial uso en biomateriales.

Agradecimientos

Agradecemos a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), Universidad Nacional Autónoma de México, Proyecto PAPIIT IN204223 por el financiamiento.

Referencias

- Hu, S., & Brittain, W. J. (2005). *Surface grafting on polymer surface using physisorbed free radical initiators*. *Macromolecules*, **38**(15), 6592–6597.
- Kumar, S. S. D., Rajendran, N. K., Houreld, N. N., & Abrahamse, H. (2018). *Recent advances on silver nanoparticle and biopolymer-based biomaterials for wound healing applications*. *International Journal of Biological Macromolecules*, **115**, 165–175.
- Zare, M., Ghomi, E. R., Venkatraman, P. D., & Ramakrishna, S. (2021). *Silicone-based biomaterials for biomedical applications: Antimicrobial strategies and 3D printing technologies*. *Journal of Applied Polymer Science*, **138**(38), 1–18.



Síntesis y caracterización de Polibencimidazoles a partir de un macromonomero basado en el ácido [1,1difeníl]-4-carboxílico

A.K. López-Velasco^{1,*}, C. Aguilar-Lugo¹, L. Alexandrova¹

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

* E-mail: anakarlalvelasco@gmail.com

Palabras clave: Polibencimidazol; Separación de gases; Ácido carboxílico; Tetramina; Reactivo de Eaton.

Introducción

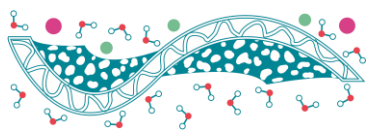
Los polibencimidazoles (PBIs) aromáticos se caracterizan por su excelente equilibrio de propiedades térmicas y mecánicas, así como alta estabilidad térmica (Olvera et al., 2017). Estas propiedades, junto con su alta selectividad intrínseca H_2/CO_2 , hacen que los PBIs sean los candidatos deseados para la separación de gases en entornos hostiles, proporcionando una buena resistencia a la plastificación por CO_2 (Bye et al., 2019; Borjigin et al., 2015). Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la implementación de PBIs como membranas de separación de gases se ha visto restringida debido a su baja procesabilidad aunado a las bajas permeabilidades resultado de su estructura densamente empaquetada. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para hacer que los PBIs sean más tratables, principalmente por modificación de su estructura química (Olvera et al., 2020).

Se propone la síntesis de un macromonomero para ser empleado en la síntesis de polibencimidazoles usando hidroxialquilación en medio super ácido (Bye et al., 2019; Borjigin et al., 2015). Se espera obtener polímeros con propiedades de alta estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas, baja flamabilidad, resistencia a la radiación de alta energía.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis del macromonomero: 2,2'-di([1,1'-bifenil]-4-il)-1H,3'H-5,5'-bibenzo[d]imidazol (MDAB) el cual se obtuvo al reaccionar el ácido [1,1'-bifenil]-4-carboxílico (ABFC) con una tetramina comercial (3, 3'-diaminobencidina), el cual posteriormente fue utilizado para obtener polibencimidazoles. Este macromonomero se usará para obtener polibencimidazoles a través de polihidroxialquilación en medio superácido, las cuales serán usadas como membranas de separación de gases. Los compuestos obtenidos se caracterizarán por RMN 1H , ^{13}C , FTIR, TGA y DSC.

Materiales y Métodos

El ácido [1,1'-bifenil]-4-carboxílico (4) se obtuvo a través de una ruta sintética de dos pasos de acuerdo con la figura 1. El primer paso fue una reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura de iodobenceno (1) y ácido 4-metilfenilborónico (2), catalizados por un complejo de fosfina de paladio $[Pd(PPh_3)_4]$ con el fin de obtener el compuesto intermediario 4-metil-1,1'-bifenilo (3); el



siguiente paso, oxidación de 3, se realizó por el método general utilizando KMnO_4 en una mezcla de piridina/agua para la obtención y caracterización de ABFC, ver Figura 3.

El macromonomero (6) se obtuvo mediante un método de un solo paso utilizando 3, 3'-diaminobencidina (5) y el ácido sintetizado (4), con reactivo de Eaton (RE: pentóxido de fosforo/ac. metanosulfónico 1:9) como catalizador y medio de reacción. (Figura 2).

La polimerización se realizó por método de un solo paso utilizando el macromonomero obtenido con una cetona aromática, en medio super ácido. Seguimos trabajando en la optimización de este proceso para obtener polibencimidazoles de alto peso molecular. Los compuestos obtenidos se caracterizarán por RMN ^1H y ^{13}C , FTIR, TGA, y DSC.

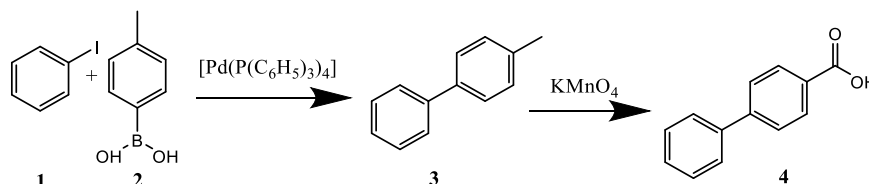
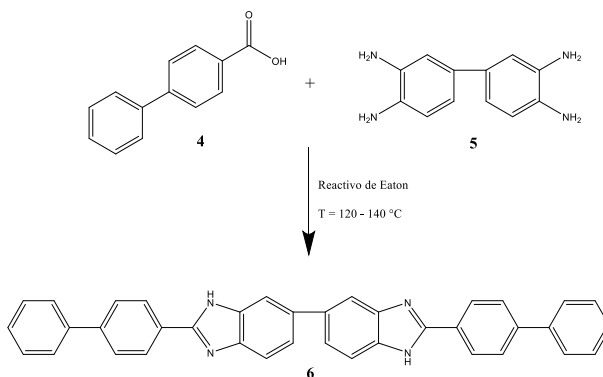


Figura 1. Síntesis de ácido ABFC.



Esquema 2. Síntesis de macromonomero tipo bencimidazol MDAB.

Resultados preliminares

Se optimizó la síntesis del ácido ABFC. Se obtuvo un rendimiento del 95%, con una alta pureza. La estructura del ácido fue caracterizada por RMN ^1H y ^{13}C . La Figura 3 muestra el espectro de ^1H , donde se observa la señal característica en 13.2 ppm correspondiente al protón del ácido carboxílico.

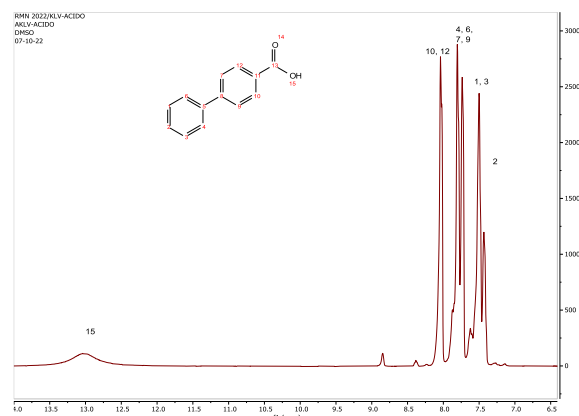
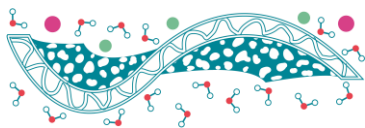


Figura.3 RMN ^1H ácido ABFC

Se sintetizó de manera exitosa el macromonomero tipo benzimidazol (MDAB), su estructura fue caracterizada por RMN ^1H y ^{13}C (Figura 4), se puede observar la formación exitosa del ciclo del benzimidazol con la aparición de la señal en 13.5ppm correspondiente al H del NH de imidazol, así mismo, la integración corresponde con los protones esperados para la estructura propuesta. Este macromonomero se hizo reaccionar con diversas cetonas aromáticas en condiciones super ácidas para obtener los polibencimidazoles (PDAB) correspondientes (Figura 5).

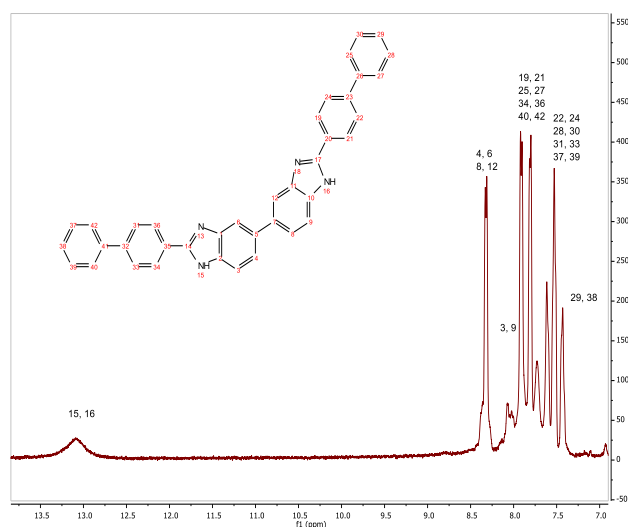


Figura 4. RMN ^1H de macromonomero tipo bencimidazol MDAB

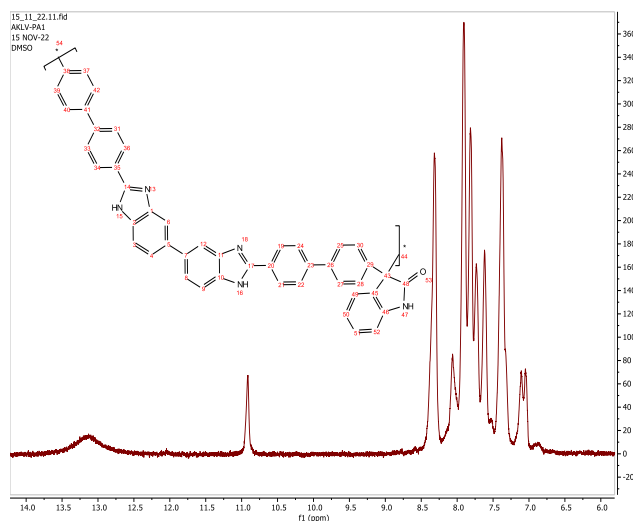
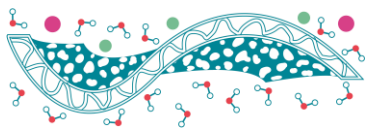


Figura 5. RMN ^1H de polibencimidazol PDAB

Conclusiones

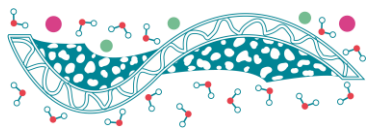
La síntesis de ácido carboxílico se optimizó para obtener un rendimiento del 95%, así mismo se pudo obtener y purificar el macromonomero a partir del ácido sintetizado y una tetramina comercial. Estamos en el proceso de optimizar las condiciones para obtener PBIs de alto peso molecular.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT AG100323 y CONACyT CF- 2023-G-220.

Referencias

- Borjigin, H.; Stevens, K. A.; Liu, R.; Moon, J. D.; Shaver, A. T.; Swinnea, S.; Freeman, B. D. Riffle, J. S.; McGrath, J. E. Synthesis and Characterization of Polybenzimidazoles Derived from Tetraaminodiphenylsulfone for High Temperature Gas Separation Membranes. *Polymer* (Guildf). 2015, 71, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.021>.
- Bye, K. P.; Loianno, V.; Pham, T. N.; Liu, R.; Riffle, J. S.; Galizia, M. Pure and Mixed Fluid



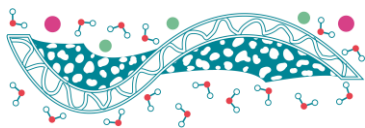
Sorption and Transport in Celazole® Polybenzimidazole: Effect of Plasticization. J. Memb.Sci. 2019, 580, 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.031>.

García, C.; Lozano, A.; G. de la Campa, J.; de Abajo, J. Soluble Polyimides from a New Dianhydride: 5'-tert-Butyl-m-terphenyl-3,4,3'',4''- tetracarboxylic Acid Dianhydride. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Juan de la Cierva, Madrid, Spain. 2003, DOI: 10.1002/marc.200350014 3.

Olvera, J.; Alquisira, J.; Alexandrova, L. Eaton's reagent in polybenzimidazole synthesis. The influence of temperature and microwave irradiation. Sage Journals. 2017, DOI:10.1177/09540083177169 5.

Olvera, J.; Lugo, C.; Fernández, C.A.; Palacios, J.; Zolotukhin, M.; Alexandrova, L. Processable N Substituted Polybenzimidazole; Direct Synthesis. European Chemical Societies Publishing. 2020, DOI: 10.1002/slct.202000434

Olvera, J.; Palacios, J.; Escobar, V.A.; Alexandrova, L. 2019. Some aspects of polybenzimidazoles synthesis in Eaton reagent under different temperatures and microwave irradiation, Journal of Macromolecular Science, Part A, 56:6, 609-617, DOI: 10.1080/10601325.2019.1593046 4.



Estudio del desempeño de películas compuestas a base de PP-Paligorskita modificada sobre las propiedades de permeabilidad a He, CO₂ y O₂.

J. F. Chi-Caballero¹, A. J. Montes-Luna¹, R. Sulub-Sulub¹, M. J. Aguilar-Vega¹, P. I. Gonzales-Chi^{1*}

¹ Unidad de Materiales, Laboratorio de Membranas, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130, Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México, 97205.

* ivan@cicy.mx

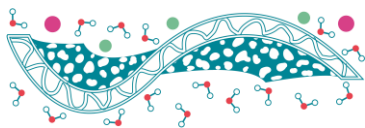
Palabras clave: Permeabilidad; Películas sopladas; Cubiertas Invernadero; Paligorskita.

Introducción

La necesidad de cubrir la demanda de alimentación en todas la épocas del año aunado a la producción de alimentos más nutritivos surge la creación de los invernaderos los cuales buscan generar las condiciones óptimas para el crecimiento de los cultivos, sin embargo, un problema actual de las películas utilizadas para las cubiertas de invernaderos es el exceso de humedad ambiental que se genera en el interior debido a la condensación en la superficie de la cubierta, lo limita el paso de la luz y aunado a una baja permeabilidad al CO₂ y O₂ que limita el crecimiento del cultivo.

El desarrollo de materiales compuestos a base de polímeros y nano-silicatos laminares ha tenido mucha importancia en los últimos años, ya que genera interacciones polímero-arcilla que producen mejoras en las propiedades (Cisneros *et al*, 2018), sin embargo, las propiedades de las películas obtenidas a partir de materiales compuestos nano-estructurados pueden ser afectadas por la dispersión de las nano-arcillas en la matriz polimérica; debido a que las nano-arcillas son esencialmente aglomerados que presentan dificultad para ser dispersadas en la mayoría de los polímeros, por lo tanto, se necesita un agente compatibilizante adecuado para facilitar la interacción entre la matriz polimérica y las arcillas, conduciendo a una mejor dispersión, en donde el anhídrido maleico ha presentado un buen desempeño como agente compatibilizante en los poliolefinas.

Los materiales poliméricos han encontrado una gran variedad de aplicaciones en forma de películas delgadas. Sin embargo, la naturaleza química de un polímero y su estructura molecular son de vital importancia en el establecimiento de las propiedades de una película, además que las condiciones de procesamiento resultan significativas pues la orientación molecular y la estructura cristalina del polímero controlan las dimensiones (geometría) de la burbuja soplada y afectan sus propiedades de la película como resistencia a la tracción, resistencia al impacto, y su claridad. Sin embargo, la presencia de las nanofibras de la arcilla en la matriz polimérica puede inducir cambios en estructura interna generando un camino por donde gas permeante penetre y mejore las propiedades de transporte de gases. Según el modelo de solución-difusión, para un polímero



gomoso, la penetración del permeante depende tanto de la difusión como de la solubilidad del permeante y del polímero. Por lo anterior, el presente trabajo se centra la preparación de películas sopladas de polipropileno (PP) formuladas con una arcilla paligorskita, a partir del mezclado en fundido por extrusión modular y extrusión-soplado, para determinar el mecanismo de transporte de gases CO₂ y O₂ a través de las películas en función de la concentración y dispersión de la arcilla.

Materiales y Métodos

Materiales

Los materiales compuestos se prepararon con la arcilla de paligorskita (Pal) modificada como fase dispersa que se obtuvo de una beta en una mina a cielo abierto en Chapab, municipio Ticul del estado de Yucatán. El agente de acoplamiento empleado fue el 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) con 99 % de pureza de Sigma-Aldrich. Se utilizó como matriz polipropileno (PP) de la marca Valtec HP423M con índice de fluidez = 3.8 g/10 min, Mw = 42.08 g/mol y una densidad de 0.9 g/cm³ y como agente compatibilizante se usó polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPma) de la marca Eastman G-3015 con 15 mg KOH/g.

Purificación y silanización de la paligorskita

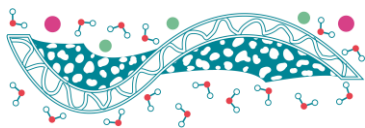
La purificación de la arcilla se realizó con lavados con agua destilada donde la solución fue filtrada con el fin de eliminar los residuos pétreos retenidos, después se le agregó peróxido de hidrógeno para eliminar la materia orgánica, por último, se lleva a cabo un intercambio catiónico de Ca⁺⁺ a Na⁺ con acetato de sodio para facilitar la disgregación de la arcilla en agua.

El proceso de silanización de la arcilla purificada se realizó con el siguiente método: Fueron colocados 10 g de arcilla purificada en un vaso de precipitado de 1 L con 500 ml de agua destilada y se sometió a un proceso de sonicación por 1 min, la solución fue calentada a una temperatura entre 40 y 45 °C, se agitó por 10 min. Se añadió 2.5 ml de 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMPTES) gota por gota y se dejó en agitación durante 60 min.

Caracterización de la arcilla

La arcilla fue secada durante 24 h. en una estufa a 100 °C, el tamaño de partícula fue homogenizado para formar una pastilla. Las pastillas obtenidas se analizaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Nicolet.

Por otra parte, se realizó el estudio microscópico de las nano-fibras de paligorskita en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6360-LV. Los barridos en el MEB fueron realizados con valores de corriente de 4 y 20 kV en modo alto vacío, con un detector de electrones secundarios (SEI) y magnificaciones de 10,000x y 20,000x.



Además, el análisis por XPS se realizó en el equipo ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN, Unidad Mérida.

Preparación de materiales compuestos PP/PPma/Pal por extrusión modular

Los materiales compuestos fueron preparados con una matriz de PP/PPma (96/4 %) reforzada con diferentes contenidos de arcilla de paligorskita (0.5, 1 y 1.5 % en peso) silanizada (PCPS). La formulación de los materiales compuestos se realizó en un extrusor TSE 20/40 marca Brabender equipado con husillos modulares (co-rotatorios e interconectados) de 80 cm de longitud y una L/D de 40, con cinco zonas de calentamiento, además equipado con un dado de extrusión de 2 mm y con tres dosificadores. Los perfiles de temperatura de las 5 zonas de calentamiento seleccionados para el presente trabajo fueron 180, 190, 200, 200, 210 °C, respectivamente y 210 °C para el dado. La configuración de los husillos se muestran en la figura 1.



Figura 1. Diagrama de husillos modulares. Configuración medianos esfuerzo de corte (ME).

Extrusión-soplado de los materiales compuestos PP/PPma/Pal

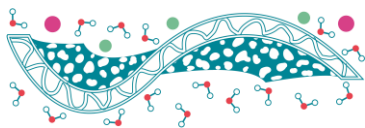
Para la obtención de la película soplada se utilizó un extrusor mono-husillo con tres zonas de calentamiento (modelo CTSE-V/MARK-II, Brabender), acoplado a una unidad motriz plasticorder I (modelo buisduis 813402, Brabender). El extrusor es de 50 cm de largo con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D de 13:1; se usó una velocidad de procesamiento de 30 rpm, con un perfil de temperatura de: 180, 185, 185 °C con una cuarta zona de calentamiento de 195 °C asignada al dado anular de soplado.

Caracterización de las películas sopladas de PP/Pal

Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las películas sopladas se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D-8 advance localizado en los laboratorios del Cinvestav Unidad Mérida, con las siguientes condiciones: tiempo de paso de 0.5 s, tamaño de paso de 0.02°, con una fuente de radiación de CuK α (L: 1.542 Å a 40 Kv y 30 mA).

El porcentaje de cristalinidad de las películas se determinaron utilizando los difractogramas y mediante la ecuación 1.



$$Xc = \frac{A c}{A c + A a} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

Xc = Porcentaje de cristalinidad

Ac = Área de la zona cristalina

Aa = Área de la zona amorfa

Propiedades de transporte de gases en películas sopladas de PP/Pal

Determinación experimental del coeficiente de permeabilidad (P)

El método utilizado para determinar el coeficiente de permeabilidad (P) en una película se basa en la medición del incremento de la presión con el tiempo en la zona de baja presión (aguas abajo) de una película sometida a una presión diferencial constante entre las zonas de alta presión (aguas arriba) y baja presión (aguas abajo) de la película.

La ecuación 2 se utilizó para determinar el coeficiente de permeabilidad (P) que corresponde a la combinación de la primera ley de Fick y la ley de los gases ideales:

$$P = \frac{v l R_N}{A R T (p_1 - p_2)} \left[\frac{dp}{dt} \right] \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

p_2 = es la presión en el manómetro aguas abajo ($p_2 \rightarrow 0$),

p_1 = es la presión en el manómetro aguas arriba,

P = es el coeficiente de permeabilidad (cm^3 (STP) $\text{cm}/\text{cm}^2 \text{ s cm Hg}$),

l = es el espesor de la película de polímero (cm),

R_N = es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones estándar ($22,415 \text{ cm}^3$ (STP)/mol),

v = es el volumen de gas ocupado aguas abajo de la película (cm^3),

A = es el área de la película (cm^2),

R = es la constante universal de los gases ideales ($62.36 \text{ mm Hg l/mol K}$),

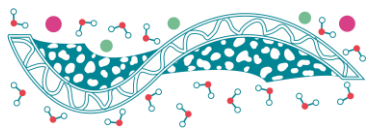
(dp/dt) = es el incremento de la presión contra tiempo en estado estacionario (mm Hg/min)

T = es la temperatura de proceso ($^{\circ}\text{K}$)

Estas mediciones se llevaron a cabo a 35°C y a 1 atm de presión sobre el comportamiento aguas arriba (p_1) de la película, para los gases puros: He, O_2 , y CO_2 .

Resultados y Discusiones

La purificación de la paligorskita se centró en la eliminación de desechos pétreos y materia orgánica. La figura 2 muestra el espectro de infrarrojo de la paligorskita purificada. La banda en 3615 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH di-octaédrico. A 3547 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al



y Mg. Las bandas en 1194 y 1034 cm^{-1} corresponden a enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si, y la de 987 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O [Cai *et al* 2027]. La de 912 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 647 cm^{-1} corresponde a enlaces de estiramiento del agua coordinada con Mg [Xue *et al* 2010].

En el espectro Pal modificada con AMPTES (figura 2), se observan vibraciones en 2930 y 2867 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de enlaces C-H en las moléculas del organosilano. En los picos de 1495 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} aparece una banda asociada a la flexión simétrica de la arcilla N-H. La aparición de los picos en 2936 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} y 1390 cm^{-1} coinciden con el espectro de infrarrojo del AMPTES. La aparición de la banda asociada a vibraciones de grupos N-H, indican que los grupos aminos del silano se injertaron en la superficie de Pal.

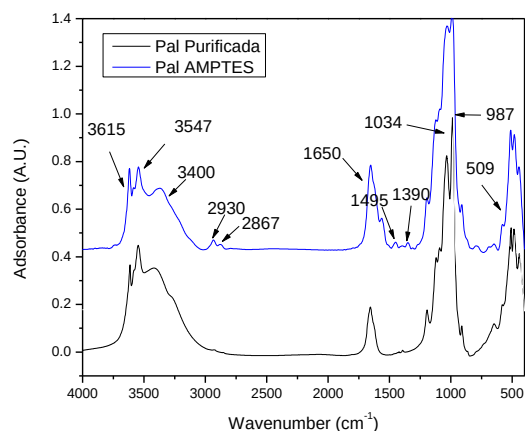


Figura 2. Espectros IR característicos de paligorskita purificada y silanizada.

Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la Paligorskita.

La figura 3 presenta las micrografías de MEB de paligorskita, purificada y silanizada. La figura 3a corresponde a la paligorskita purificada, no se observan cambios significativos en la morfología respecto a la arcilla lavada y la figura 3b corresponde a la micrografía de la paligorskita modificada con silano; de igual manera, no se observa algún daño significativo a las nano-fibras.

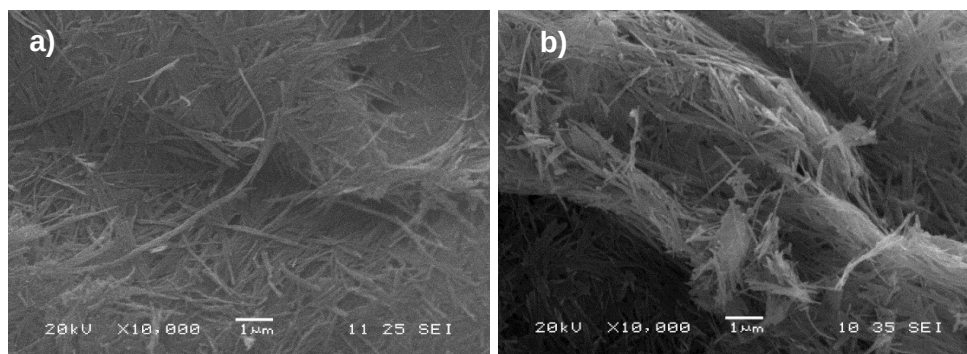
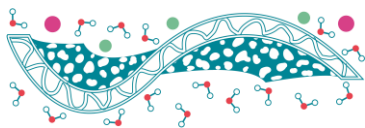


Figura 3. Micrografías por MEB de paligorskita a $10,000\times$ de magnificación: a) purificada b) silanizada.



Análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La paligorskita silanizada fue caracterizada por XPS con el objetivo de verificar las moléculas del silano se anclaron a la superficie de la arcilla. El espectro de la figura 4 muestra los elementos y sus estados de enlace presentes en la superficie de la arcilla purificada y silanizada. Se observan los picos de Al 2p (73 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y O 1s (532 eV), Fe 2p (713 eV), O Auger (978 eV) que corresponden a emisiones de transiciones Auger y Mg 1s (1304 eV) [32, 33]. La aparición de un pico alrededor de 400 eV puede ser atribuido al nitrógeno de los grupos amino del silano en la arcilla [Xue A *et al* 2011], estos resultados indican que la arcilla paligorskita ha sido modificada de manera exitosa con el agente de acoplamiento tipo silano.

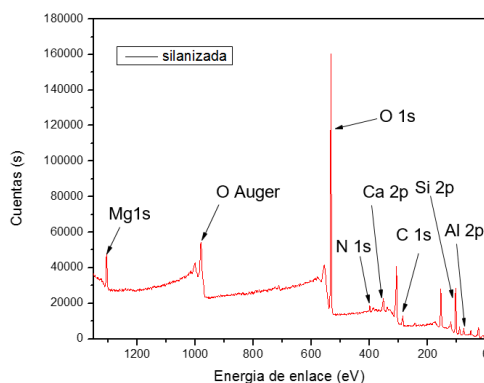


Figura 4. Espectros de XPS de paligorskita silanizada.

Caracterización de las películas sopladas PP/Pal

Difracción de Rayos X.

La figura 5 corresponde a los patrones de difracción de las películas de PP/PPma formuladas con las configuraciones de husillo ME. Se observan picos bien definidos y de alta intensidad asociados con la estructura cristalina la película de PP/PPma, la cual consiste de cristales monoclinicos de α -PP con ángulos de difracción $2\theta = 14.6, 17.4, 19.1, 21.7$ y 22.4° , que corresponden a los planos de reflexión (110), (040), (130), (111) y (041), respectivamente [Chen *et al* 2011]. De igual manera se observa la formación de un pico en un ángulo de difracción de $2\theta = 8.6^\circ$ que corresponde al espacio basal (1.04 nm) entre los planos (100) de la red cristalina de la paligorskita [Xue *et al* 2011], confirmando la presencia de esta en todas las películas sopladas.

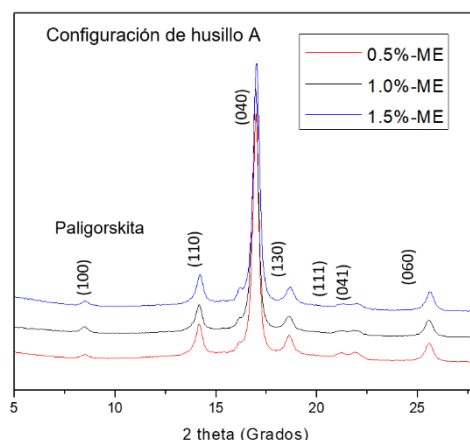
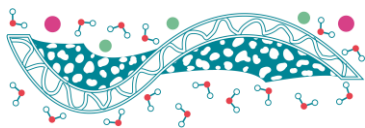


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de las películas sopladas PP/Pal - 0.5, 1.0 y 1.5 %. Formuladas con la configuración de husillos ME.

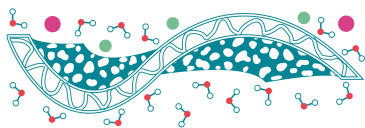
El porcentaje de cristalinidad se calculó según la ecuación 1, se tomaron en cuenta los 3 difractogramas de cada película y se calculó un promedio (tabla 1). Para el caso de las películas 1.0%-ME, la cristalinidad es de alrededor del 28 %, en este caso, la presencia de la arcilla con un buen grado de dispersión y distribución en la matriz de PP modifica el proceso de cristalización, evitando que las cadenas del polímero se alineen de manera fácil y adecuada, lo que repercute en la caída del contenido cristalino.

Tabla 1. Promedio de porcentaje de cristalinidad y tamaño de cristales de películas sopladas de PP/PPma/Pal - 0, 0.5, 1.0 y 1.5 %. Originalmente formuladas con la configuración de husillo ME.

Película	Cristalinidad Xc (%)	Tamaño de cristal (%)
PP/PPma ME	33.87 ± 0.25	19.60 ± 1.28
0.5%-ME	34.53 ± 0.63	19.45 ± 1.98
1.0%-ME	26.71 ± 1.72	20.23 ± 2.56
1.5%-ME	35.32 ± 0.21	20.03 ± 1.87

Propiedades de transporte de gases de las películas sopladas

La figura 6 también presenta los coeficientes de permeabilidad de la películas formuladas con Pal, se observa que los valores de este coeficiente son mayores para las películas formuladas originalmente con la configuración de husillo ME (respecto a la configuración de husillo AE) para todos los gases evaluados; estos resultados son atribuidos a que las nano-fibras de la arcilla presentaron una longitud mayor, aunado a que con el buen grado de dispersión y distribución de las mismas, de igual manera no presentan una orientación definida ya que mejorar las propiedades de barrera depende de la morfología y orientación de las fibras de la arcilla en el material compuesto [Carosio et al 2025, Liang et al 2015]; la película 1.0%-ME formulada con la configuración de husillo A tiene el mayor coeficiente de permeabilidad, debido a que las nano-



fibras de paligorskita en esta película presentan buena dispersión y distribución, lo que impide que las cadenas moleculares se alineen generando el porcentaje más bajo de cristalinidad (análisis XRD) indicando una mayor zona amorfa que permite el aumento del volumen libre [Manninene et al 2005], lo que facilita el paso de las moléculas de los gases a través de la película. Para el caso de las películas que contenían el mayor porcentaje de arcilla (1.5%-ME), el coeficiente de permeabilidad disminuye ligeramente, esto se debe a que esta formulación presentó grandes aglomerados y el mayor grado de cristalinidad (35 %).

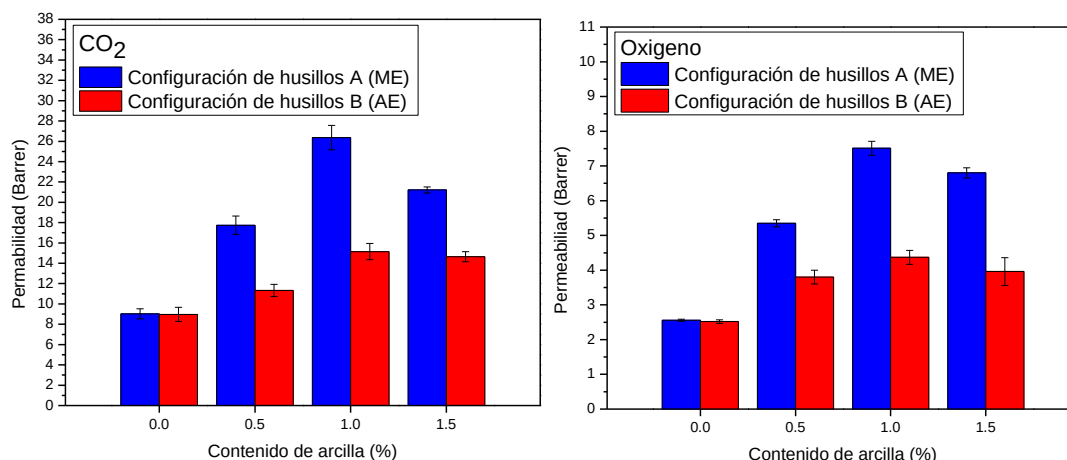


Figura 6. Coeficiente de permeabilidad de las películas sopladas para los gases: helio, dióxido de carbono y oxígeno. Películas PP/PPma/Pal - 0, 0.5, 1.0 y 1.5, que fueron formuladas originalmente con las configuraciones de husillo ME y AE

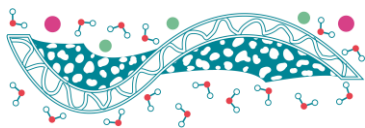
Conclusiones

Los resultados del análisis micrográfico MEB, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopia infrarroja (FTIR) demostraron que la paligorskita fue purificada y su superficie fue modificada con un agente tipo silano para generar una mejor compatibilidad con la matriz polimérica.

Las formulaciones obtenidas en el extrusor modular con los dos tipos de configuración de husillo a medianos y altos esfuerzos de corte (ME y AE) permitieron obtener diferentes grados de dispersión de las arcillas en el material compuesto; ya que el grado de dispersión es un factor que afecta las propiedades de las formulaciones.

Los difractogramas de rayos X determinó que la presencia de la paligorskita con un buen grado de dispersión y distribución genera un cambio en el contenido cristalino de las películas sopladas, así, las que contenían 1.0 % de arcilla son las que presentaron menor porcentaje de cristalinidad.

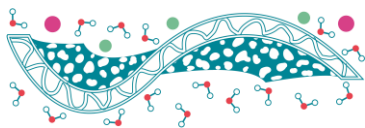
La presencia de Paligorskita genera cambios en porcentaje de cristalinidad de las películas, además, si esta presenta un buen grado de dispersión y distribución, aumenta la permeabilidad de las películas, ya que dicha propiedad depende de la morfología y orientación de las nano-fibras en



el material compuesto, por lo que las películas con 1.0 % de Pal y formuladas con medianos esfuerzos de corte (ME), son las que presentaron menor porcentaje de cristalinidad y mayor coeficiente de permeabilidad con los diferentes gases probados ya que mayor porcentaje de CO₂ dentro de un invernadero existe mayor crecimiento del cultivo.

Referencias

- Carosio, F., Kochumalayil, J. Cuttica, F. Camino, G. Berglund. L. (2015) *Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components Mechanisms for Superior Fire Protection Properties*, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 5847-5856.
- Cisneros D. E, Uribe J. A., Paz-Alpuche E. F., (2018). *The effect of surface modification of Palygorskite on the morphology, mechanical and thermal properties of Nylon 6/Palygorskite nanocomposites prepared by melt compounding*. Polymer Composites, **39**,1531-1543.
- Chen, J., Zhu, S., Cao Y., Li, H., (2011). *Mechanical Properties, Morphology, and Crystal Structure of Polypropylene/Chemically Modified Attapulgite Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science 121, 899–908.
- Kesting, R.E., (1985) *Synthetic polymeric membranes*, Second edition, wiley- intersciencie Publication, New York, 1985, 22-25.
- Liang, Y. Guo, Y. Wang, E. Cakmak, M. (2015) *Details of molecular organization during strain-induced crystallization in natural rubber/clay systems as revealed by real-time mechano-optical behavior*, Macromolecules 48, 2299-2304.
- Manninen A., Naguib H, Nawaby A., Day M., (2005). *Co2 sorption and diffusion in polymethyl methacrylate-clay nanocomposites*, Polymer Engineering Science **45**, 904–14.
- Mirzadeh M., Kokabi., (2007). *The effect of composition and drawdown ratio on morphology and oxygen permeability of polypropylene nanocomposite blown film*, European Polymer Journal **43**, 3757–3765.
- Xue A., Zhou S., Zhao Y., Lu X., Han P., (2011). “*Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactives dyes*” Journal of Hazardous Materials, 194: 7-14.



Efecto de la incorporación de nanoestructuras Ag_2S en membranas electrohiladas de PCL con potencial desempeño biológico

M.C. Torres-Pedroza¹, A.F. Martínez-Ávila², E.A. Elizalde-Peña², K. O. Juárez-Moreno³, M. Estévez³, L. Álvarez-Contreras⁴, M.E. Cruz-Soto⁵, S. Lucero Granados-López⁶, Noé Arjona¹, B.L. España Sánchez^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica CIDETEQ SC. Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703, México.

²Dirección de investigación y Posgrado de la facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, C.P. 76140, México.

³Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla No. 3001, Querétaro, C.P. 76230, México.

⁴Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Complejo industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México.

⁵Escuela de Ciencias de la Salud, Universidad del Valle de México (UVM) Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla No. 1000, C.P. 76320, México.

⁶Laboratorio Anatomía Patológica Querétaro (APQ), Torre Médica Momentum Consultorio 701, Juriquilla, Querétaro, C.P. 76230, México.

* E-mail: lespana@cideteq.mx

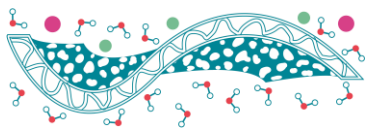
Palabras clave: Membranas; PCL; sulfuro de plata; actividad antimicrobiana; viabilidad celular.

Introducción

La contaminación de heridas supone un problema importante de salud, que puede comprometer los procesos de cicatrización y bienestar general para el paciente. Los factores que regulan dicho proceso incluyen la oxigenación, carga biológica, infecciones y biopelículas que pueden afectar el proceso de cicatrización (Sarheed et al., 2016). Con el objetivo de desarrollar nuevos materiales multifuncionales, la nanotecnología ofrece la obtención de nanoestructuras con capacidad antibacterial, capaces de mejorar la adhesión y regeneración celular (Baig et al., 2021), por si solas o incrustadas dentro de una matriz polimérica. En particular, la policaprolactona (PCL) es un biopolímero que favorece la regeneración de tejidos, ya que, funge como matriz de soporte de crecimiento celular, en donde se ha demostrado que al incorporar nanomateriales, se potencializa su efecto biológico, lo que puede representar una alternativa viable para el desarrollo de apósitos para el tratamiento de heridas. El presente trabajo describe la síntesis verde de nanopartículas de sulfuro de plata (Ag_2S) y su incorporación en una matriz de PCL para la fabricación de membranas (MEMB) vía electrohilado, con el objetivo de obtener membranas antibacteriales y biocompatibles al contacto con fibroblastos, con potencial uso en el tratamiento de heridas.

Materiales y Métodos

La síntesis de Ag_2S se efectuó mediante el método reportado por (Awwad et al., 2020). Se mezcló .1g de nitrato de plata en 10ml de extracto de romero con ayuda de una punta ultrasónica y baño frío con amplitud de 50%MHz por 2 min. Posteriormente, se añadió 0.1g de sulfuro de sodio gota a gota y se sónico por 2 min hasta observar un cambio de color de gris a negro, indicando la formación de las Ag_2S . Para la fabricación de membranas, se preparó una solución de PCL al 10% p/v en cloroformo/metanol 80/20, en donde se añadieron Ag_2S NP's (0.05, 0.5 y 1% p/p). A la



solución se le añadió heparina al 5 % y se agitó por 1 h. Las soluciones fueron electro hiladas con un voltaje de 15 kV, un flujo de 12 $\mu\text{L/h}$, distancia de 15cm, velocidad de colector rotatorio de 1500 rpm, durante 6 h (humedad 40 %).

Resultados y Discusiones

A partir de una síntesis verde se obtuvo un espectro UV-VIS mostrado en la figura 1.A) con un SPR característico en 369nm que corresponde a las Ag_2S NP's con morfología esférica (Awwad et al., 2020). El patrón de DRX se observa en la figura 1.B) mediante el cual se obtuvo información más detallada de la estructura cristalina de las Ag_2S , los picos en valores mostrados a 2θ de 22.8° , 25.7° , 28.9° , 31.4° , 34.6° , 36.7° , 37.8° , en reflexiones de Bragg respectivamente, coinciden con los consultados en la carta cristalográfica de polvos de sulfuro de plata (JCPDS 65-2356). Los picos a 30.02° , 33.9° y 36.9° se pueden indexar a los planos (-112) , (-121) y (121) de acantita Ag_2S (Wang et al., 2019). Los picos de $\sim 36.9^\circ$, $\sim 44.3^\circ$ y $\sim 62.9^\circ$, (111) , (200) y (220) están relacionados con planos de red de cristales de Ag cúbicos centrados en las caras (Li et al., 2017). Los resultados de DRX muestran claramente que las Ag_2S NP's son de naturaleza cristalina

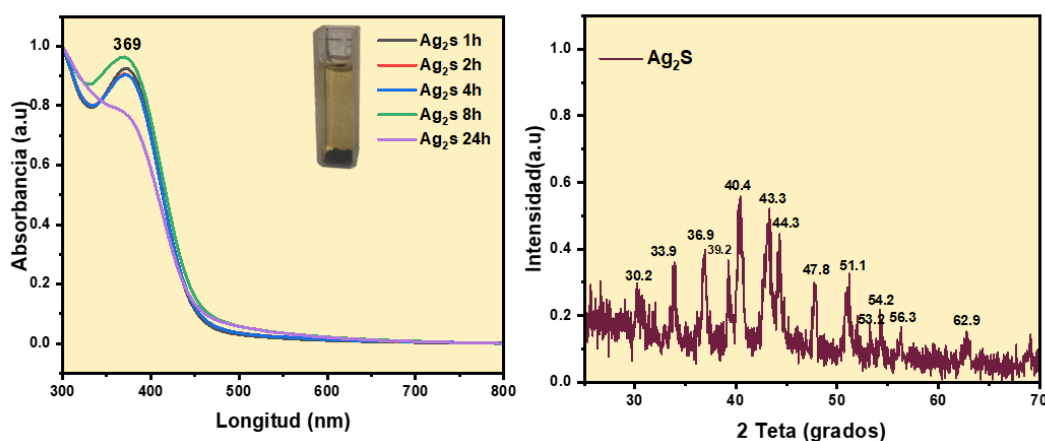


Figura 1. A) UV-VIS Ag_2S NP's, B) XRD Ag_2S NP's

El análisis HRTEM se muestra en la figura 2 A) el cual mostró un diámetro promedio entre 5 y 60nm, en la figura 2 D) se muestra la distribución de tamaños, se confirmó que las Ag_2S NP's son esféricas, sin embargo, presentan un alto grado de aglomeración. Se obtuvo un mapeo elemental para confirmar la presencia de Ag representada por color lila en la figura 2 B) y la presencia de S representado por color azul se muestra en la figura 2 C).

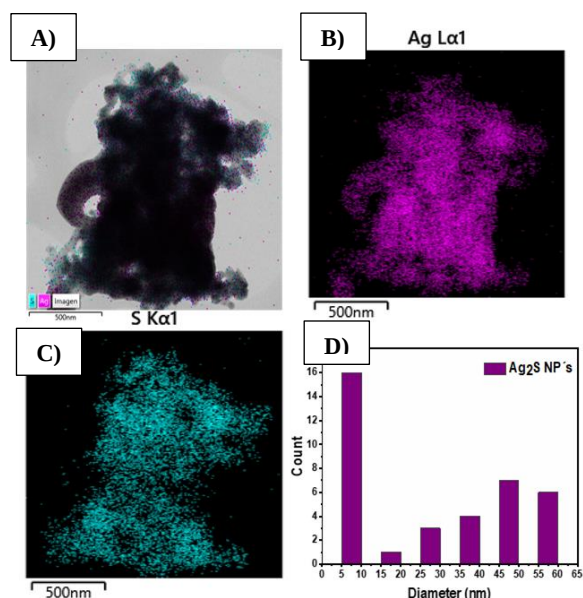
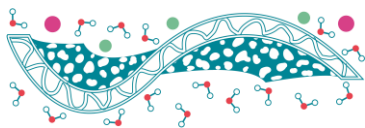


Figura 2. A) HR-TEM Ag₂S NP's, B) Presencia de Ag C) Presencia de S, D) Distribución de tamaños.

A partir de los resultados de SEM se observa que al agregar heparina al PCL se mejora la morfología ya que las fibras tienen una mejor orientación, pero aumenta el diámetro sin embargo al adicionar las Ag₂S NP's a las fibras pierden su orientación y se vuelven más irregulares, pero se observa una disminución en el diámetro de fibra y en el tamaño de poro lo cual es bueno porque favorece una mayor área superficial.

Los resultados obtenidos al realizar las pruebas de contacto se presentan en la figura 4, el análisis se efectuó dejando caer una gota de agua desionizada en la superficie de los filamentos de las MEMB. Para garantizar los resultados la prueba se realizó por triplicado. Para dicho análisis se considera una superficie hidrofílica si el ángulo formado es menor a 90°, mientras que la superficie se considera hidrofóbica si el ángulo formado es mayor a 90° (Martínez-Urrutia et al., 2018).

Con el fin de observar la morfología y diámetro promedio de filamento de las fibras electrohiladas, se realizó un análisis SEM. Las micrografías obtenidas se muestran en la figura 3 A) PCL, B) PCL/Hep, C) PCL/Hep/Ag₂S NP's .05%. Las fibras PCL mostraron una morfología porosa irregular, con diámetro promedio de fibra de 492nm. Las fibras de PCL/Hep mostraron morfología porosa con un diámetro promedio de fibra de 795nm. Las fibras PCL/Hep/Ag₂S 0.05% mostraron una morfología porosa irregular con un diámetro promedio de fibra de 738nm. en la figura 3 D) se muestra la gráfica de distribución de tamaños de estas fibras.

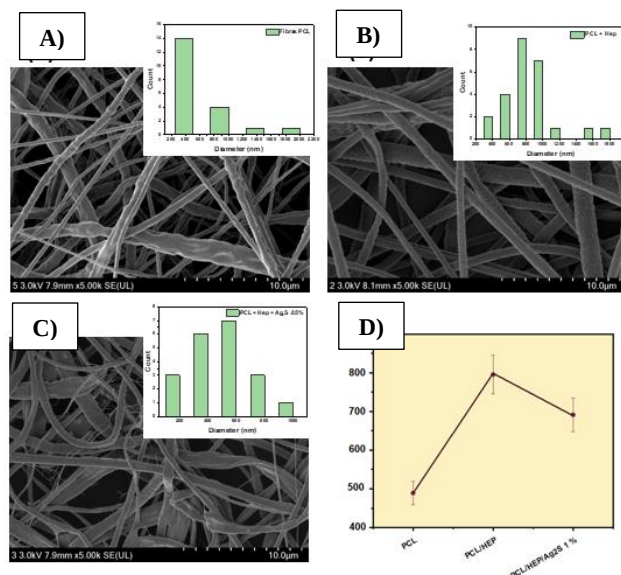
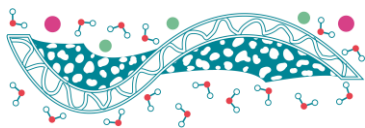


Figura 3. Micrografías SEM de MEMB electro hiladas de A) PCL, B) PCL/Heparina, C) PCL/Heparina/Ag₂S 0.05%, D) Gráfica de distribución de tamaños.



La MEMB de PCL mostró un ángulo de $108^\circ \pm 3$ lo cual coincide con lo reportado en la literatura en donde corroboran la naturaleza hidrofóbica asociada al PCL (Liu et al., 2022). La MEMB de PCL/Heparina mostró un ángulo de $108^\circ \pm 7$ lo cual indica que la adición de heparina no modifica las propiedades del PCL. La MEMB de PCL/Hep/ Ag₂S .05% mostró un ángulo de $78^\circ \pm 1$. A partir de estos resultados se observa que al agregar Ag₂S NP's la superficie tiende a volverse hidrofílica, este comportamiento se atribuye a que se genera una mayor energía superficial y por lo tanto se aumenta la tensión superficial (Hernández-Orozco et al., 2023).

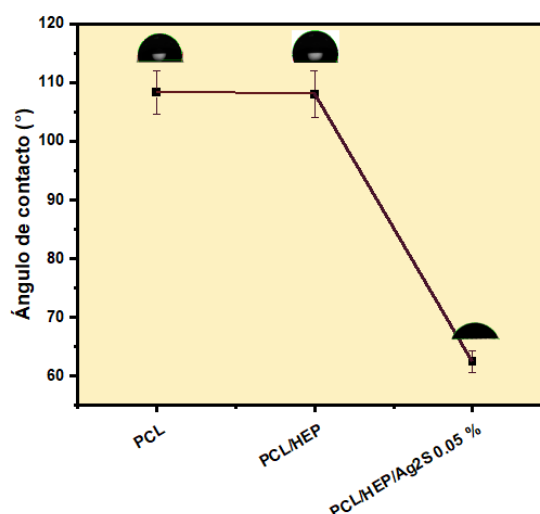


Figura 4. Resultados de ángulo de contacto de las MEMB electro hiladas

El incremento en la capacidad hidrofílica de las fibras obtenidas beneficia la biocompatibilidad y favorece el efecto bactericida promoviendo el contacto con las bacterias suspendidas en medio acuoso, también se favorece la unión de las células de fibroblastos (Koosha et al., 2019).

Los resultados del análisis de actividad antimicrobiana de las Ag₂S NP's se muestran en la figura 5 A) contra *E. coli* y 5 B) contra *S. aureus*. A partir de estos resultados se observó que a 3hrs el comportamiento antibacteriano contra *E. coli* es estable a las diferentes concentraciones utilizadas, pero a las 24h las concentraciones de 625 y 1250 µg/mL perdieron actividad antibacterial.

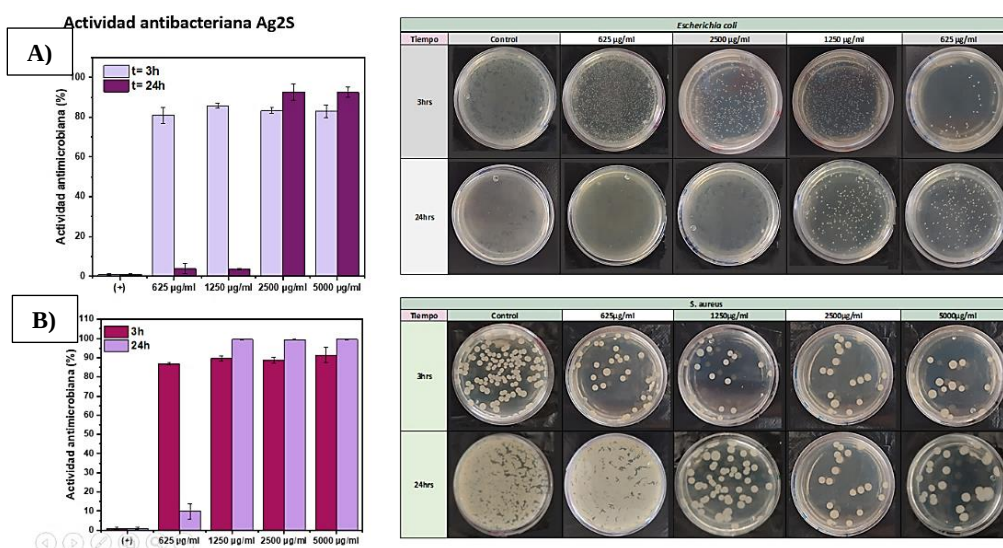
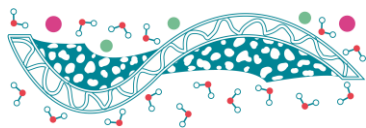


Figura 5. AA de las Ag₂S NP's A) contra *E. coli* B) contra *S. aureus*



Las concentraciones de 2500 y 5000 $\mu\text{g/mL}$ tuvieron una actividad antibacterial muy similar del 85%. El comportamiento antibacteriano contra *S.aureus* a 3hrs de interacción se mantuvo estable a las diferentes concentraciones utilizadas. A las 24h la concentración de 625 $\mu\text{g/mL}$ perdió actividad antibacterial. Las concentraciones restantes presentaron actividad antibacterial estable en un 90%. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura por (Awwad, A.M., et al 2020). En donde se reporta la actividad antibacterial de las Ag_2S NP's actuando frente a las bacterias por la liberación de iones Ag .

Los resultados de la actividad antimicrobiana de la MEMB PCL/Hep/ Ag_2S se muestran en la figura 6 A) contra *E. coli* y 6 B) contra *S. aureus*.

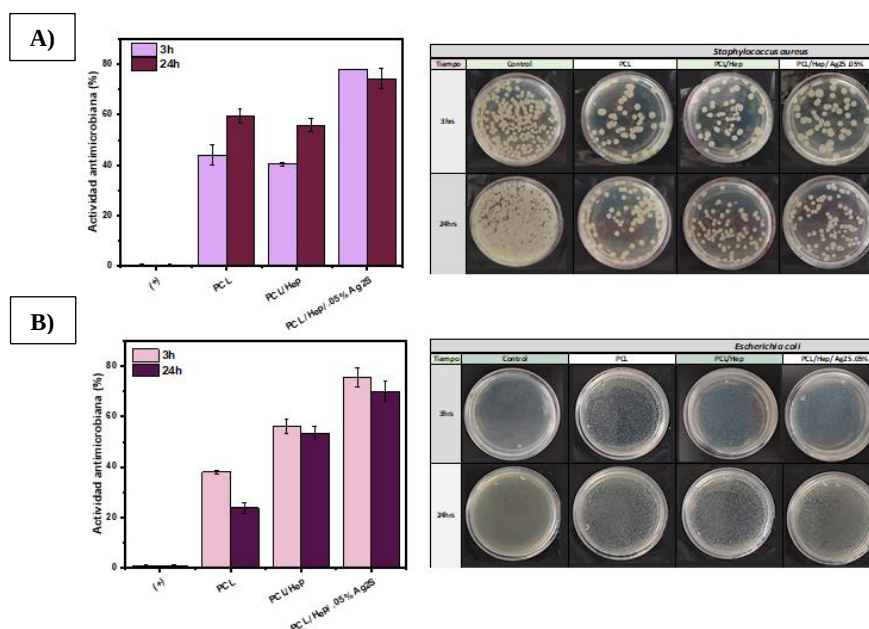
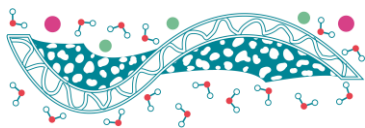


Figura 6. AA de PCL/Hep/ Ag_2S NP's A) contra *E. coli* B) contra *S.aureus*

Se observó que a las 3h las MEMB de PCL y PCL/Hep mostraron actividad entre un 39-40%. La MEMB de PCL/Hep/ Ag_2S mostraron AA contra *e.coli* entre un 80-90%. A las 24 hrs la MEMB mostraron una actividad estable en la que la MEMB de PCL y PCL/Hep tuvieron una actividad del 50%, mientras que la MEMB de PCL/Hep/ Ag_2S mantuvo una actividad de un 80%. Los resultados obtenidos de AA contra *s.aureus* mostraron que a las 3h las MEMB de PCL y PCL/Hep presentaron muy poca AA de un 10% máximo. La MEMB de PCL/Hep/ Ag_2S al 0.05% mostró un porcentaje de actividad de 65%. A las 24 hrs la MEMB de PCL mostró un porcentaje del 25% mientras que la MEMB de PCL/Hep mostró un porcentaje del 45%. Las MEMB de PCL/Hep/ Ag_2S disminuyeron el porcentaje de AA a un 75%. Se confirmó que al incorporar Ag_2S NP's en la matriz del PCL se aumenta su AA considerablemente, lo cual coincide con lo reportado por (Pazos-Ortiz et al., 2017).



La liberación de Ag es un factor muy importante en el análisis de la funcionalidad de las MEMB electro hiladas esto nos brinda un panorama en la evaluación de las propiedades biológicas. En este sentido con la finalidad de medir la cantidad de especies de plata liberadas se realizó una prueba con voltamperometría de redisolución anódica de la MEMB PCL/Hep/Ag₂S .05%p/p. La prueba se llevó a cabo con un potenciostato Gamry Reference 3000/Galvanostato con un sistema de tres electrodos, donde una varilla de grafito se utilizó como contraelectrodo y como electrodo de referencia Ag/AgCl y una punta de carbono vítreo para electrodo de disco rotatorio como electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo fue pulido hasta tener un acabado espejo y electroquímicamente limpiado, posteriormente se le aplicaron 10 µl de una tinta de carbón vulcan con nafión. Para comenzar el experimento se realizó una curva de calibración por voltamperometría cíclica utilizando solución tampón de fosfato 0.1 M (PBS, pH = 7.2) como electrolito y cantidades controladas de AgNO₃ como fuente de iones de plata. En base a esto se sumergió la MEMB con un área geométrica de 4cm² de PCL/Heparina/ Ag₂S al .05%, en 50ml de PBS 0.1M **A)** realizaron mediciones diarias bajo las mis **B)** condiciones electroquímicas. La

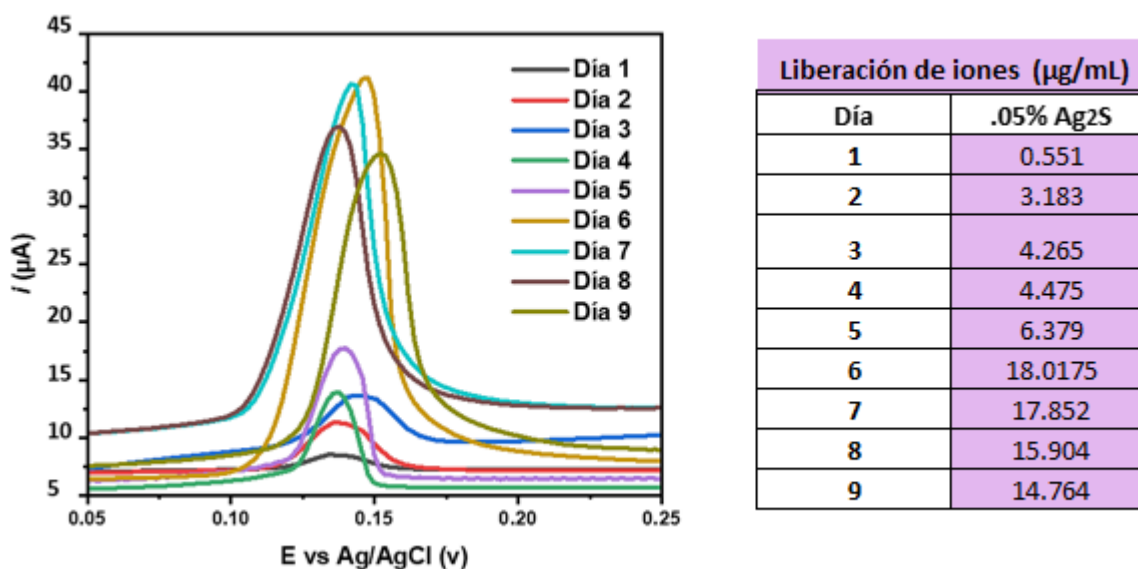
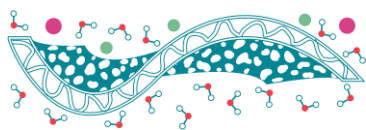


Figura 7. Curvas de voltamperometría cíclica de la señal de Ag en A) PCL/Hep/ Ag₂S 0.05%, B) Tabla con valores de liberación de iones con respecto al día correspondiente.

prueba de tensión de redisolución anódica (ASV) aplicó un potencial reductor (-1 V vs. Ag/AgCl) durante 600 s a una velocidad de rotación de 1500 rpm. Luego, se obtuvo un voltamograma de barrido lineal de 0,5 a 0,7 V frente a Ag/AgCl utilizando 50 mV/s como exploración velocidad (1 ciclo).



Con los resultados obtenidos y en base a la ecuación de la recta obtenida en la curva de calibración se realizaron los cálculos para determinar el valor total de liberación de iones por día de la MEMB. En la figura 7 se muestran: A) Curvas de voltamperometría cíclica, B) Valores de liberación de iones con respecto al día. El porcentaje de liberación más alto fue entre el día 5-6, posterior a estos días hubo variaciones considerables lo cual se atribuye a la naturaleza del Ag₂S de formar aglomerados lo que limita el control de liberación. Este comportamiento ha sido reportado por Hernández-Orozco et al., evaluando una membrana de PES/Ag NP's 5% en donde dicha membrana mostró señales de liberación de Ag a partir del día 5, en este trabajo se sugiere que el mecanismo de acción contra las bacterias se atribuye a que los iones interactúan con los grupos tiol negativos ubicados en la superficie de microorganismos, produciendo cambios irreversibles en la permeabilidad de las células bacterianas lo que provoca la muerte bacteriana (Hernández-Orozco et al., 2023).

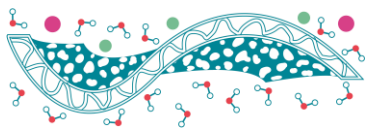
Tabla 1. Análisis de citotoxicidad

Para demostrar el comportamiento biocompatible de las membranas se realizó un análisis de viabilidad celular con fibroblastos de ratón 3T3. Los resultados se muestran en la tabla 1. Se observa que todas las membranas son biocompatibles, ya que no provocaron muerte celular. El porcentaje total de células analizadas como control es 100%, las membranas tuvieron porcentajes superiores, lo que indica que están promoviendo la regeneración celular en los fibroblastos de ratón que se utilizaron en esta prueba. Este porcentaje de regeneración aumentó hasta en un 150%.

Fibroblastos	
Muestra	Viabilidad celular (%)
Células	100
PCL	160
PCL/Hep	125
PCL/Hep/Ag ₂ S 0.05%	153

Conclusiones

Se logró la síntesis de Ag₂SNP's a través de un método verde con extracto de *Salvia rosmarinus* con un SPR característico de 369nm. El tamaño de partícula se encontró entre 5-60nm, sin embargo, mediante el análisis de HR-TEM se confirmó que las Ag₂S NP's tienen un alto índice de aglomeración. Se logró la incorporación de Ag₂S NP's en membranas compuestas de PCL / Heparina, se encontraron los parámetros adecuados de electrohilado para la obtención de fibras porosas que favorecen una mayor área superficial. La adición de Ag₂S NP's favoreció el cambio de una superficie hidrófoba a hidrófila lo cual favorece la adhesión celular. Se verificó la AA de las Ag₂S NP's contra Gram positiva *Staphylococcus aureus* y Gram negativa *Escherichia coli* en tiempos de interacción de 3h y 24h. También se confirmó la actividad antibacteriana de las fibras de PCL/Hep/Ag₂S. El análisis de viabilidad celular reveló que dichas membranas son biocompatibles. Adicionalmente las membranas de PCL/hep/Ag₂S tuvieron una liberación

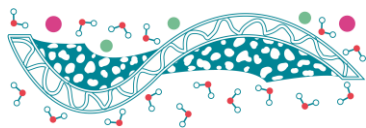


controlada de Ag. Este mecanismo de liberación gradual permite mantener una concentración efectiva de iones de Ag en el entorno, lo que es esencial para combatir infecciones bacterianas de manera sostenida. Por último, para realizar la validación completa de la MEMB se está trabajando en el análisis de validación *in-vivo* con autorización del comité de ética de la Universidad del Valle de México campus Juriquilla, siguiendo los lineamientos del protocolo CSUVMI 2016-001.

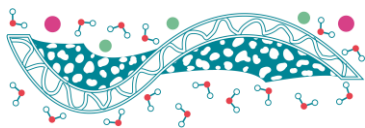
A partir de estos hallazgos se confirma que las membranas PCL/Hep/Ag₂S NP's cumplen con los criterios esenciales para su aplicación en sistemas *in vivo*, esta cualidad les confiere un elevado potencial para su implementación como apósitos, ya que su capacidad para fomentar la regeneración de tejidos podría ser valiosa en el tratamiento de lesiones. A partir de estos resultados se espera que la MEMB tenga una buena respuesta en la validación *in-vivo*.

Referencias

- Awwad, A. M., Salem, N. M., Aqarbeh, M. M., & Abdulaziz, F. M. (2020). Green synthesis, characterization of silver sulfide nanoparticles and antibacterial activity evaluation. *Chem. Int*, 6(1), 42-48.
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W., & Kammakakam, I. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. In *Materials Advances* (Vol. 2, Issue 6, pp. 1821–1871). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- Hernández-Orozco, M. M., Castellanos-Espinoza, R., Hernández-Santos, N. A., Ramírez-Montiel, F. B., Álvarez-Contreras, L., Arellano-Arreola, V. M., Padilla-Vaca, F., Arjona, N., & España-Sánchez, B. L. (2023). Antibacterial and electrochemical evaluation of electrospun polyethersulfone/silver composites as highly persistent nanomaterials. *Polymer Composites*, 44(3), 1711–1724. <https://doi.org/10.1002/pc.27199>
- Koosha, M., Raoufi, M., & Moravvej, H. (2019). One-pot reactive electrospinning of chitosan/PVA hydrogel nanofibers reinforced by halloysite nanotubes with enhanced fibroblast cell attachment for skin tissue regeneration. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 179, 270–279. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2019.03.054>
- Li, W., Xu, R., Ling, M., & He, G. (n.d.). Ag-Ag₂S/Reduced Graphene Oxide Hybrids Used as Long-Wave UV Radiation Emitting Nanocomposites.
- Liu, L., Zhang, J., Zou, X., Arslan, M., Shi, J., Zhai, X., Xiao, J., Wang, X., Huang, X., Li, Z., & Li, Y. (2022). A high-stable and sensitive colorimetric nanofiber sensor based on PCL incorporating anthocyanins for shrimp freshness. *Food Chemistry*, 377, 131909. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.131909>
- Martínez-Urrutia, A., Fernández de Arroyabe, P., Ramírez, M., Martínez-Agirre, M., & Mounir Bou-Ali, M. (2018). Contact angle measurement for LiBr aqueous solutions on different surface materials used in absorption systems. *International Journal of Refrigeration*, 95, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.05.041>



- Pazos-Ortiz, E., Roque-Ruiz, J. H., Hinojos-Márquez, E. A., López-Esparza, J., Donohué-Cornejo, A., Cuevas-González, J. C., Espinosa-Cristóbal, L. F., & Reyes-López, S. Y. (2017). Dose-Dependent Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles on Polycaprolactone Fibers against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria. *Journal of Nanomaterials*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4752314>
- Sarheed, O., Ahmed, A., Shouqair, D., & Boateng, J. (2016). Antimicrobial Dressings for Improving Wound Healing. In *Wound Healing - New insights into Ancient Challenges*. InTech. <https://doi.org/10.5772/63961>
- Wang, G., Wang, G., Zhu, L., Guo, Y., & Yang, L. (2019). Silver sulfide nanoparticles for photodynamic therapy of human lymphoma cells: Via disruption of energy metabolism. *RSC Advances*, 9(51), 29936–29941. <https://doi.org/10.1039/c9ra05432d>



Evaluación del efecto anti-bioensuciante de la concentración óptima de nanopartículas de hierro en membranas poliméricas

M.M. Armendariz-Ontiveros^{1,*}, M.F. Suzuki Valenzuela², T. Romero-Cortes¹, V.H. Pérez España¹, J. Álvarez Sánchez²

¹ Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Chimalpa Tlalayote, C.P. 43900, México

² Instituto Tecnológico de Sonora. 5 de Febrero 818 Sur, Cd. Obregón, Sonora, C.P. 85000, México

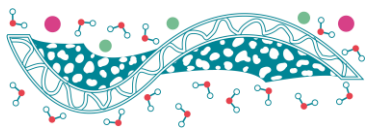
* E-mail: maria_armendariz@uaeh.edu.mx

Palabras clave: Bioensuciamiento; Desalinización; Nanopartículas de hierro.

Introducción

La ONU declara que para el año 2025 habría 1800 millones de personas con escasez absoluta de agua, por lo que, el mundo está pasando por una grave escasez de agua, y este problema se agrava cada vez más (He et al., 2021). Existen diferentes tecnologías que pueden ayudar a mitigar la escasez de agua, como lo es el reusó de aguas residuales, el transvase inter-cuencas, la optimización del recurso, la desalinización, etc. La desalinización es una tecnología que puede mitigar esta problemática (Elsaid et al., 2020), ya que provee una fuente alternativa fácilmente disponible y confiable de agua en cualquier época del año, proporciona un suministro fiable y seguro de agua a las comunidades. Además, es posible diseñar plantas desalinizadoras de gran o pequeña escala, esto las hace útiles para proveer de agua potable a zonas de desastres naturales y zonas vulnerables. Las desventajas de la desalinización son los problemas medio ambientales que representan las salmueras de rechazo, ya que son más concentradas que el agua de mar, además de que los costos de producción pueden ser más elevados por el alto consumo energético que se necesita para operar (Sadek, 2015). Otra desventaja es el ensuciamiento de las membranas, ya que los módulos de las membranas no pueden ser retrolavados después del ensuciamiento. El ensuciamiento reduce la eficiencia y aumenta los costos del proceso (Drioli, Criscuoli, & Macedonio, 2011).

Existen cuatro tipos de ensuciamiento de membranas: partículas, orgánico, inorgánico y biológico. Los ensuciamientos orgánico y biológico (bioensuciamiento) son los más complicados de manejar (Winters, Fane, Saeidi, & Rzechowicz, 2015), ya que implican el crecimiento y adhesión de microorganismos en las membranas, ocasionando reducción del flux de permeado, aumento de la presión de operación, aumento del consumo energético, etc. Una forma de disminuir los problemas de bioensuciamiento en las plantas desalinizadoras es la modificación de las membranas utilizando materiales avanzados con propiedades antimicrobianas. Actualmente este tipo de membranas han sido estudiadas con materiales que resultan muy caros y aumentan los costos del proceso de desalinización.

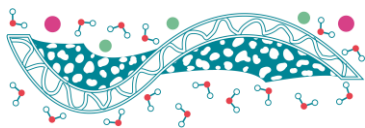


La modificación de las membranas de osmosis inversa utilizando nano partículas de hierro (FeNPs) es una estrategia que se ha estado implementando para la reducción del crecimiento microbiana sobre la superficie de la membrana, reduciendo los problemas de bioensuciamiento (Armendáriz-Ontiveros, García-García, Mai-Prochnow, & Fimbres Weihs, 2022). Recientemente se encontró la concentración óptima de FeNPs en membranas comerciales, pero aun no se conoce el efecto en membranas sintetizadas. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo de investigación, es evaluar membranas poliméricas sintetizadas con FeNPs en su efecto anti-bioensuciante y en desalinización mediante un sistema de flujo cruzado.

Material y Métodos

Se sintetizaron FeNPs por la metodología de óxido reducción (Arancibia-Miranda et al., 2016). Además, se fabricaron membranas poliméricas colocando un soporte de poliéster, una capa de polisulfona con la metodología de inversión de fase y una capa activa con el método de polimerización en interface (García et al., 2016). Se le agrego 0.3% de FeNPs en la capa activa (M. M. Armendáriz-Ontiveros et al., 2022), denominándole membrana FeNPs. La superficie de las membranas se observó con un microscopio electrónico de barrido con campo de emisión (FE-SEM; Nova NanoSEM-200, FEI Company). Las mediciones de SEM se realizaron en condiciones de bajo vacío con detector Helix y 5 kV. Las muestras se depositaron en forma de encaje sobre rejillas de Cu de 300 mallas de carbono antes del examen. La rugosidad de la superficie de la membrana se realizó utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM, model TT-AFM). Se recortó una muestra de 5 x 5 cm y se analizó un tamaño de 10 μm de la membrana. Para el procesamiento de las imágenes recolectadas por el AFM, se utilizó el software Gwyddion 2.4.

El desempeño en desalinización y efecto antibioensuciante se realizó en un sistema de flujo cruzado CF042 (Sterlitech Corp.) con un área efectiva de membrana de 0,0042 m^2 utilizando agua de mar ultra filtrada y estéril con una alta concentración de la bacteria *Bacillus Halotolerans* MCC1 (10^9 CFU/mL) a 900 PSI durante 90 h. Antes de las pruebas, las membranas se compactaron con agua destilada durante 1 h a 300 PSI. La presión del agua de alimentación se aumentó utilizando una bomba de alta presión (Hydra Cell, M03SASGSNSCA). La temperatura del agua de alimentación se mantuvo a 30 °C mediante un intercambiador de calor de tubo concéntrico y un refrigerador de sobremesa (PolyScience LS5). La presión y la temperatura se registraron mediante transductores (IFM, PX9111) y termopares (IFM, TM4311), y el flujo de permeado se calculó a partir de los datos de masa de permeado registrados en una balanza digital (Ohaus, Adventurer Pro AV4101C). Los datos de rendimiento de las membranas se calcularon una vez alcanzado un flujo constante. Se determinó el flux del agua de permeado, resistencia de la membrana, permeancia de sal a través de la membrana, difusividad y polarización para evaluar el desempeño en desalinización y transferencia de masa de la membrana. Después de las pruebas de



bioensuciamiento, se determinó carbón orgánico total de las membranas bioensuciadas aceleradamente.

Resultados y Discusiones

Los resultados de la caracterización superficial de las membranas se pueden observar en la Figura 1 y 2. Las imágenes de SEM muestran que la membrana control (Figura 1a) tiene cierto material residual, el cual se puede deber al proceso de síntesis. En la membrana recubierta con 0.3% en peso de FeNPs (Figura 1b) se observa material extra a la membrana, siendo muy probable que puede deberse a la concentración de las FeNPs colocadas. Las imágenes de rugosidad de las membranas muestran los valles y picos, siendo estos más pronunciados en la membrana uncoated (Figura 2a) en comparación a la membrana FeNPs (Figura 2b). Este resultado puede ser atribuido a que la cantidad de FeNPs agregadas a la membrana cubrió los valles naturales presentes en la membrana reduciendo la altura de los picos. Este resultado es favorable para el proceso de desalinización, ya que se reducen los nichos en donde los microorganismos pueden crecer y desarrollarse, disminuyendo la adhesión de la capa de bio película sobre la membrana (Alayande, Chae, & Kim, 2019).

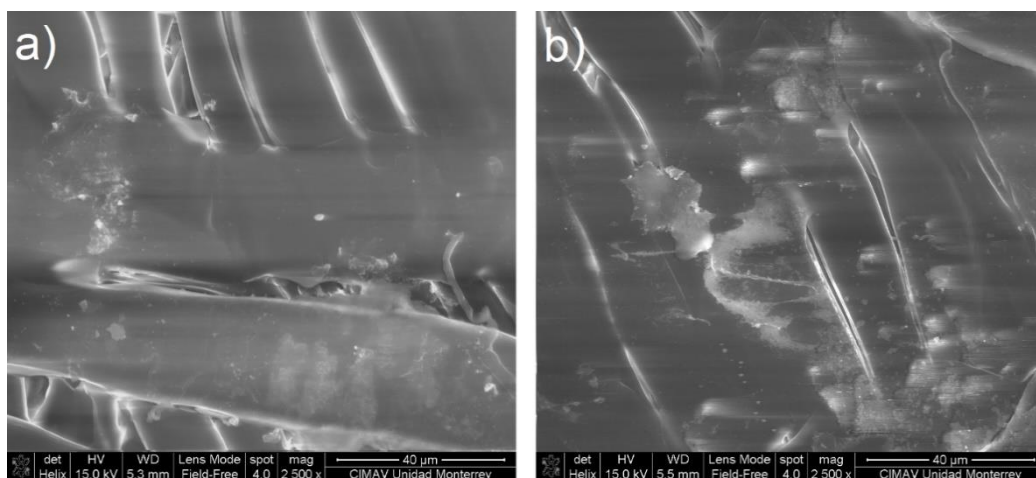


Figura 1. Imágenes de SEM: A) membrana no recubierta (Uncoated); B) membrana FeNPs.

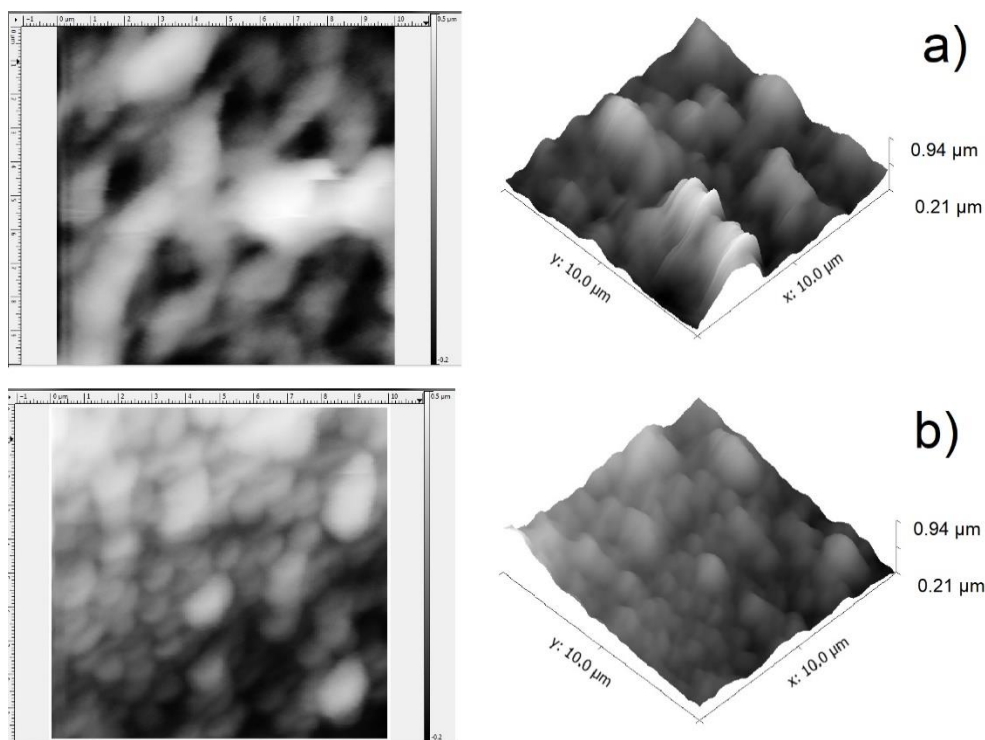
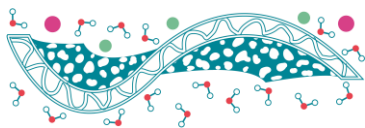


Figura 2. Imágenes de AFM: A) membrana no recubierta (Uncoated); B) membrana FeNPs.

Los resultados del desempeño en desalinización de las membranas estudiadas se presentan en las Figuras 3 al 7, en donde se puede observar que la resistencia es mayor en la membrana recubierta (48%) en comparación a la membrana control (Figura 3a). Esto probablemente se debe a que las FeNPs bloquean el paso del agua a través de la membrana, reduciendo el transporte de masa (Treybal, 1980). El flux de la membrana es mayor en la membrana recubierta en un 62.5% (Figura 3b). Esto probablemente se deba a que la concentración de FeNPs influye en la reducción de la resistencia de ensuciamiento haciendo que aumente el flux después del bioensuciamiento acelerado. Este resultado es deseable, ya que puede aumentar la vida útil de la membrana después del ensuciamiento.

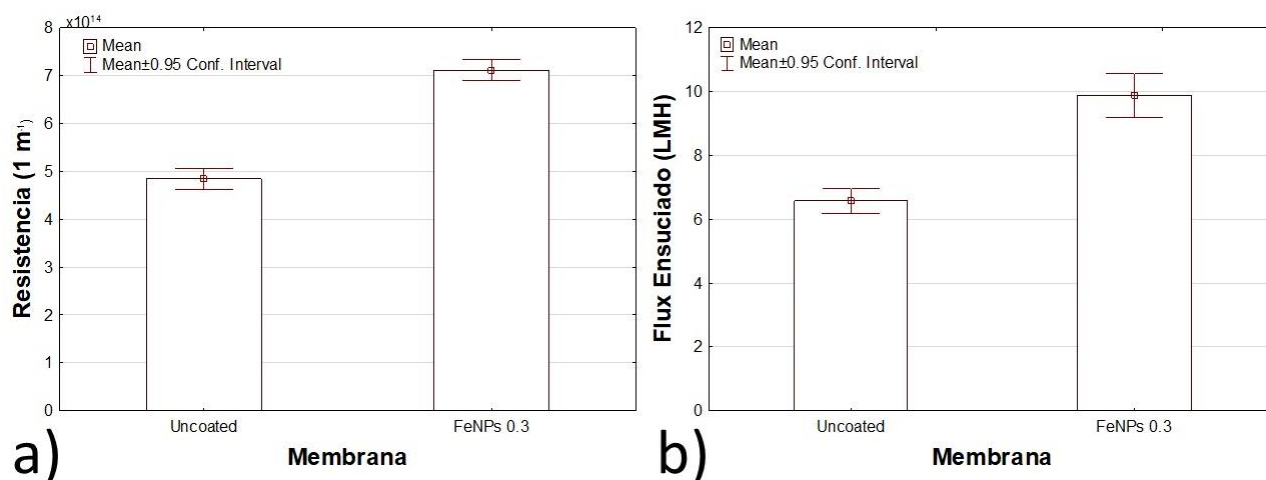
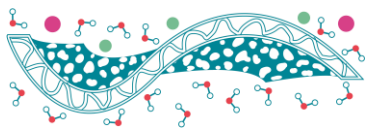


Figura 3. Resultados en desalinización: a) resistencia de la membrana no recubierta (Uncoated) y membrana FeNPs; b) Flux ensuciado de la membrana no recubierta (Uncoated) y membrana FeNPs

La Figura 4 muestra los resultados de la permeancia de sal y la difusividad del agua a través de la membrana. La membrana no recubierta presenta un aumento altamente significativo (9.5%) del paso de sal en comparación con la membrana recubierta, esto puede atribuirse a que las FeNPs bloquean el paso de sales a través de la membrana (Figura 4a). En cuanto a la difusividad del agua a través de la membrana, los valores fueron prácticamente los mismos sin diferencias significativas entre las membranas estudiadas. Este resultado muestra que la membrana FeNPs, tiene la capacidad de mantener su flux después de las pruebas de bioensuciamiento.

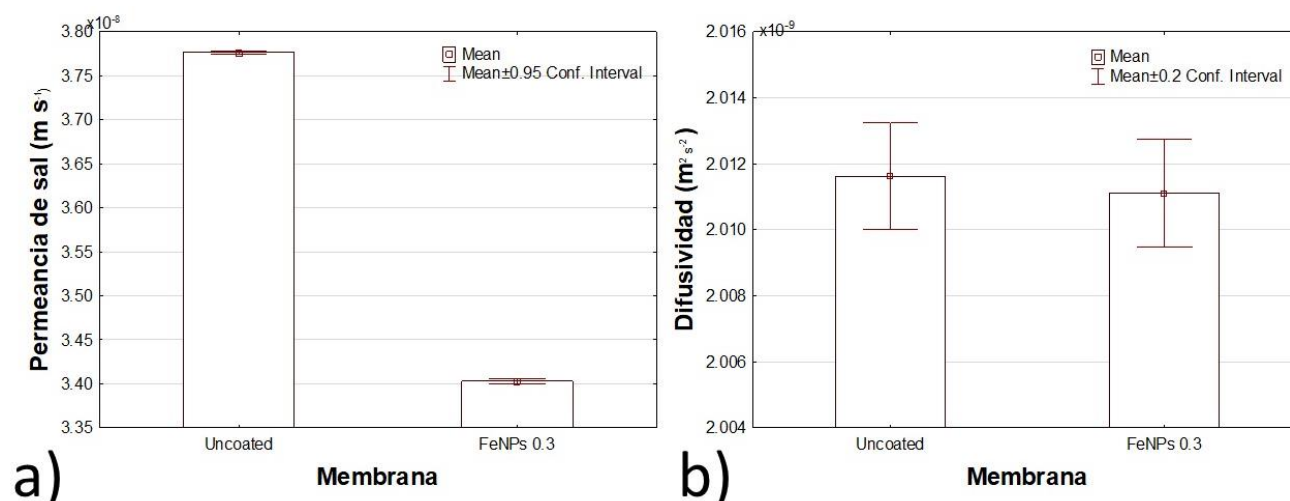
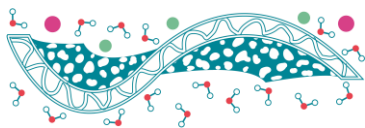


Figura 4. Resultados en desalinización: a) permeancia de sal de la membrana no recubierta (Uncoated) y membrana FeNPs; b) Difusividad de la membrana no recubierta (Uncoated) y membrana FeNPs

La figura 5 muestra los resultados de la polarización de las membranas. Se puede observar que la membrana FeNPs presenta un aumento altamente significativo en la media en comparación con la



membrana no recubierta. Este resultado se debe a que la membrana FeNPs retuvo más sales en la superficie de la membrana, haciendo que la concentración de sal en la superficie fuera mayor que la membrana no recubierta (María Magdalena Armendáriz-Ontiveros et al., 2022). Este resultado lo evidencia la Figura 4a, de este mismo estudio.

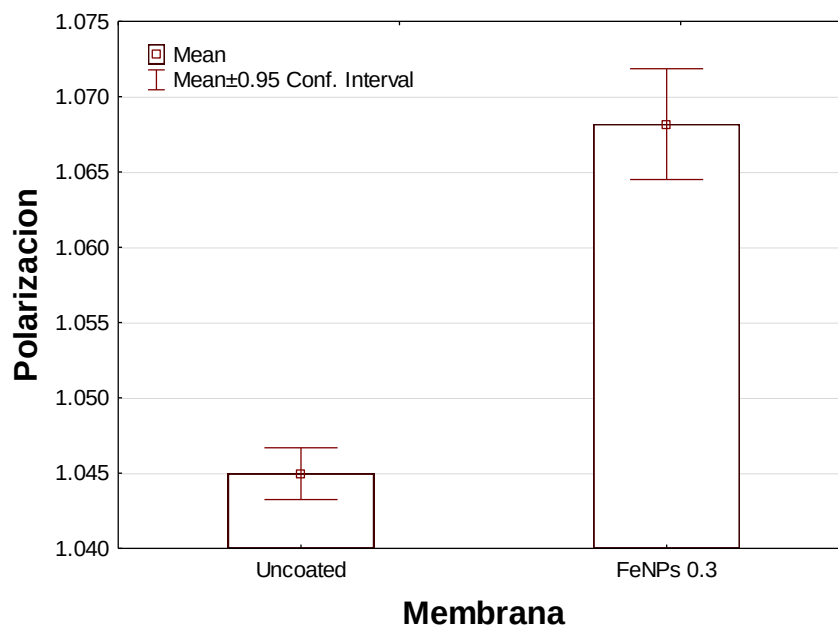


Figura 5. Polarización de las membranas: A) membrana no recubierta (Uncoated); B) membrana FeNPs.

Los resultados del desempeño en el efecto antibioensuciante de las membranas estudiadas se presentan en la Figura 8, en donde se puede observar que el carbón orgánico total es mayor en la membrana no recubierta (73%) en comparación a la membrana control. Esto probablemente se debe a que las FeNPs tienen un efecto biocida en la bacteria utilizada, haciendo que no se reproduzcan en la superficie de la membrana durante el bioensuciamiento acelerado. Este resultado es favorable para el proceso de desalinización, ya que se podrán reducir los problemas de bioensuciamiento.

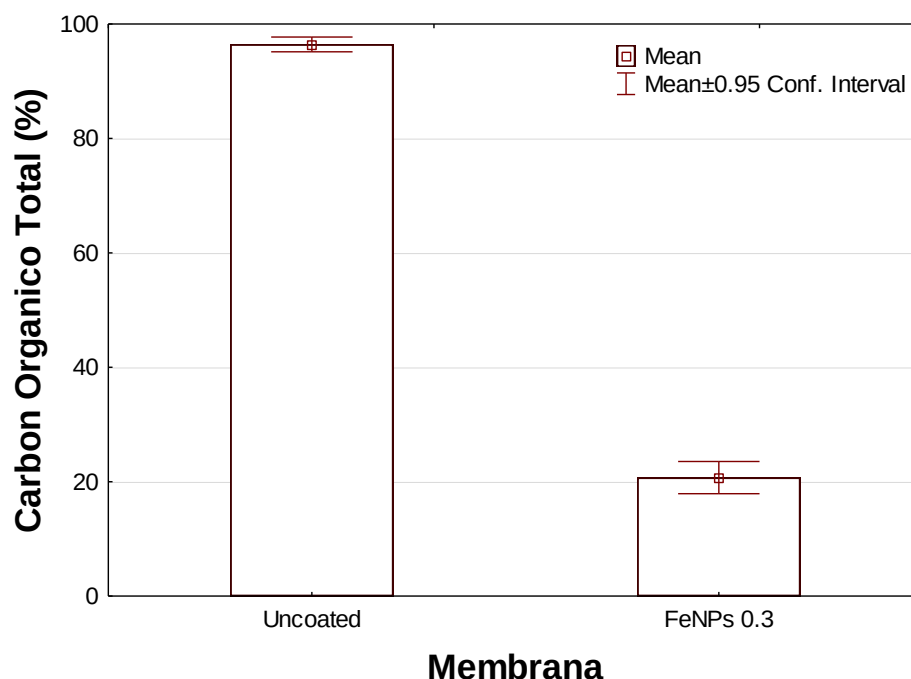
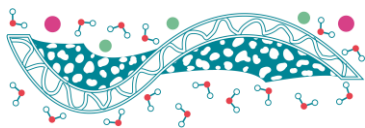


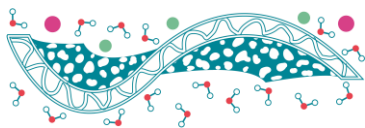
Figura 8. Carbón orgánico total de las membranas después de las pruebas de bioensuciamiento acelerado: A) membrana no recubierta (Uncoated); B) membrana FeNPs.

Conclusiones

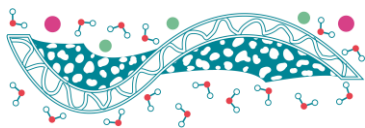
Se logró la síntesis de membrana modificada con FeNPs, mostrando un alto desempeño en desalinización y efecto antibioensuciante en comparación a la membrana control, indicando que podrían retrasar el crecimiento bacteriano sobre la membrana y manteniendo el flux a largo plazo, alargando la vida útil de la membrana.

Referencias

- Alayande, A. B., Chae, S., & Kim, I. S. (2019). Surface morphology-dependent spontaneous bacterial behaviors on graphene oxide membranes. *Separation and Purification Technology*, 226, 68-74.
- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S. E., García, A., Muñoz-Lira, D., Sepúlveda, P., Rubio, M. A., & Altbir, D. (2016). Nanoscale zero valent supported by Zeolite and Montmorillonite: Template effect of the removal of lead ion from an aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 371-380.
- Armendáriz-Ontiveros, M. M., Dévora-Isiordia, G. E., Rodríguez-López, J., Sánchez-Duarte, R. G., Álvarez-Sánchez, J., Villegas-Peralta, Y., & Martínez-Macias, M. d. R. (2022). Effect of Temperature on Energy Consumption and Polarization in Reverse Osmosis Desalination Using a Spray-Cooled Photovoltaic System. *Energies*, 15(20), 7787.



- Armendáriz-Ontiveros, M. M., García-García, A., Mai-Prochnow, A., & Fimbres Weihs, G. A. (2022). Optimal loading of iron nanoparticles on reverse osmosis membrane surface to reduce biofouling. *Desalination*, 540, 115997. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115997>
- Drioli, E., Criscuoli, A., & Macedonio, F. (2011). *Membrane-based Desalination: An Integrated Approach (MEDINA)*: Iwa Publishing.
- Elsaid, K., Kamil, M., Sayed, E. T., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Olabi, A. (2020). Environmental impact of desalination technologies: A review. *Science of The Total Environment*, 748, 141528. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141528>
- García, A., Rodríguez, B., Oztürk, D., Rosales, M., Paredes, C., Cuadra, F., & Montserrat, S. (2016). Desalination performance of antibiofouling reverse osmosis membranes. *Mod Environ Sci Eng*, 2, 481-489.
- He, C., Liu, Z., Wu, J., Pan, X., Fang, Z., Li, J., & Bryan, B. A. (2021). Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nature communications*, 12(1), 4667. doi:10.1038/s41467-021-25026-3
- Sadek, T. E. (2015). *How To Use Seawater Desalination As A Tool For Sustainability*. . Paper presented at the Desalination and Water Reuse, San Diego, California.
- Treybal, R. E. (1980). Mass transfer operations. *New York*, 466, 493-497.
- Winters, H., Fane, A., Saeidi, N., & Rzechowicz, M. (2015, August 30- September 4). *Adhesion/biofilm formation by wastewater bacteria on RO membranes conditioned with humics/glycoproteins*. . Paper presented at the Desalination and Water Reuse., San Diego, California.



Fabricación de apósitos nanoestructurados de PVA/PAA-puntos cuánticos de carbono (CQDs) con capacidad bactericida y viricida.

A. López Amador¹, A. Gutiérrez Ortega², D. Elizondo Quiroga², M. E. Cruz-Soto³, S. Lucero Granados López⁴, M.A. González-Reyna⁵, Miriam Estevez⁵, B. L. España-Sánchez^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica CIDETEQ SC., Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, C.P. 76703, México.

²Unidad de Biotecnología Médica y Farmacéutica, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, Normalistas 800, Colinas de la Normal, Guadalajara, Jalisco, 44270, México.

³Escuela de Ciencias de la Salud, Universidad del Valle de México (UVM) Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla No. 1000, C.P. 76320, México

⁴Laboratorio Anatomía Patológica Querétaro (APQ), Torre Médica Momentum Consultorio 701, Paseo de la República No. 13020, Juriquilla Querétaro, C. P. 76230, México.

⁵Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla No. 3001, Querétaro, C.P. 76230, México.

Autor correspondiente: lespana@cideteq.mx

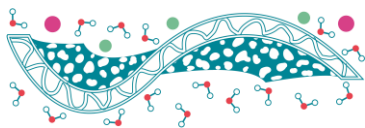
Palabras clave: Apósitos, membranas, antiviral, antibacteriano, CQDs.

Introducción

La creciente propagación de microorganismos y las enfermedades que ocasionan, exige una urgente necesidad de fabricar nuevos materiales antimicrobianos que no generen resistencia. Las alternativas a los antibióticos ampliamente estudiadas incluyen nanopartículas metálicas, redes organometálicas, sales cuaternarias de amonio, entre otros (Yan et al., 2021). En los últimos años, los alótropos de carbono tales como los puntos cuánticos de carbono (CQDs) han demostrado presentar capacidad bactericida y viricida (Xue et al., 2022). Dichas propiedades pueden ser transferidas al incorporar las nanoestructuras dentro de una matriz polimérica. En particular, la mezcla de alcohol polivinílico (PVA) y ácido poliacrílico (PAA) ha demostrado ser un candidato efectivo para la fabricación de apósitos debido a su bajo costo, biocompatibilidad y facilidad de procesamiento (Azizi-Lalabadi et al., 2021). De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo se incorporó CQDs sintetizados mediante química verde a una matriz polimérica de PVA/PAA, con el objetivo de obtener un nanocompuesto con propiedades antibacterianas y antivirales, que pueda ser potencialmente utilizado como apósito para el tratamiento de heridas.

Materiales y Métodos

Se sintetizaron CQDs mediante el método hidrotermal, empleando extractos naturales como fuente de carbono (sábila, limón y té verde). Para la fabricación de membranas, se utilizó PVA (PM 89000g/mol), 99% hidrolizado y PAA (PM 450000g/mol) Además de un equipo de electrohilado marca Giga IE a 17 kV de voltaje, 1µL/min de flujo, con un colector rotatorio a 2500 rpm, a 35 % humedad.



Para los ensayos antibacterianos, se cultivaron cepas de Gram (+) *Staphylococcus aureus* (ATCC n° 6538) y Gram (-) *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC n° 13388) en caldo Luria Bertani (LB). La actividad antibacteriana (AA) se realizó por el método de cara húmeda para superficies. El inóculo bacteriano de *S. aureus* y *P. aeruginosa* se ajustó a 1×10^5 unidades formadoras de colonias (UFC/mL). Se realizaron ensayos antibacterianos a diferentes tiempos de contacto (3 y 24 horas) y se incubaron a 37 °C. Tras la incubación, se sembró una alícuota (50 µL) en agar LB y se incubó durante 16 h a 37 °C. El porcentaje actividad antibacteriana (AA) de las colonias observadas se calculó según la ecuación:

$$AA = \left(\frac{\text{Control} - \text{muestra}}{\text{Control}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Para las pruebas antivirales se emplearon células de mono verde africano (Vero CCL-81), virus del herpes simple 1 (HSV1), medio de cultivo BenchStable, DMEM (1X) + glutamax, marca Gibcol, Suero fetal bobino (FBS) marca Gibcol, Tripsina-EDTA, Búfer de fosfatos (PBS) marca Sigma Aldrich.

Se tomó 1 cm² de membrana y se sumergió en medio DMEM por una hora, el virus se diluyó a una concentración de MOI (índice multiplicidad de infección) 4 y 40, (El virus que se utilizó estaba a una concentración de 1×10^9 originalmente).

En un tubo eppendorf a las membranas se les colocó 900 µL de DMEM con 100 µL del virus diluido. Además, se realizó un control con 900 µL de medio DMEM y 100 µL del virus diluido.

Se prosiguió a incubar los tubos eppendorf con las mezclas antes mencionadas por una hora en la campana. Se prepararon tubos eppendorf con 900 µL de DMEM, en ellos se realizaron diluciones seriadas de -1 a -5, dejando el pozo número 6 como nuestro control negativo.

A las placas de 24 pozos se les agregaron 100 µL de las diluciones que se mencionaron anteriormente y las placas se incubaron durante 1 hora a 37°C con 5% de CO₂, mezclando cada 15 minutos.

Después de 1 hora se retira el virus y se prosigue a agregar 1 mL de medio DMEM con el 2% de FBS, se incuba a 37°C con 5% de CO₂. (Cabe mencionar que el ensayo se realizó por cuatriplicado).

Para calcular la efectividad antiviral se utilizó el método de Spearman-Kärber que se describe a continuación.

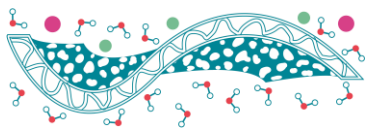
$$\text{Log}_{10} 50\% = - \left(X_0 - \frac{d}{2} + d \sum \frac{r_i}{n_i} \right) \quad (2)$$

X₀= log₁₀ del recíproco de la dilución más alta (concentración más baja) en la que todos los pozos son positivos.

d= log₁₀ del factor de dilución.

n_i= número de pozos utilizados en cada dilución individual.

r_i= número de pozos positivos (de n_i).



Resultados y Discusiones

Las micrografías SEM (figura 1A) de las fibras de PVA/PAA muestran diámetros entre 300 y 500 nm, al introducir los CQDs en el polímero las fibras reducen su diámetro a 150 nm, mostrándose más uniformes y con menos huecos. En la figura 1B se muestra la modificación de las bandas mediante FTIR al introducir los CQDs en el polímero, teniendo nuevos enlaces C=C, C-N y C-O, característicos de la presencia de heteroátomos en la superficie de los CQDs. Previo a los ensayos antivirales se realizaron pruebas citotóxicas a las membranas, para corroborar que fueran biocompatibles con las células vero en que se realizaron los ensayos, lo cual resultó en una nula toxicidad para las células con efecto citopático visible. Las membranas de PVA/PAA no mostraron ningún efecto antiviral contra el virus del herpes, sin embargo, al ser reforzados con CQDs, mostraron efectividad de 99.68% a MOI4 y un 68.37% de efectividad viricida a MOI 40, sin presentar efectos tóxicos en las células (figura 1C). En las pruebas antibacterianas mostraron efectividad > 80% a 1 hora y 24 horas > 90% de efectividad tanto como para *S. aureus* y *P. aeruginosa* (figura 1D).

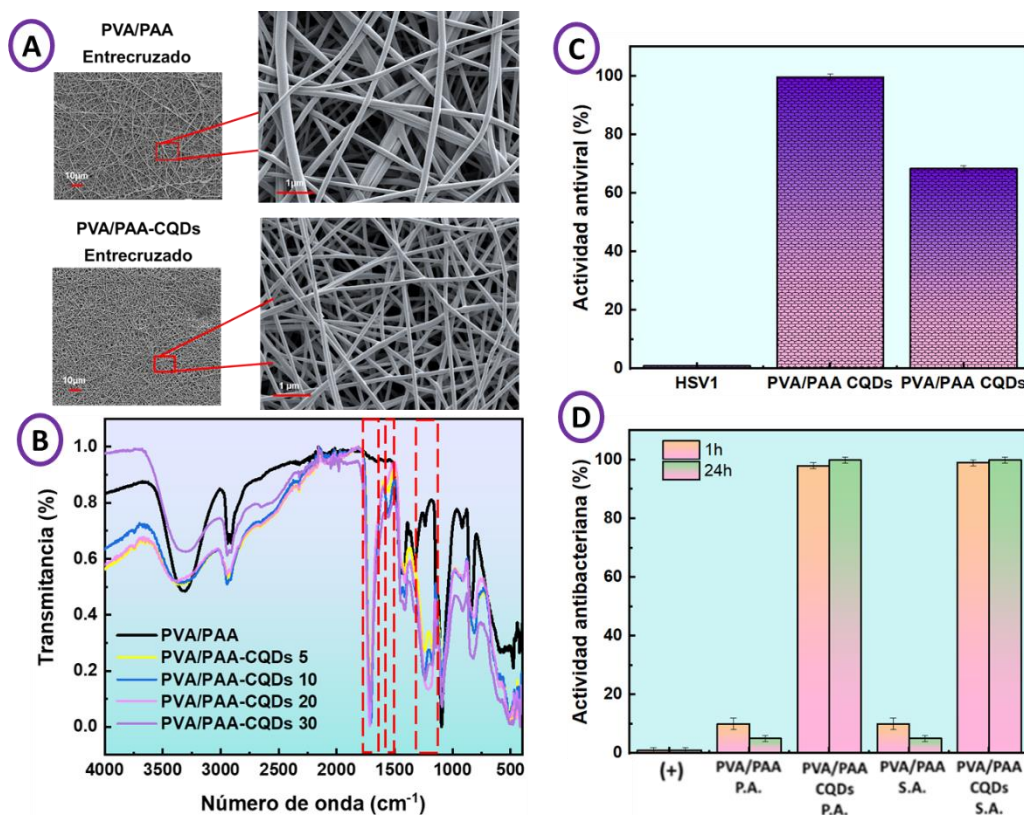
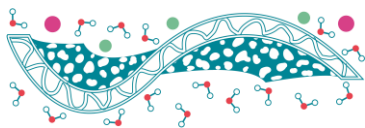


Figura 1 Esquema de caracterización de las membranas con CQDs incorporados.



Conclusiones

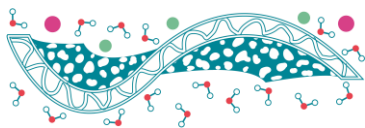
La síntesis verde de CQDs permite la fabricación de nanocompuestos poliméricos mediante electrohilado con propiedades antibacterianas y antivirales, lo cual potencian su aplicación como apósitos de heridas.

Es importante destacar que estos nanomateriales presentan varias ventajas sobre los antibióticos convencionales, como una menor probabilidad de desarrollar resistencia bacteriana y una mayor especificidad hacia las bacterias patógenas sin afectar negativamente a las células humanas.

Por lo tanto, los puntos cuánticos de carbono con propiedades antibacterianas abren nuevas perspectivas en la lucha contra las infecciones bacterianas y ofrecen la posibilidad de desarrollar terapias más efectivas y seguras para combatir enfermedades infecciosas en el futuro.

Referencias

- Azizi-Lalabadi, M., Garavand, F., & Jafari, S. M. (2021). Incorporation of silver nanoparticles into active antimicrobial nanocomposites: Release behavior, analyzing techniques, applications and safety issues. *Advances in Colloid and Interface Science*, 293, 102440. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102440>
- Xue, Y., Liu, C., Andrews, G., Wang, J., & Ge, Y. (2022). Recent advances in carbon quantum dots for virus detection, as well as inhibition and treatment of viral infection. In *Nano Convergence* (Vol. 9, Issue 1). Korea Nano Technology Research Society. <https://doi.org/10.1186/s40580-022-00307-9>
- Yan, F., Xu, M., Xu, J., Zang, Y., Sun, J., Yi, C., & Wang, Y. (2021). Advances in Integrating Carbon Dots with Membranes and Their Applications. *ChemistrySelect*, 6(29), 7443–7462. <https://doi.org/10.1002/slct.20210195>



Synthesis of fluorinated polynorbornen dicarboximides via romp to selective separation of gases

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

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

* E-mail: bmpescoso@gmail.com

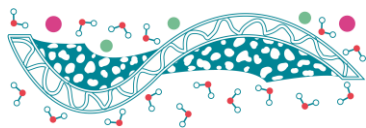
Keywords: ROMP; Fluorinated Polymers; Synthesis.

Introduction

Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of cyclic olefins is widely used for the synthesis of unsaturated polymers. This synthesis route makes it possible to obtain numerous polymeric materials that cannot be prepared by conventional polymerization methods. The ROMP is a very selective reaction to double bonds, which allows to avoid side reactions, which are very frequent in other polymerization reactions, presents high percentages of polymerization and very mild reaction conditions, such as generally short reaction times and low temperatures (Vargas, 2003). Since the introduction of ROMP in the late 1960s, studies have focused on increasing the diversity of monomers that can be polymerized. A wide variety of highly stressed monomers have been used, such as norbornene (NB), oxanorbornene (ONB), tricycle [4.2.2.0] deca-3,9-diene (TD), cyclopropene, cyclobutene, and cyclooctene, to name a few. Polymers obtained from cycloolefins derived from norbornene have been the subject of numerous investigations. Its popularity is mainly attributed to its ease of synthesis through the Diels-Alder reaction and its exceptionally high ring tension, leading to rapid propagation kinetics (Varlas *et al.*, 2020).

Currently, there is an interest in the search for polymeric materials that can be used as membranes for gas separation. The application of gas separation membranes within industrial processes is a competitive option to conventional alternatives such as adsorption, absorption, and distillation. These promotes more efficient industrial processes since these can be operated at room temperature and continuously. Likewise, polymeric membranes are classified as a clean technology since the separation of gases can be carried out with a minimum of energy (Vargas *et al.*, 2007).

The first gas separation membranes were implemented in the industrial separations of H₂/N₂ and Ar/CH₄, between 1979 and 1980. Generally, membrane gas separation is employed in the production of N₂, pure, recovery of H₂ from gas mixtures, removal of acid gases (CO₂ and H₂S) from natural gas, capture of CO₂ from industrial waste gases. Particularly, in gas separation processes, the ideal membrane should show high permeability coefficients and high selectivity (Vargas *et al.*, 2007). In this sense, polymeric materials with bulky hanging groups in their structures can hinder the packaging of the polymer chain which, in turn, will facilitate the diffusion of the gas without very negatively affecting selectivity (Bandeali *et al.*, 2021a).



Preliminary studies indicate that the introduction of fluorinated groups into the polymer structure can cause a significant change in physical and chemical properties. Thus, compared to polynorbornene, partially fluorinated polynorbornene membranes exhibit even greater permeability and selectivity to gases (Bandehali *et al.*, 2021b; Tlenkopatchev *et al.*, 2005; Vargas *et al.*, 2010).

In the present research, membranes based on fluorinated polynorbornendicarboximides, poly-*N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (p-OFTFMPPhNDI), poly-*N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (p-PFTFMPPhNDI) and poly-*N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (p-DFMOPPhNDI) were synthesized by changing the pendant groups in the polymer chain via ring opening metathesis polymerization (ROMP). Polymeric membranes were physically and chemically characterized. In future, their efficiency in gas separation will be evaluated.

Materials and Methods

Techniques

^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra were recorded on a Varian Unity Inova spectrometer 400 MHz, in CDCl_3 at 25 °C. Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standards.

FT-IR spectra were obtained on a Nicolet 6700 spectrometer.

Decomposition temperature, T_{d10} , was determined using thermogravimetric analysis (TGA), which was performed at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere with a TGA Q50 (TA Instruments, New Castle, DE).

X-ray diffraction (XRD) spectra were obtained in a D-5000 diffractometer. All samples were taken using $\text{K}\alpha\text{Cu}=1.54 \text{ \AA}$, in an interval of $7^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

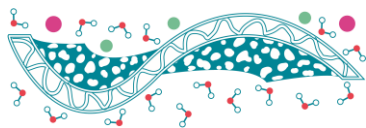
Solvents

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

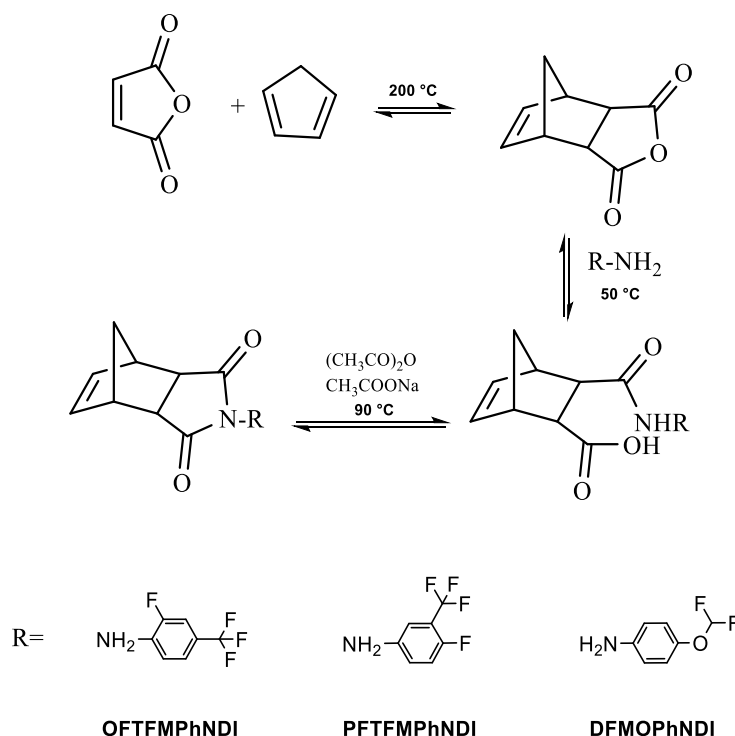
Reagents

Maleic anhydride, dicyclopentadiene, 4-(difluoromethoxy)aniline, 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)aniline, 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, hydroquinone, and (1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene)dichloro(phenylmethylene)(tricyclohexylphosphine) ruthenium (IV) were purchased from Sigma Aldrich. Acetic anhydride and anhydrous sodium acetate were received from J.T. Baker. Hydrochloric acid was purchased from Tecsiquim. All reagents were used as received from suppliers.

Synthesis of monomers



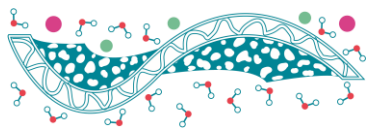
The synthesis of the monomers *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI), and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI) was carried out according to what is shown in Scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of monomers OFTFMPPhNDI, PFTFMPPhNDI and DFMOPPhNDI.

Synthesis and Characterization of norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA)

A mixture of *exo*- (67%) and *endo*- (33%) norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was obtained via Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and maleic anhydride, 6.74 g (0.102 mol) of freshly distilled cyclopentadiene was slowly drip to a solution of 10.00 g (0.102 mol) of maleic anhydride in 30 mL of 1,2,4-trichlorobenzene at 200 °C. Once the addition was finished, the reaction mixture was kept in stirring preserving the temperature for 3 h, then cooled to room temperature and poured into 100 mL of *n*-hexane, keeping in stirring for 1 h. After this time, it was filtered under vacuum, the filtered solid is purified by recrystallizing it several times from toluene, obtaining the product in white crystals and with a melting point in a range of 130-133 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 6.30 (*endo*) and 3.34 (*exo*) (2H, d), 3.52 (*endo*) and 3.45 (*exo*) (2H, t), 3.61 (*endo*) and 3.01 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.60 (*endo, exo*) (1H, d), 1.60-1.30 (*endo, exo*) (1H, d).



^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 171.63$ (*exo*) and 171.40 (*endo*) ($\text{C}=\text{O}$), 137.89 (*exo*) and 135.49 (*endo*) ($\text{C}=\text{C}$), 52.70 (*endo*), 48.73 (*exo*), 47.04 (*endo*), 46.80 (*exo*), 46.04 (*endo*), 44.04 (*exo*).

FT-IR: (cm^{-1}) = 3000 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$ str), 2940 ($\text{C}-\text{H}$ str), 2840 ($\text{C}-\text{H}$ str), 1854 ($\text{C}=\text{O}$), 1767 ($\text{C}=\text{O}$), 1228 ($\text{C}-\text{O}$ str).

Synthesis and Characterization of N-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI)

0.92 g (5.58 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 1.00 g (5.58 mmol) of 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 55% . Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 1.15 g (3.35 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from ethanol and dried under vacuum. The monomer product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 86% and a melting point in a range of 179 - 180 °C.

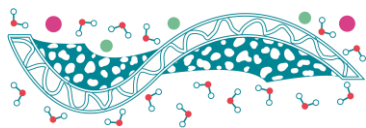
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.60$ - 7.5 (3H , m), 6.40 (2H , s), 3.25 (2H , t), 2.78 (2H , s), 1.65 - 1.50 (2H , m).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 175.64$, 175.32 , 158.40 , 155.86 , 137.89 , 134.64 , 133.29 , 133.22 , 132.95 , 132.88 , 126.85 , 124.14 , 123.17 , 123.03 , 121.69 , 121.42 , 121.40 , 118.68 , 114.52 , 114.29 , 77.32 , 77.00 , 76.69 , 48.28 , 45.80 , 45.46 , 42.94 .

FT-IR: (cm^{-1}) = 3080 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$ arom), 3000 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$ str), 2880 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$ str), 1785 ($\text{C}=\text{O}$), 1716 ($\text{C}=\text{O}$), 1528 ($\text{C}=\text{C}$ str), 1393 ($\text{C}-\text{N}$).

Synthesis and Characterization of N-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI)

1.00 g (6.09 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 1.09 g (6.09 mmol) of 4-fluoro-3-(trifluoromethyl)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 98% . Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried



out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 2.05 g (5.97 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from ethanol and dried under vacuum. The monomer product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 98 % and a melting point in a range of 201-202 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.60\text{--}7.2$ (3H, m), 6.40 (*exo*) and 6.25 (*endo*) (2H, s), 3.48 (*endo*) and 2.85 (*exo*) (2H, s), 3.51 (*endo*) and 3.40 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 176.56, 176.35, 159.93, 158.21, 138.08, 134.77, 132.32, 132.26, 132.05, 131.99, 128.00, 127.97, 127.93, 125.74, 125.71, 125.52, 125.49, 125.45, 124.75, 122.94, 121.14, 119.69, 119.60, 119.47, 119.37, 119.33, 119.28, 119.25, 119.15, 119.06, 119.02, 118.93, 117.92, 117.83, 117.78, 117.69, 77.35, 77.14, 76.93, 52.42, 47.96, 45.95, 45.91, 45.64, 43.13$.

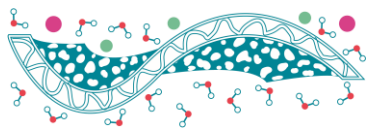
FT-IR: (cm^{-1}) = 3107 (C=C-H arom), 2998 (C=C-H str), 2888 (C=C-H str), 1779 (C=O), 1702 (C=O), 1511 (C=C str), 1384 (C-N).

Synthesis and Characterization of N-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-exo-endo-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPhNDI)

1.00 g (6.09 mmol) of *exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboxylic anhydride (NDA) was dissolved in 6 mL of dichloromethane, then 0.97 g (6.09 mmol) of 4-(difluoromethoxy)aniline previously dissolved in 4 mL of dichloromethane was slowly added. After the addition, the reaction mixture is heated to reflux and kept in stirring for 3 h, then cooled to room temperature and the solvent is removed under vacuum, obtaining from this the corresponding amic acid in the form of a fine white powder, with a yield of 95%. Subsequently, the dehydration of the amic acid was carried out, mixing with anhydrous sodium acetate and acetic anhydride; 1.83 g (5.68 mmol) of the obtained amic acid was mixed with 0.50 g (6.09 mmol) of anhydrous sodium acetate and 4 mL (4.33 g) (42.02 mmol) of acetic anhydride, the mixture was kept under constant stirring and heated to 90 °C for 12 h. Finally, it was allowed to cool to room temperature and poured into a beaker with 50 mL of water-ice, kept in stirring for 2 h. The filtered solid was recrystallized several times from methanol and dried under vacuum. The monomeric product was obtained in the form of white crystals, with a yield of 92 % and a melting point in a range of 140-142 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7.30\text{--}7.10$ (4H, m), 6.5 (1H, t) (H-C-F₃), 6.35 (*exo*) and 6.20 (*endo*) (2H, s), 3.49 (*endo*) and 2.80 (*exo*) (2H, s), 3.51 (*endo*) and 3.42 (*exo*) (2H, t), 1.80-1.40 (2H, m).

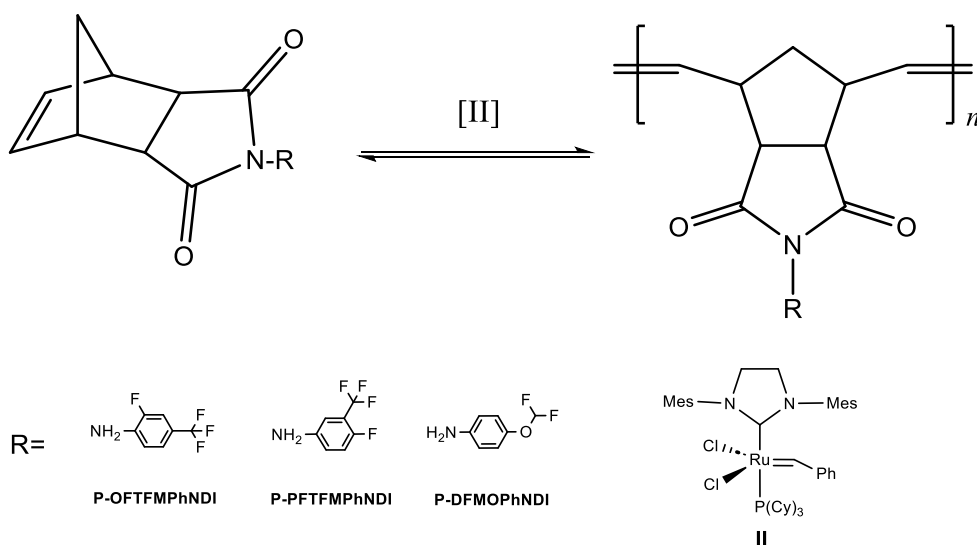
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 176.98, 176.76, 150.88, 138.07, 134.71, 129.04, 128.85, 128.25, 127.97, 120.23, 120.14, 117.52, 115.79, 114.07, 77.39, 77.17, 76.96, 52.35, 50.83, 47.93, 45.91, 45.86, 45.59, 43.07, 41.06$.



FT-IR: (cm^{-1}) = 3087 (C=C-H arom), 3004 (C=C-H str), 2897 (C=C-H str), 1777 (C=O), 1707 (C=O), 1520 (C=C str), 1381 (C-N).

Polymer synthesis

The synthesis of polymers *p*-OFTFMPPhNDI, *p*-PFTFMPPhNDI and *p*-DFMOPhNDI were carried out via ring opening metathesis polymerization (ROMP), using tricyclohexylphosphine [1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene][benzylidene] ruthenium dichloride, as catalyst (II) (Scheme 2). The polymerization is carried out in glass vial under dry nitrogen atmosphere at 45 °C (*p*-DFMOPhNDI) and 55 °C (*p*-OFTFMPPhNDI and *p*-PFTFMPPhNDI). Polymerizations were inhibited by adding a few drops of HCl and they were precipitated in a methanol, then, they were dried in a vacuum oven at 40 °C.



Scheme 2. Synthesis of polymers *p*-OFTFMPPhNDI, *p*-PFTFMPPhNDI and *p*-DFMOPhNDI.

Polymerization of OFTFMPPhNDI

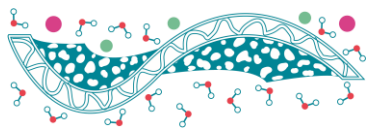
Monomer OFTFMPPhNDI (0.5 g, 1.54 mmol) and catalyst II (0.0013g, 0.00154 mmol) were stirred in 2.2 mL of 1,2-dichloroethane at 55 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-OFTFMPPhNDI was soluble in acetone, tetrahydrofuran, chloroform and dichloroethane. $T_{d10} = 417$ °C, Tension essays: $E = 2177$ MPa, $\sigma = 61$ MPa.

Polymerization of PFTFMPPhNDI

Monomer PFTFMPPhNDI (0.5 g, 1.54 mmol) and catalyst II (0.0013g, 0.00154 mmol) were stirred in 2.2 mL of 1,2-dichloroethane at 55 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-PFTFMPPhNDI was soluble in acetone, tetrahydrofuran, chloroform and dichloroethane. $T_{d10} = 427$ °C, Tension essays: $E = 2310$ MPa, $\sigma = 67$ MPa.

Polymerization of DFMOPhNDI

Monomer DFMOPhNDI (0.5 g, 1.64 mmol) and catalyst II (0.0014g, 0.00164 mmol) were stirred in 2.3 mL of 1,2-dichloroethane at 45 °C for 2 h. The obtained polymer *p*-DFMOPhNDI was



soluble in acetone, tetrahydrofuran and dichloroethane. $T_{d10} = 436$ °C, Tension essays: $E = 2036$ MPa, $\sigma = 64$ MPa.

Results y Discussions

NDA was obtained by the Diels-Alder reaction between maleic anhydride and cyclopentadiene. The Diels-Alder reaction is called cycloaddition $[4 + 2]$ because a ring is formed by the insertion of the four π electrons into the diene (cyclopentadiene) with two π electrons from the dienophile (maleic anhydride). The addition product of this reaction contains two new σ bonds and one new π bond. Depending on the type of coupling between both molecules it is possible to obtain two different stereoisomers. The *endo* isomer is kinetically favored, because the diene/dienophilic interaction resulting in this isomer has two possible interactions between the HOMO boundary orbitals of cyclopentadiene and the LUMO of maleic anhydride. The *exo* isomer or thermodynamic product is obtained at high temperatures.

The product of this reaction was obtained with a yield of 95 %, with a ratio of *endo* and *exo* isomers, of 33 % and 67 %; respectively. The content of both isomers in the NDA was determined from the ^1H -NMR spectrum (Figure 1), which shows the integrations of the olefin signals that appear at 6.34 ppm for *exo* and 6.30 for *endo*. There is also a difference in the signals corresponding to the hydrogens neighboring the double bond, these signals for the *exo* isomer appear at 3.45 ppm and 3.02 ppm, while for the *endo* these signals appear in a smaller range located at 3.52 ppm and 3.61 ppm, respectively.

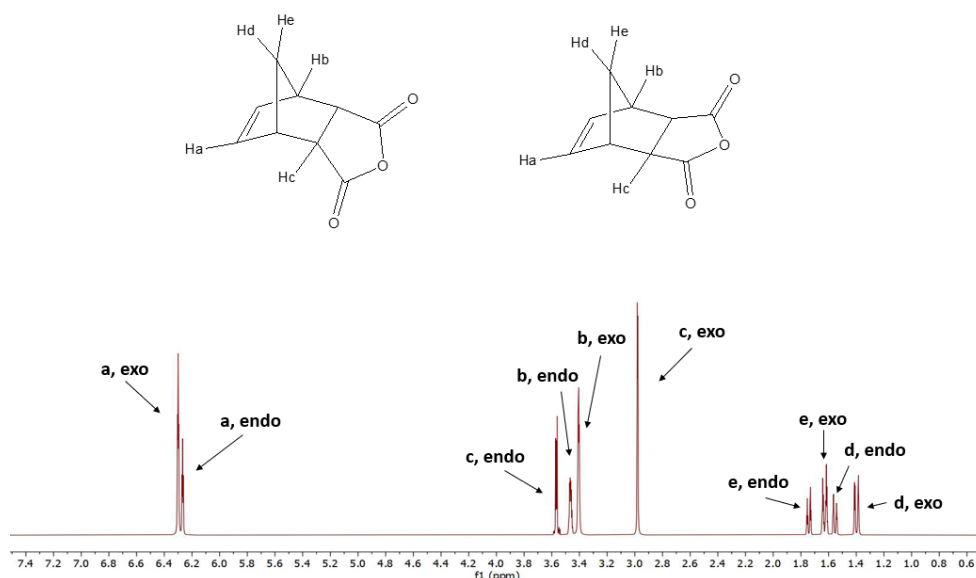
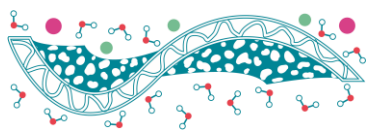


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of NDA.

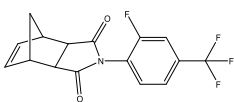
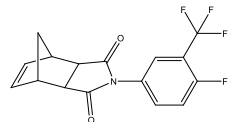
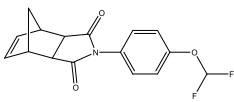
The synthesis of the monomers was carried out through the reaction between *endo-exo-norbornene-3,5-dicarboxylic anhydride* and anilines: 2-fluoro-4-(trifluoromethyl)aniline, 4-fluoro-3-



(trifluoromethyl) anilina and 4-(difluoromethoxy) aniline, obtaining in each case the corresponding monomer, *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI) and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI). In the first step, the anhydride dissolved in dichloromethane undergoes the opening of the cycle to form the corresponding amic acid. Then, in a second reaction step, the amic acid obtained is dehydrated in the presence of sodium acetate and acetic anhydride at temperature of 90 °C, causing the cyclization of the compound and leading the formation of the monomer with a functional group imide contained. The product obtained was purified by several recrystallizations from methanol, obtaining white crystals in all cases.

Table 1 shows the yields, melting temperatures and the percentage of obtaining the *exo* isomers of the synthesized monomers. The calculations of the percentage of obtaining the isomers *exo* was made by spectra of ¹H-NMR, in all cases the percentages are varied, due the precursor anhydride was obtained as a mixture of both isomers. On the other hand, yields also vary in each monomer, being lower for the OFTFMPPhNDI, in all cases the yield was above 50%. It is worth noting to mention that monomer OFTFMPPhNDI shows electron withdrawing groups by inductive effect in the *ortho* and *para* positions, these groups in these positions stabilize the resonant structures of aniline making the molecule more stable and therefore less reactive, so that the nucleophilic reaction with carbonyl is less favored.

Table 1. Yields, percentages of obtaining the *exo* isomer and melting point of the synthesized monomers.

	Monomer	Yield (%)	Exo (%)	M _p (°C)
OFTFMPPhNDI		53	91	179-180
PFTFMPPhNDI		96	68	201-202
DFMOPPhNDI		92	89	140-142

Polymer synthesis

Norbornen dicarboximides derived monomers were polymerized via ring opening metathesis (ROMP) using second generation Grubbs catalysts.

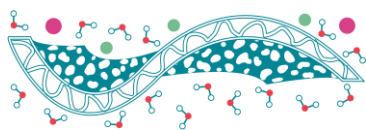


Table 2 shows the results of the polymerization of the monomers obtained. These reactions were developed using anhydrous 1,2-dichloromethane as solvent. The concentration of monomer used was 0.7 M, which was optimized considering that in the case of monomers with halogenated groups if high concentrations of monomer are used, the atoms with electron withdrawing character have a high probability of approaching to electrons of the double bond $C = C$, this generates a competition with the active metal center of the catalyst for the electronic density of that bond. Which, in consequence, hinders the coordination of cycloolefin with the metal center of the catalyst, inhibiting polymerization by metathesis. In addition, because the speed of these reactions is very high, our polymer could gel and hinder its processing. On the other hand, at very low concentrations of monomer the growing polymer chains will have greater mobility and will be able to interact both sides of the chain forming cycles which would stop the metathesis reaction.

Table 2. Results and reaction conditions for the polymerization of *N*-2-fluoro-4-(trifluoromethyl) phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (OFTFMPPhNDI), *N*-4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl-phenyl-phenyl-*exo-endo*-norbornen-5,6-dicarboximide (PFTFMPPhNDI) and *N*-4-(difluoromethoxy)phenyl-phenyl-*exo-endo* -norbornen-5,6-dicarboximide (DFMOPPhNDI).

No.	monomer	catalyst	T (°C)	t (h)	cis (%)	Yield (%)
1	OFTFMPPhNDI	Grubbs I	55	4	18	99
2	OFTFMPPhNDI	Grubbs II	55	2	50	97
3	PFTFMPPhNDI	Grubbs I	55	4	21	79
4	PFTFMPPhNDI	Grubbs II	55	2	47	99
5	DFMOPPhNDI	Grubbs I	45	4	20	90
6	DFMOPPhNDI	Grubbs II	45	2	59	95

The obtained ^1H -NMR spectra shows similar signals to those found in the starting monomers (Figure 2). However slight differences can be observed in the signals corresponding to the double bond, appearing for the polymer, between 5.85 ppm and 5.40 ppm these two signals correspond to the *trans* and *cis* isomer respectively. In the region between 7.75 ppm and 6.50 ppm we can see the signals corresponding to the aromatic ring, between 3.50 and 2.50 ppm appear the signals corresponding to the protons neighboring the carbons of the carbonyls and vinyl carbons of the chain and finally between 2.50 and 1.20 ppm are the signals corresponding to the two protons located between the double bonds of the main polymer chain. For all cases the signals of the polymers have a much higher intensity than that of the corresponding monomers, resulting from the growth in the molecular weight of the polymers obtained.

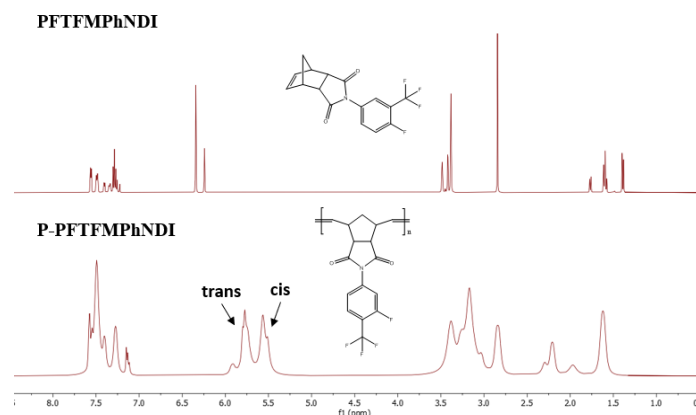
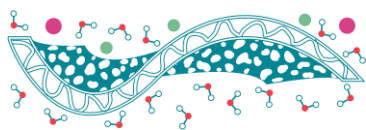


Figure 2. ^1H -NMR spectra obtained for the monomer PFTFMPPhNDI and polymer *p*-PFTFMPPhNDI.

Table 3 shows results of the characterization of the physicochemical and thermodynamic properties of the polymers obtained.

Table 4. Physical properties of polymers.

Polymer	T_{d10} (°C)	E (MPa)	σ (MPa)
p-OFTFMPPhNDI	417	2177	61
p-PFTFMPPhNDI	428	2310	66
p-DFMOPhNDI	436	2036	65

The evaluation of the thermal stability of the synthesized polymers shows high decomposition temperatures (T_{d10}), similar for all polymers, ranging from 417 °C for p-OFTFMPPhNDI to 436 °C for p-DFMOPhNDI. In general, these polymers derived from fluorinated dicarboximides polynorbornen show great thermal stability, an essential result for possible industrial applications. Figure 3 shows the TGA curves for each polymer.

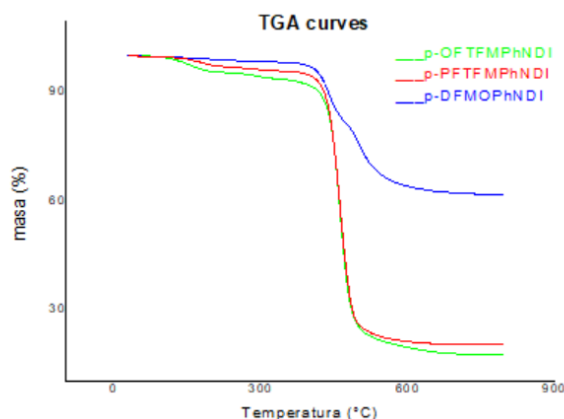
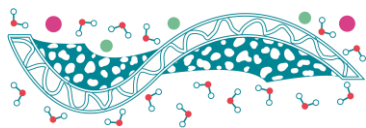


Figure 3. TGA curves for each polymer.

The mechanical properties were determined by stress-strain stress test on films of the synthesized polymers. For all polymers, similar results were obtained with maximum stress values greater than 60 MPa and elastic modulus greater than 2000 MPa, these values being higher than others obtained for similar polymers (Cruz Morales, 2017). These results show us that these polymers have a high resistance to deformation.

X-ray diffraction patterns for all polymers shows a characteristic diffraction pattern representative of amorphous materials, around 16 and 20 degrees of the 2θ axis (Figures 4, 5 and 6). This information suggests low packing efficiency promoted by the pendant groups in the polymer main chain.

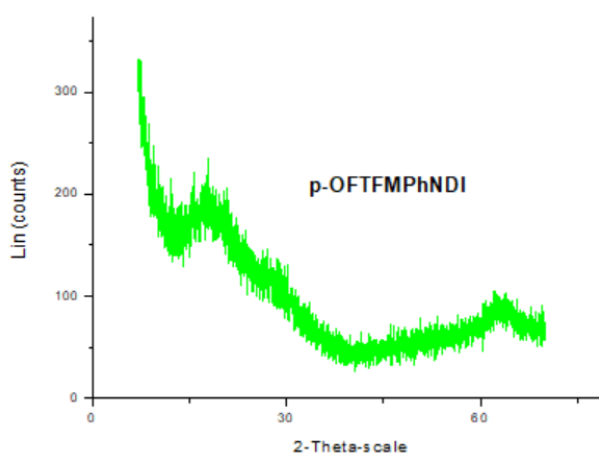


Figure 4. X-ray diffraction of the polymer p-OFTFMPPhNDI.

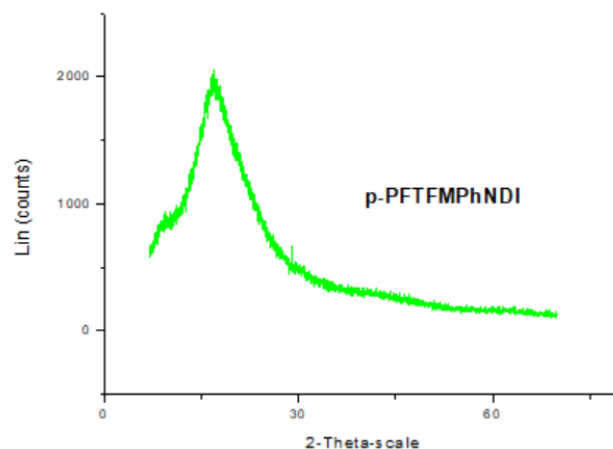
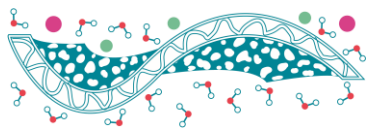


Figure 5. X-ray diffraction of the polymer p-PFTFMPPhNDI.

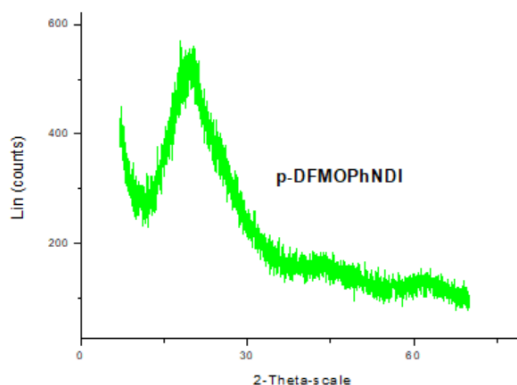


Figure 6. X-ray diffraction of the polymer p-DFMOPPhNDI.

Conclusions

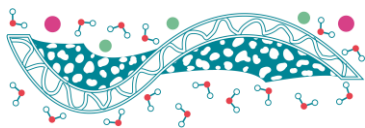
Membranes based on fluorinated polynorbornendicaboximides show good thermal stability, with T_{d10} values above 400 °C. Stress tests for all membranes showed values of maximum stresses to deformation above 60 MPa and elastic modulus values greater than 2000 MPa. Showing the high resistance to deformation of these materials.

Acknowledgements

We thank to the National Council for Humanities, Science and Technology of Mexico CONAHCYT (B.M.P.T 1184226). J.A.C.M., acknowledges to the council (CONAHCYT) for the postdoctoral fellow provided.

Funding: Financial support is greatly appreciated from PAPIIT-UNAM and PAIP-UNAM through projects IN217023, and 5000-9160; respectively.

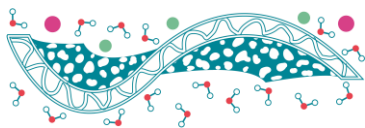
We thank to: Dr. Joel Vargas Ortega, M.C. Eliezer Hernandez Mecinas, M.C. Alejandrina Acosta,



and Miguel Ángel Canseco Martínez for their collaboration in this research.

References

- Bandehali, S., Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Shirazian, S., Ramakrishna, S., 2021a. Biodegradable polymers for membrane separation. *Sep. Purif. Technol.* 269, 118731. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>
- Bandehali, S., Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Shirazian, S., Ramakrishna, S., 2021b. Biodegradable polymers for membrane separation. *Sep. Purif. Technol.* 269, 118731. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118731>
- Cruz Morales, J.A., 2017. Síntesis y propiedades de permeación de gases en membranas a base de nanocompuestos de polinorbornen dicarboximidas (Doctoral). UNAM, Ciudad de Mexico.
- Tlenkopatchev, M., Vargas, J., Almaraz-Girón, M.A., López-González, M., Riande, E., 2005. Gas Sorption in New Fluorine Containing Polynorbornenes with Imide Side Chain Groups. *Macromolecules* 38, 2696–2703. <https://doi.org/10.1021/ma0480751>
- Vargas, J., 2003. Síntesis de polimeros con alta temperatura de transición vítrea a partir de derivados de 7-oxanorbornileno (Tesis de Maestría). UNAM, Ciudad de Mexico.
- Vargas, J., Martínez, A., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., Aguilar-Vega, M., 2007. Synthesis and gas permeability of new polynorbornene dicarboximide with fluorine pendant groups. *Polymer* 48, 6546–6553. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.064>
- Vargas, J., Santiago, A.A., Tlenkopatchev, M.A., López-González, M., Riande, E., 2010. Gas transport in membranes based on polynorbornenes with fluorinated dicarboximide side moieties. *J. Membr. Sci.* 361, 78–88. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.06.007>
- Varlas, S., Lawrenson, S.B., Arkinstall, L.A., O'Reilly, R.K., Foster, J.C., 2020. Self-assembled nanostructures from amphiphilic block copolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization (ROMP). *Prog. Polym. Sci.* 107, 101278. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101278>



Reutilización de un eco-material a base de almidón como nuevo material antimicrobiano biodegradable

B. Gómez-Lázaro^{1,*}, F. López-Saucedo¹, E. Bucio¹

¹ Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México.

* E-mail: autor.de.correspondencia@institucion.edu.mx

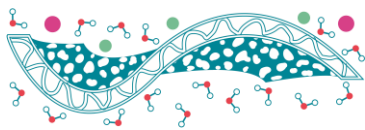
Palabras clave: Materiales antimicrobianos; Bio-plásticos; Radiación gama; Injerto; Inmovilización; Plata.

Introducción

La contaminación ambiental es un problema de conocimiento general y es en gran parte debido a la contaminación por residuos plásticos no biodegradables utilizados día con día. Materiales como el polietilentereftalato (PET), polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polipropileno (PP), entre otros, son equívocamente dispuestos en vertederos y una gran parte terminan en cuerpos de agua (Williams et al., 2019).

Los estudios más recientes sugieren la presencia de plásticos de tamaño microscópico, conocidos como “microplásticos” en organismos de vida superior (Wong et al., 2020). Las consecuencias de estos hallazgos no han sido dimensionadas en su totalidad, sin embargo, es de esperarse que medidas más rigurosas contra la contaminación por plásticos sean dispuestas. Por esta razón las empresas productoras de materiales desechables (i.e., empaques, recipientes, carcasas y dispositivos de alta gamma) ahora tratan de desarrollar nuevos materiales ecosostenibles para reemplazar aquellos con alta permanencia en el ambiente (Xie et al., 2023). Por ejemplo, los vasos desechables son un producto utilizado a escala mundial y su completa eliminación o sustitución por vasos reutilizables no parece viable. Año con año se producen más de 400 millones de toneladas de plástico, adhesivos y revestimientos en el mundo (Jambeck & Walker-Franklin, 2023) y la producción acumulada se incrementa exponencialmente (Geyer et al., 2017), por lo que una alternativa eco-amigable consiste en reemplazar los materiales poliméricos como PP o PS, comúnmente utilizados para la fabricación de este tipo de recipiente, por materiales total o parcialmente biodegradables y/o compostables para así, reducir el impacto ecológico generado por los desechos (Flury & Narayan, 2021).

Un producto recipiente interesante son los vasos wfp-02 de la marca Ecoshell® que, de acuerdo con el fabricante, están compuesto por una mezcla biodegradable a base de almidón, poliéster alifático y aditivos inorgánicos que disminuye considerablemente la contaminación una vez concluida el ciclo de vida al biodegradarse y reincorporarse al sustrato. Este material bio-plástico (BP) al ser muy barato y resistente puede utilizarse con objetivos relacionados a la generación de superficies antimicrobianas (Jiang et al., 2020). Una forma de modificar este material es mediante el injerto con cadenas poliméricas capaces de inmovilizar un agente antimicrobiano para detener el crecimiento de biopelículas o agentes patógenos (Muñoz-Bonilla & Fernández-García, 2012).



Hasta ahora no se ha reportado la inmovilización de agentes antimicrobianos por copolimerización de injerto en este tipo de materiales biodegradables comerciales.

La poli(4-vinil piridina) (poli(4VP)) es un polímero adecuado para injertarse sobre diferentes superficies mediante el método “grafting from” a partir del monómero 4-vinilpiridina (4VP), ya sea con iniciadores químicos, pero también con radiación gamma (Meléndez-Ortiz et al., 2009), como es la propuesta de este trabajo, donde se pretende injertar 4VP sobre los BP de Ecoshell® para la obtención de un polímero modificado nombrado BP-g-4VP, que se utiliza como matriz para la subsecuente inmovilización de Ag, un antimicrobiano ampliamente conocido (Nikzamir et al., 2021). Con la obtención del sistema nombrado BP-g-4VP@Ag, se comprueba su efectividad como superficie antimicrobiana en cultivos de *S. aureus* y *P. aeruginosa*, dos microorganismos preocupantes en cuanto a seguridad sanitaria, debido a los reportes que lo sitúan como vectores patógenos recurrentes nosocomiales y a su resistencia contra antibióticos (den Heijer et al., 2013; Alshammari et al., 2023). Estos resultados, en conjunto con la caracterización fisicoquímica y espectroscópica son presentados en este proyecto.

Material y Métodos

Los materiales empleados corresponden a: 1) BP proveniente de vasos comercializados por Ecoshell®; 2) Monómero 4VP (pureza 99%) adquirido de Sigma-Aldrich y destilado a presión reducida para remover el óxido e inhibidor presentes; 3) Metanol (MeOH) grado reactivo como disolvente de Sigma-Aldrich y 4) MeOH grado QP y agua bidestilada de Sigma-Aldrich para limpiar las películas.

Limpieza de las membranas

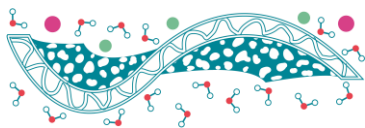
Las muestras de BP fueron cortadas en piezas pequeñas de 1x 2 cm. Se limpiaron por primera vez con agua y jabón y después se lavaron durante 24 h en MeOH/ H₂O a temperatura ambiente y con agitación constante. Se secaron en estufa de vacío a 60 °C.

Copolimerización de injerto (BP-g-4VP)

Se determinó la masa de cada una de las muestras y se colocaron en tubos de ensayo para la elaboración de ampollitas. Se recubrieron las muestras con disoluciones al 10, 25, 50 y 75 %vol. de 4VP/MeOH y 4VP 100 %vol. para su desgasificación con Ar durante 12 minutos y posterior sellado. Las muestras se irradiaron con dosis de 10, 20, 30, 40 y 50 kGy y con tasas de irradiación de 8.56 y 9 kGy/h. Finalmente, se lavaron con tres cambios de disolvente utilizando una mezcla al 50/50 %vol. de MeOH/H₂O durante 24 h. Finalmente, se secaron en una estufa de vacío alrededor de 6 horas para determinar gravimétricamente el porcentaje de injerto (%g).

Hinchamientos

A las muestras de BP-g-4VP con diferentes porcentajes de injerto se monitoreó su peso desde el tiempo 0 en agua bidestilada, hasta un tiempo total de 25 horas para medir la capacidad de retención de agua. Los tiempos de medición fueron cada 15 minutos durante 1 hora, cada media



hora las siguientes 3 horas y cada hora entre el tiempo 18 y 25 horas. En cada medición de peso, a las muestras se les retira el exceso de agua con papel absorbente y se determina gravimétricamente el hinchamiento (%s).

pH crítico

Se prepararon disoluciones amortiguadoras 0.1 N con pH desde 2 a 12 a partir de ácido bórico, ácido cítrico y ortofosfato trisódico. Entonces, las muestras de BP-g-4VP con diferentes porcentajes de injerto se colocaron dentro de cada una de las disoluciones amortiguadoras durante 4 h. A las muestras se les retiró el exceso de las disoluciones con papel absorbente y se determinaron gravimétricamente los hinchamientos. Todos los estudios de hinchamiento se realizaron a temperatura ambiente y los datos se analizaron con el software *Origin pro* para obtener los pH críticos.

Inmovilización de Ag (BP-g-4VP@Ag y BP@Ag)

Muestras de BP-g-4VP con injertos de 32.4%g y 30.1%g, además de testigos BP se colocaron dentro de la disolución de Ag(I) de 1000 ppm a temperatura ambiente durante 96 h con exposición a la radiación solar. Una vez transcurrido el tiempo, las muestras de BP y BP-g-4VP se enjuagaron con agua destilada para eliminar la Ag no inmovilizada. Finalmente, las muestras se secaron dentro de una estufa a 60 °C durante 24 h y se reservaron a temperatura ambiente hasta su uso.

Pruebas microbianas; Discos de Kirby-Bauer

Muestras cargadas BP@Ag y BP-g-4VP(30.1%g)@Ag y testigos BP y BP-g-4VP(30.1%g) se cortaron en círculos de 6 mm y se inocularon por separado en discos con medio agar a 25 °C durante 24 horas con cultivos de *S. Aureus* y *P. aeruginosa*. Una vez transcurrido el tiempo de cultivo se midió con vernier el halo de inhibición por triplicado para cada muestra.

Ángulo de contacto

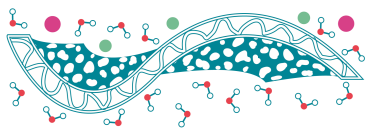
El ángulo de contacto CA se midió con Krüss DSA 100 drop shape analyzer (Matthews, NC, USA). Se fijó una altura de caída de gota a 1 cm y se midió el ángulo de contacto por triplicado para las muestras de BP y BP-g-4VP con diferentes porcentajes de injerto a los tiempos 0, 1 y 3 minutos.

FTIR-ATR

Las espectroscopias de infrarrojo FTIR-ATR se obtuvieron con Perkin-Elmer Spectrum 100, ATR DiComp™ Cristal con punta diamante (Norwalk, CT, USA) configurado con 16 escaneos para las muestras de BP(0%g), BP-g-4VP(32.4 %g) y de poli(4VP) con escaneos de 4000 cm⁻¹ hasta 650 cm⁻¹. Los espectros fueron normalizados y la línea base corregida.

TGA

Los termogramas se obtuvieron con un equipo TGA Q50, TA Instruments (New Castle, DE, USA) a una velocidad de 10 °C/min. Se analizaron las muestras BP, poli(4VP), BP-g-4VP(32.4%g) y



BP-g-4VP(32.4%g)@Ag. Las muestras se secaron previamente en la estufa a 60 °C durante 48 h. Los termogramas fueron analizados con el software nativo para determinar las temperaturas de descomposición (TD) y residuo.

Resultados y Discusiones

A continuación, se presentan los gráficos y análisis de la modificación del material testigo BP con el monómero 4VP para obtener el material de injerto BP-g-4VP y la subsecuente inmovilización de Ag, donde se obtiene el sistema BP-g-4VP @Ag, al cual se prueba su actividad antimicrobiana.

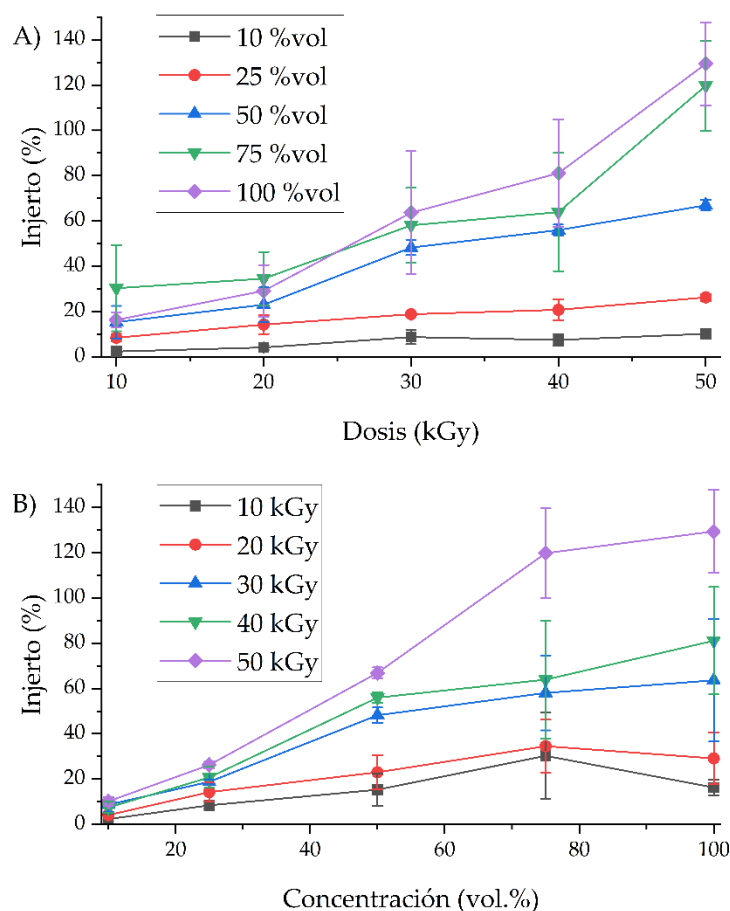
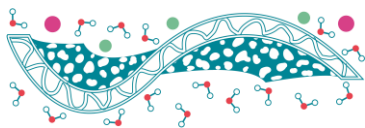


Figura 1. A) Injerto en función de la dosis con concentración de monómero constante y B) Injerto en función de la concentración de monómero con dosis constante.

Los injertos de 4-VP sobre BP presentan una tendencia creciente con la dosis y con la concentración evaluadas. Injertos menores al 25%g, fueron obtenidos con las dos concentraciones más bajas de 10 y 25 %vol. de forma que el porcentaje de injerto no presenta variaciones significativas en función de la dosis absorbida para esas dos concentraciones, a diferencia de las concentraciones de 50% vol. y mayores, como se observa en el Figura 1.A). Por otra parte, el



porcentaje de injerto es más sensible con los cambios de la concentración como se observa en la Figura 1.B), con diferencias mínimas en los porcentajes de injerto entre los binomios de 10 y 20 kGy y de 30 y 40 kGy, respectivamente. En resumen, los injertos menores al 25%g se obtuvieron con las dos dosis más bajas, de 10 y 20 kGy; y los injertos mayores al 40%g se obtienen con las concentraciones mayores o iguales al 50 %vol. y dosis mayores o iguales a 30 kGy.

Con respecto a la apariencia física de las muestras, ésta no se ve afectada con injertos menores al 35%g. Por el contrario, las muestras se deforman y/o endurecen con injertos mayores al 35%g, por lo que la selección de muestras para la carga de Ag y evaluación de la actividad antimicrobiana es “ideal” con injertos alrededor del 30%g.

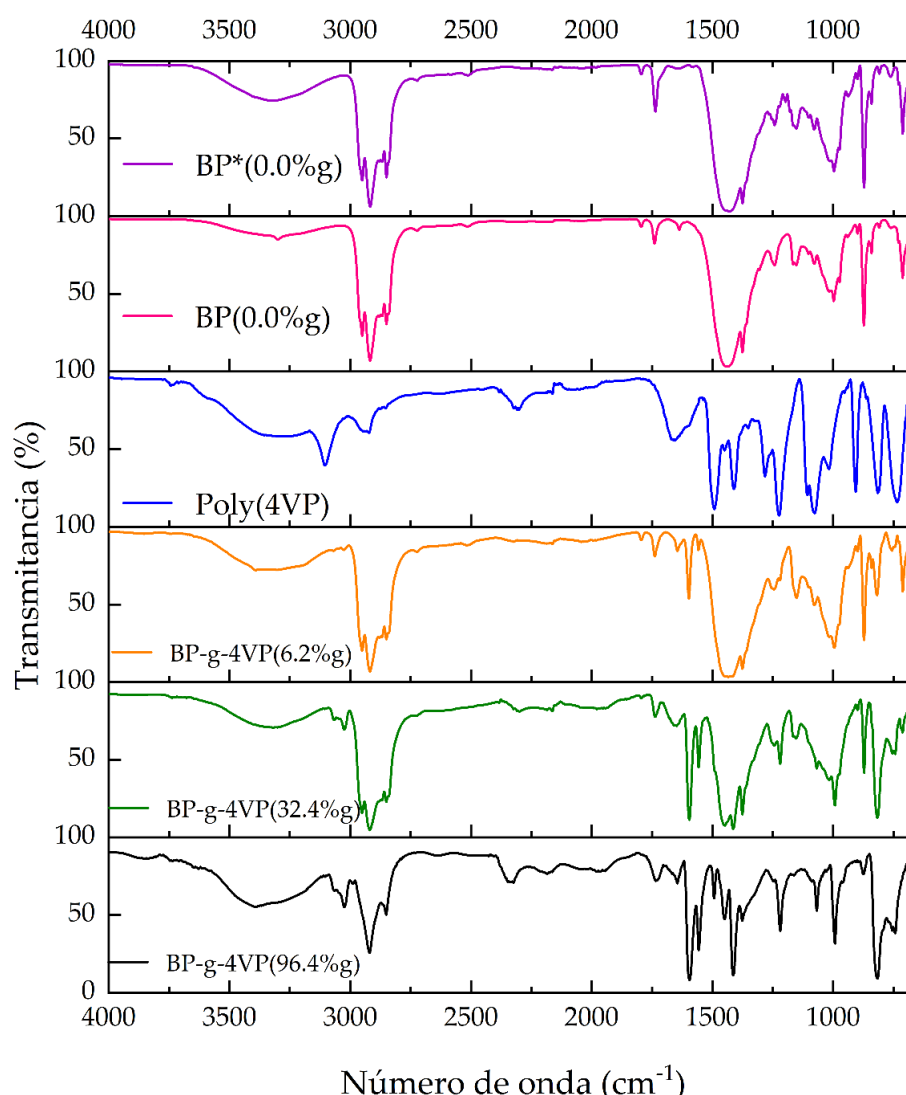
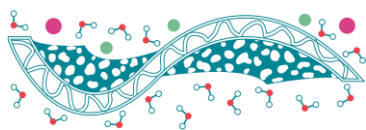


Figura 2. Espectros de infrarrojo para diferentes muestras. *: material sin lavar/como se recibió del proveedor.

Los espectros infrarrojos, mostrados en la Figura 2, del BP sin lavar (BP*) y del BP lavado sugieren la presencia de un componente no identificado (aditivo) soluble en metanol (con este



disolvente se limpiaron las muestras antes del injerto), ya que se observa menos intensa la señal de estiramiento de OH entre $3500\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ en BP. Esto se puede atribuir a la pérdida ya sea plastificante (usualmente con grupos OH) o agua, haciendo crucial el lavado de todas las muestras antes de ser injertadas. En cuanto al espectro de poli(4VP), también resalta una señal muy amplia en 3246 cm^{-1} que corresponde a la zona de OH, posiblemente debido a la humedad absorbida por el homopolímero, a pesar del secado a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

En las muestras con bajo (6.2%g), intermedio (32.4%) y alto injerto (92.4%) se observa el incremento en la intensidad de la banda de OH en 3394 cm^{-1} , a pesar de ser secadas, lo que sugiere que el material modificado es hidrofílico y posiblemente higroscópico. Se observa, además, la banda de estiramiento C-H aromático característico de la poli(4VP) entre $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, los sobretonos aromáticos entre $2500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ y una banda entre $1750\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a estiramientos C=C de anillo. Estas bandas aparecen en las muestras injertadas con diferente intensidad y confirman la presencia del injerto en la superficie; lo que sustenta la efectividad del método de polimerización del compuesto vinílico por un mecanismo de adición sobre la matriz polimérica a base de almidón y poliéster.

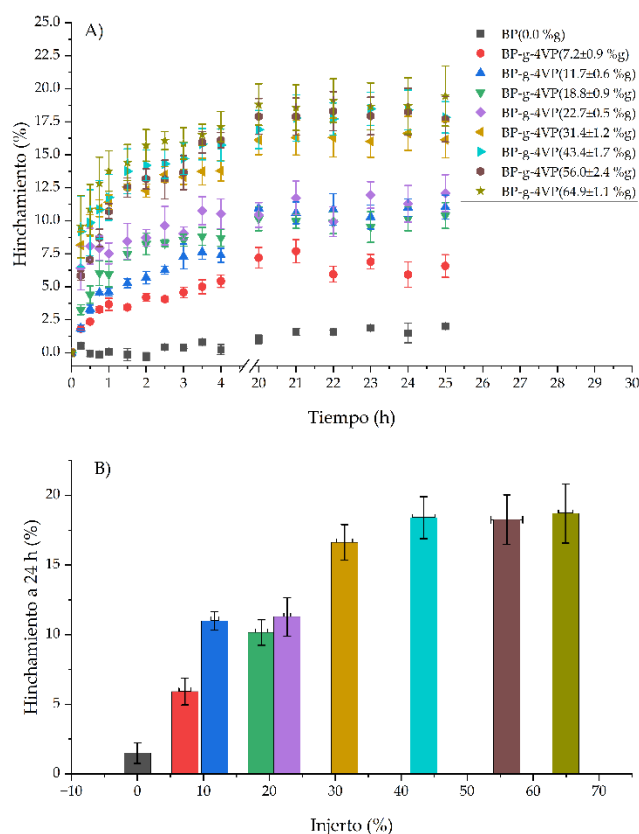
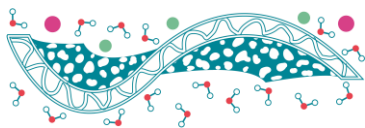


Figura 3. A) Hinchamiento en función del tiempo y B) Hinchamiento a las 24 horas en función del injerto.



Los hinchamientos en función del tiempo hasta 25 horas con diferentes injertos muestran una tendencia a conseguir la mayor parte de su hinchamiento dentro de las primeras 4 horas (tiempo de hinchamiento límite), como se muestra en la Figura 3.A). A las 24 h, la capacidad de retención de agua es menor al 2.5% para BP y menor al 7.5 % para BP-g-4VP(7.2%g), mientras que para las muestras restantes, se obtienen hinchamientos entre 10-20%. El hinchamiento límite del injerto de 7.2%g ronda el 5%, mientras que los injertos entre 11.7-22.7%g hinchan aproximadamente el doble (10%). El hinchamiento es prácticamente invariable a partir del 30%g, por lo que ese es el injerto mínimo con el que se consigue la máxima retención de agua, como se observa en la Figura 3.B).

Es importante resaltar el aumento de la tendencia a hinchar de los materiales injertados BP-g-4VP conforme se tienen mayores injertos como una mejora en las propiedades hidrofílicas comparado con el material sin modificar BP. Estas propiedades mejoran la posibilidad de proporcionar cierta inmovilización superficial para la carga de compuestos orgánicos o inorgánicos por lo que es favorable aumentar la energía superficial o la hidrofilia (Çaykara et al., 2020).

Como paso adicional, se midieron las dimensiones de las muestras las películas injertadas previo a las pruebas de hinchamiento para verificar un posible aumento de longitud o espesor (o volumen), encontrando que los cambios tienden a 0Δ mm. A pesar de la capacidad mejorada para absorber agua, las películas injertadas mantuvieron sus dimensiones, por lo que el hinchamiento demuestra que este fue un injerto superficial (Huang et al., 2022).

.

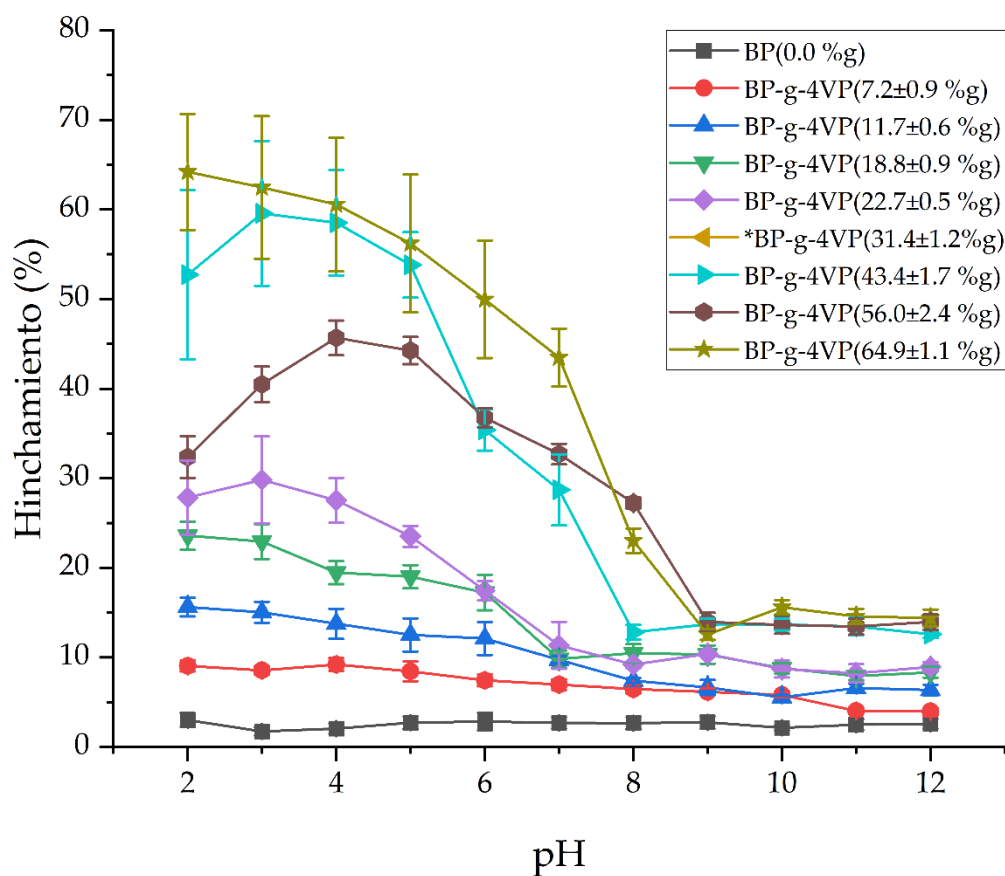
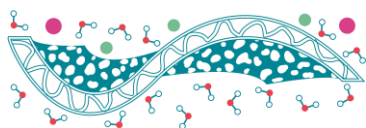
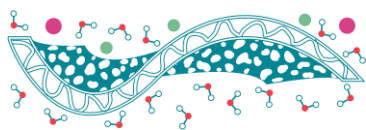


Figura 4. Hinchamiento a las 4 horas en función del pH para diferentes muestras, donde se encontró un pH crítico promedio de 7.2 ± 0.7 .

Tabla 1. pH crítico analizado con ajuste de Boltzmann.

Muestra	pH crítico	R ²	Chi
BP-g-4VP(7.2±0.9 %g)	11.0	0.95	1.10
BP-g-4VP(11.7±0.6 %g)	6.8	0.97	1.06
BP-g-4VP(18.8±0.9 %g)	5.5	0.96	1.49
BP-g-4VP(22.7±0.5 %g)	5.8	0.95	1.96
BP-g-4VP(43.4±1.7 %g)	6.0	0.97	1.61
BP-g-4VP(56.0±2.4 %g)	8.0	0.95	7.39



BP-g-4VP(64.9±1.1 %g)	7.4	0.94	2.82
-----------------------	-----	------	------

Se obtuvo un pH crítico promedio de 7.2 ± 0.7 a partir de los hinchamientos a diferentes pH como se observa en la Figura 4 y los pH críticos individuales de cada injerto (Tabla 1). Mientras que el BP prístino (0.0 % g) tiene un hinchamiento constante a cualquier pH, en la mayoría de las muestras injertadas, el cambio de hidrofílico a hidrofóbico se observa alrededor de pH 6-8. Se midieron hinchamientos significativamente más altos a pH ácido y, en general, se observó que los porcentajes de injerto más altos aumentaron el porcentaje de hinchamiento, debido, posiblemente, a las sales presentes en las disoluciones amortiguadores que se adhirieron fuertemente a las superficies injertadas, lo que explica que los hinchamientos en agua pura sean más bajos.

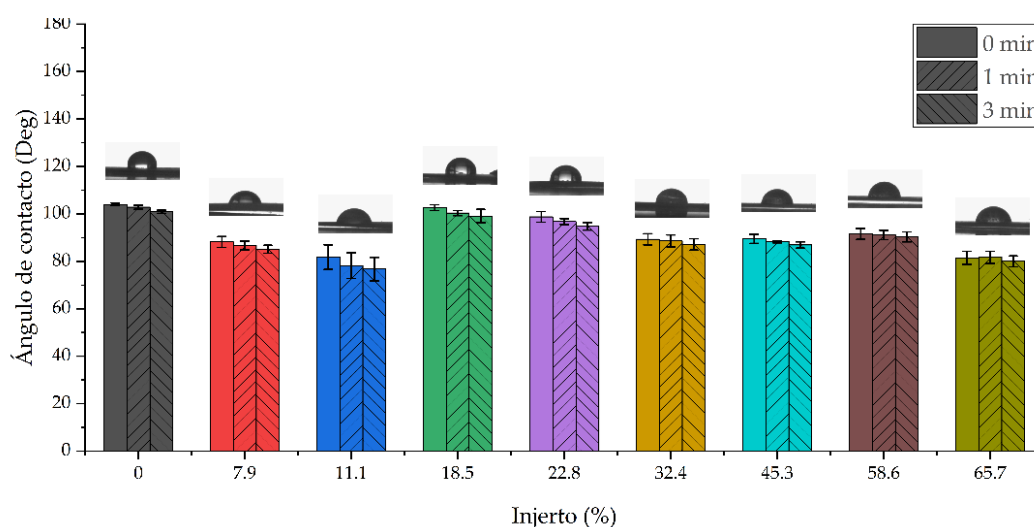
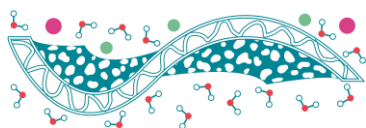


Figura 5. Ángulo de contacto a los 0, 1 y 3 min para diferentes muestras. Las fotos de las gotas incluidas son las tomadas para el tiempo 0 minutos.

En la Figura 5 se muestra que el ángulo de contacto parece no variar significativamente en función del tiempo; en cambio, sí del injerto. Se tiene como ángulo mínimo alcanzado el de la muestra BP-g-4VP(11.1%) y como máximo, el ángulo de la muestra sin injertar BP(0%). Esto se debe a que el BP al ser un producto creado para la contención de líquidos, debe ser lo más impermeable posible, por lo que presenta ángulos de contacto mayores a 100 Deg, es decir, que tiene una hidrofobicidad considerable (Huang et al., 2022). Es contraintuitivo que el material modificado no disminuya su ángulo de contacto a mayores injertos, puesto que las pruebas de hinchamiento mostraron una alta captación de agua en función del injerto. Esto se puede atribuir a un efecto conformacional de las cadenas poliméricas debido a su extensión, asociada a un mayor porcentaje



de injerto, puesto que para los minutos estudiados de ángulo de contacto, estas tardan en interactuar con el agua y primero experimentan una repulsión al líquido, recordando que las cadenas de poli(4VP) tienen una parte alifática, que es la posible causante de que en estos primeros minutos se tenga un mayor ángulo, hasta que a la parte aromática y polar de la cadena se le permita interactuar.

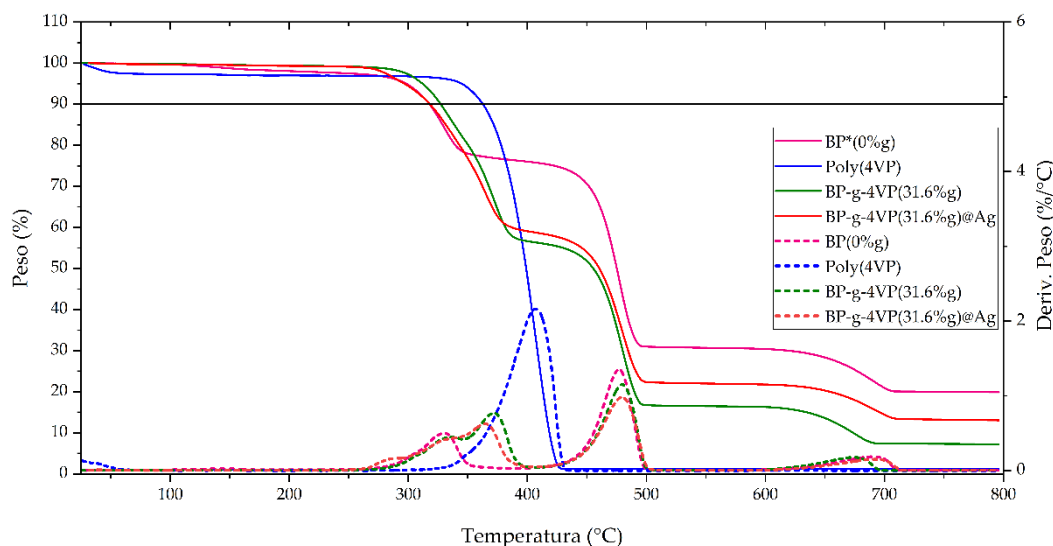
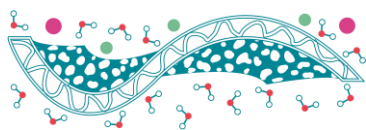


Figura 6. Termogramas TGA para diferentes muestras (líneas continuas), donde se observan las temperaturas de descomposición (líneas punteadas).

Tabla 2. Temperaturas de descomposición, temperatura al 10% de pérdida en peso, y residuo a los 800°C para muestra prístina, homopolímero, muestra injertada y muestra injertada y cargada con Ag.

Muestra	Temperatura de descomposición (°C)	10% pérdida en peso (°C)	Residuo a 800 °C (peso %)
BP	143.6, 330.5, 477.0, 690.6	317.8	19.9
Poly(4VP)	407.2	362.7	1.3
BP-g-4VP(36.1%g)	166.8, 352.5, 371.8, 479.7, 674.2	327.3	7.2
BP-g-4VP(31.6%g)@Ag	293.2, 335.7, 364.5, 479.4, 692.4	318.2	13.1

El análisis de termogravimétrico TGA de la Figura 6 indica que la matriz polimérica BP tiene cuatro temperaturas de descomposición (TD) y un residuo alto del ~20%, mientras que el homopolímero poli(4VP) solamente presenta una TD en 407.2 °C y con un residuo muy pequeño



cercano a 0% a 800 °C, también representados en la Tabla 2. La descomposición térmica en multi-etapas de BP revela el origen heterogéneo e indica los porcentajes de cada componente presente la mezcla. En el termograma del BP entre 250-400 °C, la pérdida de ~20% en peso corresponde a almidón de bajo peso molecular o amorfo (Vega et al., 1996). Posteriormente, entre 400-550 °C (exactamente a 477.0 °C) se obtuvo el ~45% de pérdida en peso y se puede atribuir al poliéster alifático de acuerdo con lo reportado en la literatura (Kong et al., 2014). Entre de 550-750 °C, la pérdida de peso de ~10.5 % se atribuye a la degradación del carbón y las cenizas inorgánicas, lo que es consistente con el comportamiento térmico de los productos biodegradables elaborados con almidón de maíz (Patnaik et al., 2020). Finalmente, en la última etapa a 800 °C, el 20% del residuo corresponde en su mayoría a compuestos inorgánicos. El residuo de almidón o poliéster puro, comúnmente es menor al obtenido, por lo que residuos elevados sugieren la presencia de compuestos inorgánicos remanentes en la microbalanza a la temperatura máxima estudiada. Se desconoce su naturaleza, pero debe ser parte de los aditivos no declarados por el proveedor.

Las temperaturas de descomposición de la matriz polimérica BP y de la poli(4VP) corresponden con el TGA del material modificado BP-g-4VP(31.6%), el cual presenta 5 temperaturas de descomposición. Es importante resaltar que estas TD no son idénticas, pero similares, lo cual indica que el injerto se efectuó exitosamente. Finalmente, el material modificado y cargado con Ag, denominado BP-g-4VP(31.6%)@Ag no presentó una secuencia de descomposición muy diferente a la del BP testigo, siendo los principales cambios en el material con Ag el desplazamiento de la TD de 166.8 hasta 293.2 °C y la obtención de un mayor porcentaje de residuo, hecho congruente con la carga e inmovilización del metal.

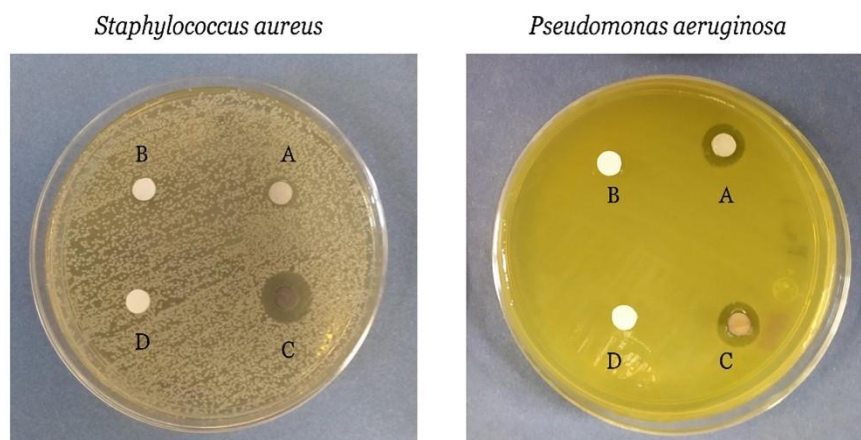


Figura 7. Discos de Kirby-Bauer probados con *S. Aureus* y *P. Aeruginosa* en A) BP, B) BP@Ag, C) BP-g-4VP@Ag, D)BP-g-4VP.

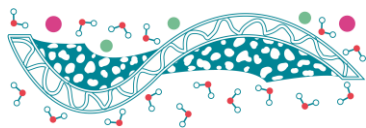


Tabla 3. Diámetros de halos de inhibición para *S. Aureus* y *P. Aeruginosa*, A) BP, B) BP@Ag, C) BP-g-4VP@Ag, D)BP-g-4VP.

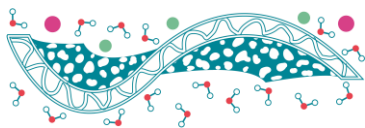
Bacteria	S. Aureus	P. Aeruginosa
Muestra	Dprom [mm]	Dprom [mm]
BP	0	0
BP-g-4VP	0	0
BP@Ag	0	10.34±0.04
BP-g-4VP@Ag	11.92±0.38	9.76±0.38

El potencial de inhibición de la Ag se comprobó en ambos cultivos a través de las pruebas de disco de Kirby-Bauer.

Por sí mismas, las cadenas de poli(4VP) son capaces de proveer cierta capacidad bacteriostática esto significa que el injerto también ayuda a potenciar el efecto antimicrobiano. Aunque, en este sistema, las cadenas de poli(4VP) tuvieron como función principal incrementar la carga de Ag en la superficie y potenciar la actividad antimicrobiana. Los testigos sin Ag (Tabla 3) no tienen halos de inhibición, siendo las muestras con zonas de inhibición más importantes las del sistema completo BP-g-4VP@Ag lo que confirma cualitativamente la funcionalidad del material como antimicrobiano de amplio espectro. Además, es importante resaltar que el material testigo, pero cargado con Ag, denominado BP@Ag también tuvo actividad relevante contra *P. aeruginosa*, lo cual es acorde con lo presentado en la caracterización, esto indica que el material inicial sí puede formar y retener Ag en su superficie, aunque para los propósitos buscados, el injerto es fundamental para maximizar la eficiencia, como lo indican los análisis en conjunto.

Conclusiones

Se estudió la modificación de bio-plásticos por radiación gamma como un preámbulo para, en un futuro, aplicarlos con éxito como parte de una solución integral de la contaminación generada por los plásticos de alta permanencia en el ambiente que son utilizados en el sector sanitario. De forma particular, la modificación por copolimerización de injerto sobre el bioplástico comercial de Ecoshell resultó favorable para la modificación superficial con 4VP. Las cadenas de poli(4VP) injertadas promueven las propiedades hidrofílicas de la superficie del material y esto permite mayor afinidad con el medio acuoso, además se facilita la carga y adhesión de Ag, que a su vez dotó al material de propiedades antimicrobianas, lo cual se corroboró con la inhibición de los cultivos de *S. aureus* y *P. aeruginosa*. Por lo tanto, este material híbrido (orgánico-inorgánico),



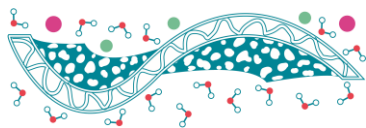
parcialmente biodegradable tiene potencial para utilizarse en sistemas que impliquen la eliminación de bacterias patógenas en un medio controlado, por ejemplo, en dispositivos biomédicos.

Agradecimientos

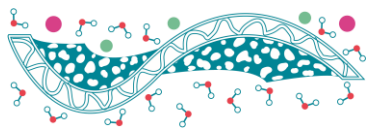
Esta investigación fue financiada por la Universidad Autónoma del Estado de México Beca número 6187/2020CI y por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), Universidad Nacional Autónoma de México bajo la Beca IN204223. FLS (CVU 409872) agradece al CONAHCyT por el apoyo. Los autores agradecen a M. Mirabal-Sosa del ICN-UNAM por la asistencia técnica.

Referencias

- Alshammari, H. O., Somily, A., Yahia Qattan, M., Alsubki, R. A., & Moussa, I. M. (2023). Susceptibility pattern of multi-drug resistance *Pseudomonas aeruginosa* isolates from tertiary care hospital in Riyadh, KSA. *Journal of King Saud University - Science*, 35(5). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102702>
- Çaykara, T., Sande, M. G., Azoia, N., Rodrigues, L. R., & Silva, C. J. (2020). Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surfaces. *Medical Microbiology and Immunology*, 209(3), 363–372. <https://doi.org/10.1007/s00430-020-00660-8>
- den Heijer, C. D. J., van Bijnen, E. M. E., Paget, W. J., Pringle, M., Goossens, H., Bruggeman, C. A., Schellevis, F. G., & Stobberingh, E. E. (2013). Prevalence and resistance of commensal *Staphylococcus aureus*, including methicillin-resistant *S. aureus*, in nine European countries: A cross-sectional study. *The Lancet Infectious Diseases*, 13(5), 409–415. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(13\)70036-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(13)70036-7)
- Flury, M., & Narayan, R. (2021). Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment. In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 30). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100490>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). *Production, use, and fate of all plastics ever made*. <https://www.science.org>
- Huang, Y.-X., Wang, Z., Horseman, T., Livingston, J. L., & Lin, S. (2022). Interpreting contact angles of surfactant solutions on microporous hydrophobic membranes. *Journal of Membrane Science Letters*, 2(1), 100015. <https://doi.org/10.1016/j.memlet.2022.100015>
- Jambeck, J. R., & Walker-Franklin, I. (2023). The impacts of plastics' life cycle. In *One Earth* (Vol. 6, Issue 6, pp. 600–606). Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2023.05.015>



- Jiang, T., Duan, Q., Zhu, J., Liu, H., & Yu, L. (2020). Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. In *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* (Vol. 3, Issue 1, pp. 8–18). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>
- Kong, X., Qi, H., & Curtis, J. M. (2014). Synthesis and characterization of high-molecular weight aliphatic polyesters from monomers derived from renewable resources. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(15), 40579. <https://doi.org/10.1002/app.40579>
- Meléndez-Ortiz, H. I., Bucio, E., & Burillo, G. (2009). Radiation-grafting of 4-vinylpyridine and N-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermo-sensitive films. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.08.003>
- Muñoz-Bonilla, A., & Fernández-García, M. (2012). Polymeric materials with antimicrobial activity. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 37, Issue 2, pp. 281–339). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.005>
- Nikzamir, M., Akbarzadeh, A., & Panahi, Y. (2021). An overview on nanoparticles used in biomedicine and their cytotoxicity. In *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (Vol. 61). Editions de Sante. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102316>
- Patnaik, S., Panda, A. K., & Kumar, S. (2020). Thermal degradation of corn starch based biodegradable plastic plates and determination of kinetic parameters by isoconversional methods using thermogravimetric analyzer. *Journal of the Energy Institute*, 93(4), 1449–1459. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.01.007>
- Vega, D., Villar, M. A., Failla, M. D., & Vallés, E. M. (1996). Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends. *Polymer Bulletin*, 37(2), 229–235. <https://doi.org/10.1007/BF00294126>
- Williams, M., Gower, R., & Green, J. (2019). *No time to waste. Tackling the plastic pollution crisis before it's too late*. <https://www.tearfund.org.au/resources/no-time-to-waste>
- Wong, J. K. H., Lee, K. K., Tang, K. H. D., & Yap, P. S. (2020). Microplastics in the freshwater and terrestrial environments: Prevalence, fates, impacts and sustainable solutions. In *Science of the Total Environment* (Vol. 719). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137512>
- Xie, Y., Gao, S., Zhang, D., Wang, C., & Chu, F. (2023). Bio-based polymeric materials synthesized from renewable resources: A mini-review. *Resources Chemicals and Materials*, 2(3), 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2023.05.001>



Síntesis de copolímeros aromáticos en bloque para su aplicación como membranas de matriz mixta

S.L. Alemán Acevedo¹, H. Hernández Martínez¹, L.I. Olvera Garza¹

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

* E-mail: samantaleman06@gmail.com

Palabras clave: Copolímeros; Polihidroxialquilación; membranas de matriz mixta

Introducción

Las necesidades emergentes de la industria han demandado la creación de nuevos materiales poliméricos con aplicaciones numerosas en la ingeniería, una de las más novedosas y funcionales son las tecnologías de membranas. Esta tecnología de membranas es considerada como una alternativa prometedora de los procesos de separación debido a su alta eficiencia, costes bajos y baja huella de carbono. La formación de membranas de matriz mixta derivadas de un polímero orgánico y un material poroso es de gran interés debido a que esta membrana resultante tiene potencial para superar la relación entre la permeabilidad y selectividad. En el presente trabajo se pretende la obtención de nuevos materiales poliméricos que puedan usarse como Matriz para la incorporación de materiales inorgánicos y lograr la obtención de Membranas de Matriz Mixta (MMM) con mejores propiedades de compatibilidad.

Materiales y Métodos

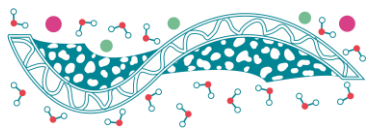
La síntesis de polímeros se realizó mediante polihidroxialquilación catalizada por superácidos. Para la obtención de copolímeros en bloque se realizan dos reacciones prebloque: la reacción A, contiene isatina, dibenzofurano, ácido trifluorometasulfónico (TFSA), nitrobenzoceno y diclorometano; en el prebloque B se emplea isatina, p-Terfenilo, TFSA, diclorometano y ácido trifluoroacético (TFA). Variando las proporciones de cada monómero aromático se obtuvieron polímeros de 50/50 y 70/30 (dibenzofurano/ terfenilo) respectivamente.

Posteriormente se realizan reacciones de modificación postsíntesis mediante reacciones de sustitución en medio básico en el protón de la isatina con sales cuaternarias bromadas.

Todos los materiales se lavaron y secaron una vez que fueron recuperados del medio de reacción.

Se elaboraron membranas del material base y modificado para caracterización, el polímero se disuelve en NMP y DMSO respectivamente, una vez esté completamente soluble, la solución se distribuye en un anillo de vidrio que delimita el área, dejando evaporar el solvente durante 72 horas en un horno de vacío.

Para la incorporación de material inorgánico (zeolita) se disolvió de polímero en de NMP y se prepararon membranas con el 5% y 30% en peso de zeolita, se dejó en agitación mecánica durante



24 horas, posterior a eso se introdujo en baño ultrasónico una hora, transcurrido el tiempo se mezclaron las soluciones, se colocó nuevamente en agitación mecánica media hora y de nuevo en baño ultrasónico por una hora, para después verterla en el anillo de vidrio y dejarla en el horno por 72 horas.

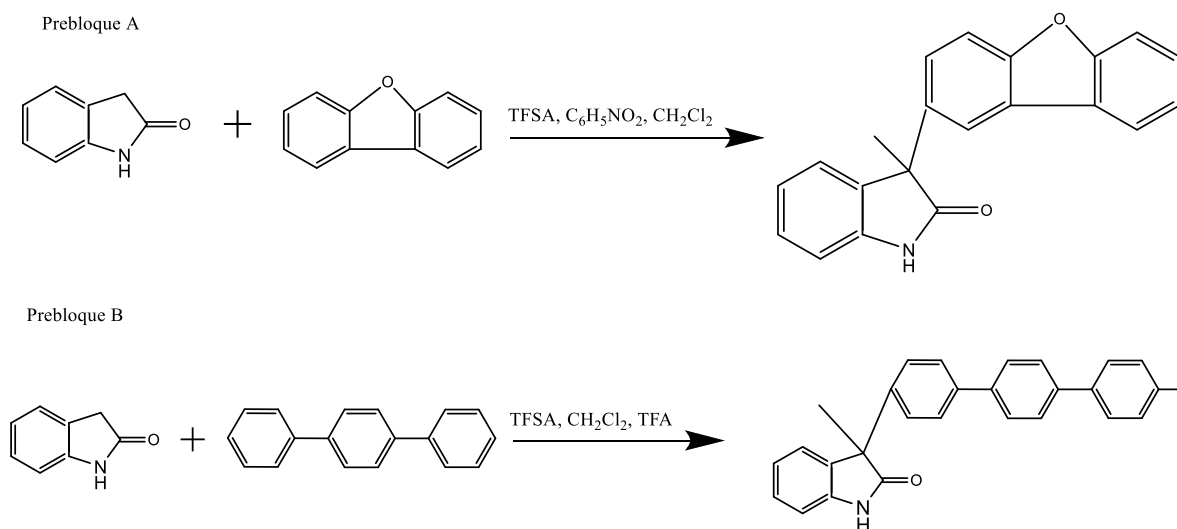
Para conocer el porcentaje de absorción de agua e hinchamiento se emplearon técnicas clásicas de The water uptakes (WU) y swelling ratio (SR), las membranas se sumergieron en agua desionizada a diferentes temperaturas durante 24 horas. Se eliminó el agua superficial excedente de la membrana, se pesó y se midió inmediatamente. El WU y SR se calcularon mediante las siguientes ecuaciones:

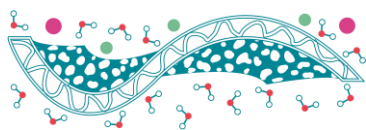
$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} * 100 \quad SR = \frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} * 100$$

Donde, W_{wet} , L_{wet} , W_{dry} , L_{dry} son los pesos húmedo y seco de la membrana y la longitud, respectivamente.

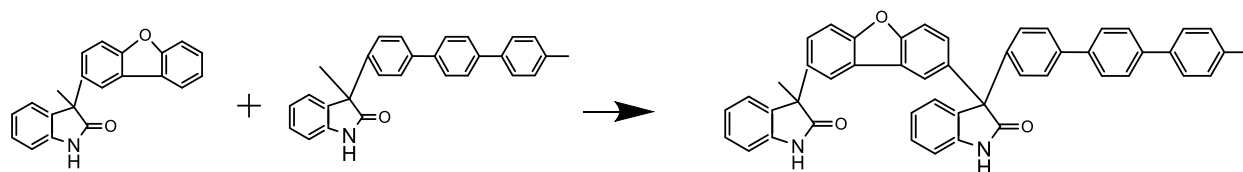
Resultados y Discusiones

Se sintetizaron polímeros en bloques con reacciones de polihidroxialquilación, el mecanismo de reacción esta descrito en la figura 1.

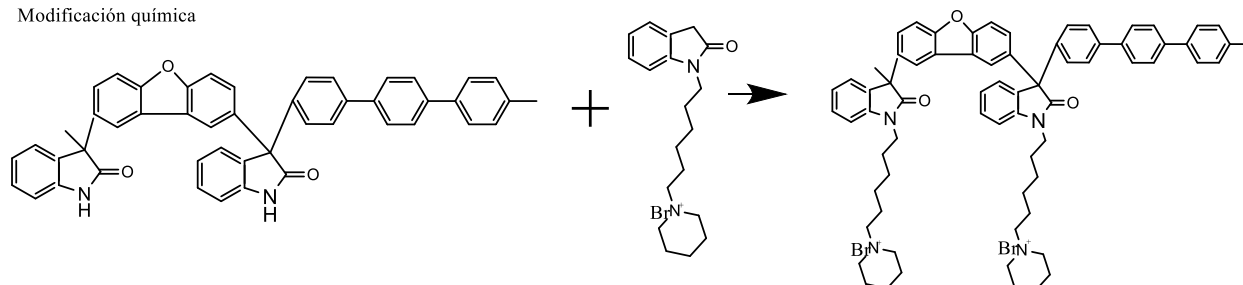




Copolimero



Modificación química



La estructura se definió con técnicas de RMN e IR-FT. En la figura 2, de la izquierda, se observa el espectro de RMN dónde la señal característica de los hidrógenos aromáticos ($\delta=6.7-8.2$ ppm), la señal del protón que forma el enlace con el N (N-H, en $\delta=10.8$ ppm), esta señal se utilizó para el monitoreo de las reacciones de modificación. En la derecha, se observa el espectro de la modificación química que se realizó con 1-(6-bromohexyl)-1-methylpiperidine ammonium bromide (IL1), el protón de N-H ha desaparecido y eso nos indica una modificación completa del material.

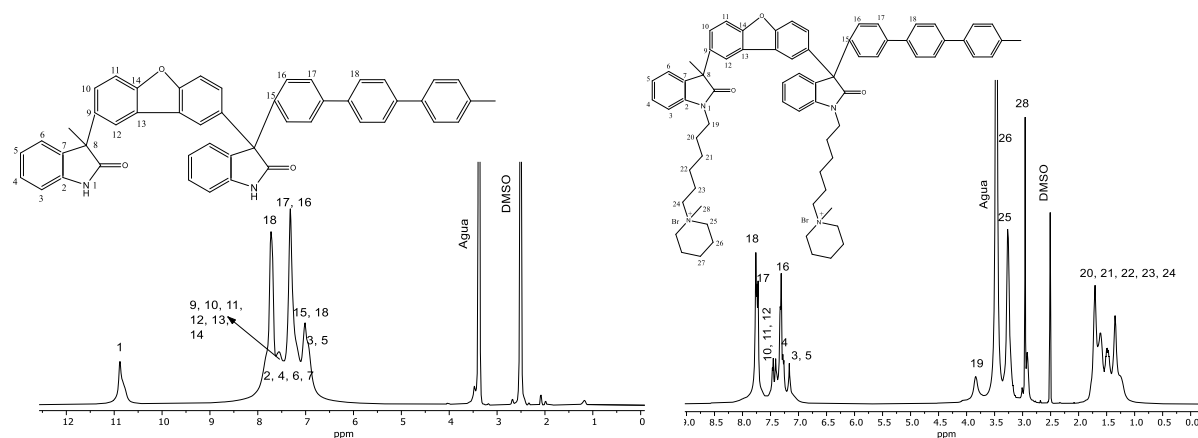
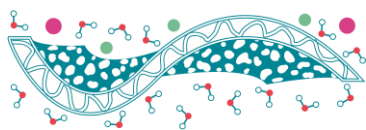


Figura 2. Espectro RMN de polímero base y su modificación química

El Water uptake (WR) y Linear Swelling Ratio, se calcularon para conocer la absorción de agua y el hinchamiento de las membranas, variando las condiciones a 25 y 80°C, los resultados se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Resultados de Water uptake y Linear Swelling Ratio

	T	Peso seco	Peso húmedo	Longitud seco	Longitud húmedo	WU	SR
#1	Tambiente	0.0105	0.0118	1.35	1.38	12.38	2.22
#2	T80°C	0.0084	0.0095	1.35	1.39	13.10	2.96

Como se muestra en la tabla 1, el WU y SR fue mayor a 80°C con valores de 13.10 y 2.96 respectivamente, en comparación con el de temperatura ambiente que tuvo valores de 12.38 y 2.2.

Se prepararon membranas poliméricas con los polímeros obtenidos, para su posterior incorporación con zeolita. Se evaluarán las propiedades de las membranas de matriz mixta para la separación de gases y membranas de intercambio iónico.

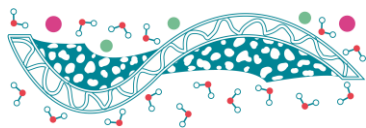
Conclusiones

Las membranas de matriz mixta han cobrado gran relevancia en los últimos años debido a la versatilidad que presentan y como una alternativa tecnológica para reemplazar algunos métodos tradicionales como la destilación criogénica, condensación y adsorción de aminas. La gran ventaja de esta tecnología es que no requiere un cambio de fase gas-líquido involucrando un consumo de energía, por lo cual se ha denominado “tecnología limpia”.

En este trabajo de investigación se busca desarrollar un material con mayor rigidez y cadenas torcidas, esto con una estructura novedosa y fácil de procesar. Esta cadena nos va a permitir modificar su estructura de manera sencilla para adicionar sustituyentes. Además, con la zeolita, los iones libres incrementarán, dando paso a una mayor selectividad e intercambio iónico y creando una oportunidad para su uso en membranas de intercambio iónico para celdas de combustión.

Referencias

- Ambriz, E. (2016). Síntesis, modificación química y caracterización de polímeros con alto peso molecular basados en la Isatina y p-Terfenilo.
- Billmeyer, F. W. (1975). Ciencia de los polímeros (G. Martín, Ed.; 2nd ed.). Editorial Reverté, S.A.
- Olvera, L. (2015). Nuevos polímeros y co-polímeros fluorados obtenidos mediante policondensación no estequiométrica. Universidad Nacional Autónoma De México.
- Ramírez, A. (2013). Membranas compuestas base polimérica: preparación, caracterización y estudios para la separación de gases. Centro de investigación en química aplicada.



Fabricación de membranas nanoestructuradas de Polisulfona/ZIF-8 para la adsorción selectiva de Aciclovir

Z. P. Aranda-Barrera¹, M. J. Martín-Martínez¹, A.F. Martínez-Ávila², A. Montes-Luna³, M. Estévez⁴, M.A. González-Reyna⁴, Noé Arjona¹, L. Álvarez-Contreras⁵, B. L. España-Sánchez^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica CIDETEQ SC., Parque Tecnológico Querétaro s/n Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, C.P. 76703, México.

²Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas s/n, Santiago de Querétaro, C.P. 76010, México.

³Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) A.C., No. 1390, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97205, México.

⁴Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla No. 3001, Querétaro, C.P. 76230, México.

⁵Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Complejo industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31136, México.

* E-mail: lespana@cideteq.mx

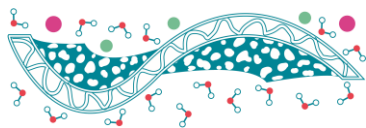
Palabras clave: ZIF-8; polisulfona; aciclovir; membranas; adsorción.

Introducción

Los contaminantes emergentes son un problema de gran importancia debido su principal fuente de entrada mediante el agua residual proveniente de diferentes sectores como hospitalarios, industriales o domésticos, ocasionando una alerta por los pocos estudios sobre los efectos que estos pueden provocar al medio ambiente, a los organismos acuáticos o a la salud humana.

Tras el brote de COVID-19, hubo un aumento discriminado en el consumo de antivirales, lo que provoco el incremento de registro de fármacos en los medios acuíferos (Diniz, 2019) debido a que se desecha a través de heces u orina; con el objetivo de reducir los síntomas clínicos y la carga de la enfermedad en pacientes, se administraron distintos antivirales generales; ya que presentaron un resultado positivo para la disminución de los impactos iniciales y potenciales a largo periodo en infecciones causadas por el virus de SARS-CoV-2; uno de principales medicamentos implementados fue el aciclovir comúnmente utilizado para el tratamiento de herpes; ya que ha demostrado ser beneficioso para prevenir la hospitalización de personas de alto riesgo con enfermedades leves a críticas, aparte de ser una opción eficaz, seguro y económico (S. Baker, 2022).

En particular, se ha reportado que el aciclovir residual no muestra un proceso degradativo al contacto con efluentes (Nippes et al., 2021), representando un riesgo ambiental severo, traducido en fenómenos de resistencia al fármaco, además de efectos tóxicos en especies acuáticas (Russo et al., 2017); tras esta problemática se ha optado por utilizar técnicas de adsorción mediante



membranas electrohiladas para el tratamiento de fármacos presentes agua, debido a su ventaja de que no produce subproductos del fármaco que puede ser más tóxicos que el original (Gupta et al., 2021),.

Por lo que el diseño de membranas de adsorción selectiva representa una alternativa viable en los procesos de filtrado de descargas residuales. El presente trabajo describe la fabricación de membranas nanoestructuradas de polisulfona (PSU) con incrustaciones de estructuras zeolíticas de imidazol (ZIF-8) mediante electrohilado, con el objetivo de obtener una membrana polimérica antibacteriana, capaz de adsorber la presencia de aciclovir en medio acuoso.

Materiales y Métodos

La síntesis de ZIF-8 se realizó a partir de la mezcla 3:2 de acetato de zinc y 2-metilimidazol, a temperatura ambiente, durante 2 h. Posterior a la reacción, se realizaron los lavados con agua y se secó el precipitado a 70 °C durante 24 h, hasta obtener un polvo color blanco. Como matriz polimérica se utilizó polisulfona de la marca Udel® con disolventes DMF de Meyer y NMP de Sigma Aldrich a una concentración 30:70 y se incorporó ZIF-8 a diferentes concentraciones de 0.05 %, 0.5 % y 5 % p/p con respecto al polímero. Para la obtención de membranas, se llevó a cabo con el equipo Giga IE electrospinning® a una humedad relativa entre 40% y 45%, a un voltaje de 10Kv y con un flujo de 30 µl/min a 1600 rpm.

Para la evaluación de adsorción del fármaco se preparó una solución de aciclovir con una concentración de 60 µg/mL, para posteriormente incorporar la membrana electrohilada con diferentes concentraciones de ZIF-8 (0.05%, 0.5% y 5%) la cual se dejó en modo estático en la solución acuosa para su posterior medición por espectroscopía Uv-Vis a diferentes tiempos (1, 4, 24, 48, 72 y 96 h).

Resultados y Discusiones

Caracterización de la morfología de ZIF-8

En la figura 1 se muestra una micrografía HR-TEM del ZIF-8, donde las partículas presentan la típica forma de dodecaedro rómbico (Schejn et al., 2014) la cual presenta buena uniformidad y buena definición de los bordes. El ZIF-8 presenta un tamaño de partícula de superior a 0.5 µm.

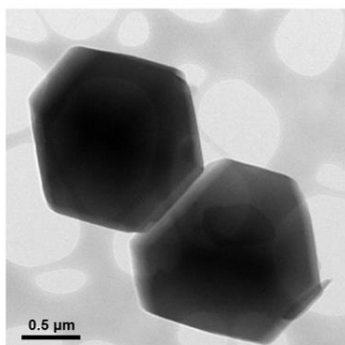
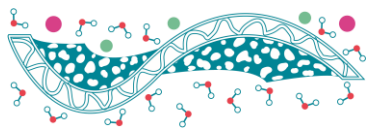


Figura 2. Micrografía de HR-TEM de ZIF-8

En la figura 2 se muestra el mapeo donde se observa tres elementos presentes en le ZIF-8, de izquierda hacia derecha se presenta el nitrógeno en azul, el carbono en rojo y el zinc en amarillo.

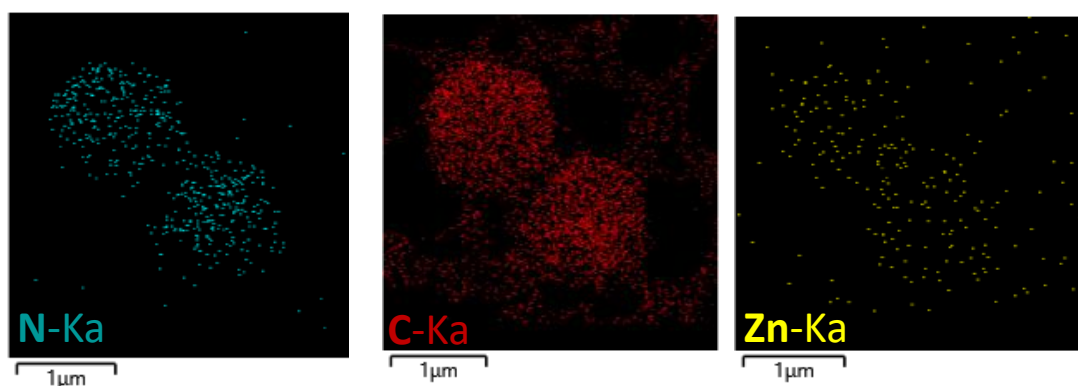


Figura 3. Mapeo elemental de ZIF-8

Difracción de rayos X de ZIF-8

En la Figura 3 se muestra el difractograma XRD del polvo de ZIF-8 obtenidas, donde se observa se observaron los siguientes picos en $2\theta = 7.30, 10.35, 12.70, 14.80, 16.40$ y 18.00° lo que son correspondientes a la presencia de los planos (110), (200), (211), (220), (310) y (222) que pertenece a una estructura tipo sodalita (Schejn et al., 2014). Las cuales concuerdan con lo obtenido mediante HR-TEM.

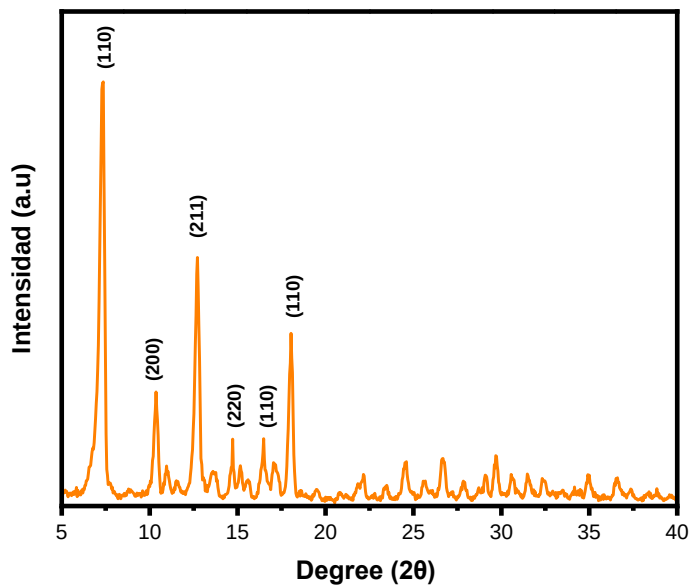
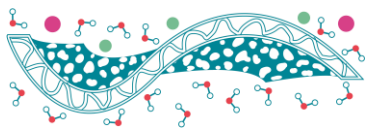


Figura 4. Difractograma de rayos X de ZIF-8

HRTEM de membranas electrohiladas con ZIF-8

La incorporación de ZIF-8 en la matriz de polisulfona dio como resultado la formación de filamentos de alrededor de 250 nm, de acuerdo con lo observado en la Figura 4.

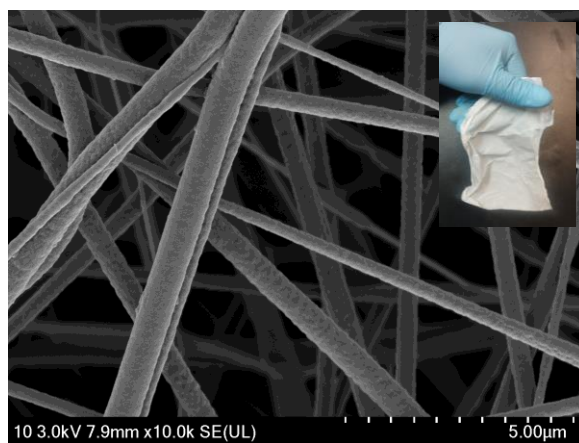
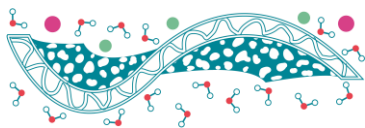


Figura 5. Micrografía de fibras PSU/ZIF-8 al 5%



Evaluación de la actividad antimicrobiana de las membranas.

Para las pruebas se evaluó la actividad antimicrobiana de membranas PSU/ZIF-8; primero se cortaron las membranas de 1cm^2 aproximadamente y se colocó en una caja Petri estéril diseñada como una cámara de humedad; donde se coloca 20 μL de inóculo de *E. Coli* (1×10^6 UFC- μL) en la superficie de la membrana para posteriormente se incubaron a 37°C durante 3, 6 y 24h.

Después cada muestra se lavó con 3 ml de PBS para recuperación de bacterias y posteriormente se tomó 50 μL para ser sembrado en un cultivo de Miller Hinton y después incubado por 16 h. Y finalmente se calculó el porcentaje de AA según la siguiente ecuación.

$$AA = ((\text{control} - \text{muestra}) / \text{control}) \times 100$$

donde obtuvo una eficiencia de 92.9% a las 24hrs con la membrana de PSU + ZIF-8 al 5%.

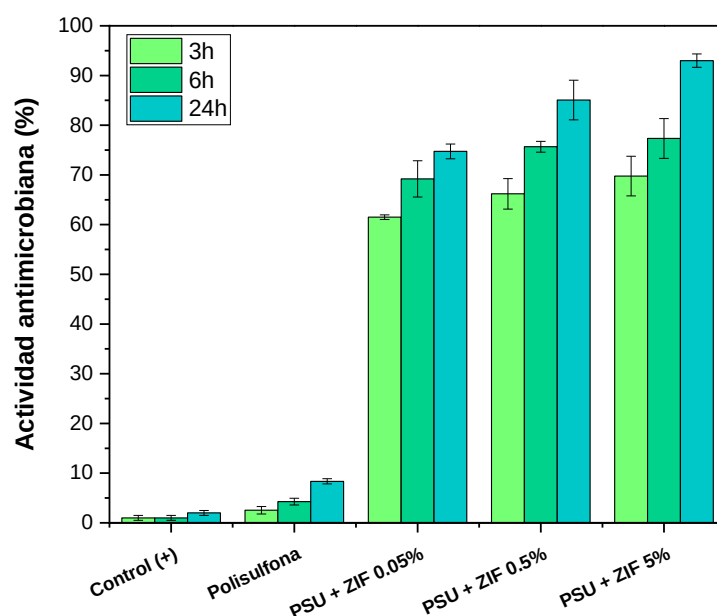


Figura 6. Eficiencia de actividad antimicrobiana de las membranas con ZIF-8

Absorción de aciclovir

Se evaluó la capacidad de absorción del fármaco, los resultados se muestran en la tabla 1 donde obteniendo una remoción de un 46.8% en un lapso de 72 horas llegando a su punto máximo.

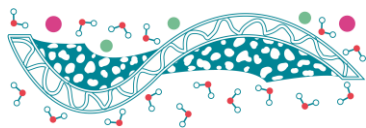


Tabla 1. Porcentaje de absorción de aciclovir

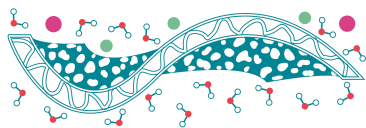
Muestra	PSU	PSU + ZIF al 0.05%	PSU + ZIF al 0.5%	PSU + ZIF al 5%
Tiempo				
1	1.38 %	2.95 %	3.95 %	4.20 %
4	3.54 %	5.37 %	7.61 %	12.26 %
24	3.81 %	11.79 %	16.83 %	30.70 %
48	4.07 %	15.63 %	21.03 %	38.51 %
72	4.53 %	17.38%	26.06 %	46.87 %

Conclusiones

Se logró obtener una membrana nanoestructurada (PSU/ZIF-8) mediante el método de electrohilado que demostró tener la capacidad de adsorber aciclovir de modo estático en medio acuoso y además presentar una alta inhibición antibacteriana al contacto con *Escherichia coli* a 24 horas de exposición, dando como resultado la fabricación de membranas multifuncionales con aplicación potencial en la adsorción selectiva de fármacos.

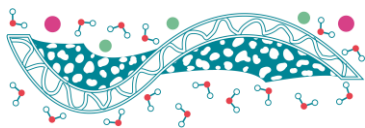
Referencias

- Diniz, J. da S. (2019). *Occurrence and removal of pharmaceuticals in the Water Supply System of North Zone of Natal/RN*. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/40741>
- Gupta, A., Vyas, R. K., & Gupta, A. B. (2021). Occurrence of acyclovir in the aquatic environment, its removal and research perspectives: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101855. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101855>
- Nippes, R. P., Macruz, P. D., da Silva, G. N., & Neves Olsen Scaliante, M. H. (2021). A critical review on environmental presence of pharmaceutical drugs tested for the covid-19 treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 568–582. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.040>
- Russo, D., Siciliano, A., Guida, M., Galdiero, E., Amoresano, A., Andreozzi, R., Reis, N. M., Li Puma, G., & Marotta, R. (2017). Photodegradation and ecotoxicology of acyclovir in water



under UV254 and UV254/H₂O₂ processes. *Water Research*, 122, 591–602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.020>

- S. Baker, V. (2022). ACYCLOVIR for SARS-CoV-2: An Old Drug with a New Therapeutic Purpose-An Observational Study. *International Journal of Clinical Case Reports and Reviews*, 10(02), 01–07. <https://doi.org/10.31579/2690-4861/199>
- Schejn, A., Balan, L., Falk, V., Aranda, L., Medjahdi, G., & Schneider, R. (2014). Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. *CrystEngComm*, 16(21), 4493–4500. <https://doi.org/10.1039/C3CE42485E>



Funcionalización de membranas de polivinilpirrolidona mediante el injerto de ácido maleico empleando radiación gamma para estudios de carga de agentes bioactivos

M.S. Pérez Garibay, E. Bucio Carrillo

Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, CDMX, C.P.04510, México

* E-mail: miguel.perez@correo.nucleares.unam.mx

Palabras clave: Polivinilpirrolidona; Ácido maleico; Injerto; Radiación gamma; funcionalización

1. Introducción

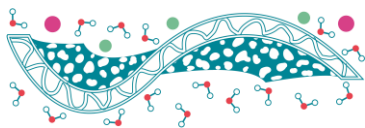
La modificación de materiales poliméricos representa una alternativa interesante y útil para la obtención de materiales con propiedades fisicoquímicas específicas (Ramos *et al.*, 2016). En este contexto hay distintos métodos para la generación de polímeros modificados tales como la mezcla de polímeros, la reticulación, así como el injerto de monómeros sobre la matriz de estos (Bhattacharya & Misra, 2004). Sin embargo, entre los otros métodos, el injerto, es una técnica adecuada para inserción de nuevos grupos funcionales que permiten la obtención de materiales con características propias, así como un abanico de aplicaciones más amplio (Bucio & Burillo, 2009).

Siguiendo en esta línea la radiación gamma (γ), es una técnica que permite el injerto de monómeros sobre matrices poliméricas, adicionalmente ofrece ciertas ventajas sobre otros métodos como el uso de distintas temperaturas, no se requieren catalizadores o aditivos, el grado de injerto se puede controlar mediante la dosis e intensidad de radiación, la radiación puede llevarse a cabo en sólidos, líquidos o gases (Ortiz *et al.*, 2015) y finalmente permite el uso de distintos métodos tales como pre-irradiación oxidativa o método directo (Álvarez *et al.*, 2010).

Contextualizando lo anterior, en el presente trabajo se modificó a la polivinilpirrolidona (PVP) mediante el injerto con ácido maleico, AM empleando radiación gamma. La elección de la PVP fue debido a diversas propiedades reportadas como biodegradabilidad, biocompatibilidad y solubilidad en agua (Sohail *et al.*, 2014, Franco & De Marco, 2020). Por su parte el AM se determinó debido a que en su estructura posee ácidos carboxílicos los cuales van a conferir al injerto final tener una respuesta a pH (Dalela *et al.*, 2015) así como la posibilidad de cargar y liberar compuestos bioactivos. Una vez obtenido el injerto este se caracterizó por FTIR-ATR y TGA.

2. Materiales y Métodos

2.1 Materiales



Polivinilpirrolidona (1,300,000 KDa), Ácido maleico y THF fueron obtenidos de Sigma-Aldrich Co. (St. Louis MO, USA).

2.2 Métodos

2.2.1 Formación de membranas de PVP

Se realizaron dispersiones de PVP al 1, 2, 3 y 4% (P/V) en una mezcla de alcohol etílico y agua. Se dejaron secar las dispersiones a temperatura ambiente hasta la formación de las membranas sobre moldes de silicón. Se cortaron membranas de 1x4 cm y 1mm de espesor, posteriormente se secaron a 60 °C por 4 h y se registró su peso (W_o).

2.2.2 Injerto con AM

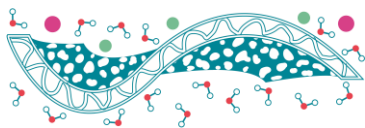
2.2.2.1 Método directo

Se colocaron las membranas de PVP en ampollitas de vidrio a las cuales se les agregó 6 ml de una solución de AM en THF. Posteriormente se bombeo argón a cada una de estas durante 15 minutos para retirar el oxígeno. Finalizado este proceso, las ampollitas fueron selladas de tal modo de obtener un ambiente inerte. Una vez concluido esto, las ampollitas se expusieron a dosis controladas de radiación γ ^{60}Co . Esta radiación fue llevada a cabo utilizando un Gammabeam 651-PT perteneciente al Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México. Terminado el proceso de irradiación, se retiraron las membranas de las ampollitas, se les dio un lavado con THF por 30 minutos. Posteriormente las membranas se dejaron 24 h en un desecador previas a ser secadas al vacío a 60 °C por 4 h. Por último, se registra el peso (W_f) y se calcula el porcentaje de injerto por diferencia de peso mediante la ecuación 1.

$$\% \text{ injerto} = \frac{(W_f - W_o)}{W_o} \times 100 \text{ (Ecuación 1)}$$

2.2.2.2 Método por pre – irradiación oxidativa

Se colocaron las membranas de PVP en ampollitas de vidrio para ser expuestas a dosis controladas de radiación γ ^{60}Co a temperatura ambiente y en presencia de aire lo cual forma hidroxialquil peróxidos y peróxidos (Figura 1). Posteriormente las membranas irradiadas se colocaron en tubos de polipropileno y se les agregó 6 ml de una solución de AM disuelto en THF a cada uno de los tubos, para posteriormente, mediante un burbujeo con argón por 15 minutos para retirar el oxígeno contenido en el aire. Terminado el burbujeo los tubos fueron sellados de tal forma de generar una atmósfera inerte. Después los tubos fueron calentados en un baño maría a 50 °C por 50 minutos. Pasado este tiempo las membranas se retiraron de los tubos y se les dio un lavado por separado a cada una de las membranas con THF durante 30 minutos. Una vez terminado el lavado, las membranas se dejaron 24h en un desecador para después ser secadas al vacío a 60 °C por 4 h. Por



último, se registra el peso (W_f) y se calcula el porcentaje de injerto por diferencia de peso mediante la ecuación 1.

2.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier: reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR-ATR de los materiales modificados y no modificados se obtuvieron usando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum 100 (PerkinElmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) (Estados Unidos). Las medidas se realizaron con 16 barridos con las muestras previamente secadas al vacío.

2.2.5 Análisis térmico

El análisis térmico de las muestras se realizó mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) en una atmósfera de nitrógeno. Las muestras se secaron al vacío y se pesaron aproximadamente 20 mg de PVP-g-AM (método de pre – irradiación oxidativa)

La recopilación de datos de TGA se realizó con un TA Instruments TGA Q50 (Estados Unidos) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un rango de 30–800 °C.

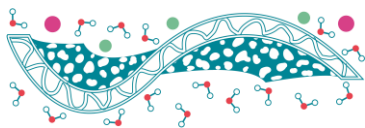
3. Resultados

3.1 Obtención de membranas de PVP

Las membranas de PVP obtenidas al 1%, resultaron membranas con buena maleabilidad, sin embargo, muy delgadas lo que provocaba rupturas en estas. Mientras que al 3 y 4% por el contrario fueron membranas demasiado gruesas y, por tanto, quebradizas. Por último, la dispersión al 2%, fue con que se dieron los mejores resultados en términos grosor y maleabilidad. A continuación, en la siguiente Figura 1, se muestra esta membrana.



Figura 1. Membrana de PVP al 2%



3.2 Porcentajes de injerto

En la siguiente Tabla 1, se presentan los porcentajes de injerto del AM por ambos métodos. En los dos casos se resalta que a mayor dosis de irradiación mayor porcentaje de injerto. Para el caso de pre – irradiación oxidativa se atribuye a que, a mayor dosis, más tiempo de la muestra irradiada que a su vez implica un gradiente mayor de grupos peróxidos (R-O-O-R) formados que reaccionan con el monómero como que muestra en la siguiente Figura 2a. Mientras que por el método directo la tasa de injerto se adjudica a que en la matriz de PVP se forma un gradiente mayor de radicales libres que a la postre reaccionan con el AM, como se muestra en la siguiente Figura 2b. Sin embargo, las membranas obtenidas por esta metodología se deshicieron dentro de las ampollitas en todas las dosis aplicadas.

Tabla 1. Porcentajes de injerto de AM sobre PVP

Pre – irradiación oxidativa		Método directo	
Dosis (kGy)	Injerto (%)	Dosis (kGy)	Injerto (%)
15	40.82	15	22.00
25	41.31	25	23.70
35	56.62	35	34.35

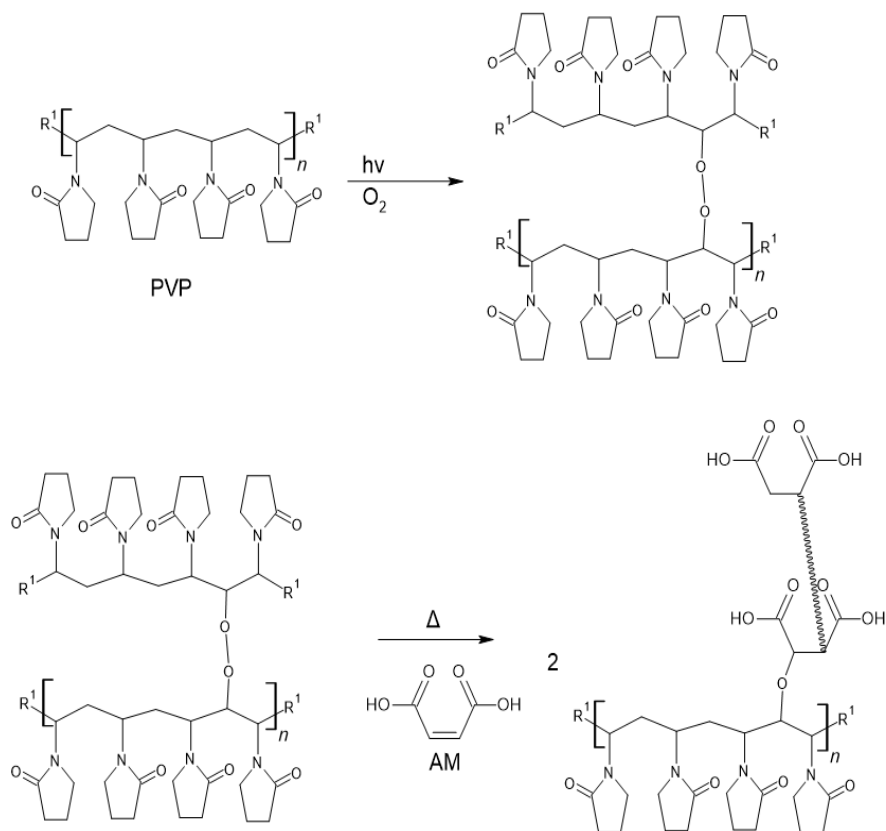
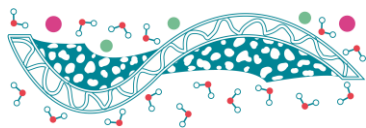


Figura 2a. Mecanismo propuesto para el injerto del AM sobre la PVP por el método pre – irradiación oxidativa

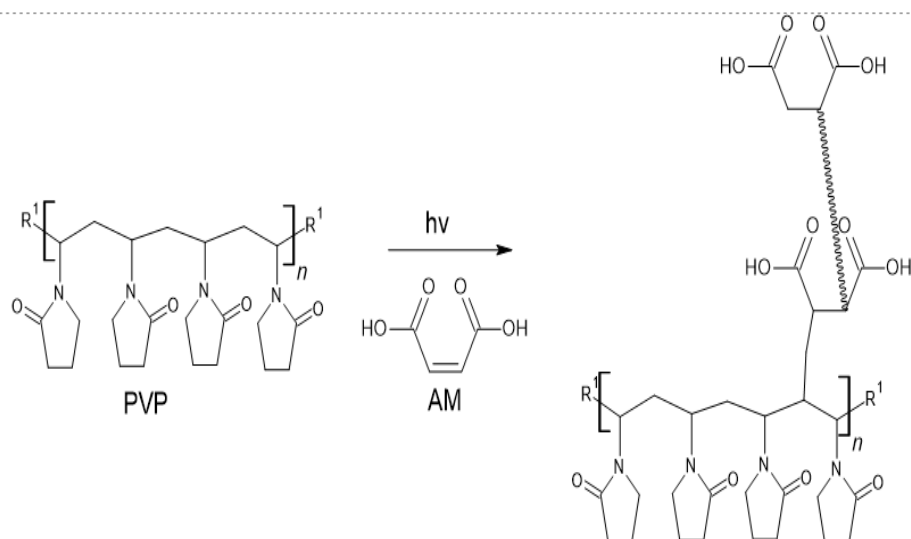
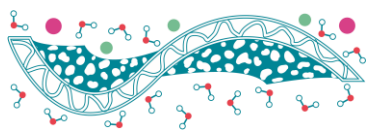


Figura 2b. Mecanismo propuesto para el injerto del AM sobre la PVP por el método directo

3.3. Espectro por FTIR-ATR

En la Figura 3, se muestra el espectro de PVP, AM y PVP-g-AM. Respecto a la PVP presenta picos a 2923, 1645 y 1288 cm^{-1} lo que corresponde a enlaces C-H, C=O y C-N respectivamente. Estos valores entran en rango con lo publicado en la literatura (Dafader *et al.*, 2011, Jin *et al.*, 2013 & Sohail *et al.*, 2014). El espectro del AM es equivalente al reportado en Chemical Book y presenta picos a 3057, 2872, 2500, y 1703 cm^{-1} , lo cual se le atribuye a un C=C, C-H, O-H (ácido carboxílico) y al C=O respectivamente. Por último, en el espectro de la PVP-g-AM, presenta picos a 2927, 2548, 1729, 1616, y 1271 cm^{-1} los cuales se adjudican a un C-H (PVP), O-H (AM), C=O (AM), C=O (PVP) y C-N (PVP) respectivamente.

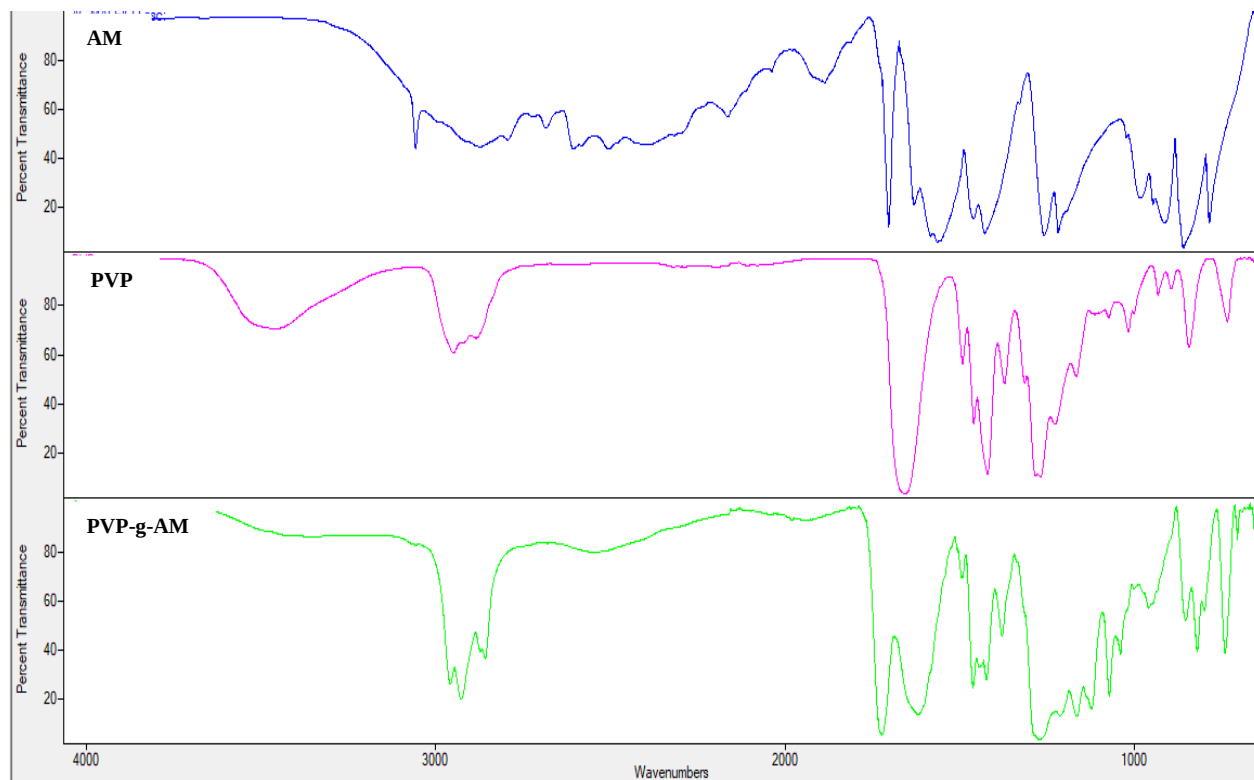
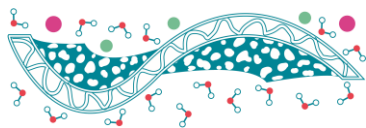


Figura 3. Espectros FTIR-ATR. ----AM, ----PVP, ----PVP-g-AM

3.4. Análisis térmico por TGA

En la Figura 4, se muestra la gráfica se muestra la estabilidad térmica, así como las distintas fases de descomposición de la membrana PVP-g-AM. Desde los 29 – 148 °C se aprecia una pérdida de masa se 2.33% adjudicable a oligómeros de bajo peso molecular, pérdida de humedad, así como solvente residual (Salles *et al.*, 2015). A 423 °C se atribuye a la descomposición de la membrana.

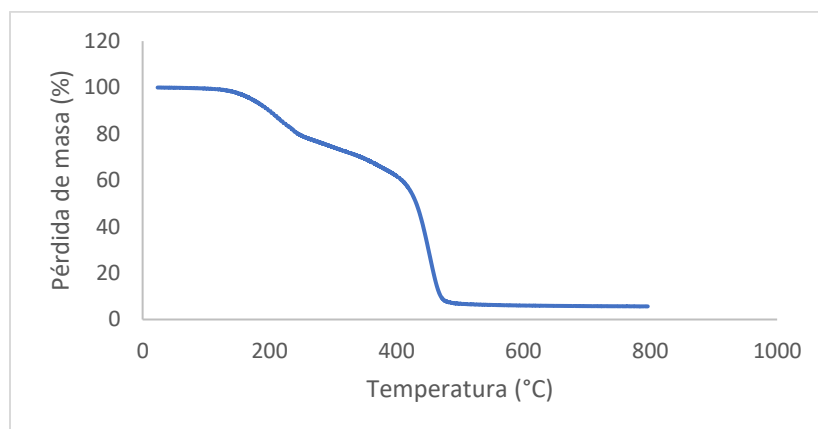
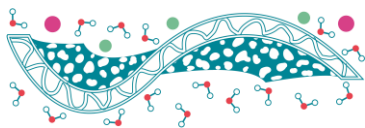


Figura 4. Curva de TGA de la membrana PVP-g-AM

Conclusiones

El injerto de AM sobre PVP fue llevado a cabo satisfactoriamente empleando radiación gamma mediante método directo y pre – irradiación oxidativa. Sin embargo, el método directo no resultó el más apropiado debido a que las membranas se deshicieron. Por su parte el método de pre-irradiación oxidativa resultó el adecuado para la obtención de PVP-g-AM, debido con este se controló el tiempo y temperatura en baño maría para el injerto del AM, de tal modo de preservar las membranas en buen estado mecánico.

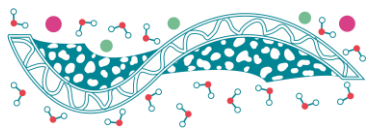
El análisis por FTIR-ATR mostró nuevos picos en las membranas modificadas los cuales son característicos del AM, corroborándose así el injerto de este.

Agradecimientos

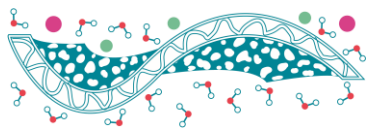
Agradecemos a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), Universidad Nacional Autónoma de México, Proyecto PAPIIT IN204223 por el financiamiento.

Referencias

- Álvarez C., Bucio E., Burillo G., Choncheiro A., (2010). *Medical devices modified at the surface by g-ray grafting for drug loading and delivery*. Informa healthcare. **7**, 1742-5247
- Bhattacharya A., Misra B.N., (2004). *Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications*. Progress in Polymer Science. **29**, 767-814
- Bucio E., Burillo G., (2009). *Radiation-induced grafting of sensitive polymers*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **280**, 239–243
- Chemical Book. (Junio 2023). Maleic acid (110-16-7) IR1
https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_110-16-7_IR1.htm



- Dafadar N.C., Akter T., Haque M.E., Swapna S.P., Islam S., Huq D. (2011). *Effect of acrylic acid on the properties of polyvinylpyrrolidone hydrogel prepared by the application of gamma radiation*. African Journal of Biotechnology. **11**, 13049-13057
- Dalela M., Shrivastav T. G., (2015). *pH-Sensitive Biocompatible Nanoparticles of Paclitaxel-Conjugated Poly(styrene-co-maleic acid) for Anticancer Drug Delivery in Solid Tumors of Syngeneic Mice*. Applied materials & interfaces. **7**, 26530-26548
- Franco P., De Marco I., (2020). *The Use of Poly(N-vinyl pyrrolidone) in the Delivery of Drugs: A Review*. Polymers. **112**
- Jin S., Gu J., Shi Y., Shao K., Yu X., Yue G. (2013). *Preparation and electrical sensitive behavior of poly (N-vinylpyrrolidone-co-acrylic acid) hydrogel with flexible chain nature*. European Polymer Journal. **49**, 1871-1880
- Meléndez-Ortiz H. I., Burillo G., Bucio E., (2015). *Biomateriales Aplicados al Diseño de Sistemas Terapéuticos Avanzados*. IMPRENSA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA
- Pino-Ramos V.H., Ramos-Ballesteros A., López-Saucedo F., Barriguete López J.E., Varca H.C., Bucio E., (2016). *Radiation Grafting for the Functionalization and Development of Smart Polymeric Materials*. Top Curr Chem, **63**, 374
- Salles-Costa T. H., Lombello-Bertachini C., d'Ávila Marcos. (2015). *Electrospinning of Gelatin/Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends from Water/Acetic Acid Solutions*. Materials Research. **18**, 509-518
- Sohail K., Khan U.I., Shahzad Y., Hussain T., Ranjha M.N., (2014). *pH-sensitive polyvinylpyrrolidone-acrylic acid hydrogels: Impact of material parameters on swelling and drug release*. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. **50**, 173-184



Síntesis de Polibencimidazoles a partir de un macromonomero basado en el ácido [1,1'difenil]-4-carboxílico para separación de gases

A.K. López-Velasco^{1,*}, C. Aguilar-Lugo¹, L. Alexandrova¹

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

* E-mail: anakarlalvelasco@gmail.com

Palabras clave: Polibencimidazol, Ácido carboxílico; Separación de gases.

Introducción

Los polibenzimidazoles (PBIs) aromáticos se caracterizan por su excelente equilibrio de propiedades térmicas y mecánicas, así como alta estabilidad térmica (Olvera et al., 2017). Estas propiedades, junto con su alta selectividad intrínseca H_2/CO_2 , hacen que los PBI sean los candidatos deseados para la separación de gases en entornos hostiles, proporcionando una buena resistencia a la plastificación por CO_2 (Bye et al., 2019; Borjigin et al., 2015). Sin embargo, a pesar de estas ventajas, la implementación de PBI como membranas de separación de gases se ha visto restringida debido a su baja procesabilidad aunado a las bajas permeabilidades resultado de su estructura densamente empaquetada. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para hacer que los PBIs sean más tratables, principalmente por modificación de su estructura química (Olvera et al., 2020).

Se propone la síntesis de un macromonomero para ser empleado en la síntesis de polibencimidazoles usando hidroxialquilación en medio super ácido (Bye et al., 2019; Borjigin et al., 2015). Se espera obtener polímeros con propiedades de alta estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas, baja inflamabilidad, resistencia a la radiación de alta energía.

Materiales y Métodos

El ácido [1,1'-bifenil]-4-carboxílico se obtuvo a través de una ruta sintética de dos pasos. El primer paso fue una reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura; el siguiente paso, oxidación, proporciono el ácido. (Figura 1) El monómero se obtuvo mediante un método de un solo paso utilizando una tetramina y el ácido sintetizado, con reactivo de Eaton (RE: pentóxido de fósforo/ac. metanosulfónico 1:9) como catalizador y medio de reacción. (Figura 2). Por último, para polimerizar se utilizó isatina.

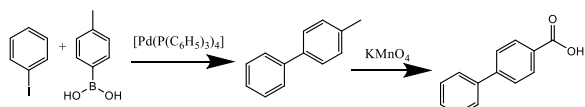
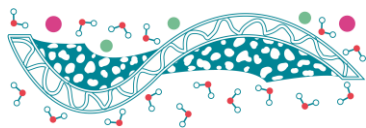


Figura 1. Síntesis de ácido [1,1'-bifenil]-4-carboxílico

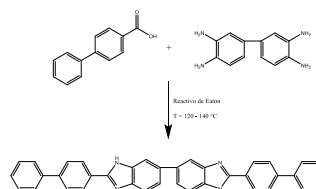


Figura 2. Síntesis de monomero tipo bencimidazol.

Resultados preliminares

Se sintetizó de manera exitosa el macromonomero tipo bencimidazol, su estructura fue caracterizada por RMN ^1H y ^{13}C (Figura 3). Este macromonomero se hizo reaccionar diversas cetonas aromáticas en condiciones superácidas para obtener los polibencimidazoles correspondientes.

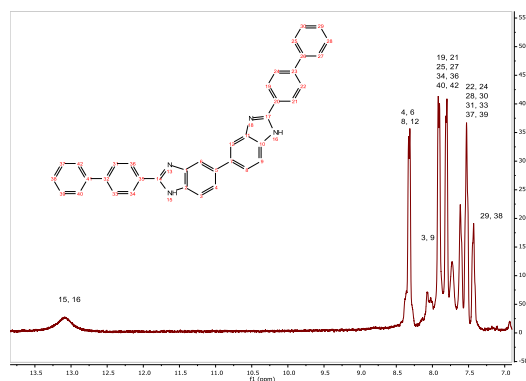
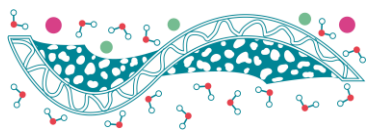


Figura 3. ^1H RMN de macromonomero tipo polibencimidazol



Conclusiones

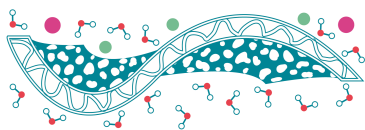
La síntesis de ácido carboxílico se optimizó para obtener un rendimiento del 85%, así mismo se pudo obtener y purificar el macromonomero a partir del ácido sintetizado y una tetraamina comercial. Estamos en el proceso de optimizar las condiciones para obtener PBIs de alto peso molecular.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT AG100323 y CONACyT CF- 2023-G-220.

Referencias

- Borjigin, H.; Stevens, K. A.; Liu, R.; Moon, J. D.; Shaver, A. T.; Swinnea, S.; Freeman, B. D.; Riffle, J. S.; McGrath, J. E. Synthesis and Characterization of Polybenzimidazoles Derived from Tetraaminodiphenylsulfone for High Temperature Gas Separation Membranes. *Polymer (Guildf)*. 2015, 71, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.021>.
- Bye, K. P.; Loianno, V.; Pham, T. N.; Liu, R.; Riffle, J. S.; Galizia, M. Pure and Mixed Fluid Sorption and Transport in Celazole® Polybenzimidazole: Effect of Plasticization. *J. Memb. Sci.* 2019, 580, 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.031>.
- García, C.; Lozano, A.; G. de la Campa, J.; de Abajo, J. Soluble Polyimides from a New Dianhydride: 5'-tert-Butyl-m-terphenyl-3,4,3'',4''- tetracarboxylic Acid Dianhydride. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Juan de la Cierva, Madrid, Spain. 2003, DOI: 10.1002/marc.200350014 3.
- Olvera, J.; Alquisira, J.; Alexandrova, L. Eaton's reagent in polybenzimidazole synthesis. The influence of temperature and microwave irradiation. *Sage Journals*. 2017, DOI:10.1177/09540083177169 5.
- Olvera, J.; Lugo, C.; Fernández, C.A.; Palacios, J.; Zolotukhin, M.; Alexandrova, L. Processable N Substituted Polybenzimidazole; Direct Synthesis. European Chemical Societies Publishing. 2020, DOI: 10.1002/slct.202000434
- Olvera, J.; Palacios, J.; Escobar, V.A.; Alexandrova, L. 2019. Some aspects of polybenzimidazoles synthesis in Eaton reagent under different temperatures and microwave irradiation, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 56:6, 609-617, DOI: 10.1080/10601325.2019.1593046 4.



Poliimidas con microporosidad intrínseca a partir de bases de Tröger

A. Peñaflor- Ramírez^{1*}, M. Rojas-Rodriguez¹, L. Alexandrova¹, C. Aguilar-Lugo¹

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

*E-mail: anayeli.penaflor.ramirez@gmail.com

Palabras clave: Poliimida; base de Troger; separación de gases; policondensación

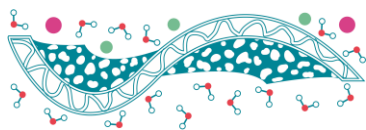
Introducción

Actualmente la tecnología de membranas hechas a base de polímeros sintéticos se ha convertido en una de las alternativas más viables desde el punto de vista económico, técnico y ambiental para usarse en diversos procesos de separación y purificación incluyendo el endulzamiento de gas natural (Castuitra, 2022). Se busca sintetizar materiales que sean capaces de presentar propiedades aptas para soportar el estrés por las condiciones de separación y un buen balance entre permeación y selectividad. En la búsqueda de nuevos materiales poliméricos que cumplan estos requisitos destacan los polímeros de microporosidad intrínseca (PIMs). Los PIMs, son polímeros que presentan una serie de características que les hace atractivos para la separación de gases, tales como su elevado volumen de microporosidad, altas permeabilidades, relativa procesabilidad, estabilidad y reproducibilidad (N.B. Mckeown, 2022).

En este trabajo se sintetizó una diamina que contiene una base de Tröger, 1,7-diamino-6H,12H-5,11- metanodibenzo[1,5]diazocina-2,8-diol (HTB), la cual presenta gran rigidez y no es plana. La HTB se hizo reaccionar con un anhídrido para obtener un macromonomero que se usará para obtener poliimidas con microporosidad intrínseca a través de polihidroxialquilación en medio superácido, las cuales serán usadas como membranas de separación de gases.

Materiales y Métodos

La HTB se obtuvo en dos pasos. Se obtiene el 1,7-dinitro-6H,12H-5,11-metanodibenzo[1,5]diazocina-2,8-diol a través de la condensación del 4-Amino-2-nitrofenol y dimetoximetano y finalmente en el último paso este compuesto sufre una reducción. El macromonomero se obtiene al hacer reaccionar la HTB con el 5-fenilisobenzofuran-1,3-diona (Figura 1).



Resultados y Discusiones

En la Figura 2 se muestra la ^1H -RMN de macromonomero, como se puede observar en 9.6 ppm aparece las señales de los protones del OH, y entre 4.0 y 4.5 ppm las señales características de los protones alifáticos de la base de Tröger.

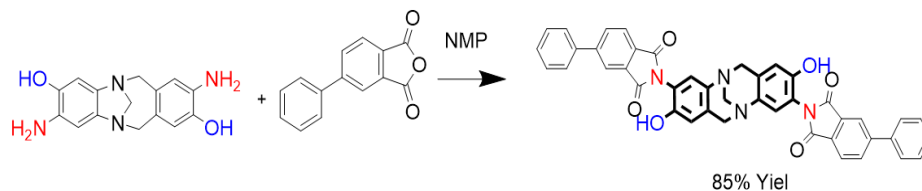


Figura 1. Obtención del macromonomero

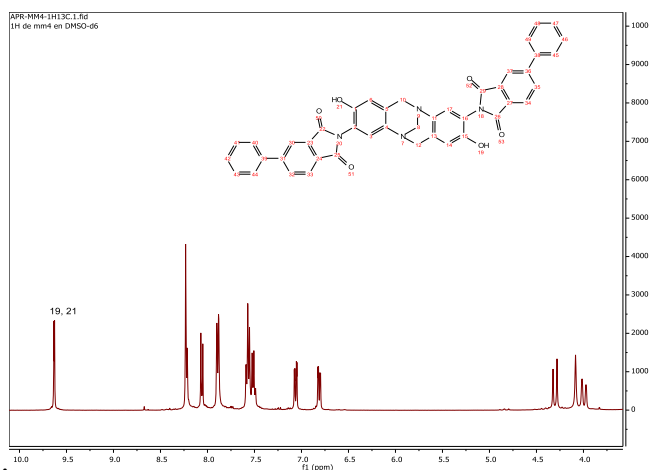


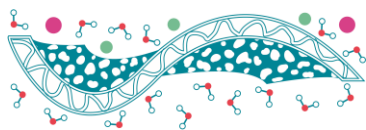
Figura 2. ^1H -RMN del macromonomero obtenido

Conclusiones

El macromonomero se sintetizo con alta pureza y un rendimiento del 85%. Fue caracterizado por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, TGA, DSC y Masas. Estamos en proceso de optimización de las condiciones de polimerización para obtener poliimidas de alto peso molecular.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT AG100323 y CONACyT CF-2023-G-220.

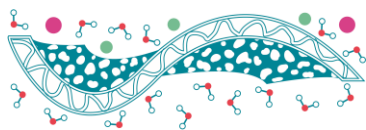


Referencias

Castruita, G. (2022, Enero). CIQA investiga membranas poliméricas para la separación y purificación de gases. *Plastics Technology Mexico*. <https://www.pt-mexico.com/noticias/post/ciqa-investiga-membranas-polimericas-para-la-separacion-y-purificacion-de-gases>

N.B. Mckeown, Polymers of intrinsic microporosity. *ISRN, Mater. Sci.*, 5138986, 16 (2022)

Diseño y fabricación de celda electroquímica para caracterización de



electrodos flexibles

A.Y. Resendiz Jaramillo¹, D.V. Estrada Osorio*, J. Ledesma-García

¹ División de Investigación y Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro

* E-mail: dulce.estrada@uaq.mx

Palabras clave: CAD, celda electroquímica, electrodos flexibles, impresión 3D

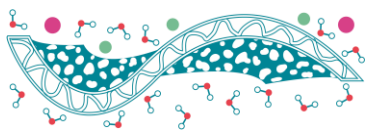
Introducción

Una celda electroquímica se conforma de conductores eléctricos llamados electrodos, éstos se sumergen en una solución adecuada de electrolito (Skoog, n.d.), esta celda se utiliza en diferentes pruebas analíticas para múltiples propósitos, ya sea detección y cuantificación de diferentes analitos (Ruiz-Gonzalez & Choy, 2021; Z. Wang et al., 2013; H. Zhang et al., 2017), generación de energía (Chen et al., 2021; Esan et al., 2022; Sangkheaw et al., 2020), entre otros. Normalmente este tipo de celdas se ensamblan utilizando un vaso de precipitado (donde estará el electrolito) y los electrodos conectados de forma vertical al equipo de análisis, tal como se muestra en la Fig. 1. Las técnicas voltamétricas se utilizan para detectar analitos oxidables o reducibles a medida que se aumenta la concentración de éstos en el electrolito, para esta técnica se utiliza una configuración de 3 electrodos: referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo.



Figura 1. Celda electroquímica convencional

Específicamente el uso de estas celdas para la caracterización de materiales sensores se ha destacado por su alta precisión y la fácil interpretación de los resultados de las diferentes pruebas electroquímicas. Por esta razón se han desarrollado sensores con aplicaciones médicas que requieren de electrodos flexibles y de un área mínima (Chavez-Urbiola et al., 2022; Varmira et al., 2018; J. Wang, 2008; W. Zhang et al., 2015), por lo que las celdas convencionales tienden a fallar al tratar de posicionar correctamente los electrodos, pueden romperse, no tener el espacio suficiente para la interacción en el electrolito, etc.



En este trabajo se describe el diseño, fabricación y puesta en marcha de un diseño de celda electroquímica con características específicas para su uso en la caracterización electroquímica de materiales sensores depositados en electrodos flexibles o membranas, específicamente un biosensor electroquímico de glucosa.

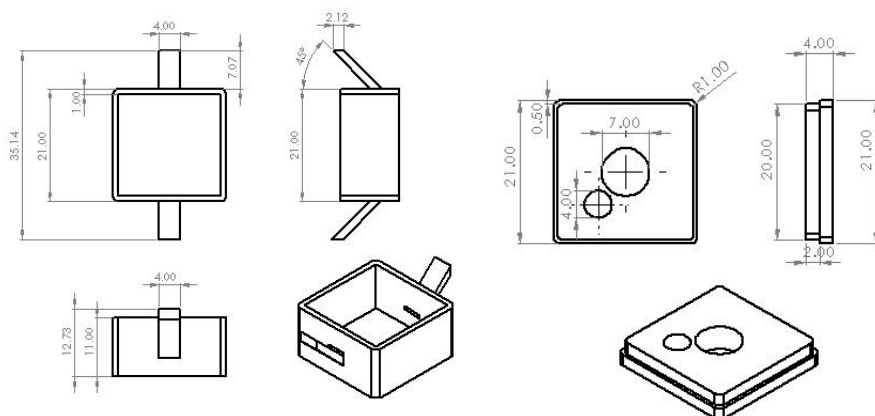
Materiales y Métodos

Metodológicamente, se tienen las especificaciones a cumplir para el diseño de un nuevo modelo de celda electroquímica para caracterizar electrodos flexibles sin que sufran daños durante el análisis, pero sobre todo se tiene un ensamblado fijo lo que garantiza que los electrodos siempre tengan la misma distancia, ya que ésta es de los parámetros más importantes a mantener debido a que influye en la resistencia que se tiene a la solución, estas especificaciones se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones de celda electroquímica.

Definición	Requerimiento
Volumen de electrolito	1 mL
Tamaño de electrodos	5mm*3cm*
Tipo de electrodos	2 flexibles (papel Toray) 1 Comercial (Ag/AgCl)

Bajo estas condiciones, el desarrollo de este tipo de dispositivos requiere en inicio de un Diseño Asistido por Computadora (CAD) en el que, con apoyo de un software especializado, se crea el diseño con base en los planos propuestos de la celda, estos planos se muestran en la Fig. 2.



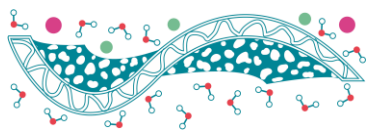


Figura 2. Izquierda: Plano de celda electroquímica. Derecha: Plano de tapa de celda electroquímica. (medidas en milímetros).

Posteriormente se genera la simulación de las conexiones con los electrodos para cotejar las proporciones, con el diseño que se ajusta a los requerimientos para la separación de los electrodos y la densidad del electrolito requerida y el correcto soporte de los electrodos flexibles sin dañarlos.

Una vez cotejado el diseño se hace la programación para la fabricación del dispositivo mediante la técnica de modelamiento por deposición de fundido (FDM) en impresión 3D, se eligió un filamento de ácido poliláctico (PLA) para la fabricación de la celda.

Por último, se pone a prueba mediante la caracterización de los electrodos sensores basados en MWCNT/Gox/fc depositado sobre electrodos de papel carbón, utilizando pruebas de voltamperometría cíclica para cotejar su funcionamiento dentro de la celda.

Resultados y Discusiones

Del desarrollo del CAD, se obtuvo un modelo de celda mostrado en la Fig. 3, mismo que muestra el espacio por donde entrarían los electrodos y cómo interactúan los diferentes elementos del diseño entre ellos.

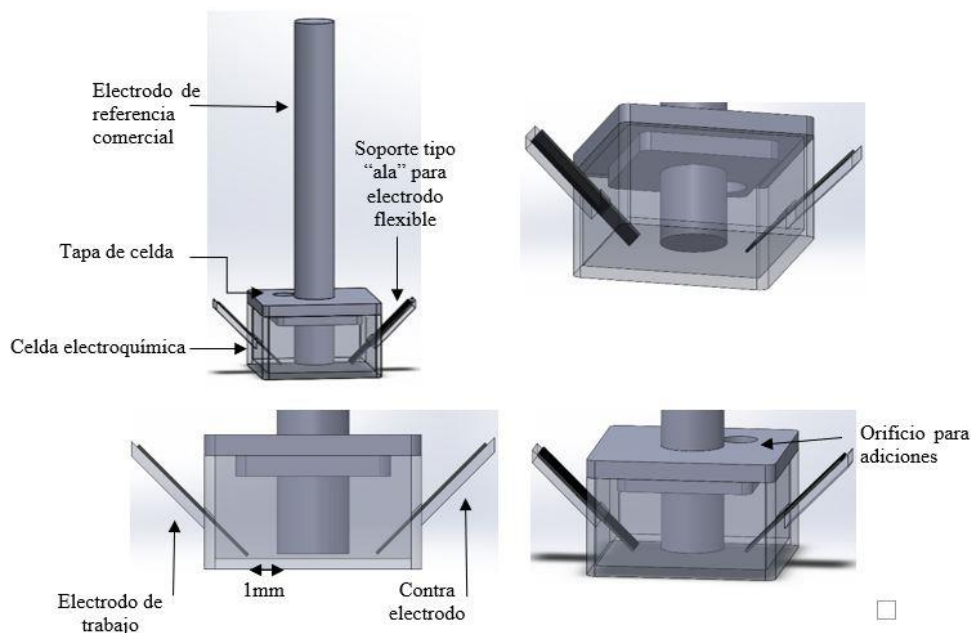
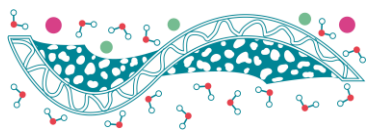


Figura 3. CAD obtenido de la propuesta de funcionamiento de celda electroquímica.

En la Fig. 3 se muestra que el dispositivo se compone de dos partes principales, la celda (donde se coloca el electrolito y se sumergen los electrodos), y la tapa que cuenta con el espacio para colocar



verticalmente el electrodo de referencia y otro espacio para poder agregar analito a la solución deseada.

Este dispositivo se fabricó mediante impresión 3D utilizando PLA como material y el dispositivo se muestra en la Fig. 4, así como muestra la disposición de los electrodos reales en la celda electroquímica.

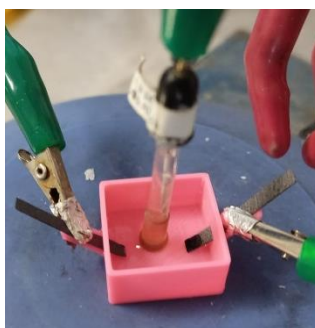
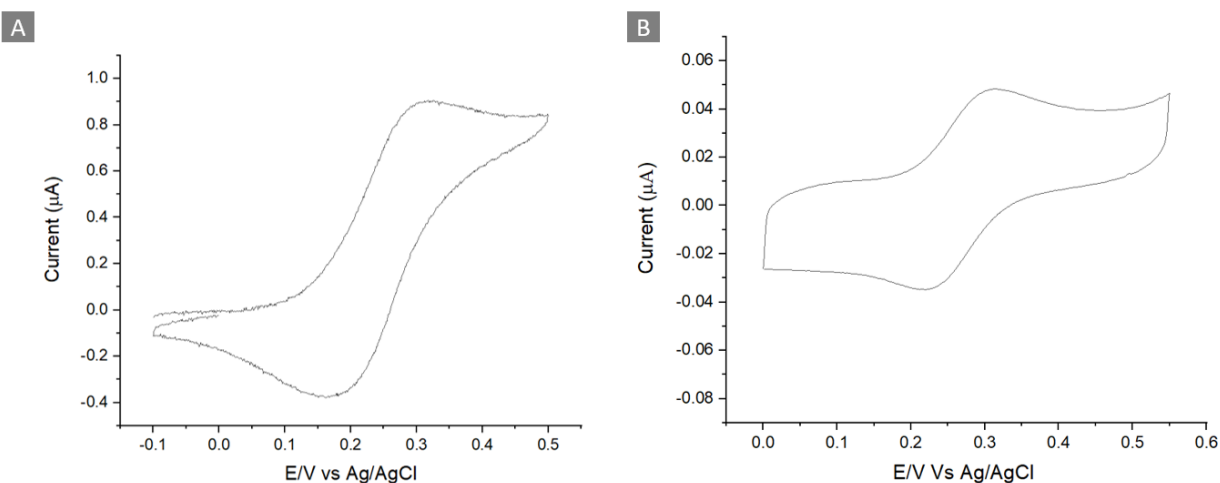


Figura 4. Fotografía de celda electroquímica ensamblada.

Al realizar las pruebas analíticas electroquímicas, mostradas en la Fig. 5, se observa que la celda electroquímica propuesta muestra la reacción de reducción-oxidación del material sensor tal como en una celda convencional, con la diferencia de una pequeña disminución en la intensidad de la corriente del análisis, por lo cual se puede decir que el diseño propuesto y fabricado es funcional y optimizado para el análisis de electrodos flexibles sin que sufran daños.



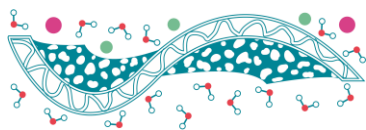


Figura 5. Voltamperometría cíclica a electrodo MWCNT/Gox/Fc vs Ag/AgCl con celda electroquímica convencional (A) vs celda electroquímica propuesta (B).

Conclusiones

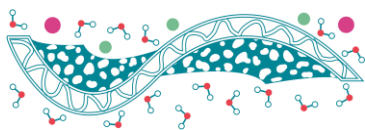
En conclusión, el presente trabajo ha demostrado la viabilidad y eficiencia del diseño propuesto, donde se emplearon las técnicas de CAD y la impresión 3D para la fabricación de una celda electroquímica que aporta a la optimización de las pruebas de caracterización de los electrodos flexibles. Los resultados obtenidos respaldan la funcionalidad y desempeño de este novedoso diseño, ya que se logró una alta precisión y reproducibilidad en la caracterización de los electrodos.

El uso de la tecnología de impresión 3D permitió una mayor precisión en el diseño y la adaptación para la aplicación propuesta, mientras que en la integración de la celda electroquímica con electrodos flexibles proporcionó una excelente sensibilidad y respuesta en las mediciones. Estos avances abren la puerta a un amplio espectro de posibilidades en la investigación y desarrollo de sensores y dispositivos electroquímicos pues con el uso de este diseño serán más prácticas y eficientes las pruebas de caracterización y reproducibilidad de los sensores.

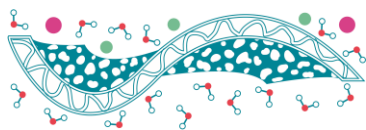
En síntesis, el enfoque de diseño propuesto en este estudio ha demostrado su éxito al combinar las ventajas de la impresión 3D y el modelado CAD, culminando en una celda electroquímica con electrodos flexibles que supera las limitaciones de los métodos convencionales y destaca por su eficiencia y adaptabilidad en diversos sensores, especialmente disminuye la variación de las distancias entre electrodos en las pruebas aportando menor error en las pruebas de reproducibilidad de los electrodos. .

Referencias

- Chavez-Urbiola, I. R., Reséndiz-Jaramillo, A. Y., Willars-Rodriguez, F. J., Martinez-Saucedo, G., Arriaga, L. G., Alcantar-Peña, J., Escalona-Villalpando, R. A., & Ledesma-García, J. (2022). Glucose biosensor based on a flexible Au/ZnO film to enhance the glucose oxidase catalytic response. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 926, 116941. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116941>
- Chen, Y., Xu, J., Jiang, S., Xie, Z. H., Munroe, P., & Kuai, S. (2021). Corrosion-resistant, electrically conductive TiCN coatings for direct methanol fuel cell. *Surface and Coatings Technology*, 422. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127562>
- Esan, O. C., Shi, X., Dai, Y., An, L., & Zhao, T. S. (2022). Operation of liquid e-fuel cells using air as oxidant. *Applied Energy*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118677>



- Ruiz-Gonzalez, A., & Choy, K. L. (2021). Highly selective and robust nanocomposite-based sensors for potassium ions detection. *Applied Materials Today*, 23. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101008>
- Sangkheaw, P., Therdthianwong, S., Therdthianwong, A., Wongyao, N., & Yongprapat, S. (2020). Enhancement of anode performance for alkaline-acid direct glycerol fuel cells. *Renewable Energy*, 161, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.069>
- Skoog, D. A. (n.d.). *Principios de analisis instrumental*.
- Varmira, K., Mohammadi, G., Mahmoudi, M., Khodarahmi, R., Rashidi, K., Hedayati, M., Goicoechea, H. C., & Jalalvand, A. R. (2018). Fabrication of a novel enzymatic electrochemical biosensor for determination of tyrosine in some food samples. *Talanta*, 183, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.053>
- Wang, J. (2008). *Electrochemical glucose biosensors*.
- Wang, Z., Han, T., Jeon, T. J., Park, S., & Kim, S. M. (2013). Rapid detection and quantification of bacteria using an integrated micro/nanofluidic device. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 178, 683–688. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.01.017>
- Zhang, H., Wang, Y., Gao, X., Gao, Z., & Chen, Y. (2017). High reproducibility and sensitivity of bifacial copper nanowire array for detection of glucose. *Progress in Natural Science: Materials International*, 27(3), 311–315. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.04.008>
- Zhang, W., Du, Y., & Wang, M. L. (2015). Noninvasive glucose monitoring using saliva nano-biosensor. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 4, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2015.02.002>



Síntesis y caracterización de macro monómeros tipo poliimida basados en triptíceno

C. Espejel-Salinas^{1*}, L. Alexandrova¹, C. Aguilar-Lugo¹

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

*E-mail: clau.es_27@comunidad.unam.mx

Palabras clave: Poliimida; separación de gases; policondensación

Introducción

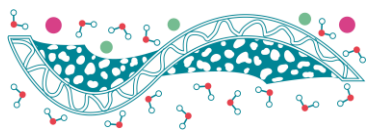
La tecnología de membranas con base de polímeros sintéticos se ha convertido en una de las alternativas más prósperas desde el punto de vista económico, técnico y ambiental para su aplicación en tratamientos de líquidos como aguas residuales, así como también en procesos de separación y purificación de gases de uso doméstico y de interés industrial. Las membranas poliméricas muestran alta flexibilidad y ductilidad, además de una buena capacidad de formación de película y procesabilidad.

Recientemente el grupo de Zolothukin (Zolothukin et al., 2017) propuso la obtención de polímeros de alto peso molecular con fragmentos de imida, usando la técnica de policondensación en medios súper ácidos. Por lo cual, este trabajo presenta la ruta de síntesis para obtener un macro monómero con grupos imidas a partir del triptíceno.

En el presente trabajo se propone la obtención de un macro monómero que combine las ventajas selectivas de las poliamidas con las altas permeabilidades que generan los polímeros con microporosidad intrínseca (PIMs). Esto se logrará a través de la síntesis del macro monómero a partir de la reacción entre el 3,7(6)-Diamino-2,6(7)-Dihidroxitriptíceno, el cual presenta gran rigidez y no es plano, y un anhídrido comercial. Este macro monómero se usará para obtener poliimidas a través de polihidroxiálquilación en medio super ácido, las cuales serán usadas como membranas de separación de gases

Materiales y métodos

Síntesis de 2,6(7)-Dihidroxi-3,7(6)-Diaminotriptíceno a partir del triptíceno, usando reacciones sucesivas como, acilación de Friedel-Crafts, reacción de oxidación de Baeyer-Villiger, nitración selectiva y reducción catalítica. Este compuesto se hará reaccionar con un anhídrido ftálico comercial para obtener un macro monómero (Figura 1). Los compuestos obtenidos se caracterizarán por RMN ¹H y ¹³C, FTIR, TGA, y DSC.



Resultados y discusiones

En la figura 1 se muestra la reacción para la obtención del macro monómero, hasta este momento del proyecto hemos sintetizado 3,7(6)-Dinitro-2,6(7)-Dihidroxitripticeno.

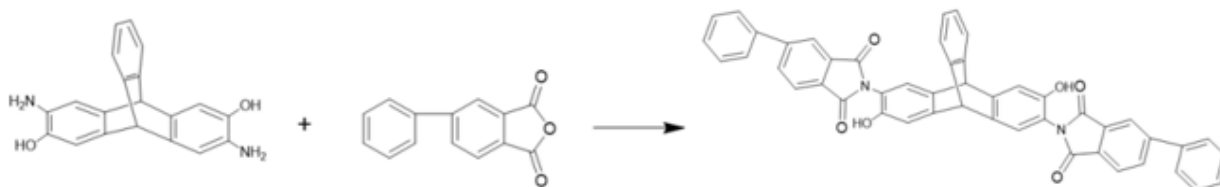


Figura 1 Obtención del macromonomero a partir del

Tabla 1. Rendimientos obtenidos

Compuesto	Rendimiento
2,6(7)-Diacetiltryptene	95%
2,6(7)-Diacetyltryptene	80%
2,6(7)-Dihydroxytryptene	77%
3,7(6)-Dinitro-2,6(7)-Dihydroxytryptene	40%

Conclusiones

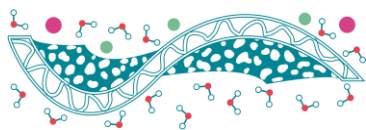
Los compuestos que se han sintetizado con un rendimiento mayor al 75% con alta pureza, se han caracterizado por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN. La optimización es un factor importante por lo que se está trabajando en esta, para la obtención del macro monómero.

Agradecimientos

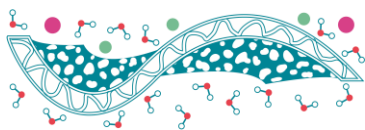
Agradecemos el financiamiento otorgado por PAPIIT AG100323 y CONACyT CF-2023-G-220.

Referencias

- Castruita de León, Griselda. (2021) *Uso de materiales poliméricos como membranas para separación y purificación de gases*. <https://ciqa.mx/MembranasPlanas.aspx>
- Nasser Alaslai, Xiaohua Ma, Bader Ghanem, Yingge Wang, Fahd Alghunaimi, Ingo Pinnau. (2017) *Synthesis and Characterization of a Novel Microporous Dihydroxyl-Functionalized Triptycene-Diamine-Based Polyimide for Natural Gas Membrane Separation*. Macromolecular Rapid Communications. Volume 38, Issue 18.



Sandra L. Aristizábal, Ola S. Habboub, Bruno A. Pulido, Enoc Cetina-Mancilla, Lilian I. Olvera, Michael Forster, Suzana P. Nunes, Ullrich Scherf, and Mikhail G. Zolotukhin. (2021). *One-Step, Room Temperature Synthesis of Well-Defined, OrganoSoluble Multifunctional Aromatic Polyimides*. *Macromolecules*. ACS Publications, 54, 10870-10882.



Estudio del efecto de la concentración y el tiempo en la remoción de arsénico v empleando una membrana funcionalizada

M. Molina Jacinto^{1*}, R. María Gómez Espinosa², D. Arizmendi Coterio²

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

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

* rmgomeze@uaemex.mx

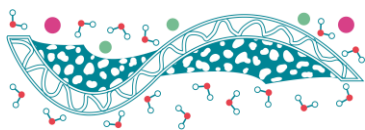
Palabras clave: Membrana modificada; Arsénico (V), grupos hidroxilo, modelación matemática.

Introducción

El arsénico es un metaloide que forma parte natural de la corteza terrestre y su forma inorgánica es altamente tóxica a bajas concentraciones. La principal fuente de exposición a niveles altos de arsénico inorgánico proviene del consumo de agua, consumo de alimentos provenientes de cultivos regados con agua contaminada y fumar tabaco. El arsénico se encuentra mayormente en las aguas subterráneas de países como Chile, China, India, México, Pakistán, los Estados Unidos de América y Viet Nam. El arsénico inorgánico es un carcinógeno confirmado y es el contaminante químico más importante en el agua potable a nivel mundial. Se han empleado varias técnicas de tratamiento de aguas para remover el arsénico del agua incluido intercambio iónico, empleo de resinas, precipitación química, coagulación y procesos de membrana utilizando osmosis inversa (Sarkar *et al.*, 2012). Sin embargo, parámetros como la diversidad de especies de arsénico en el agua controlada por redox, el pH, la presencia de iones a mayor concentración, son algunos de los problemas de selectividad que aún no se han abordado por completo (Weerasundara and Bundschuh, 2021). Derivado de lo anterior, en este trabajo de investigación se evaluó una membrana funcionalizada García-García *et al.*, 2022 con grupos hidroxilo como adsorbente en la remoción de arsénico (V) de una solución acuosa, empleando un diseño de experimentos compuesto central rotatorio (CCRD) para evaluar parámetros como la concentración de arsénico [As] y tiempo de contacto de la membrana (t).

Materiales y Métodos

En este trabajo se realizó un sistema experimental por lotes para la adsorción de arsénico (V) de una solución acuosa, todos los experimentos se realizaron en matraces erlenmeyer de vidrio a un volumen de solución de 50 mL, a temperatura ambiente y a un pH de 2; cada matraz se añadió una membrana de PPAA y se colocó en agitación. Se realizó un diseño de experimentos central



compuesto rotatable (CCDR) 2² para evaluar variables como la concentración de arsénico [As] y tiempo de contacto de la membrana (t). La cuantificación de As(V) se realizó por el método espectrofotométrico UV-Vis empleando el complejo de dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC)(Stratton and Whitehead, 1962). El porcentaje de remoción de arsénico (V) se calculó:

$$\% \text{ As removal} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Donde: C_0 es la concentración inicial y C_f es la concentración final.

Resultados y Discusiones

El diseño de experimentos (CCRD) así como el análisis de regresión y el ajuste del modelo se realizó empleando el software Design Expert ® V.10.0. El diseño arrojó un total de 12 corridas de las cuales la 5,6, 11 corresponden a los puntos axiales, la 2,3,4,5 y 6 corresponden a puntos centrales y el 1,8, 9 y 12 son puntos factoriales. El proceso del modelado matemático de la respuesta (% remoción As) se propuso en función de las variables operativas propuestas (tiempo de contacto y concentración) empleando un modelo polinomial cuadrático reducido. Dada la respuesta experimental (% remoción) en función de la relación matemática entre los factores independientes, se ajustó un modelo cuadrático reducido.

Ecuación en términos de factores codificados

$$\% \text{ Remoción} = 31.64 - 0.9460x_1 + 18.07x_2 + 28.46x_1x_2 + 3.92x_2^2$$

Ecuación en términos de factores no codificados

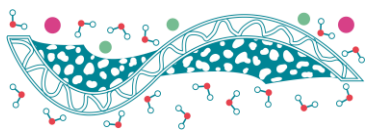
$$\% \text{ Remoción} = 53.02773 - 62.511714X_1 - 3.97732X_2 + 9.26302X_1X_2 + 0.132967X_2^2$$

Conclusiones

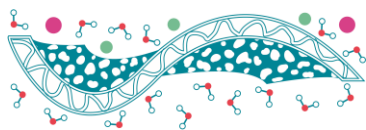
Los factores de estudio y el análisis de varianza revelaron que la remoción de arsénico (V) tiene más influencia en función del tiempo de contacto en comparación a la concentración de arsénico, encontrando que el mayor porcentaje de remoción de arsénico fue del 67% a un tiempo 7.5 hora con una concentración de 0.6 mg As/L.

Referencias

Adam, M.R. *et al.* (2018) *Adsorptive membranes for heavy metals removal from water, Membrane Separation Principles and Applications: From Material Selection to Mechanisms and Industrial Uses*. Elsevier Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812815-2.00012-0>.



- García-García, J.J. *et al.* (2022) 'New material for arsenic (V) removal based on chitosan supported onto modified polypropylene membrane', *Environmental Science and Pollution Research*, 29(2), pp. 1909–1916. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15725-1>.
- Sarkar, S. *et al.* (2012) 'Sustainable engineered processes to mitigate the global arsenic crisis in drinking water: Challenges and progress', *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, pp. 497–517. Available at: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081101>.
- Stratton, G. and Whitehead, H.C. (1962) 'Colorimetric Determination of Arsenic in Water With Silver Diethyldithiocarbamate', *Journal - American Water Works Association*, 54(7), pp. 861–864. Available at: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1962.tb00906.x>.
- Weerasundara, L., Ok, Y.S. and Bundschuh, J. (2021) 'Selective removal of arsenic in water: A critical review', *Environmental Pollution*, 268, p. 115668. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115668>.



Advanced Rechargeable Zinc-Air Batteries through Polymetric Membrane Modifications with Natural compounds

A.L. Díaz-Patiño¹, M.R. Estevez Gonzalez², B.L. España Sanchez¹, H. G. Rodríguez³, L. Alvarez-Contreras⁴, M. Guerra Balcazar⁵, N. Arjona¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

² Centro de Física

Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM, Investigación, Mexico

³ Instituto Tecnológico de Durango

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C

⁵ Universidad Autónoma de Querétaro

* E-mail: wvelazquez@cideteq.mx

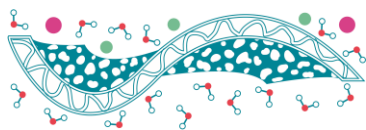
Palabras clave: Battery Zinc-air; Polymer gel electrolytes; Natural electrolytes

Introducción

The development of flexible rechargeable Zinc-air batteries (ZABs) is crucial for portable device energy storage, especially in small wearable tech (Leong et al., 2022). However, these batteries face challenges like slow oxygen reactions at the cathode and issues like dendrite formation and hydrogen-related corrosion at the anode. To meet the energy demands of portable devices, improving battery design, often bulky and rigid, is essential. A solution is replacing aqueous electrolytes with hydrogels, which impact ZAB performance significantly. Hydrogels, like PAAK-based ones (Díaz-Patiño et al., 2022), enhance electrolyte efficiency due to their hydrophilic nature, water retention, and slow degradation. Meanwhile, natural polymers (e.g., alginate, dextran, inulin) outperform synthetic ones in mechanical strength, stability, and flexibility, benefiting ZABs.

Materiales y Métodos

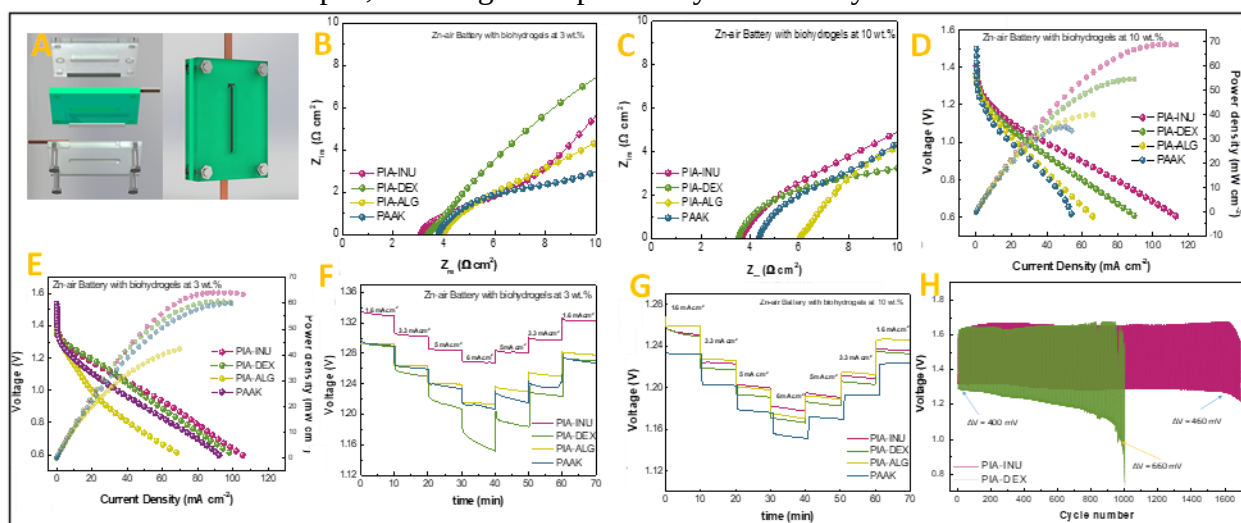
Inulin from dahlia tubers, dextran from *Leuconostoc* sp, itonic acid, choline chloride, glycerol, N,N methylene bis, poly(acrylic acid) partial potassium salt, 2-hydroxyethyl methacrylate and ammonium persulfate. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on assembled Zn-air batteries (ZABs) at their open circuit voltage (OCV), covering a frequency range from 100 kHz to 0.1 Hz with a scan rate of 10 mV dec⁻¹. Linear sweep voltammetry (LSV) was employed to acquire polarization and power density curves through potentiostat mode, scanning from OCV to 0.6 V at a rate of 5 mV s⁻¹. Subsequently, ZABs were discharged under various current densities (1.6, 3.3, 5, and 6 mA cm⁻²) in galvanostatic mode, testing their recovery capability post-high demand. Accelerated discharge assessments were conducted at 6 and 13 mA cm⁻² for 5 hours. Finally, the



prime biohydrogel at 3 wt. % was subjected to galvanostatic charge/discharge cycles at 0.16 mA cm^{-2} , with a 240-second duration per cycle.

Resultados y Discusiones

The derived biohydrogels from inulin, dextran, and alginate were evaluated in a custom zinc-air battery, with concentrations of 3% and 10% based on polymer composition analysis in ZABs (Fig. 1a).[1] Subsequently, Nyquist plots (Fig. 2b, 2c) were generated, revealing resistances below $5 \Omega \text{ cm}^2$ for all batteries. Zinc-air batteries employing biohydrogels attained open-circuit voltages (OCVs) ranging from 1.39 to 1.44 V, whereas utilization of PAAK synthetic hydrogel resulted in an OCV of 1.53 V. Polarization curves (Fig. 1d, Fig. 1e) highlighted minimal changes within the polarization zone, as anticipated due to uniform battery configuration with Zn anode and consistent catalyst. The influence of biohydrogel was conspicuous in the ohmic and mass transport regions, thus strongly affecting battery current density at 0.6 V. Specifically, the ZAB employing alginate-based biohydrogel displayed the lowest current density at 0.6 V, measuring 70 mA cm^{-2} (Fig. 1f and 1g). Notably, the inulin-based biohydrogel exhibited superior battery power density at 3 wt. %, reaching 62 mW cm^{-2} . During continuous discharge, heat generation occurred due to electron transfer, underscoring the role of water retention. In charge/discharge tests (Fig. 1h), the dextran-ZAB consumed 30 mV more energy during initial cycles. Over subsequent cycles, discharge behavior diverged between the two biohydrogels, with the dextran-operated ZAB requiring escalating energy input to meet current demands. Charging displayed no substantial cycling-related disparity. The dextran-operated ZAB failed near the 1000 charge/discharge cycle mark, exhibiting a voltage gap of 660 mV before becoming inoperative. Conversely, the use of inulin extended the ZAB's lifespan, allowing it to operate beyond 1600 cycles.



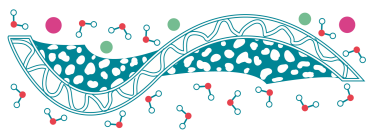


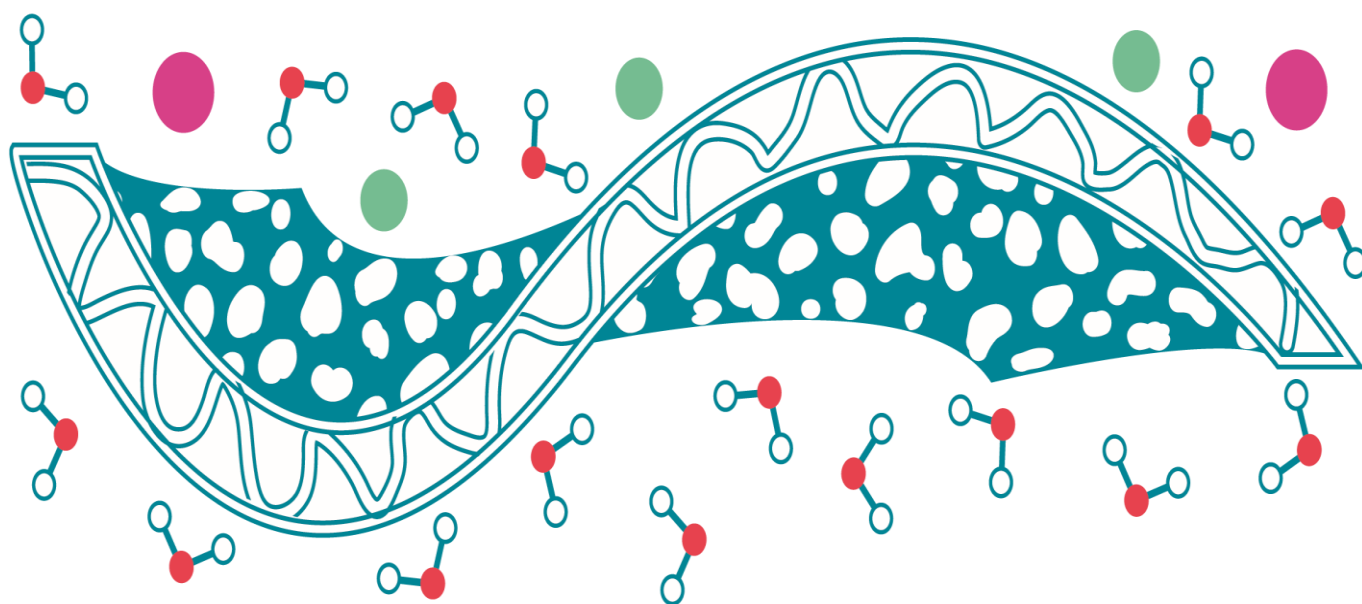
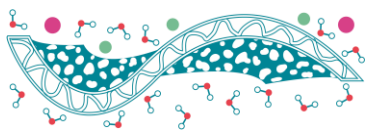
Figure 1 a) Schematic representation of the homemade Zinc-air battery, Electrochemical tests for the biohydrogels and PAAK as a synthetic polymer were performed with 3 and 10 wt. % polymer compositions. The Nyquist plots for b) 3 wt. % and c) 10 wt. % were obtained for the assembled ZABs, The polarization and power density curves are presented at d) for biohydrogels at 3 wt. % and e) at 10 wt. %. Discharge tests demanding different current densities are presented in f) for biohydrogels at 3 wt. % and in g) for those at 10 wt. %, and h) Charge/discharge curves for the ZABs assembled with biohydrogels based on inulin or dextran at

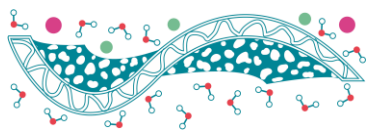
Conclusiones

The 3% inulin-powered battery excelled with an OCP of 1.51 V, 112 mA cm⁻² current density at 0.6 V, and 62 mW cm⁻² max power density. It maintained exceptional rechargeability over 1600 cycles, attributed to inulin's anti-corrosive properties countering Zinc-related problems like dendrite formation and anode passivation. Yet, water evaporation poses a notable challenge impacting battery performance.

Referencias

- Díaz-Patiño, L., Béjar, J., Ortiz-Ortega, E., Trejo, G., Guerra-Balcázar, M., Arjona, N., & Álvarez-Contreras, L. (2022). Zinc-Air Battery Operated with Modified-Zinc Electrodes/Gel Polymer Electrolytes. *ChemElectroChem*, 9(12). <https://doi.org/10.1002/celc.202200222>
- Leong, K. W., Wang, Y., Ni, M., Pan, W., Luo, S., & Leung, D. Y. C. (2022). Rechargeable Zn-air batteries: Recent trends and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111771. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111771>





Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas