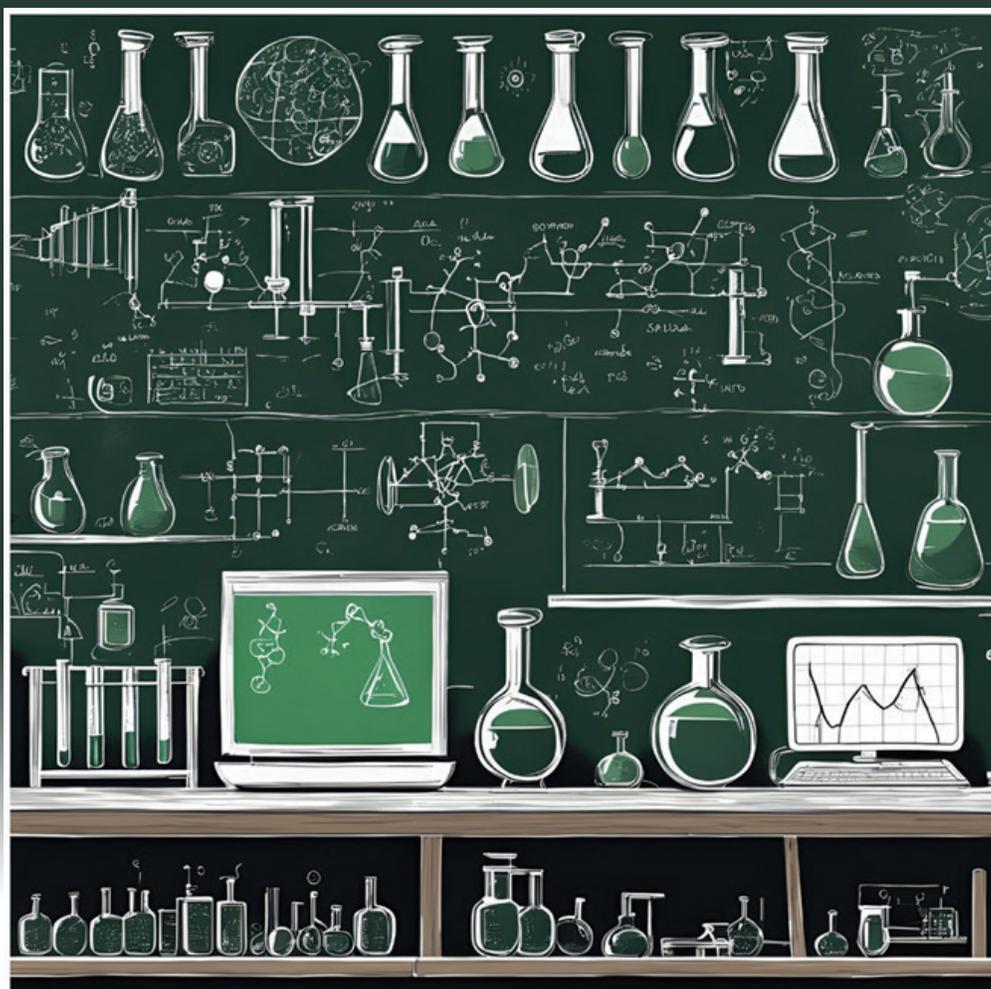


Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería

Número Especial, 50 Aniversario UAM

ISSN: 2683-2607

No. 136



Contaminantes recalcitrantes, el reto en el tratamiento de aguas residuales

Desarrollo de fármacos para tratar la teniasis y cisticercosis

Electrolitos innovadores para el desarrollo de baterías de ion litio modernas

QUÍMICA
UAM IZTAPALAPA



50
UAM
Casa abierta al tiempo

Número especial del Departamento de Química



Contenido

Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería
Número Especial, 50 Aniversario UAM, 2024, No. 136

Editorial	3	<i>Heterouniones y materiales bidimensionales para degradación de contaminantes, producción de hidrógeno y obtención de combustibles solares</i>	49
<hr/>			
<i>Contaminantes recalcitrantes, el reto en el tratamiento de aguas residuales</i> J. Edgar Carrera Crespo	6	<i>La importancia de la metodología en el desarrollo de campos de fuerza utilizados en Dinámica Molecular</i>	58
<i>Catálisis y Biomasa: Una Dupla Prometedora para la Producción de Energía Renovable</i> Lucero González Sebastián	16	<i>La química detrás de los MOFs: sus grandes aplicaciones</i>	69
<i>Desarrollo de fármacos para tratar la teniasis y cisticercosis</i> Ponciano García Gutiérrez	27	<i>Materiales sólidos utilizados en la captura de gases de efecto invernadero: CO₂ y jerarquización</i>	77
<i>Electrolitos innovadores para el desarrollo de baterías de ion litio modernas</i> Gregorio Guzmán González	39	<i>Termodinámica molecular de adsorción de fluidos empleando la teoría de funcionales de la densidad</i>	86
		<i>Victor Manuel Trejos Montoya</i>	



Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería
en la WEB

Lea los artículos publicados en
<https://contactos.izt.uam.mx>



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



CONACYT
ÍNDICE DE REVISTAS MEXICANAS
DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

Rector General

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Secretaria General

Dra. Norma Rondero López

UNIDAD IZTAPALAPA

Rectora

Dra. Verónica Medina Bañuelos

Secretario

Dr. Javier Rodríguez Lagunas

*Director de la División de Ciencias
Básicas e Ingeniería*

Dr. Román Linares Romero

*Director de la División de Ciencias
Biológicas y de la Salud*

Dr. José Luis Gómez Olivares

Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería:

Consejo Editorial:

Dra. Verónica Medina Bañuelos

Dr. Javier Rodríguez Lagunas

Dr. Román Linares Romero

Dr. José Luis Gómez Olivares

UAM- Iztapalapa

Editora en Jefe:

M. C. Alma Edith Martínez Licona

Asistente Editorial:

Lic. Paula López Andrés

Comité Editorial por CBS:

Dra. Edith Arenas Ríos, Dra. Laura Jose-
fina Pérez Flores, Dr. Pedro Luis Valverde
Padilla

Por CBI:

Dr. Hugo Ávila Paredes

Por la Universidad Iberoamericana:

Mtro. Adolfo G. Fink Pastrana

CONTACTOS, REVISTA DE EDUCACIÓN EN CIENCIAS E INGENIERÍA.

3^a Época, No. 136, Número Especial, 50 Aniversario de la Universidad Autónoma Metropolitana a través de la Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería y División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Prolongación Canal de Miramontes 3855, Col. Ex-Hacienda San Juan de Dios, Alcaldía Tlalpan, C.P. 14387, México, Ciudad de México y Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Col. Leyes de Reforma 1a Sección, Iztapalapa, Cd. de México. C.P. 09310, Edificio T144, Tel. 5804 – 4600. Ext. 1144. Página electrónica de la revista: <https://contactos.izt.uam.mx/> y dirección electrónica: cts@xanum.uam.mx Editora responsable MC Alma E. Martínez Licona. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo de Título No. 04-2023-061914482700-102, ISSN 2683-2607, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Mtra. Alma E. Martínez Licona; Unidad Iztapalapa, División de CBI y CBS; fecha de última modificación 15 de octubre de 2024. Tamaño del archivo 12.6 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Fecha de Publicación: Octubre 2024.

Los artículos publicados en **Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería** son sometidos a arbitraje; para ello se requiere enviar

el trabajo en Word a <https://contactos.izt.uam.mx/>

Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería,

UAM – Iztapalapa, T144, Tel. 5804-4600. Ext. 1144

Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186. C.P. 09310

e-mail cts@xanum.uam.mx

Editorial

En el primer semestre de 2015, en este medio de divulgación, Nancy Martín, Alberto Rojas y José Alejandro, integrantes del Departamento de Química (DQ), expusieron el estado de nuestro departamento en el número 95 (enero-marzo 2015) de la revista Contactos. Invitamos a nuestra audiencia a leer esa edición, donde se ofrece una descripción detallada del DQ, la cual no será repetida en este número. Han pasado 9 años, y en el Departamento de Química ha habido cambios importantes. Por ejemplo, el número de áreas de investigación mencionadas por Martín et al. no ha cambiado. Sin embargo, ahora son áreas académicas, lo que implica que tanto la docencia como la difusión son parte de las discusiones que se tienen en cada área académica y no solamente la investigación. Por otro lado, la planta académica sí ha sufrido enormes cambios dentro del DQ durante este período, ya que hemos tenido 10 jubilaciones, 2 decesos y actualmente contamos con 4 prejubilaciones. Posiblemente supusimos que nuestras profesoras y nuestros profesores siempre estarían con nosotros, pero el tiempo no pasa en vano y es implacable ante la vida. Evidentemente, el cambio generacional llegó al DQ de forma estrepitosa. Afortunadamente, la planta académica del DQ ha asumido de manera responsable el cambio generacional y, con la participación de todo el profesorado de tiempo completo e indeterminado, ha discutido las políticas que guiarán este proceso. Por ese motivo, como primer paso, en febrero de 2022 se llevaron a cabo dos reuniones departamentales para generar consensos. En dichas reuniones se acordó el perfil profesional para las nuevas contrataciones, se definieron las líneas de investigación prioritarias y se estableció que las contrataciones de profesoras y profesores visitantes se realizarán para atender

dichas líneas de investigación. Además, se acordó que los procesos de selección se llevarían a cabo de manera abierta, mediante convocatorias emitidas por comités integrados por el profesorado del DQ.

En octubre de 2023, se llevaron a cabo dos nuevas reuniones departamentales para acordar la distribución del número de integrantes entre las áreas académicas, buscando un equilibrio entre todas las áreas. Además, se estableció una matriz de evaluación que se aplicaría a las profesoras y profesores visitantes al término del segundo año de su contratación, con el fin de determinar la pertinencia de un concurso de oposición. También se definieron nuevas líneas de investigación.

Al momento de la elaboración de este artículo se tienen 9 profesoras y profesores visitantes que participaron en las convocatorias emitidas por el DQ. Las líneas de investigación que se están apoyando con estas contrataciones son:

- Determinación experimental de la interacción fármaco-receptor y su caracterización estructural.
- Diseño y aplicación de métodos catalíticos o electrocatalíticos para la generación de energías limpias.
- Remediación del medio ambiente por rutas catalíticas.
- Diseño y aplicación de métodos analíticos para caracterizar la síntesis y el producto final de materiales para la generación y almacenamiento de energías limpias.
- Técnicas espectroscópicas para la caracterización de materiales nanomé-

tricos sintetizados para procesos catalíticos.

- Desarrollo de modelos predictivos que simulen procesos dinámicos y en equilibrio de la adsorción competitiva de gases en sistemas porosos.
- Desarrollo de técnicas de caracterización experimental de la estructura superficial de materiales porosos.
- Desarrollo y aplicación de la dinámica molecular de sistemas multicomponentes y multifásicos en el estudio de fármacos.

En este número especial de la Revista Contactos, el Departamento de Química presenta las líneas de investigación que están desarrollando las nueve profesoras y profesores visitantes que han participado en los concursos abiertos emitidos por el DQ a través de todos los medios electrónicos disponibles. Naturalmente, estas contrataciones también participan activamente en la docencia, en la difusión de su disciplina y en la divulgación de la ciencia.

Al finalizar la lectura de este número especial, se podrá obtener una visión clara de los proyectos de investigación en curso en el DQ, además de los ya existentes, los cuales tendrán un fuerte impacto en

la investigación dentro de uno de los departamentos de química más importantes del país. Dada la naturaleza de la química como disciplina, es evidente que la mayoría de los proyectos están orientados a actividades experimentales, en respuesta a la ausencia de colegas que han dejado nuestra institución por diversas razones. Sin embargo, es importante destacar que el DQ también se está fortaleciendo en el ámbito de la simulación molecular. De este modo, el DQ está mostrando una faceta interdisciplinaria que responde a las necesidades del mundo actual.

Que este número especial de la Revista Contactos sirva como una rendición de cuentas hacia la sociedad, demostrando el compromiso del DQ con una gestión responsable de las contrataciones futuras y que lo que se invierte en esta universidad pública es en beneficio de la misma sociedad.

Ciudad de México a 26 de julio de 2024

Editores Invitados

*Lucero González Sebastián
Víctor Manuel Trejos Montoya
Jorge Garza Olguín*



Información para autores

Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería, Revista dirigida a profesores y a estudiantes de estas disciplinas.

Está registrada en el índice de revistas de divulgación de Conacyt, así como en Latindex, Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal.

Para publicar, los trabajos deberán ser originales y accesibles a un público amplio con formación media superior o universitaria pero no especializada; los temas deberán presentarse en forma clara. Cada colaboración debe incluir figuras, diagramas, ilustraciones, fotografías, etc. (otorgando el crédito correspondiente en caso de no ser original), que hagan más accesible la presentación.

Las secciones que la constituyen son:

- 1. Divulgación.** Artículos que presentan temas científicos con enfoques novedosos y accesibles (15 cuartillas).
 - 2. Educación científica.** Enfoques originales en la enseñanza de temas particulares (15 cuartillas).
 - 3. Artículos especializados.** Reportes breves de investigación, relacionados con una problemática concreta (15 cuartillas).
 - 4. Crónicas.** Historia y desarrollo de conceptos científicos, así como teorías alternativas (15 cuartillas).
 - 5. Divertimentos.** Juegos y acertijos intelectuales (5 cuartillas).
 - 6. Noticias breves.** Información de actualidad en el mundo de la ciencia (4 cuartillas).
 - 7. Los laureles de olivo.** Los absurdos de la vida cotidiana y académica (4 cuartillas).
- En todos los casos se debe incluir los nombres completos de los autores con su adscripción, dirección, teléfono y dirección de correo electrónico.

Normas

Las colaboraciones a las secciones 1 a 4 deberán ajustarse a las siguientes normas:

1. Resumen escrito en español e inglés.
2. 4 palabras clave en español en inglés.
3. Cuando se incluya una abreviatura debe explicarse por una sola vez en la forma siguiente: Organización de los Estados Americanos (OEA). . .
4. Cuando se utilice un nombre técnico o una palabra característica de una disciplina científica deberá aclararse su significado de la manera más sencilla posible.

5. Las citas textuales deberán ir de acuerdo al siguiente ejemplo: En cuanto la publicación del placebo se asevera que “el efecto placebo desapareció cuando los comportamientos se estudiaron en esta forma” (Núñez, 1982, p.126).

6. Las referencias (no más de 10) se marcarán de acuerdo al siguiente ejemplo: Sin embargo, ese no es el punto de vista de la Escuela de Copenhague (Heisenberg, 1958), que insiste en. . .

7. Al final del artículo se citarán las referencias por orden alfabético de autores. Pueden añadirse lecturas recomendadas (no más de 5).

8. Cada referencia a un artículo debe justarse al siguiente formato: Szabadvary, F. y Oesper, E., Development of the pH concept, J. Chem. Educ, 41 [2], pp.105 -107, 1964.

9. Cada referencia a un libro se ajustará al siguiente formato: Heisenberg, W., Physics and Philosophy. The Revolution in Modern Science, Harper Torchbook, Nueva York, pp.44-58, 1958.

10. Para páginas electrónicas: dirección (fecha de acceso).

11. Los títulos de reportes, memorias, etcétera, deben ir subrayados o en itálicas.

Envío y características del artículo

El envío del artículo deberá ser en archivo electrónico, en Word, tipo de letra Times New Roman, tamaño 12 con interlineado sencillo y uso de editor de ecuaciones.

En el caso de ilustraciones por computadora (BMP, JPG, TIFF, etc.) envíelos en archivos por separado. El material es recibido en:

Contactos, Revista de Educación en Ciencias e Ingeniería.

UAM – Iztapalapa, T144,

Información: cts@xanum.uam.mx,

Tel. 5804-4600. Ext. 1144.

Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186.

C.P. 09310

Arbitraje

El Comité utiliza un sistema de arbitraje anónimo que requiere un mes. Se entiende que los autores no han enviado su artículo a otra revista y que dispondrán de un plazo máximo de un mes para incorporar las observaciones de los árbitros.

La decisión final de publicar un artículo es responsabilidad exclusiva del Comité Editorial.



Contaminantes recalcitrantes, el reto en el tratamiento de aguas residuales

J. Edgar Carrera Crespo
*Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*



Resumen

El agua es un recurso que utilizamos todos los días, es parte fundamental de nuestra existencia, tanto que requerimos al menos consumir 2 litros de agua diarios para un buen funcionamiento de nuestro organismo. Asimismo, la empleamos en nuestra higiene, en el lavado de prendas, frutas, utensilios, automóviles, como medio de arrastre de nuestros desechos, entre otras actividades. Toda esta agua se utiliza una sola vez y va directamente hacia el drenaje, mezclándose con otro tipo de aguas residuales, provenientes de industrias y hospitales, incrementando la variedad de contaminantes, hasta que llega a una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en el mejor de los casos. Sin embargo, algunos de los contaminantes presentes en el agua residual, no pueden ser degradados o removidos mediante los tratamientos convencionales que se emplean en las PTAR, por ejemplo, el de lodos activados, uno de los más utilizados en las plantas de tratamiento en México. Dentro de estos compuestos recalcitrantes se encuentran algunos productos de cuidado personal, de limpieza y medicamentos, especialmente antibióticos. Debido al envío de aguas tratadas a cuerpos de agua, como acuíferos y lagos, se ha detectado la presencia de antibióticos, representando un riesgo para la vida acuática y para la salud humana. Por lo tanto, es necesario trabajar en tratamientos avanzados para lograr la degradación o remoción de este tipo de contaminantes en aguas residuales. En este artículo se presenta un panorama de las aguas residuales, los problemas de los procesos de tratamiento convencionales para degradar ciertos compuestos orgánicos, así como algunos de los tratamientos avanzados que se están desarrollando para degradar o eliminar estos contaminantes recalcitrantes.

Palabras clave: Aguas residuales, contaminantes recalcitrantes, tratamientos avanzados, antibióticos

Abstract

Water is a resource that we use every day, it is a fundamental part of our existence, so much so that we need to consume at least 2 liters of water daily for the proper functioning of our body. Likewise, we use it in our hygiene, for washing clothes, fruits, utensils, cars, for transporting our organic waste and other activities. All this water, which we generally use only once, goes directly to the drainage pipe, mixing with other types of wastewaters, such as those discharged by industries and hospitals, increasing the variety of pollutants until it arrives, in the best of cases, to wastewater treatment plant (WWTP). However, some of the contaminants contained in wastewater cannot be degraded or removed by conventional treatments used in WWTP, such as activated sludge, one of the most used in treatment plants in Mexico. Among these recalcitrant compounds are some personal care products, cleaning products and pharmaceuticals, especially antibiotics. The presence of these latter in water bodies such as aquifers or lakes, where part of the treated water is sent, represents a risk to aquatic life and human health. Then, this makes necessary to work in the search of advanced treatments to achieve the degradation or removal of this type of contaminants in wastewater. This article shows an overview of wastewater, the problems of conventional treatment processes to degrade certain organic compounds, as well as some of the advanced treatments that are being developed to degrade or eliminate these recalcitrant contaminants.

Keywords: Wastewater, recalcitrant contaminants, advanced treatments, antibiotics

Introducción

El agua que usamos en nuestras actividades cotidianas, como en la ducha, lavado de manos, lavado de ropa, descarga de sanitarios, entre otras, generalmente es vertida hacia el sistema de drenaje. En el año 2020 en México, se generaron 8,820 hm³ (hectómetros cúbicos) de aguas residuales municipales, equivalentes a 279.8 m³/s (CONAGUA, 2022), por lo que cada 3 horas se tuvo un volumen suficiente como para llenar el estadio Azteca. Sin embargo, de estas aguas residuales municipales generadas, sólo se recolectó mediante los sistemas de alcantarillado municipal alrededor del 77%, de la cual únicamente el 67.2% fue tratada en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), es decir, del volumen total de agua residual municipal que se generó en México en el año 2020, sólo se trató el 51.7% (CONAGUA, 2022), quedando prácticamente la mitad de esta agua sin tratar. Además, falta considerar el agua residual no municipal desechada por otros sectores como la industria, que en el mismo año generó 7,010 hm³, tratando únicamente el 32.2%. Si juntamos el total de agua residual generada en el año 2020, municipal y no municipal, tenemos que sólo se trató el 43%, por lo que más de la mitad del agua residual desechada, pudo llegar a cuerpos de agua sin haber recibido algún tipo de tratamiento. Por otra parte, aún el agua residual después de ser tratada podría contener algunos tipos de contaminantes, debido a que los procesos convencionales que se utilizan en las PTAR, como el tratamiento mediante lodos activados, se encuentran limitados para llevar a cabo su degradación o remoción, ya que remueven principalmente desechos orgánicos de aguas residuales domésticas, los cuales pueden ser degradados mediante microor-

ganismos. Sin embargo, las aguas negras que reciben las PTAR son una mezcla de todas las aguas residuales generadas en la ciudad, como la de las industrias y hospitales, incrementándose la cantidad y variedad de contaminantes, de los cuales algunos no pueden ser degradados mediante los tratamientos convencionales utilizados en las PTAR, como el de lodos activados, que es el principal proceso de tratamiento de aguas residuales municipales empleado en el 49% de las PTAR en México (CONAGUA, 2022). Por lo tanto, estos contaminantes son conocidos como contaminantes recalcitrantes, que de acuerdo con la definición del Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA), son aquellos que, por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación, sea biológico o químico (IMTA, 2012). La forma de identificar este tipo de contaminantes es analizando la composición del influente (agua a tratar) y del efluente (agua tratada) de las PTAR. Si las concentraciones de un compuesto detectadas en el influente y efluente son iguales o similares, nos estaría indicando la presencia de un contaminante recalcitrante, es decir, un compuesto que no pudo ser degradado mediante el proceso empleado en la PTAR. Por esta razón, se están desarrollando procesos alternos que sean capaces de degradar o eliminar estos contaminantes, los cuales son conocidos como tratamientos avanzados. Dentro de estos tratamientos, que están basados en la generación de especies altamente oxidantes, los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos han mostrado buenos porcentajes de degradación de contaminantes recalcitrantes en medios acuosos, en comparación con los logrados mediante procesos convencionales. En el

área académica de Catálisis de la UAM-Iztapalapa, sintetizamos, caracterizamos y evaluamos materiales en la degradación o remoción de compuestos orgánicos, empleando procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, colaborando en la búsqueda de materiales y procesos que puedan llevar a cabo la eliminación de los contaminantes recalcitrantes, que es el reto actual en el tratamiento de aguas residuales.

Contaminantes recalcitrantes

Los contaminantes recalcitrantes son compuestos que no pueden ser degradados mediante procesos químicos o biológicos convencionales, por lo que su nombre está asociado a su alta estabilidad química. Dentro de este tipo de contaminantes se encuentran agroquímicos, fenoles, colorantes, surfactantes, pesticidas y compuestos farmacéuticos, que pueden permanecer por largos períodos en el ambiente y podrían ser dañinos para las especies vivas, incluyendo a los humanos (Fouad, 2021). Algunos de estos contaminantes se encuentran clasificados como contaminantes orgánicos persistentes (COP), que además de ser recalcitrantes, son tóxicos y pueden bioacumularse. El benceno, tolueno, xileno y pesticidas como aldrin, dieldrin, eldrin, mirex, hexaclorobenceno y diclorodifeniltricloroetano, este último mejor conocido como DDT, están clasificados como COP (Kumar, 2022). Debido al riesgo que representan estos contaminantes, en el año 2001 se llevó a cabo un tratado dentro del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP), donde se adoptó la Convención de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes, con directrices específicas basadas en el protocolo de Aarhus de 1998, para disminuir a escala global el nivel de COP en el medio ambiente (Ku-

mar, 2022). México firmó este convenio el 23 de mayo de 2001, ratificándolo el 10 de febrero de 2003. Fue el primer país de Latinoamérica que ratificó este convenio, el cual entró en vigor el 17 de mayo de 2004. Por otra parte, los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) presentes como contaminantes en el ambiente, tales como derivados de fragancias, medicamentos, agentes antibacterianos o conservantes de cosméticos, no están clasificados como COP, aunque algunos tienen características similares a este tipo de contaminantes, como ser persistentes a la degradación, toxicidad y bioacumulación. A las concentraciones comúnmente reportadas en el ambiente, los PPCP raramente son tóxicos, pero la capacidad de estos compuestos para alterar los procesos y funciones ecológicas en los ecosistemas de agua dulce es frecuentemente subestimada (Richmond, 2017). Por lo anterior, es necesario detectar el tipo de compuestos orgánicos que contienen los efluentes de las PTAR, para desarrollar e implementar procesos que sean capaces de degradar o remover estos contaminantes, antes de que los efluentes sean vertidos en cuerpos de agua.

Contaminantes en influentes y efluentes de PTAR en México

En México, se han realizado estudios para cuantificar algunos contaminantes presentes en los influentes y efluentes de las PTAR (Figura 1), como el llevado a cabo por Peña-Álvarez y Castillo-Alanís (Peña-Álvarez, 2015), donde analizaron los influentes y efluentes de 3 PTAR localizadas en la Ciudad de México, la de Cerro de la Estrella, la de Ciudad Universitaria (CU) y una en Coyoacán. Aunque no mencionan el tipo de tratamiento de las PTAR, al menos las dos primeras emplean el pro-



Figura 1. Esquema de las etapas del tratamiento de aguas residuales, donde se utiliza el proceso de lodos activados (imagen tomada de la página de X, antes twitter, de SACMEX, modificada con fines ilustrativos).

ceso de lodos activados, el más utilizado en las PTAR en México, que consiste principalmente en el uso de lodos conteniendo bacterias, capaces de alimentarse de materia como los desechos orgánicos de los humanos (Figura 1). Algunas plantas se encuentran trabajando por debajo de su

capacidad o están fuera de operaciones, como fue el caso de la PTAR de CU en el año que se realizó esta investigación, por tal motivo sólo se analizó el influente en esta planta. En la Tabla 1 se muestran los resultados de los análisis realizados a los influentes y efluentes.

Planta		Contaminantes				
		Ibuprofeno (ng/mL)	Clorofeno (ng/mL)	Naproxeno (ng/mL)	Triclosán (ng/mL)	Bisfenol A (ng/mL)
Cerro de la Estrella (8/sep/08)	Influente	0.38	0.14	3.47	1.52	2.46
	Efluente	NC	ND	0.30	0.08	0.21
Cerro de la Estrella (22/sep/08)	Influente	0.49	1.79	8.93	0.87	2.44
	Efluente	0.34	1.34	0.20	0.19	0.41
Cerro de la Estrella (29/sep/08)	Influente	2.15	1.51	21.03	8.04	0.43
	Efluente	0.08	0.25	0.76	0.22	NC
Coyoacán (8/sep/08)	Influente	0.41	0.23	3.45	2.50	1.18
	Efluente	0.16	NC	0.41	0.64	0.07
Coyoacán (22/sep/08)	Influente	1.80	2.40	18.94	6.66	1.19
	Efluente	0.06	1.38	NC	0.32	0.03
Coyoacán (29/sep/08)	Influente	1.85	1.48	24.86	9.34	0.81
	Efluente	0.03	0.95	NC	2.63	0.02
CU (12/sep/08)	Influente	0.23	0.21	2.85	1.15	0.29
CU (22/sep/08)	Influente	0.62	0.07	4.10	1.43	0.33
CU (29/sep/08)	Influente	0.57	0.12	8.92	1.59	0.81

NC=No cuantificado
ND= No detectado

Tabla 1. Cuantificación de los contaminantes seleccionados para ser detectados en los influentes y efluentes analizados (Peña-Álvarez, 2015).

Contaminante	Influyente (promedio) µg/L	Efluente (promedio) µg/L	% de remoción*
Tetraciclina	72.7	64.9	10.7
Cefaclor	3.2	2.3	28.1
Cefadroxilo	5.0	4.7	6
Ampicilina	17.1	15.5	9.3
Clonazepam	1.3	0.7	46.1
Lormetazepam	13.5	12.2	9.6
Cis-androsterona	2.9	2.6	10.3
Morfina	3.5	3.2	8.6
Metadona	0.1	0.1	0

*Obtenido a partir de los influentes y efluentes promedio.

Tabla 2. Cuantificación y porcentaje de remoción, de algunos contaminantes seleccionados para ser detectados en el influente y efluente de la PTAR-Atapaneo (Robledo-Zacarías, 2017).

De acuerdo con los datos de la Tabla 1, prácticamente en todos los análisis se detectaron los contaminantes en los efluentes de las PTAR, indicando que los procesos de tratamiento empleados son insuficientes para degradar o remover estos compuestos orgánicos. Asimismo, Robledo-Zacarías y colaboradores (Robledo-Zacarías, 2017), llevaron a cabo el análisis del influente y efluente de una PTAR ubicada en Morelia, Michoacán, México (PTAR-Atapaneo). Esta planta recibe aguas residuales domésticas e industriales, así como pluviales, realizando el tratamiento básicamente en 6 etapas: 1) Tratamiento primario (cribado), 2) Sedimentación primaria, 3) Filtros biológicos, 4) Reactor biológico (lodos activados), 5) Sedimentador secundario, 6) Unidad de desinfección (cloración). Para el estudio de contaminantes en influente y efluente, realizaron el muestreo del 24 al 30 junio del 2013 (temporada de estiaje), para evitar la dilución de los contaminantes con las aguas pluviales. Algunos de los contaminantes detectados a la entrada y salida de esta PTAR, así como el porcentaje de remoción, son mostrados en la Tabla 2.

En ambos estudios, los contaminantes identificados en el influente también se detectaron en el efluente, la mayoría con un porcentaje de remoción menor al 11%, evidenciando que los procesos basados en tratamientos biológicos tienen una muy baja eficiencia en la degradación de ciertos compuestos orgánicos, como los mostrados en las Tablas 1 y 2. De tal forma, la presencia de estos contaminantes en las aguas tratadas podría representar un riesgo para la vida acuática y la salud humana, ya que este tipo de aguas se utilizan para recargar acuíferos mediante infiltración superficial o por inyección directa, así como para la recarga de cuerpos de agua superficiales, como en el caso de la CDMX, donde los lagos de Xochimilco y Tláhuac se recargan con aguas tratadas, las cuales lamentablemente también reciben descargas de aguas negras. Los antibióticos forman parte de los contaminantes detectados en aguas tratadas y cuerpos de agua, esto preocupa a la comunidad científica, ya que pueden acelerar la proliferación de patógenos resistentes a productos antibacterianos (resistencia antibiótica), alteraciones en la vida acuática y en la microbiota humana (So-

sa-Hernández, 2021). En la Tabla 2 se observan 4 antibióticos, la tetraciclina, cefaclor, cefadroxilo y ampicilina, de los cuales después del tratamiento sólo se removió el 10.7, 28.1, 6 y 9.3 %, respectivamente, es decir, más del 70% de la cantidad detectada de estos contaminantes a la entrada se encontró en el efluente, que es utilizado para actividades como riego y recarga de cuerpos de agua en la ciudad. Por tal motivo, se tiene el reto de degradar o remover este tipo de contaminantes recalcitrantes de las aguas tratadas. Afortunadamente, tratamientos avanzados como la fotocatalisis y fotoelectrocatalisis, han mostrado muy buenas eficiencias de degradación o remoción de contaminantes recalcitrantes a nivel laboratorio, degradando prácticamente el compuesto orgánico en su totalidad. Sin embargo, existen pocos estudios bajo condiciones reales y escalamientos, debido a que algunos materiales catalíticos pueden presentar ciertos inconvenientes en ambientes reales, como baja estabilidad química, fotodegradación, desprendimiento del sustrato o inactivación, entre otros. En el área académica de Catálisis, del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa, estamos desarrollando la línea de investigación en materiales fotoelectrocatalíticos y electrocatalíticos, con el fin de diseñar materiales con una alta estabilidad y eficiencia en la remoción de contaminantes en medios acuosos, que puedan ser empleados en condiciones y parámetros reales, para aplicarlos en procesos avanzados junto con los tratamientos biológicos u otros procesos, teniendo la capacidad de eliminar los contaminantes recalcitrantes presentes en las aguas residuales, de tal forma que las aguas tratadas sean utilizadas en diversas actividades sin representar un riesgo para la salud de los seres vivos.

Fotocatálisis y fotoelectrocatalisis

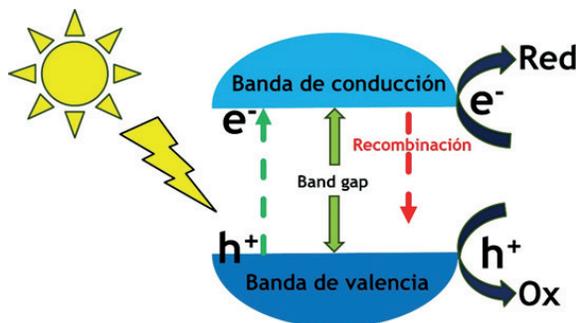


Figura 2. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis.

Varios compuestos orgánicos clasificados como contaminantes recalcitrantes han sido degradados o removidos en medios acuosos, mediante tratamientos avanzados como la fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. Ambos procesos consisten principalmente en activar un material catalítico mediante iluminación. Estos materiales catalíticos generalmente son semiconductores, con una separación entre sus bandas de valencia (banda llena de electrones) y de conducción (banda vacía), necesitando una energía igual o mayor a esta separación, conocida como band gap, para pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 2). Si el material fotocatalítico puede fotoactivarse con luz visible, esta energía puede provenir de una fuente luminosa como el sol, pero si el fotocatalizador tiene un band gap mayor a la energía de la luz visible, necesitaría ser irradiado con mayor energía, como la radiación ultravioleta. Alrededor del 5% del espectro solar es radiación ultravioleta, por lo que se buscan materiales fotocatalíticos o fotoelectrocatalíticos que se activen con luz visible, químicamente estables y no se degraden con la ilumi-

nación. Además, deben presentar baja recombinación para tener mayor cantidad de huecos disponibles para oxidar directa o indirectamente los compuestos orgánicos, es decir, cuando el electrón es excitado o movido hacia la banda de conducción hay una ausencia del electrón en la banda de valencia conocida como hueco, generándose el par electrón/hueco (e^-/h^+), pero si los electrones regresan a donde están los huecos, es decir, se recombinan, ya no se tendrían estos huecos disponibles, por lo que ya no habría oxidación directa o indirecta del compuesto orgánico (Figura 2), teniendo un material fotocatalítico o fotoelectrocatalítico ineficiente para la degradación de contaminantes orgánicos.

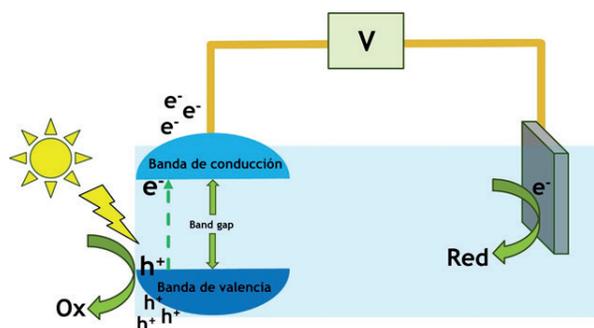


Figura 3. Representación esquemática del proceso de fotoelectrocatalisis.

En el caso de los materiales fotocatalíticos, una estrategia para disminuir la recombinación es unir dos o más semiconductores, que tengan una alineación de bandas de valencia y conducción convenientes para incrementar la separación de los pares electrón/hueco fotogenerados. Para los materiales fotoelectrocatalíticos es más sencillo disminuir la recombinación, ya que una estrategia puede ser aplicar un gradiente de potencial para separar los electrones y huecos fotogenerados (Figura 3), pero se tiene el

inconveniente de requerir energía adicional para llevar a cabo este proceso.

Otro aspecto importante que considerar en estos materiales es que haya alta disponibilidad de sus precursores, que sean de bajo costo y con la posibilidad de que puedan obtenerse en grandes cantidades, para que puedan ser aplicados en procesos a gran escala. Dentro del grupo Web-CRG (Water, energy and biomass, Catalysis Research Group), perteneciente al área de Catálisis, estamos desarrollando materiales con la capacidad de fotoactivarse en la región visible o cercana al visible, con alta estabilidad química y desempeño fotoelectrocatalítico. Además, estos catalizadores son obtenidos a partir de precursores altamente disponibles, como titanio, hierro y zinc, con un costo medio a bajo, empleando técnicas de síntesis que podrían ser escalables. Asimismo, evaluamos la eficiencia de los materiales y procesos fotoelectrocatalíticos en la degradación o remoción de contaminantes bajo distintas condiciones y parámetros de experimentación, con el fin de encontrar las más convenientes para incrementar la degradación o eliminación del contaminante y los subproductos generados en el proceso. Se han realizado estudios con el financiamiento otorgado mediante el proyecto SECTEI/152/2023, donde se está evaluando la degradación de oxitetraciclina, un antibiótico que ha sido detectado en efluentes de PTAR.

En la Figura 4 se muestran los espectros de absorción UV-Vis, obtenidos durante la evaluación de la degradación de oxitetraciclina mediante un proceso fotoelectrocatalítico, donde se utilizó un fotoelectrocatalizador basado en nanoestructuras de TiO_2 , variando las condiciones de experimentación, por lo que la cantidad degradada del

contaminante y sus subproductos es diferente. Este comportamiento lo observamos por los espectros de absorbancia obtenidos para cada condición, donde los picos de absorbancia característicos de la oxitetraciclina a aproximadamente 275 y 360 nm, prácticamente no se detectan después de los tratamientos, en particular para la condición final 4 (línea naranja), donde no se observan picos de absorbancia entre 250 y 450 nm, confirmando un mayor porcentaje de degradación del contaminante. Asimismo, estas mediciones mostraron que hay distintos factores que pueden alterar la eficiencia del proceso fotoelectrocatalítico, como las especies presentes en el medio acuoso, un punto muy importante a considerar si los fotoelectrocatalizadores se van a aplicar en la degradación de contaminantes orgánicos, presentes en aguas residuales o tratadas reales.

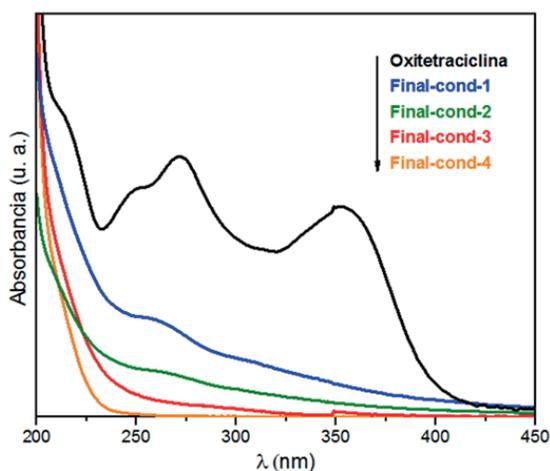


Figura 4. Espectros de absorción UV-Vis obtenidos para: la solución inicial conteniendo 20 ppm de oxitetraciclina (Oxitetraciclina), las soluciones finales después de un tratamiento fotoelectrocatalítico por 120 minutos, donde se modificaron las condiciones de la experimentación, como composición del electrolito (Final-cond-1 y Final-cond-2) y configuración de la iluminación (Final-cond-3 y Final-cond-4).

Conclusiones

El gran volumen de aguas residuales que se genera diariamente en México, dificulta tratarla totalmente en las PTAR, quedando más de la mitad del agua residual sin tratamiento, la cual llega a cuerpos de agua con una alta carga de contaminantes, alterando los ecosistemas. Asimismo, aunque el agua sea tratada en una PTAR, existen compuestos orgánicos que no son removidos mediante los procesos convencionales que se emplean en estas plantas de tratamiento, permaneciendo en los efluentes que en ocasiones son utilizados para recargar cuerpos de agua, generando un riesgo para las especies vivas. Por lo tanto, es necesario tomar medidas para disminuir la cantidad de aguas residuales generadas, así como implementar que los efluentes con una carga alta de contaminantes, como los de industrias y hospitales, reciban un tratamiento previo antes de ser enviados al sistema de alcantarillado o descargados en cuerpos de agua. Además, es importante desarrollar tratamientos avanzados que sean capaces de degradar o eliminar los compuestos orgánicos que no pueden ser removidos mediante tratamientos secundarios como lodos activados. En el área académica de Catálisis del Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa, trabajamos en el desarrollo de tratamientos avanzados, que permitan incrementar el porcentaje de degradación o eliminación de contaminantes recalcitrantes, que es el reto actual en el tratamiento de aguas residuales.

Agradecimientos

Agradecemos a la SECTEI por el financiamiento otorgado al proyecto SECTEI/152/2023 “Desarrollo de sistemas de captación-tratamiento de aguas grises y pluviales en la UAM-I, como estrategia

para aminorar el estrés hídrico al oriente de la CDMX”.

La imagen de las etapas del tratamiento de aguas residuales, donde se utiliza el proceso de lodos activados, fue tomada de la página de X (antes twitter), de SACMEX-CDMX.

<https://x.com/SacmexCDMX/status/1443991603719331843>

La fotografía de la planta de tratamiento de Cerro de la Estrella fue tomada de la página de X (antes twitter), del Gobierno de la Ciudad de México.

<https://twitter.com/GobCDMX/status/1691553027042238781>

La fotografía del lago de Xochimilco fue captada por Vanessa Mateos Cortés, alumna de la licenciatura en Química de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

CONAGUA (2022). Estadísticas del agua en México 2021. CONAGUA: México.

Fouad, K., Bassyouni, M., Alalm, M.G., Saleh M.Y., Recent developments in recalcitrant organic pollutants degradation using immobilized photocatalysts, *Appl. Phys. A*, 127, pp. 612, 2021.

IMTA (2012). Filtración de aguas residuales con contaminantes recalcitrantes para remoción de macronutrientes. <https://www.gob.mx/imta/articulos/filtracion-de-aguas-residuales-con-contaminantes-recalcitrantes-para-remocion-de-macronutrientes>.

Kumar, J.A., Krithiga, T., Sathish, S., Renita, A.A., Prabu, D., Lokesh, S., Geetha, R., Namasivayam, S.K.R., Sillanpaa, M., Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis, *Sci. Total Environ.*, 831, pp. 154808, 2022.

Peña-Álvarez, A., Castillo-Alanís A., Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM), *TIP Rev. Esp. Cienc. Quím. Biol.*, 18[1], pp. 29-42, 2015.

Richmond, E.K., Grace, M.R., Kelly, J.J., Reisinger, A.J., Rosi, E.J., Walters, D.M., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) are ecological disrupting compounds (EcoDC), *Elem. Sci. Anth.*, 5, pp. 66, 2017.

Robledo-Zacarías, V.H., Velázquez-Machuca, M.A., Montañez-Soto, J.L., Pimentel-Equihua, J.L., Vallejo-Cardona, A.A., López-Calvillo, M.D., Venegas-González, J., Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México, *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 33[2], pp. 221-235, 2017.

Sosa-Hernández, J.E., Rodas-Zuluaga, L.I., López-Pacheco, I.Y., Melchor-Martínez, E.M., Aghalari, Z., Salas-Limón, D., Iqbal, H.M.N., Parra-Saldívar, R., Sources of antibiotics pollutants in the aquatic environment under SARS-CoV-2 pandemic situation, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 4, pp. 100127, 2021.

Catálisis y Biomasa: Una Dupla Prometedora para la Producción de Energía Renovable

Lucero González Sebastián
Química Inorgánica, Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México

BIOMASA



BIOCOMBUSTIBLES

Resumen

La biomasa, que incluye materiales orgánicos como residuos agrícolas, forestales y de alimentos, constituye una fuente valiosa de energía renovable debido a su abundancia y capacidad de regeneración. La transformación catalítica de la biomasa representa una prometedora vía para aprovechar este recurso renovable y contribuir a la mitigación del cambio climático y el desarrollo sostenible. Sin embargo, su conversión eficiente en energía utilizable presenta desafíos debido a su estructura compleja.

Por lo general, la transformación de la biomasa requiere el uso de catalizadores que faciliten las reacciones químicas necesarias para descomponer y transformar sus componentes en productos útiles, como biocombustibles y productos químicos de alto valor agregado. La función de estos catalizadores es acelerar la velocidad de las reacciones, reducir las temperaturas y presiones requeridas y dirigir la selectividad de los productos.

La investigación en este campo se enfoca en desarrollar catalizadores más activos, selectivos y estables, que permitan el aprovechamiento de la biomasa como un recurso de energía renovable para avanzar hacia una economía más sostenible.

Palabras clave: Biomasa, Energía Renovable, Catálisis, Biocombustibles.

Abstract

Biomass comprises organic materials such as agricultural, forestry, and food waste, making it a valuable source of renewable energy due to its abundance and regenerative capacity. The catalytic activation of biomass represents a promising pathway to generate renewable energy and contri-

bute to climate change mitigation and sustainable development. However, efficiently converting biomass into usable energy poses challenges due to its complex structure.

Typically, biomass activation requires catalysts to facilitate its degradation and transformation into useful products, such as biofuels and high-value-added chemicals. The main function of these catalysts is to accelerate reaction rates, reduce required temperatures and pressures, and enhance reaction selectivity.

Research in this field focuses on developing catalysts that are more active, selective, and stable, thereby utilizing biomass as a renewable resource and advancing towards a more sustainable economy.

Keywords: Biomass, Renewable Energy, Catalysis, Biofuels.

1. Introducción

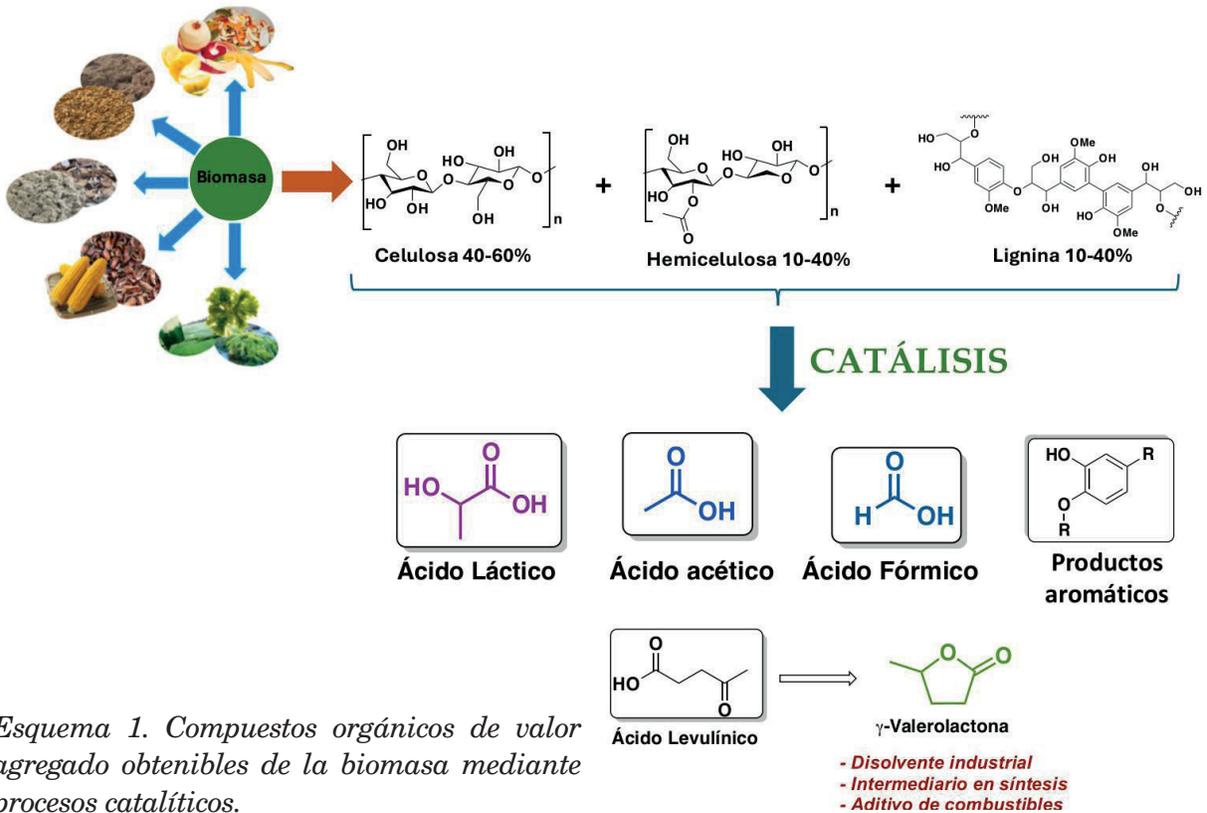
En la actualidad el petróleo es el principal recurso de carbono no renovable y ha desempeñado un papel fundamental en la historia moderna, impulsando el desarrollo económico, industrial y tecnológico. Esta valiosa materia prima, compuesta principalmente por hidrocarburos, ha sido aprovechada en una amplia gama de aplicaciones, desde la generación de energía y el transporte hasta la fabricación de productos químicos y diversos materiales. Sin embargo, el uso excesivo de este combustible ha provocado su agotamiento gradual, generando una preocupación creciente debido a la incertidumbre sobre su disponibilidad en los próximos años. Además, el deterioro ambiental causado por la combustión de este recurso ha motivado la búsqueda de energías alternativas a la de los combustibles fósiles para garantizar un suministro sostenible y

seguro de energía para las generaciones futuras.(Cherubini, 2010)

En este contexto las energías renovables, como la solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y biomasa, han surgido como una alternativa prometedora para abordar la escasez de petróleo, ofreciendo una fuente de energía abundante, limpia y sostenible. En particular, la biomasa, obtenida de plantas, cultivos agrícolas, desechos forestales y residuos orgánicos, se perfila como un posible reemplazo del petróleo y se anticipa que será la principal materia prima en la producción de biocombustibles y productos químicos.(Valentini et al., 2019)

Aunque se han explorado diversos enfoques para activar la biomasa, estos procedimientos aún presentan desafíos debido a su baja selectividad y a las altas temperaturas y presiones necesarias.(Hayes, 2009)

En este contexto, el uso de catalizadores metálicos ha surgido como una alternativa prometedora para la producción de combustibles y compuestos químicos fundamentales para la industria a partir de un recurso renovable.(Hijazi et al., 2022; Yang et al., 2022) Por lo tanto, el desarrollo de catalizadores eficientes es clave para la generación de energías renovables. Es por ello que la presente línea de investigación se enfoca en el desarrollo tecnológico de sistemas catalíticos innovadores para la valorización de la biomasa, abordando dos problemas actuales: establecer un método eficiente para producir energía a partir de desechos orgánicos, proporcionando una alternativa sostenible ante la inminente crisis petrolera, y mitigar la contaminación derivada del exceso de desechos urbanos, fortaleciendo así la investigación que se desarrolla en la UAM Iztapalapa y el conocimiento en este campo.



Esquema 1. Compuestos orgánicos de valor agregado obtenibles de la biomasa mediante procesos catalíticos.

2. La biomasa como fuente de energía renovable

La biomasa se compone de tres polímeros orgánicos: celulosa (40-50%), lignina (15-30%) y hemicelulosa (20-30%), y su aprovechamiento para la generación de compuestos químicos de alto valor agregado es esencial para alcanzar la sostenibilidad. (Lin et al., 2021) Por ejemplo, a partir de la celulosa se puede obtener ácido levulínico (AL), que es la materia prima para la síntesis de γ -valerolactona (GVL). La GVL es un compuesto fundamental en las industrias de poliésteres y bioplásticos, así como un aditivo para combustibles de gasolina y diésel. (Wright & Palkovits, 2012) Además, se pueden obtener otros compuestos de uso industrial, como ácido fórmico, productos aromáticos, ácido acético, entre otros, Esquema 1. A pesar de que los polímeros orgánicos presentes en la biomasa contienen una cantidad significativa de carbono, hidrógeno y oxígeno, es necesario activarlos para que puedan ser utilizados como fuente de energía. Esto implica fragmentarlos mediante la ruptura de enlaces, un proceso que se puede lograr mediante el uso de catalizadores diseñados específicamente para llevar a cabo este tipo de reacciones. (Rose & Palkovits, 2011)

3. Catálisis

En la actualidad, el desarrollo de tecnologías eficientes para la construcción de bloques orgánicos, materias primas, a través de sistemas catalíticos es fundamental para la química sostenible. Esto no solo es importante desde el punto de vista académico, sino que, debido a su creciente aplicación en síntesis orgánica, materiales y química medicinal, el interés por su escalado a nivel industrial se ha convertido en una prioridad.

La catálisis es un proceso en el cual un catalizador acelera la velocidad de una reacción

química con una menor energía de activación al interactuar con los reactivos para formar intermedios de reacción, Figura 1.

Los catalizadores se pueden clasificar en dos categorías principales: homogéneos y heterogéneos. En la catálisis homogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa, lo que facilita su interacción. En cambio, en la catálisis heterogénea, el catalizador está presente en una fase diferente a la de los reactivos, lo que puede implicar una superficie sólida activa en contacto con una fase gaseosa o líquida. Cada tipo de catálisis ofrece ventajas y desventajas y el empleo de cada una de estas dependerá del proceso específico que se desea abordar. Sin embargo, la comprensión de los mecanismos de acción de cada tipo de catálisis es fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones en la síntesis de productos químicos, la producción de energía y la protección del medio ambiente. (Wang et al., 2024)

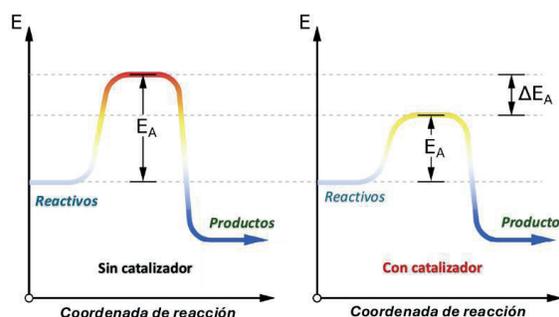


Figura 1. Progreso de una reacción sin y con catalizador.

4. Procesos de hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación y las reacciones de transferencia de hidrógeno son procesos químicos que implican la adición de hidrógeno a un compuesto orgánico insaturado, en presencia de un catalizador, Esquema 2. La principal di-



Esquema 2. Procesos de hidrogenación y transferencia de hidrógeno.

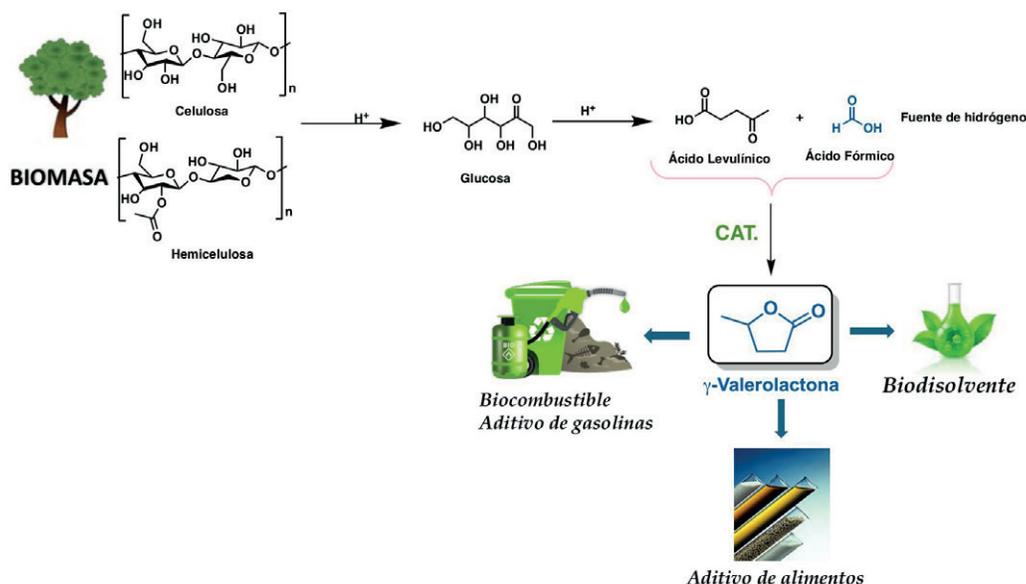
ferencia entre estos dos procesos es que en la hidrogenación catalítica se utiliza H_2 , mientras que en las reacciones de transferencia de hidrógeno se utilizan moléculas capaces de donar o transferir hidrógeno a otro compuesto. Las reacciones de transferencia de hidrógeno ofrecen una alternativa versátil a la hidrogenación catalítica convencional, ya que evitan el uso de hidrógeno molecular, el cual es altamente inflamable y su manejo y almacenamiento resultan peligrosos y costosos. Además, estas reacciones, por lo general, se llevan a cabo a temperaturas y presiones más suaves, lo que reduce los costos de operación y hace que sean más selectivas. (Eppinger & Huang, 2017)

5. Sistemas catalíticos para la obtención de biocombustibles a partir de la biomasa

Cada año se producen más de 4.000 millones de toneladas de biomasa, y su conversión en moléculas plataforma como el ácido levulínico ha sido fundamental para hacer realidad la sostenibilidad. El ácido levulínico puede obtenerse mediante la conversión de celulosa y hemicelulosa catalizada por ácidos. Por otro lado, la hidrogenación del AL para producir γ -valerolactona se considera un puente entre la biorrefinería y la industria petrolera

tradicional. La GVL se utiliza ampliamente como aditivo para combustibles y gasolina, como biodisolvente e intermediario en la síntesis de compuestos químicos. Generalmente, la hidrogenación del AL se consigue utilizando H_2 o moléculas donadoras de hidrógeno como alcoholes secundarios o ácido fórmico, en presencia de un catalizador. En particular, el ácido fórmico representa una fuente de H_2 (4,4 wt% H_2) y además éste se produce de forma estequiométrica con el ácido levulínico a partir de derivados de la biomasa, Esquema 3. Así, con el objetivo de generar un proceso más rentable y racionalizado para producir GVL, se han diseñado una serie de metodologías catalíticas para activar el ácido fórmico y generar H_2 , el cual pueda ser utilizado para llevar a cabo la hidrogenación del AL in situ, mejorando la economía atómica y evitando la separación del AL de la mezcla de reacción.

Hasta ahora, la hidrogenación del AL utilizando ácido fórmico se ha desarrollado con diversos catalizadores metálicos. En particular, los catalizadores basados en rutenio han recibido mucha atención debido a su alta eficiencia en la activación del ácido fórmico (AF) y su posterior uso como fuente directa de hidrógeno en la conversión de LA en GVL. (Hijazi et al., 2022)



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de la γ -valerolactona a partir de la biomasa.

Cabe mencionar que la velocidad de producción y, por ende, el rendimiento de la GVL dependen en gran medida de la estructura y el entorno químico de los sitios activos del catalizador, como ha sido evidenciado por diversos estudios sobre el mecanismo de la reacción de hidrogenación catalítica del AL. Tomando como referencia dichos estudios, se ha desarrollado un proceso eficiente y respetuoso con el medio ambiente para hidrogenar ácido levulínico con ácido fórmico y obtener GVL de forma selectiva utilizando dos catalizadores a base de rutenio: I) heterogéneo y II) homogéneo, los cuales han sido específicamente diseñados para este tipo de procesos.

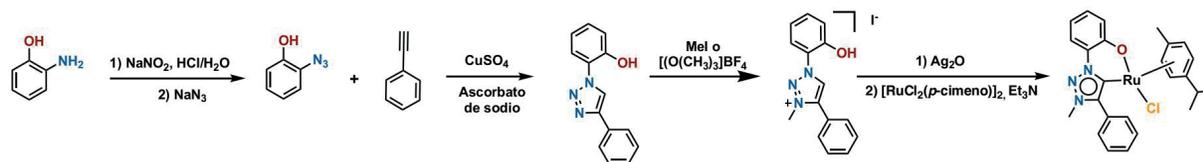
5.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores I y II

I. El óxido mixto de rutenio, magnesio y aluminio, catalizador I (Figura 2), fue sintetizado por la técnica de coprecipitación en una proporción de 3:1 M^{2+}/M^{3+} , utilizando las sales de $RuCl_3$, $Al(NO_3)_3$ y $Mg(NO_3)_2$, así como una disolución básica de $Na_2CO_3/NaOH$. El producto obtenido fue un sólido negro que se calcinó durante 6 horas a 550 °C.

II. El catalizador II (Figura 2) se sintetizó en cuatro pasos. En primer lugar, el 2-aminofenol fue tratado con $NaNO_2/HCl$ y NaN_3 , lo que generó el 2-azidofenol.



Figura 2. Estructuras del óxido mixto de Mg/Al/Ru (catalizador heterogéneo, I) y del compuesto de rutenio coordinado a un ligando bidentado (catalizador homogéneo, II).



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del catalizador II.

Posteriormente, el 2-azidofenol se hizo reaccionar con acetileno en presencia de CuSO_4 y ascorbato, produciendo el ligante con el grupo triazol, el cual fue purificado mediante una columna cromatográfica. Los triazoles son compuestos heterocíclicos que contienen un anillo de cinco miembros compuesto por dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno. Los triazoles, entre otras aplicaciones, son usados como ligantes versátiles en la síntesis de complejos metálicos. En el tercer paso, el ligante con triazol se metiló con MeI, formando la sal de triazol. Finalmente, el catalizador II se obtuvo mediante el tratamiento de la sal de triazol con Ag_2O y una reacción de transmetalación con el precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$ y Et_3N con un rendimiento del 63%.

La caracterización del catalizador I se llevó a cabo mediante diversas técnicas:

- **Difracción de rayos X de polvos (DRX):** Esta técnica estudia la estructura cristalina de los materiales sólidos generando un patrón de difracción característico por la interacción de los rayos X con los átomos de un cristal. En la Figura 3E se presentan los patrones de difracción de rayos X del catalizador I (óxido mixto de rutenio) en los cuales se observan picos en los ángulos 2θ de 43.3° y 62.6° , correspondientes a la difracción

de los planos (200) y (220), respectivamente, lo que indica que la estructura cristalina del catalizador I es cúbica.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM):** Esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de un material, por lo que se estudia la morfología. Cuando el SEM se combina con un detector de energía dispersiva (EDS), se puede llevar a cabo un análisis elemental semicuantitativo, es decir, se pueden determinar los elementos presentes en la muestra. En la Figura 3A se presenta la micrografía del catalizador I, observándose micropartículas laminares. La espectroscopía de absorción de rayos X por energía dispersiva (EDS) reveló la presencia de los elementos Ru, Mg, Al y O en el material (Figura 3C).
- **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):** Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde los rayos X que inciden sobre una muestra provocan la emisión de electrones fotoeléctricos, lo que permite analizar la superficie de un material para estudiar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos químicos, entre otras propiedades. En la Figura 3D se muestra el espectro XPS del catalizador I, mediante el cual se determinó su composición

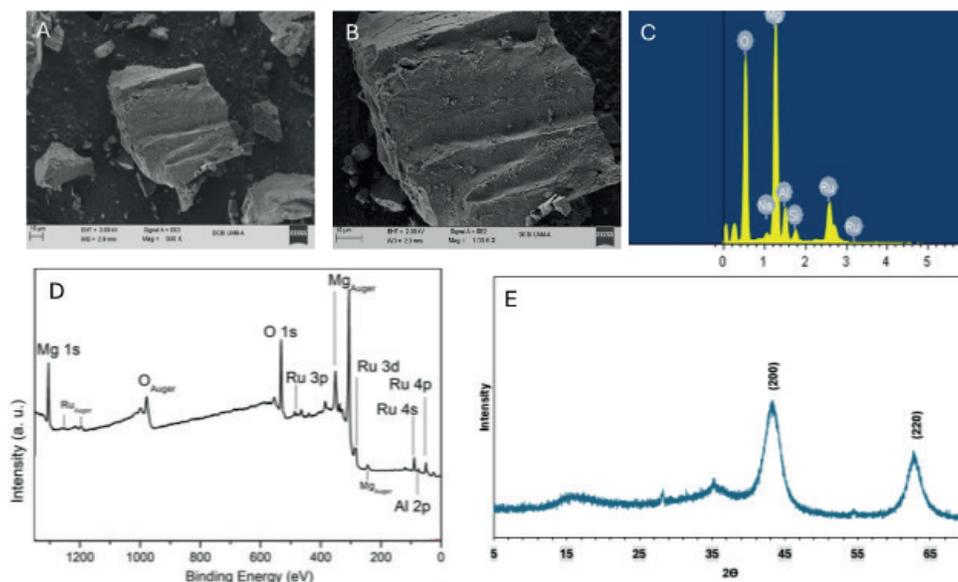


Figura 3. (A y B) Imágenes SEM, (C) patrón EDS, (D) espectro XPS completo y (E) patrón de DRX del catalizador I.

química y los estados de oxidación de los elementos presentes, encontrándose Al^{3+} , Mg^{2+} y Ru en dos estados de oxidación: Ru^{4+} y Ru^{2+} . El contenido total de Ru, Al, Mg y O fue del 2.2%, 5.7%, 61.8% y 30.9%, respectivamente.

El catalizador II se obtuvo como un sólido naranja y fue completamente caracterizado en disolución mediante RMN, espectrometría de masas y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

- **Resonancia Magnética Nuclear (RMN):** Esta técnica espectroscópica se utiliza para determinar la estructura molecular y se basa en las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos, por ejemplo, protón y carbono trece. En la Figura 4B se presenta el espectro de RMN de ^1H para II, en el cual se observa un singlete en 4 ppm asignado al metilo del triazol (H12). Las señales del p-cimeno coordinado $\eta^6\text{-Ru}$ se observan como dos dobletes en 0.93 y 0.84 ppm, un singlete (H5) en 1.83 ppm, un septeto (H2)

en 2.3 ppm y 4 señales de los protones del anillo aromático en el intervalo de 4-5.5 ppm. Adicionalmente, en el espectro se observan señales en la región de 6.5-8 ppm que integran para 9 hidrógenos, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos del ligante con la sal de triazolio.

- **Espectrometría de masas (MS):** Esta técnica analítica se utiliza para medir la relación masa-carga (m/z) de iones y permite la identificación y cuantificación de compuestos químicos mediante la medición de sus masas. A través de esta técnica se determinó el ion molecular del catalizador II en 519.1042 $[(\text{M}-\text{Cl})]^+$, el cual corresponde con la estructura propuesta.
- **Difracción de rayos X de monocristal:** Esta técnica analítica se emplea para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal en tres dimensiones y se basa en la difracción de rayos X por los átomos en un cristal, permitiendo

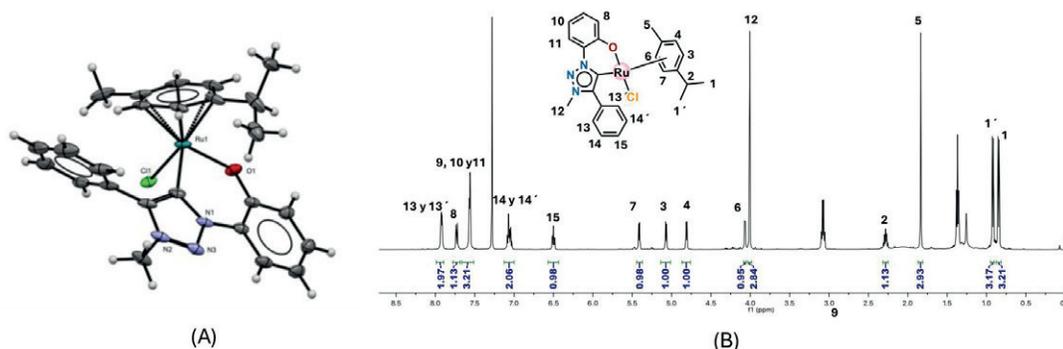


Figura 4. (A) Estructura molecular del catalizador II, donde los elipsoides se representan con un nivel de probabilidad del 50%. (B) Espectro de RMN de ^1H para el compuesto II en CDCl_3 .

obtener una imagen detallada de la disposición de los átomos dentro del cristal. En la Figura 4A se muestra la estructura del compuesto II obtenida por difracción de rayos X de monocristal, observándose un complejo de medio sándwich, con una geometría alrededor del rutenio pseudo-tetraédrica. A través de este análisis se confirmó la conectividad de la molécula de la sal de triazolío a través del carbono C2 y el brazo colgante de fenolato con el centro metálico de rutenio.

5.2 Obtención de la γ -valerolactona (GVL) a partir de ácido levulinico y ácido fórmico con los catalizadores I y II

La actividad catalítica de I y II fue evaluada en la reacción de hidrogenación del

ácido levulinico con ácido fórmico, ambos provenientes de la descomposición ácida de la glucosa, un carbohidrato derivado de la biomasa. Cabe mencionar que debido a la estabilidad de I y II esta reacción catalítica no requiere del empleo de un gas inerte como Ar, He, o N_2 para presurizar el sistema o prevenir la desactivación de los catalizadores, que normalmente se requiere en este tipo de reacciones. En la Tabla 1 se resumen las condiciones de reacción óptimas para cada uno de los sistemas. En general, con ambos catalizadores se obtienen altos rendimientos y una alta selectividad hacia la GVL. Sin embargo, existen ventajas y desventajas entre el catalizador heterogéneo y el homogéneo. Por ejemplo, con el catalizador I no se requiere el empleo de una base, ya que el catalizador posee bases de

Entrada	Catalizador (mol % Ru)	Base	Disolvente	T (°C)	t(h)	Conv. (%)
1	I (0.1 mol%)	Ninguna	H_2O	160	1.5	91
2	II (0.01 mol %)	Et_3N	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	130	12	96

Tabla 1. Actividad catalítica de los compuestos I y II en la reacción de hidrogenación de ácido levulinico (AL) para la obtención de γ -valerolactona (GVL).

Brønsted-Lowry en su estructura. Además, en el proceso catalítico se emplea agua como disolvente, y el catalizador puede reciclarse hasta 4 veces. Por otro lado, en el proceso catalizado con II, se realiza a una temperatura más baja pero requiere una base y una mezcla de agua y tetrahidrofurano como disolvente, y el catalizador no puede recuperarse, por lo que no es reciclable.

6. Conclusiones y perspectivas

Es evidente que los avances alcanzados en las últimas dos décadas en el campo de la catálisis tienen el potencial de impulsar una economía circular mediante la utilización de residuos orgánicos y el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que permitan procesos reversibles. Sin embargo, la perspectiva presentada anteriormente muestra claramente una amplia gama de oportunidades para el desarrollo futuro de catalizadores más eficientes y selectivos, los cuales son fundamentales para romper las estructuras de los componentes de la biomasa y obtener productos deseados. Por lo tanto, el diseño de catalizadores con múltiples sitios activos emerge como una estrategia prometedora para la producción selectiva de biocombustibles a partir de biomasa celulósica, por ejemplo, los catalizadores multifuncionales, tales como aquellos con propiedades magnéticas, ácido-base y fotocatalíticas, podrían ser clave para convertir la biomasa en energía renovable en un solo paso. Sin embargo, el gran desafío radica en trasladar estas conversiones del laboratorio a la escala industrial. Para lograrlo, se requiere una investigación exhaustiva sobre los mecanismos catalíticos a nivel molecular, la evaluación del impacto ambiental y la viabilidad económica en diferentes escalas, lo cual se plantea como una línea de investigación a desarrollar en el departamento de química de la UAM-I. Sin duda, seremos testigos de estos avances en los próximos años.

7. Referencias

- Cherubini, F., The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals., *Energy Convers. and Manag.*, 51(7), 1412–1421, 2010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Eppinger, J., & Huang, K.-W., Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.*, 2(1), 188–195, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>
- Hayes, D. J., An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catal. Today*, 145(1), 138–151, 2009. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.017>
- Hijazi, A., Khalaf, N., Kwapinski, W., & Leahy, J. J., Catalytic valorisation of biomass levulinic acid into gamma valerolactone using formic acid as a H₂ donor: a critical review. *RSC Advances*, 12(22), 13673–13694, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2RA01379G>
- Lin, L., Han, X., Han, B., & Yang, S., Emerging heterogeneous catalysts for biomass conversion: studies of the reaction mechanism. *Chem. Soc. Rev.*, 50(20), 11270–11292, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CS00039J>
- Rose, M., & Palkovits, R., Cellulose-Based Sustainable Polymers: State of the Art and Future Trends. *Macromol. Rapid Commun.*, 32(17), 1299–1311, 2011. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/marc.201100230>
- Valentini, F., Kozell, V., Petrucci, C., Marrocchi, A., Gu, Y., Gelman, D., & Vaccaro, L., Formic acid a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass

upgrading. *Energy Environ. Sci.*, 12(9), 2646–2664, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9EE01747J>

Wang, K., Horlyck, J., An, N., & Voutchkova-Kostal, A., Homogeneous vs. heterogeneous catalysts for acceptorless dehydrogenation of biomass-derived glycerol and ethanol towards circular chemistry. *Green Chem.*, 26(7), 3546–3564, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3GC04378A>

Wright, W. R. H., & Palkovits, R., Deve-

lopment of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemSusChem*, 5(9), 1657–1667, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>

Yang, Y., Sun, Y., & Luo, X., The Relationship between Structure and Catalytic Activity-Stability of Non-Precious Metal-Based Catalysts towards Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone: A Review. *Energies*, 15(21), 8093, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15218093>



Desarrollo de fármacos para tratar la teniasis y cisticercosis



Ponciano García Gutiérrez
Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Resumen

El parásito *Taenia solium* es el agente causante de teniasis en humanos y cisticercosis en cerdos y humanos. Esta última infección afecta a más de 20 millones de personas en todo el mundo y es la causa de aproximadamente 50 mil muertes anuales. En *Taenia solium* se han identificado al menos tres enzimas pertenecientes a la familia denominada glutatión transferasas, las cuales representan el principal mecanismo de desintoxicación celular disponible. Debido a ello, estas proteínas se consideran blancos importantes para el diseño de fármacos.

Por otro lado, se ha reportado la resistencia a fármacos antihelmínticos de amplio espectro de uso actual, planteando la necesidad de desarrollar nuevos tratamientos contra estos parásitos. Ante este desafío, los esfuerzos actuales están enfocados en desarrollar inhibidores específicos de alta afinidad para cada una de estas enzimas, con miras a convertirse en fármacos para tratar la teniasis y cisticercosis humana y porcina.

Palabras clave

Taenia solium, desarrollo de fármacos, glutatión transferasas, inhibidor enzimático.

Abstract

Taenia solium causes taeniasis in humans and cysticercosis in pigs and humans. Neurocysticercosis affects more than 20 million people worldwide and is the cause of more than 50 thousand deaths each year. Glutathione transferase enzymes in helminths such as *Taenia solium* represent the main cellular detoxification mechanism available, which is why they are considered targets for drug design. To date, three glutathione transferase enzymes have been identified in *Taenia*

solium. Resistance to broad-spectrum anthelmintics has been reported, establishing the need to develop new treatments. Our work focuses on developing a specific high-affinity inhibitor for each of these enzymes, as part of the development of a drug to treat human taeniasis and human and porcine cysticercosis.

Keywords

Taenia solium, drug design, glutathione transferases, enzyme inhibitor

***Taenia solium*, ¿amenaza a la salud?**

La cisticercosis y la teniasis son enfermedades parasitarias causadas por el platelminto (Platyhelminthes, del griego platys, “plano” y hélminthos, “gusano”) *Taenia solium* (*T. solium*). En la actualidad ambas enfermedades representan un problema serio de salud pública, principalmente en países de América Latina, África Subsahariana, Asia Meridional y Sudeste Asiático (Figura 1).

La cisticercosis humana se produce cuando huevos de *T. solium* previamente liberados al medio ambiente a través de las heces de personas infectadas, son ingeridos por humanos (o cerdos, su huésped intermediario) a través de los alimentos (Figura 2A). Por acción de los jugos gástricos, la superficie de los huevos es degradada, dejando libre al embrión o larva, también llamada cisticerco. Este, es capaz de atravesar la pared intestinal y alcanzar el torrente sanguíneo que lo transporta a través del organismo pudiendo alojarse en el tejido muscular o sistema nervioso central (en cuyo caso, la afección resultante se denomina neurocisticercosis, NCC). Una vez establecido en alguno de estos tejidos, o en ambos, comienza a desarrollarse pudiendo alcanzar hasta 5 cm de longitud.

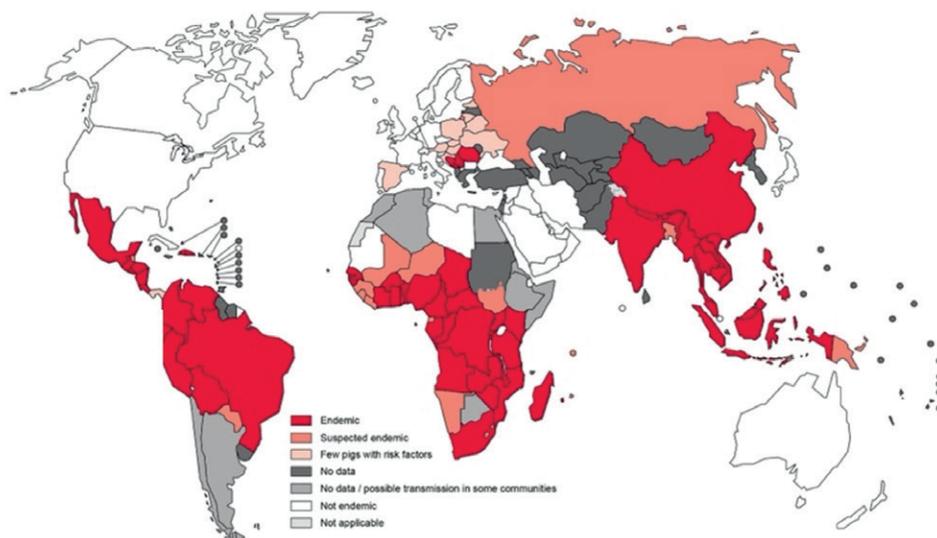


Figura 1. Distribución mundial estimada de cisticercosis humana (OMS, 2015). Los países coloreados en rojo son zonas endémicas (de alta prevalencia). Hasta 20 millones de personas podrían estar infectadas con cisticercos. Aproximadamente 50 mil fallecen anualmente. La Organización Mundial de la Salud catalogó la cisticercosis como la enfermedad de mayor importancia médica entre 20 enfermedades tropicales desatendidas más prevalentes en el mundo.

En su interior, esta larva aloja una estructura semicircular llamada escólex (Figura 2B), constituida por dos coronas de ganchos y cuatro ventosas que, como a continuación se verá, le sirven para adherirse a la pared interna del intestino del humano, produciendo teniasis.

Pues bien, si el humano ingiere carne de cerdo contaminada con cisticercos vivos o viables, lo cual es probable si la carne está cruda o mal cocida, el escólex sale del interior del cisticerco permitiéndole fijarse al intestino. Alojado en este órgano, el cisticerco comenzará a crecer adoptando la forma de un gusano plano de hasta un metro de longitud, conformado por segmentos llamados proglótides, los cuales contienen miles de huevos. Las proglótides más distantes del escólex son expulsadas con las heces de los individuos, comenzando así un nuevo ciclo de vida para *T. solium*.

La NCC es el padecimiento más grave ocasionado por *T. solium* y suele asociarse con dolor de cabeza, epilepsia y convulsiones, llegando a causar incluso la muerte (Bhattarai, 2019). Por lo anterior, el tratamiento de la teniasis es considerado el primer paso para interrumpir el ciclo de vida de *T. solium*.

Para lograrlo se han propuesto medidas como evitar el consumo de carne contaminada, mejorar la inspección sanitaria en rastros, procurar medidas generales de higiene, exponer la carne infectada a una prolongada cocción, entre otras. Sin embargo, introducir de manera efectiva todas estas acciones en la población, principalmente en la rural, constituye un gran desafío debido a factores como el rezago educativo, la pobreza, insuficiencia o nulidad de servicios básicos tales como redes de saneamiento, servicios de recolección de residuos sólidos, abastecimiento de agua

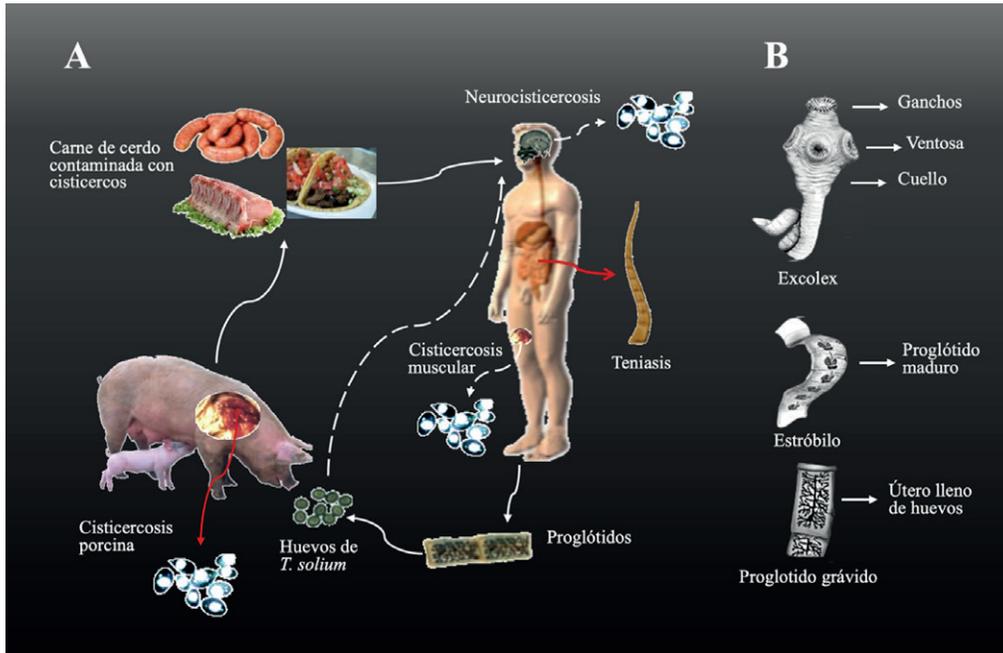


Figura 2. Ciclo de vida de *T. solium*. A. El cerdo es un hospedero intermedio en el ciclo de vida de *T. solium* porque en él sólo se desarrolla la fase larvaria, mientras que el humano es definitivo porque puede albergar y desarrollar tanto a la larva como al gusano adulto. B. Anatomía de *T. solium*.

potable, centros educativos y asistencia médica. (WHO 2015).

El tratamiento de la NCC incluye el suministro de albendazol (nombre químico: metil-(5-propiltio)-1H-benzimidazol-2-ilo)-carbamato, Figura 3), solo o combinado con praziquantel (nombre químico: 2-ciclohexanocarboxil-1,2,3,6,7,11b-hexahidro-pirazino[2,1-a]isoquinolin-4-ona). Este tratamiento suele acompañarse con antiinflamatorios y antiepilépticos. A su vez, la teniasis en humanos ha sido tratada de manera exitosa con niclosamida (nombre químico: 5-cloro-N-(2-cloro-4-nitro-fenil)-2-hidroxi-benzamida).

El mecanismo de acción de estos antiparasitarios se conoce con detalle (Overbosch, 1987). Se sabe que en helmintos el albendazol daña selectivamente a los microtúbulos citoplasmáticos, unas estructuras proteicas microscópicas que dan soporte

estructural a las células, En cambio, el praziquantel produce un incremento en la permeabilidad de la membrana celular del ion calcio, lo que conduce a una contracción celular. Finalmente, la niclosamida bloquea el ciclo del ácido cítrico de los helmintos, generando una acumulación de ácido láctico, además de interferir con el metabolismo de los carbohidratos.

Recientemente, parásitos como *T. solium* han adquirido resistencia farmacológica, un problema que ha surgido con el uso indiscriminado de antihelmínticos, sugiriendo una urgente necesidad de desarrollar tratamientos más efectivos, tanto en humanos como en el ganado porcino (Cárdenas, 2010).

Enzimas glutatión transferasas

El interior de las células está repleto de moléculas tóxicas que deben ser eliminadas, por ejemplo, los fármacos, diversas to-

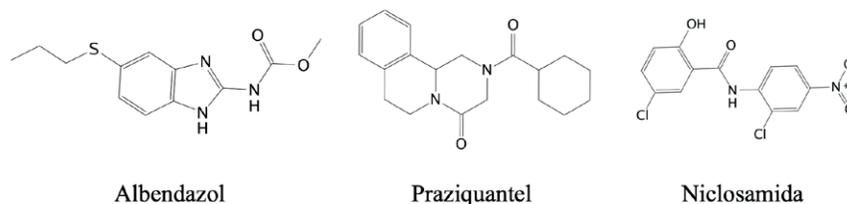


Figura 3. Estructura química de antihelmínticos de uso común para tratar la cisticercosis y teniasis.

xinas sintetizadas por bacterias y hongos, moléculas reactivas que se forman durante el cocimiento de alimentos o al fumar, contaminantes ambientales, diversos subproductos del catabolismo celular propio. Si estas se originan en el interior de la célula se denominan endógenas. Pero si provienen del exterior, se denominan exógenas.

Como primera línea de acción, enzimas como las citocromo p450 modifican químicamente a todas estas moléculas tóxicas (llamadas de manera genérica xenobióticos), generando sitios que pueden aceptar grupos químicos polares con la finalidad de hacerlas más solubles y de fácil excreción mediante la orina. En una segunda línea de defensa, un grupo de proteínas ampliamente distribuidas en células eucariotes y procariontes, las enzimas glutatión transferasas (GST, también conocidas como glutatión S-transferasas), unen los xenobióticos al tripéptido glutatión (GSH, una molécula constituida por tres aminoácidos unidos mediante enlace covalente:

γ -glutamil–cisteinil–glicina) a través de un enlace covalente con el azufre del grupo tiol en el GSH dando lugar a un complejo molecular que luego es reconocido por la maquinaria de exportación celular para su eliminación (Armstrong, 1997). En la Figura 4 se describe el mecanismo general de reacción entre el GSH con algún xenobiótico representado por RX, catalizada por GST. Es muy importante aclarar que esta función no es exclusiva para todas las GST. Por ejemplo, algunas funcionan como proteínas de almacenamiento y transporte de diversas moléculas, o de síntesis de prostaglandinas (moléculas implicadas en la regulación de diversas funciones como la respuesta inflamatoria alérgica, la presión sanguínea, coagulación de la sangre).

Por su relevancia e interés, las GST de humano (HsGST) han sido las más estudiadas. Se conocen más de 20 tipos diferentes de ellas, cada una con características distintivas (por ejemplo, su especificidad para reconocer ciertos xenobióticos) y agrupa-



Figura 4. Esquema general de conjugación entre el GSH y xenobióticos catalizada por GST. Los productos de la conjugación son reconocidos por la maquinaria de exportación celular para su eliminación.

das en tres familias: las citosólicas, mitocondriales y MAPEG (Proteínas Asociadas a la Membrana en el Metabolismo de Eicosanoides y el Glutati6n).

Las GST citos6licas de humano, para las que se conocen m1s variedades, se agrupan en siete clases. Esta “clasificaci6n enzim1tica” se basa en distintos criterios, entre los que destacan la secuencia de sus amino1cidos, la forma que adoptan 6stos en el espacio (estructura secundaria y terciaria), su actividad catal1tica, y otras funciones. Como resultado, tenemos a las GST tipo alfa (Hs α GST), kappa (Hs κ GST), mu (Hs μ GST), omega (Hs ω GST), pi (Hs π GST), theta (Hs θ GST), zeta (Hs ζ GST) y micros6micas (HsMGST). En general, las GSTs de la misma clase poseen m1s del 40% de identidad en su secuencia de amino1cidos, siendo de hasta 25% entre diferentes clases. Si consideramos otros organismos, por ejemplo, las plantas, procariontes e insectos, el n1mero de clases de GST citos6licas crece de manera importante (Frova, 2006).

En 1992 fue reportada en el Protein Data Bank (la base de estructuras tridimensionales de biomol6culas m1s grande del mundo, <https://www.rcsb.org>) la primera estructura tridimensional de una glutati6n transferasa, la Hs π GST. Desde entonces se ha visto un incremento considerable en el n1mero de estructuras determinadas, no s6lo de humano, si no para una gran diversidad de organismos, motivado por el inter6s cient1fico que ha surgido en farmacolog1a.

A pesar del bajo porcentaje de identidad en secuencia entre GST citos6licas de diferentes clases y organismos, su estructura, tanto secundaria como terciaria, en general est1 muy conservada, es decir, que se

ha mantenido estable en el tiempo, aunque cada clase logra poseer caracter1sticas exclusivas todas son d1meros (dos cadenas de GST se asocian para dar lugar a una estructura espec1fica m1s compleja llamada estructura cuaternaria) de 250 residuos de amino1cido promedio y entre 24 y 27 kDa de masa molecular (Armstrong, 1997). Cada cadena o mon6mero consta de:

- Una regi6n o dominio α/β (tambi6n llamado dominio G) que comprende del residuo 1 al 80, aproximadamente, donde se encuentra el sitio de uni6n a glutati6n (sitio G). Este dominio est1 conformado por h6lices α (α_1 , α_2 , α_3) y una hoja β (formada por cuatro hebras beta: 1, β_2 , β_3 , β_4). De ah1 su nombre.

- Un dominio completamente de h6lices α (tambi6n llamada dominio H) que va de los residuos 90 a 215, aproximadamente, donde principalmente se encuentra el sitio de uni6n de xenobi6ticos (sitio H). Este dominio est1 formado por cuatro o siete h6lices α , dependiendo de la clase. En el caso de Ts α - μ GST, cinco h6lices α : α_4 , α_5 , α_6 , α_7 , α_8 . Esta gran variedad estructural se explica por los diversos xenobi6ticos que cada clase de GST es capaz de reconocer. Otras caracter1sticas espec1ficas incluyen el asa μ o la α_9 de las GST clase α y μ .

Dado que los par1sitos helmintos como *T. solium* carecen de las enzimas desintoxicantes citocromo P450 y catalasas (enzimas que desactivan el agua oxigenada y varios radicales libres, t6xicos para la c6lula), las GST funcionan como su mecanismo de desintoxicaci6n primario contra diversas mol6culas t6xicas de origen end6geno y ex6geno. De hecho, la baja efectividad de algunos f1rmacos antihelm1nticos est1 asociada con la actividad de

las GST presentes en estos parásitos. Es por ello que las GST son blancos farmacológicos potenciales para el desarrollo de nuevos fármacos o vacunas que busquen inactivarlas específicamente y provocar un daño citotóxico grave que pueda causar la muerte de estos parásitos.

Otro ejemplo muy importante de resistencia a fármacos asociado a la actividad desintoxicante de las GST, es la participación de Hs π GST sobre expresadas en diferentes tipos de cáncer como el de mama, pulmón, colon y páncreas, que metabolizan a los fármacos antineoplásicos utilizados durante su tratamiento. Por lo tanto, inhibidores específicos de GST de clase π humanas son un agente terapéutico potencial para combatir la resistencia de las células cancerosas frente a los medicamentos (Townsend, 2003).

Identificación de inhibidores de las TsGST: hacia el desarrollo de un fármaco antihelmíntico

Nuestro grupo, conformado por investigadores de la Facultad de Medicina de la UNAM y Departamento de Química de UAM-Iztapalapa, ha estudiado de manera importante las GST de *T. solium*. El trabajo va desde la identificación de los genes que codifican a GST, su expresión en varios estadios del parásito, producción de las enzimas recombinantes (sintéticas) correspondientes, su caracterización bioquímica y estructural, hasta la búsqueda de inhibidores específicos como posibles fármacos para el tratamiento de la teniasis y cisticercosis (Roldan, 2013; Torres-Rivera, 2008; Miranda-Blancas, 2024; García-Gutiérrez, 2020).

Hasta el momento, tres TsGST citosólicas han sido investigadas: una GST clase α - μ

(Ts μ - α GST) muy abundante; una de clase σ (Ts σ GST) moderadamente abundante y una de clase μ (Ts μ GST) menos abundante. En Tabla 1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas y bioquímicas de las tres TsGST investigadas.

En la Figura 5 está representada la estructura tridimensional de la Ts μ - α GST obtenida por difracción de rayos X de cristal (Datos por publicarse), libre y superpuesta con la estructura tridimensional experimental de las GST de humano clase α y μ . No obstante, el gran parecido entre las estructuras superpuestas puede observarse una zona en café con forma de hilo cruzado, la asa μ característica de la Hs μ GST, ausente en las otras dos estructuras.

En la Figura 6A se muestra un alineamiento de secuencias de aminoácidos (un proceso computacional que tiene como finalidad alinear dos o más secuencias para encontrar similitudes entre ellas y determinar si están relacionadas) hecho con un programa en línea llamado Clustal Omega (<https://www.ebi.ac.uk/jdispatcher/msa/clustalo>), de las tres TsGST estudiadas (Ts α - μ GST, Ts μ GST y Ts σ GST) contra cuatro clases de GST citosólicas humanas (HsGST, Hs μ GST, Hs π GST y Hs σ GST). La figura 6B corresponde a una matriz de porcentaje de identidad entre las secuencias alineadas. Del análisis del alineamiento de secuencias se desprende que los residuos muy importantes para la unión y activación del GSH, tales como tirosina 8 (Y8, aminoácido responsable activar el grupo tiol del GSH para su reacción con los xenobióticos), prolina 57 (P57), glutamina 68 (Q68), serina 69 (S69) e isoleucina 72 (I72), están conservados en todas las secuencias de aminoácidos alineadas.

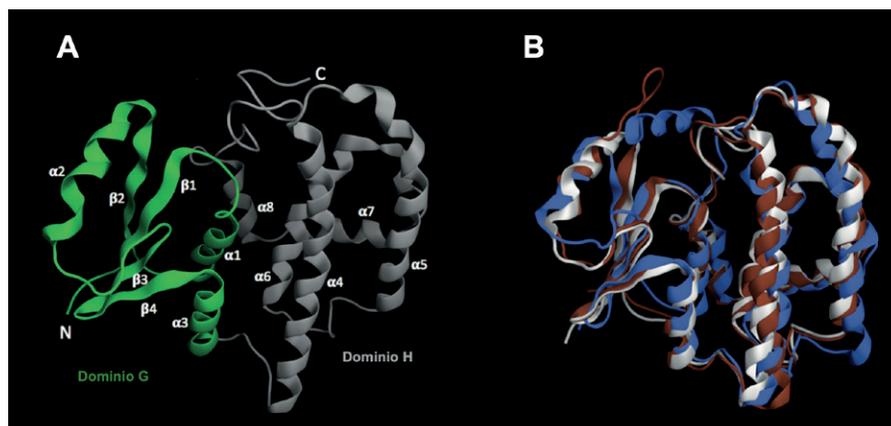


Figura 5. Estructura tridimensional de la $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$. A. Representación en cintas del monómero de $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$ mostrando los elementos de estructura secundaria hélice α y hebras β . Además, en verde está resaltado el dominio G, donde se localiza el sitio G, y en gris el dominio H, donde se localiza principalmente el sitio H. Ambos sitios están contiguos. B. Alineamiento estructural de $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$ (estructura en blanco), $Hs\alpha\text{GST}$ (azul) y $Hs\mu\text{GST}$ (café). La similitud estructural es muy alta entre ellas, no obstante que $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$ y $Hs\alpha\text{GST}$ carecen del asa μ (pequeña región café en forma de hilo cruzado).

Nombre	$Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$	$Ts\mu\text{GST}$	$Ts\sigma\text{GST}$
Número de residuos de aminoácidos	221	219	212
Masa molecular (Da)	25936.1	25496.4	24292.4
Punto isoelectrico	8.2–8.7	5.7–6.3	7.2–8.5
$V_{\max}(\text{CDNB})$ ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	51.5	12	1.08
$K_M(\text{CDNB})$ (mM)	1.06	1.38	0.16
$V_{\max}(\text{GSH})$ ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	39.9	10.2	0.78
$K_M(\text{GSH})$ (mM)	0.20	0.905	0.17
Condiciones óptimas de máxima actividad catalítica			
pH	5.0–7.0	8.0	8.0
T (°C)	37–40	37–40	40
Localización en <i>T. solium</i>	Tegumento y parenquima	Tegumento y parenquima	Escólex

Tabla 1. Propiedades físicas y bioquímicas de tres GST de *T. solium* estudiadas por nuestro grupo de trabajo.

También, que los aminoácidos que conforman el sitio de unión de xenobióticos, sitio H, no están conservados (i.e. residuos 33–41 y 198–2018). Este hecho es, como ha sido comentado, consecuencia de la adap-

tabilidad de las diferentes clases de GST para reconocer cierto tipo de xenobióticos para su biotransformación. De la matriz de identidad se aprecia que $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$ y $Ts\mu\text{GST}$ están más relacionada con la secuencia de aminoácidos de $Hs\mu\text{GST}$ (41.31 y 44.04 % de identidad en secuencia, respectivamente) que con el resto de las secuencias de humano alineadas, y que $Ts\sigma\text{GST}$ está más relacionada con $Hs\sigma\text{GST}$ (30.05% de identidad en secuencia).

La figura 7A es la representación de superficie de van der Waals del dímero de la $Ts\alpha\text{-}\mu\text{GST}$, resaltando las regiones polares y no polares en color azul y rojo, respectivamente. De esta figura se desprende que: la superficie de la enzima es muy irregular (con muchas regiones cóncavas y otras convexas) y que predominan las regiones polares. Esto último es así porque la enzima debe interactuar favorablemente con el medio acuoso que la rodea dentro de la célula.

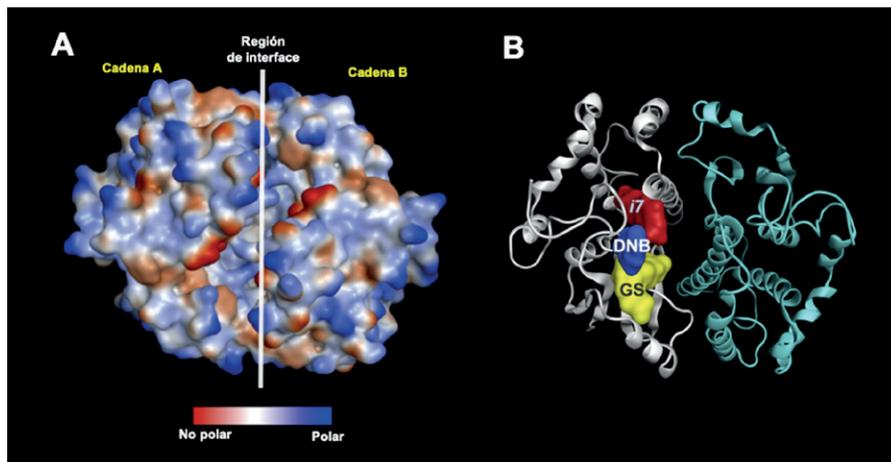


Figura 7. Diferentes representaciones de la estructura tridimensional de la Ts-μGST. A. Representación de superficie de van del Waals del dímero de Tsα-μGST señalando las regiones polares (zonas azules) y las regiones no polares (zonas rojas). En blanco se marcan regiones ligeramente polares. B. Representación del dímero de Ts-μGST indicando los sitios de ocupación del GSH, CDNB e i7. Con excepción de la posición del i7, el resto de las coordenadas son experimentales.

la. Algo característico de los fármacos es su baja solubilidad en agua, es decir, son moléculas principalmente hidrofóbicas. Teniendo en cuenta que más del 90% de los fármacos comerciales (medicamentos) tienen como blanco farmacológico alguna proteína, debemos de asumir se unirán a región con carácter principalmente hidrofóbico.

El alineamiento de secuencias, la matriz de identidad y la topología de la superficie de la Ts-μGST, ponen de manifiesto las grandes diferencias que existen entre las GST de tenia y de humano, abriendo la posibilidad de diseñar moléculas orgánicas que se unan exclusivamente a concavidades en alguna de las enzimas del parásito y causen un efecto inhibitorio de su actividad.

El contar con la estructura tridimensional experimental de la Tsα-μGST y las estructuras modeladas de TsμGST y TsσGST, nos permitió identificar inhibidores de su

actividad mediante la estrategia denominada Diseño de Fármacos Basado en la Estructura del Receptor. Para el caso de Tsα-μGST, primeramente nos enfocamos en identificar sitios potenciales de unión de ligandos (moléculas orgánicas) que tuviesen aminoácidos y estructura diferente en las GST de humano. Una concavidad en la región de contacto entre las dos cadenas del dímero de Tsα-μGST presentó estas características. La idea subyacente es que alguna molécula que pudiera alojarse en esta región actuara como una cuña para desestabilizar la estructura unida del dímero, pues las GST citosólicas son activas solo cuando las dos cadenas están juntas. Luego, se realizó cribado virtual, es decir, una simulación computacional masiva de acoplamiento proteína-ligando sobre el sitio seleccionado, utilizando una colección de posibles ligandos que contiene la estructura molecular de más de 50 mil compuestos comerciales tipo fármaco, llamada Enamine-Discovery Diversity Set.

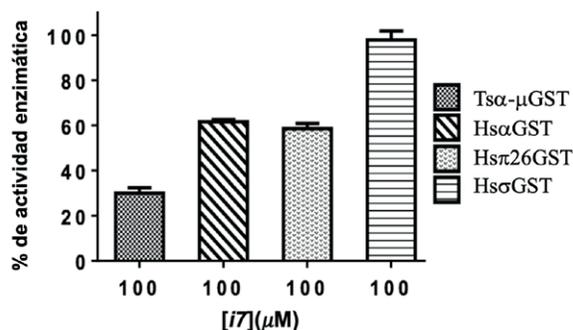


Figura 8. Actividad enzimática de Tsα-μGST y otras tres clases de GST de humano (HsαGST, HsπGST y HsσGST) luego de ser incubadas con 100 μM de i7 por 30 minutos.

Algunos de los mejores ligandos (compuestos con mejor puntaje de acoplamiento proteína-ligando, entre otros aspectos) fueron adquiridos y evaluados como potenciales inhibidores de la actividad de Tsα-μGST y varias GST de humano, mediante experimentos estándares *in vitro* empleando enzima y compuestos puros. El compuesto denominado i7 mostró actividad inhibitoria de tipo no competitiva frente a la GST de *T. solium*. Esto es, i7 se une a un sitio diferente a los sitios G y H. El sitio de unión predicho de i7, así como el porcentaje de inhibición frente a Tsα-μGST y GST de humano, se muestra en la Figuras 7B y 8, respectivamente. El inhibidor i7 abate la actividad enzimática de Tsα-μGST y de las GST de humano alfa y pi en 70, 40 y 41%, respectivamente, aunque con respecto a HsσGST, i7 no presenta efecto alguno. No obstante que el mayor efecto inhibitorio es contra la GST de *T. solium*, i7 es un inhibidor no específico. Una característica indispensable de cualquier fármaco es que posea especificidad por su blanco para el cual fue desarrollado. A la fecha, también tenemos identificados inhibidores para la TsμGST que también muestran cierto

efecto sobre algunas GST de humano, y actualmente nuestros esfuerzos están encaminados en rediseñar químicamente a i7 y a estos otros inhibidores para hacerlos más afines y específicos por su blanco.

Perspectivas

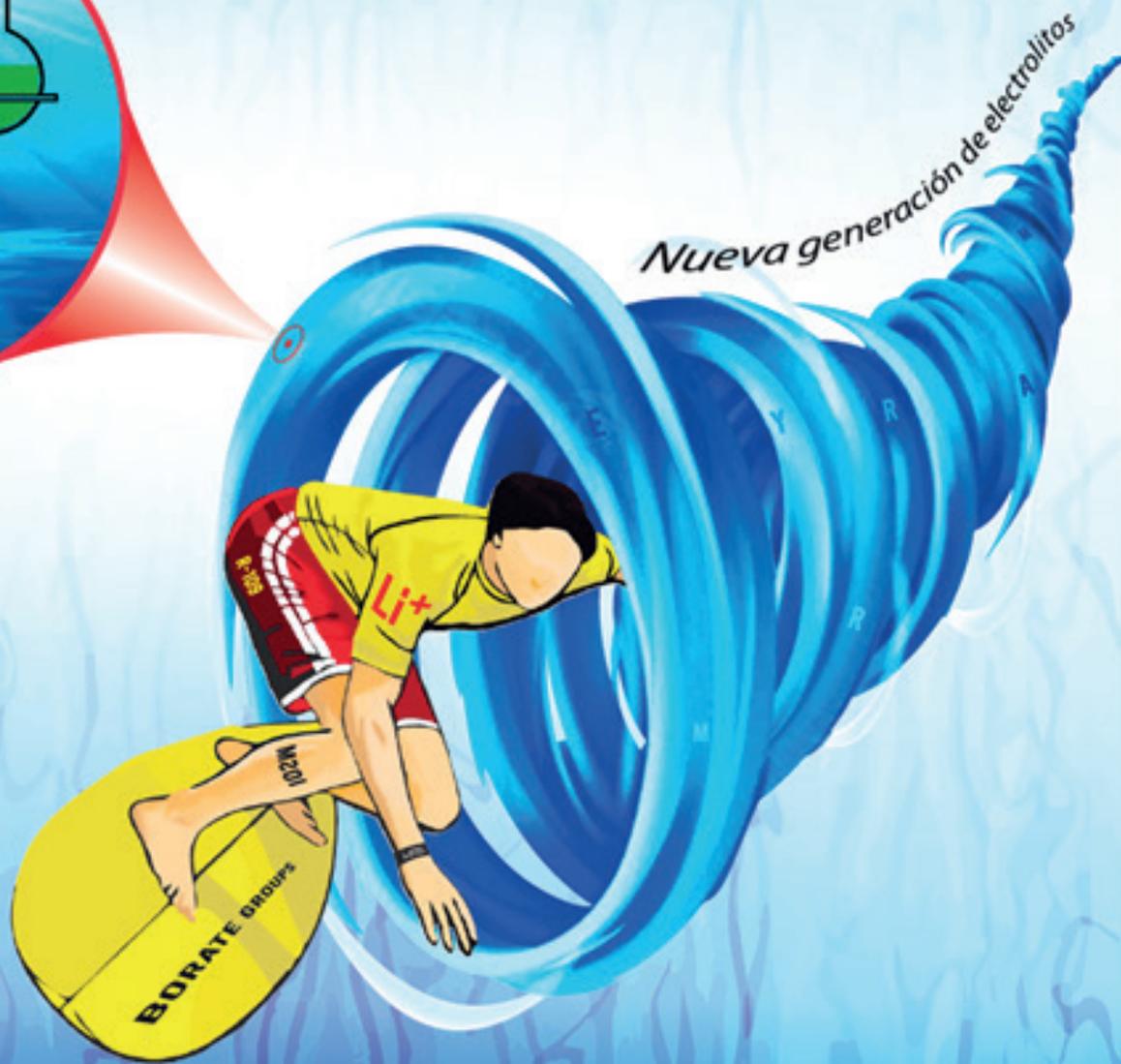
La cisticercosis y la teniasis representan un problema de salud pública importante a nivel global. El problema es mayor si se considera que ha sido reportada la resistencia a antihelmínticos de amplio espectro por parte de helmintos como *T. solium*. La falta de interés de las grandes farmacéuticas por desarrollar nuevos antihelmínticos abre la posibilidad para que grupos de investigación en universidades públicas, como la UAM, realicen investigación científica encaminada a su desarrollo. Nuestro grupo de trabajo ha realizado importantes aportes para comprender los mecanismos de desintoxicación de *T. solium*. Así, hemos planteado que las enzimas glutatión transferasas representan blancos farmacológicos efectivos para el diseño de nuevos antihelmínticos. Sin duda, el desarrollo de un fármaco toma muchos años de esfuerzo y recursos materiales, y requiere la sinergia entre varias disciplinas científicas. En colaboración con grupos de investigación dentro y fuera de la UAM, seguimos trabajando para desarrollar inhibidores específicos de alta afinidad por este grupo de enzimas, las GST, que puedan dar lugar a un fármaco para combatir la teniasis y cisticercosis efectivamente. Sin duda un reto para los próximos años.

Bibliografía

Armstrong, R.N. Structure, catalytic mechanism, and evolution of the glutathione

- transferases. *Chem. Res. Toxicol.* 10(1), 2-18, 1997.
- Bhattacharai, R., Carabin, H., Proaño, J. V., Flores-Rivera, J., Corona, T., Flisser, A., León-Maldonado, L., & Budke, C. M. The monetary burden of cysticercosis in Mexico. *PLoS Negl. Trop. Dis.* 13(7), e0007501, 2029.
- Cárdenas, G., Carrillo-Mezo, R., Jung, H., Scitutto, E., Hernandez, J. L., Fleury, A. Subarachnoidal Neurocysticercosis non-responsive to cysticidal drugs: a case series. *BMC Neurol.* 10(16), 2010.
- Frova, C. Glutathione transferases in the genomics era: new insights and perspectives. *Biomol. Eng.* 23(4), 149-169, 2006.
- García-Gutiérrez, P., Zubillaga, R.A., Téllez-Plancarte, A., Flores-López, R., Camarillo-Cadena, M., Landa, A. Discovery of a new non-substrate inhibitor of the 26.5 kDa glutathione transferase from *Taenia solium* by virtual screening. *J. Mol. Graph. Model.* 100, 2020.
- Miranda-Blancas R, Rodríguez-Lima O, García-Gutiérrez P, Flores-López R, Jiménez L, Zubillaga RA, Rudiño-Piñera E, Landa A. Biochemical characterization and gene structure analysis of the 24-kDa glutathione transferase sigma from *Taenia solium*. *FEBS Open Bio.* 14(5), 726-739, 2024.
- Overbosch, D., van de Nes, J.C., Groll, E., Diekmann, H.W., Polderman, A.M., Matie, H. (1987) Penetration of praziquantel into cerebrospinal fluid and cysticerci in human cysticercosis. *Eur. J. Clin. Pharmacol.* 33(3), 287-292, 1987.
- Roldan, A., Torres-Rivera, A., Landa, A. Structural and biochemical studies of a recombinant 25.5 kDa glutathione transferase of *Taenia solium* metacestode (rTs25GST1-1). *Parasitol Res.* 112(11), 3865– 3872, 2013.
- Torres-Rivera, A., Landa, A. Cooperative kinetics of the recombinant glutathione transferase of *Taenia solium* and characterization of the enzyme. *Arch. Biochem. Biophys.* 477(2), 372–378, 2008.
- Townsend, D.M., Tew, K.D., The role of glutathione-S-transferase in anti-cancer drug resistance, *Oncogene.* 22(47), 7369-7375, 2003.

Electrolitos innovadores para el desarrollo de baterías de ion litio modernas



Gregorio Guzmán González
Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Resumen

El crecimiento de las ciudades y la población han incrementado el interés internacional por la fabricación de dispositivos que permitan facilitar el camino hacia la transición energética. Desde el punto de vista de la descarbonización, la movilidad eléctrica es uno de los caminos más prometedores, para lo cual, el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía con alta densidad gravimétrica y volumétrica (ligeras y pequeñas) es indispensable. En este sentido las baterías de iones litio se ha convertido en uno de los dispositivos de almacenamiento de energía más relevantes en las últimas décadas. Este tipo de baterías han sido catalogadas de acuerdo con la naturaleza de sus electrodos como baterías de ion-litio, litio-metal, litio-azufre, litio-aire. Donde la capacidad y voltaje son propiedades intrínsecas de la naturaleza química de los materiales utilizados para el desarrollo de los electrodos “ánodos y cátodos” y de la combinación de ellos, respectivamente. Por otro lado, la densidad de corriente en las baterías depende en gran medida de la velocidad de transporte de iones litio a través de las diferentes faces e interfaces de la batería. Por lo tanto, la conductividad iónica de los electrolitos y aglomerantes; así como su compatibilidad con el resto de los componentes de la celda son un factor determinante en el rendimiento electroquímico global de estos dispositivos. Aquí son presentados las principales características de los diferentes tipos de electrolitos utilizados en baterías de ion litio, sus limitaciones y algunas estrategias desarrolladas en el grupo de almacenamiento de energía de la universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (UAM-I), para el desarrollo de electrolitos innovadores con aplicación en baterías de ion litio modernas.

Abstract

The growth of cities and population has increased international concern for the development of devices to facilitate the path towards energy transition. From the point of view of decarbonization, the development of electric mobility is one of the most promising paths, for which the development of energy storage devices with high gravimetric and volumetric density (light and small) is essential. In this sense, the development of lithium-ion based batteries has become one of the most relevant energy storage devices in the last decades. These types of batteries have been classified according to the nature of their electrodes as lithium-ion, lithium-metal, lithium-sulfur, lithium-air batteries. Where capacity and voltage are intrinsic properties of the chemical nature of the materials used for the development of the electrodes “anodes and cathodes” and the combination of them, respectively. On the other hand, the current density in batteries depends largely on the rate of transport of lithium ions across the different faces and interfaces of the battery. Therefore, the ionic conductivity of the electrolytes and binders as well as their compatibility with the rest of the cell components are a determining factor in the overall electrochemical performance of these devices. The main characteristics of the electrolytes and binders are presented here.

Introducción

El crecimiento de la demanda energética, el agotamiento de los recursos provenientes de combustibles fósiles, las crisis ambientales de energía se están combinando para cambiar el uso de combustibles fósiles por fuentes de combustibles confiables, limpios o bien por fuentes de energía

renovables (sustentables). La producción de energía a partir de fuentes renovables ha mostrado un notable incremento en todo el mundo. El principal problema de la energía derivada de fuentes renovables, así como su aplicación, es su producción intermitente, que pocas veces permite satisfacer las demandas espontáneas de energía, es decir existe una brecha entre la oferta y la demanda. Por lo tanto, el uso eficiente de la energía generada requiere de la aplicación de sistemas prácticos de almacenamiento de energía, que permitan almacenar la mayor cantidad de energía generada de forma irreversible; y además que puedan suministrar la energía, según el tipo de demanda. En ese sentido, uno de los principales problemas de hoy en día es el desarrollo de nuevas tecnologías para el almacenamiento de energía, con diversas aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos portátiles, médicos, vehículos de transporte y recursos energéticos. En la mayoría de las aplicaciones son de gran importancia e interés especial la alta densidad de carga, el alto voltaje de la batería, la alta eficiencia en los procesos de carga y descarga, el tiempo de vida de la batería y la seguridad de los dispositivos. Hoy en día, el desarrollo y uso de baterías de ion litio (LIB por sus siglas en inglés lithium-ion battery) son de gran interés dentro de los sistemas de rendimiento continuo, debido a que las LIB poseen densidades de energía gravimétrica y volumétrica superiores a las de otras baterías.

Generalmente las LIB están compuestas por cinco elementos principales: colector de corriente anódico, material anódico, electrolito, material activo catódico y colector de corriente catódico; que para el caso de una LIB clásica son: lámina de cobre,

LiC_x , $\text{LiPF}_6\cdot\text{PC}\cdot\text{DM}$, LiFePO_4 y lámina de aluminio, respectivamente. Sin embargo, la representación simple de una LIB está dada por tres componentes; ánodo, electrolito y cátodo (Figura 1).

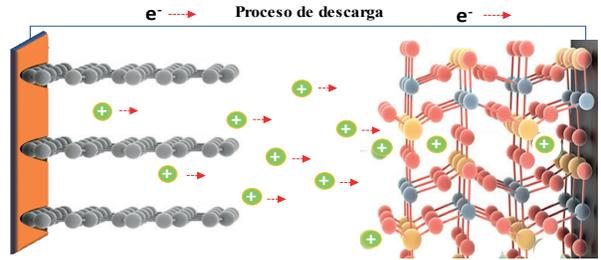


Figura 1. Esquema representativo de una batería de ion litio (LIB).

En las baterías de ion litio son deseables tres características principales: valores altos de capacidad de carga, voltaje y potencia. La capacidad de carga teórica de las LIBs depende de la cantidad de iones litio que pueden ser almacenados por cada gramo de material activo para las reacciones redox durante los procesos de carga y descarga. Mientras que potencial teórico o potencial estándar de las LIBs depende de la diferencia de potenciales estándar ΔE° de los electrodos ánodo $E^\circ_{\text{ánodo}}$ y cátodo $E^\circ_{\text{cátodo}}$ seleccionados para cada LIB. Por otro lado, la potencia de las LIBs depende tanto de las propiedades intrínsecas de los materiales como de las condiciones de operación determinadas por la densidad de corriente I que fluye entre los electrodos, la cual en la mayoría de los casos está limitada por la velocidad del transporte de iones litio entre los electrodos, a través de un electrolito y las diferentes fases e interfases de la celda. Por lo tanto, el potencial real ΔE_{real} de una LIB puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{\text{real}} = \Delta E^\circ - (\eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{an}})_{\text{TC}} - (\eta_{\text{cat}} + \eta_{\text{an}})_{\text{TM}} - IR$$

ya que cuando la corriente (I) comienza a fluir en la celda, existen pérdidas del voltaje y por tanto de la potencia de la celda, por efecto de polarización que producen sobrepotenciales, estas pérdidas incluyen:

- Polarización por transferencia ($\eta_{cat} + \eta_{an}$)_{TC} de carga en la interfase electrodo electrolito.
- Polarización por concentración, ($\eta_{cat} + \eta_{an}$)_{TM} resultante de la diferencia de concentración de reactivos y productos en las fases, como resultado de las limitaciones por transporte de masa.
- Caída óhmica debido a la impedancia interna de la celda. El sobrepotencial es proporcional a la corriente aplicada, dada por (IR). Y la impedancia interna total es la suma de la impedancia del electrolito, los electrodos, en el electrodo - interfase electrolito, y los contactos con colectores de corriente.

Los parámetros de referencia para la evaluación del transporte de carga, asociado a la movilidad del ion litio Li^+ intra e interfacial, son la conductividad iónica, el número de transporte de Li^+ . Además, la ventana de estabilidad electroquímica del electrolito es un parámetro fundamental ya que determina la capacidad de evitar reacciones secundarias de oxidación o reducción de componente de la celda, que podrían disminuir la capacidad de carga de los electrodos o bien incrementar los valores de sobrepotencial en la celda, mediante a formación de capas pasivas.

La principal estrategia para lograr LIBs con alta densidad energética ha sido la exploración de nuevos materiales activos

para cátodos avanzados con gran capacidad específica y altos voltajes de operación (~5 V vs. Li^+/Li^0). Algunos materiales catódicos como $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (4.9 V vs. Li^+/Li^0), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (4.7 V vs. Li^+/Li^0), $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ (4.8-5.1 V vs. Li^+/Li^0), y $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (5.1 V vs. Li^+/Li^0),¹ han demostrado tener un buen funcionamiento, manteniendo estables sus estructuras durante los procesos de intercalación y desintercalación de Li^+ en las pruebas de ciclado. Desafortunadamente, el voltaje de trabajo de estos materiales activos está más allá de la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos convencionales basados en sales de litio como LiPF_6 y Li-TFSI disueltas en mezclas de carbonatos orgánicos, cuya estabilidad electroquímica suele ser inferior a 4.3 V vs. Li^+/Li^0 . Por lo tanto, la estabilidad electroquímica de los electrolitos se ha convertido en uno de los factores restrictivos para el uso de materiales catódicos de alto voltaje en el desarrollo de LIBs avanzadas, que además deben buscar un efecto sinérgico entre todos sus componentes, ánodos, cátodos, y electrolitos; por lo tanto, cada combinación de electrodos de ánodo-cátodo habría dado lugar a la formulación de diferentes composiciones de electrolitos.

Panorama general del diseño de electrolitos

Los electrolitos líquidos clásicos, formulados a base de la sal LiPF_6 en carbonatos orgánicos ha persistido a la evolución de los electrolitos, este aparente estancamiento podría atribuirse a dos factores distintos pero independientes: (i) los componentes del electrolito (especialmente los disolventes) son más sensibles al potencial de trabajo que a la capacidad de los electrodos; por lo tanto, mientras los nuevos materiales activos funcionen razonablemente

dentro de la ventana de estabilidad electroquímica de los electrolitos convencionales, no será necesario realizar cambios importantes en la composición del electrolito. (ii) Tal vez lo más importante, desde el punto de vista científico, el diseño y uso más eficaz de los aditivos de los electrolitos se convirtieron en prácticas habituales, apoyadas por importantes avances en el conocimiento fundamental del proceso de formación de las “interfases electrolíticas sólidas” (SEI) en las superficies de los electrodos. Para lo cual han sido diseñados e implementados diversos tipos de aditivos para electrolitos, que a menudo, pero no siempre son sustancias sacrificables y destinadas a la formación de interfases estables durante la activación de las LIBs en sus primeras etapas de ciclado.

Las LIBs de nueva generación requieren el mejoramiento del rendimiento electroquímico, juzgado por métricas como la densidad de energía y la densidad de potencia, sin hacer de lado la seguridad durante su operación. En las últimas décadas se han diseñado y sintetizado muchos compuestos basados en átomos de boro representados por el bis(oxalato)borato de litio (LiBOB) que al igual que esta sal fueron inicialmente sintetizadas con la finalidad de ofrecer nuevas alternativas de sales de litio capaces de superar las limitaciones electroquímicas y problemas de medio ambientales de las sales de litio convencionales como LiPF_6 , LiBF_4 , LiTFSI , LiClO_4 , y LiBOB , que con excepción de las dos últimas, todas contienen flúor en su estructura, incrementando las preocupaciones de seguridad. En este sentido, BOB y otros aniones libres de F son candidatos interesantes para las LIB. Existen diferentes formas de clasificar a los tipos de electrolitos con aplicación en baterías

de iones litio, una de ellas basada en la naturaleza física de sus componentes es prestada en la Figura 2 [2].

Independientemente de la química de los electrolitos para LIBs, las nuevas formulaciones de electrolitos deben ser termodinámicamente estables o cinéticamente estabilizadas en contacto con los componentes de la batería incluidos los electrodos y los productos de reacción formados durante el ciclado [3], como se ha mencionado anteriormente. Además de una mayor estabilidad térmica y química, los siguientes méritos por los que los de electrolitos a base de la sal LiPF_6 son conocidos: (i) la capacidad de formar una capa adecuada de interfaz de electrolito sólido SEI en los electrodos especialmente en los ánodos carbonosos para el correcto funcionamiento de las LIBs, (ii) la capacidad de pasivar el colector de corriente de aluminio Al de la disolución anódica, (iii) la estabilidad en una amplia ventana electroquímica, (iv) una solubilidad aceptable y (v) una alta conductividad iónica en varios sistemas de disolventes no acuosos [4].

Las sales de litio basadas en átomos de boro tales como litio bis(oxalato)borate (LiBOB) y litio difluoro (oxalato)borate (LiODFB), así como algunos ésteres de borato como trimethyl borate (TMB) y triphenyl borate (TPhB), han sido utilizados exitosamente en la optimización de electrolitos para diferentes sistemas electrolíticos como electrolitos líquidos, poliméricos en gel y poliméricos sólidos [5-6]; ya sea como sal principal o como aditivos ya que los compuestos de boro han demostrado tener un efecto favorable en el rendimiento electroquímico de las LIBs incluso a proporciones de 1 wt % respecto la sal de litio principal de un electrolito.

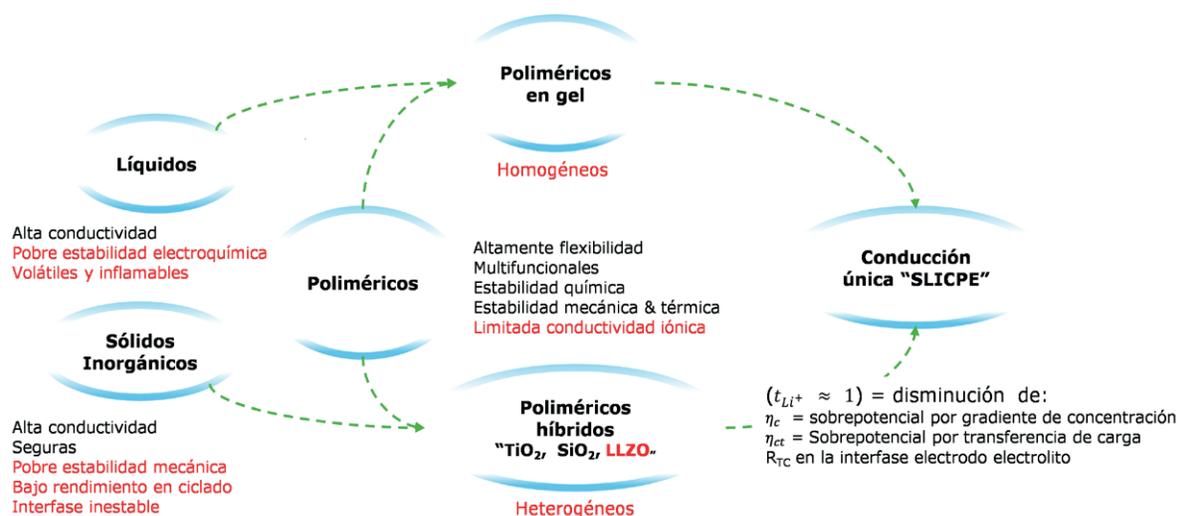


Figura 2. Clasificación a los diferentes tipos de electrolitos con aplicación en baterías de iones litio, basada en la naturaleza física de sus componentes.

Debido a que la incorporación de compuestos de boro en los electrolitos generalmente conduce a: (a) la promoción de la disociación de sales de litio; o (b) un mayor número de transferencia de litio a través del atrapamiento del anión por el átomo de boro, propiedades de inhibición de la corrosión del aluminio de los colectores de corriente catódicos, además de mejoras en términos de estabilidad electroquímica y térmica. A pesar de estas mejoras, los valores pequeños de conductividad iónica de los sistemas electrolíticos basados en compuestos de boro como sal única continúan siendo un reto y la principal razón de su uso como aditivos en electrolitos para LIBs.

Al conjunto de electrolitos que contienen compuestos de boro, se les han atribuido efectos sobre la formación de la capa SEI y las ventajas de sus propiedades como; la disminución de impedancia de la interfase electrodo-electrolito y en general de las LIBs, incrementando su rendimiento electroquímico y tiempo de vida. Por otro lado, el uso de electrolitos poliméricos a base de

boro, principalmente aquellos que poseen propiedades de conducción única de Li^+ , han sido aceptados como una opción prometedora para la sustitución de electrolitos líquidos convencionales en LIBs de nueva generación, ya que estos son capaces de disminuir los sobrepotenciales por gradientes de concentración aniónica en el electrolito, sus propiedades intrínsecas de estabilidad química térmica y electroquímica, que en condiciones de operación adecuadas (temperatura y velocidad de ciclado) presentan un remarcable rendimiento electroquímico global de las LIB.

Electrolitos sólidos para baterías de ion litio

El uso de polímeros como electrolitos en LIB presenta ventajas intrínsecas, tales como seguridad durante la operación, facilidad de síntesis, bajo costo de producción, buena estabilidad, excelente compatibilidad con sales de litio, además de excelente estabilidad mecánica, química y electroquímica. Los electrolitos basados

en poli (óxido de etileno) (PEO) son considerados como candidatos prometedores para su uso en LIB de estado sólido de alta densidad de energía. Desafortunadamente, el clásico PEO lineal no cumple los requisitos de conductividad iónica, debido a la formación de dominios semicristalinos que limitan el movimiento de cadenas poliméricas sobre todo a bajas temperaturas. Múltiples grupos de investigación han explorado diversos enfoques a fin de incrementar la conductividad iónica en los electrolitos basado en PEO, incluyendo mezclas de polímeros como poli (fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli (acrilonitrilo) (PAN) y poli (vinil alcohol) (PVA) entre otros, síntesis de derivados de PEO como polímeros ramificados y copolímeros.

En polímeros electrolitos, el transporte de Li^+ está determinado por los sitios de coordinación dentro de la estructura polimérica. Por lo tanto, el transporte de Li^+ está acompañado por el movimiento micro browniano de las cadenas poliméricas dependiente de la temperatura, que se manifiesta a partir de la temperatura de transición vítrea T_g . En consecuencia los polímeros utilizados como electrolitos deben tener T_g menor que la temperatura ambiente [9]; los electrolitos del tipo polímero- LiX , presentan valores de conductividad iónica entre 10^{-4} y 10^{-6} Scm^{-1} a temperatura ambiente, sin embargo los números de transporte de ion litio $0.23 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.4$ limitan la conductividad iónica del Li^+ .

En general, la adición de polvos cerámicos como SiO_2 , ZrO_2 y TiO_2 entre otros, a polímeros electrolitos mejoran las propiedades mecánicas; demostrado la influencia de estos cerámicos en los mecanismos de transporte iónico y propiedades interfa-

ciales [10]. El hecho de que los materiales cerámicos actúan como centro de enlace para cadenas poliméricas promueve la reorganización de las cadenas poliméricas, inhibiendo la cristalinidad y debilitando la coordinación de los cationes, facilitando así la migración de iones Li^+ . Las interacciones ácido-base entre la superficie de los cerámicos y los aniones, compiten con las interacciones entre cationes y aniones de las sales de litio, promoviendo la disociación de sales a través de la formación de complejos ion-cerámico. Estos factores incrementan la conductividad de entre uno y dos órdenes de magnitud dependiendo del grado de acidez de del cerámico adicionado. Por su parte el número de transporte de ion litio, en estos sistemas muestras ligeros incrementos $0.3 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.5$. Si bien es cierto que el uso de cerámicos como aditivos, genera diferentes rutas de conducción de Li^+ , estas rutas pueden ser altamente tortuosas [7].

Los electrolitos poliméricos híbridos orgánico-inorgánico (PHOI), son derivados de electrolitos poliméricos compuestos, donde la diferencia principal radica en el incremento de concentración de cerámico o bien de átomos metálicos; así como de la formación de enlaces covalentes con las cadenas poliméricas limitando la segregación de fases. Las altas concentraciones SiO_2 , ZrO_2 en matrices de PEO dieron origen a los materiales conocidos como ORMOCER (por sus siglas en inglés, Organically Modified Ceramics) que se caracterizan por una alta estabilidad mecánica y valores de conductividad del orden de 10^{-3} Scm^{-1} a temperatura ambiente. PHOI a base de SiO_2 son caracterizados por mostrar ventanas de potencial electroquímico superiores a 6 V vs Li^+/Li^0 y número de transporte de ion litio $0.3 \leq t_{\text{Li}^+} \leq 0.65$. Generalmen-

te el precursor inorgánico de los PHOI es compuesto de silicio, sin embargo, elementos como aluminio y boro, pueden ser utilizados en la síntesis de estos electrolitos. El uso de PHOI mejora el contacto electrodo-electrolito, disminuyendo la resistencia intra e interfacial.

Polímeros electrolitos de conducción simple SIPEs por sus siglas en inglés (single-ion polymer electrolytes), son una nueva familia de polímeros electrolitos capaces superar el problema crónico de polarización de la concentración de aniones durante el proceso de carga y descarga de las LIB, que se observó con los electrolitos conductores de $\text{Li}^+\text{-X}$ típicos incluyendo electrolitos líquidos, poliméricos simples, compuestos y híbridos orgánico-inorgánico basados en sal de litio. Caracterizados por su alta resistencia mecánica, estabilidad térmica, electroquímica y números de transporte $t_{\text{Li}^+} \approx 1$ [8], sugieren que los SIPEs exhiben prácticamente ninguna polarización de la concentración en los procesos electroquímicos. El alto transporte de Li^+ surge de la asociación débil entre los Li^+ y los átomos de boro habilitados por la deslocalización de carga aniónica, permite el salto de Li^+ a través de los segmentos de cadena polimérica o entre átomos de boro asistidos por los segmentos de cadena polimérica. Desafortunadamente, principal limitación de los SIPEs radica en que la mayoría de estos polímeros muestran conductividades relativamente bajas 10^{-5} Scm^{-1} a temperatura ambiente [9].

Por otro lado, el uso de materiales cerámicos vítreos como electrolitos LIB, representa grandes ventajas debido a la alta estabilidad mecánica, química y electroquímica, alta conducción iónica única de

cationes, disminuyendo el sobrepotencial por concentración de aniones. El mecanismo de conducción en los materiales cerámicos vítreos está dado por el desacoplamiento entre iones y otros componentes del cristal, el cual depende del modo de relajación estructural. Los estados termodinámicamente no estables en los materiales vítreos dan lugar a la formación de fases metaestables, o bien conductores superiónicos. A diferencia de los materiales poliméricos, en los materiales cerámicos vítreos, la conductividad iónica disminuye a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, debido a la cristalización de la fase. Sin embargo, la precipitación de un cristal dentro de la estructura vítrea genera cristales rodeados de fases amorfas de cerámicos vítreos, que generalmente presentan menor resistencia al transporte de iones que los sistemas policristalinos, mejorando la conductividad iónica.

Es bien conocido que muchos de los electrolitos sólidos, independientemente de si son cerámicos vítreos o bien polímero, además de ser química y mecánicamente estables, presentan amplias ventanas de estabilidad electroquímica, en muchos casos superiores a 6 V, números de transporte de Li^+ cercanos a la unidad, debido a la conducción única de Li^+ dentro de estructuras de estos materiales. Además de la alta estabilidad interfacial electrodo-electrolito, capaz de mejorar el rendimiento de las LIB. Convierte a estos electrolitos en fuertes candidatos para sustituir a los electrolitos líquidos convencionales. Sin embargo, la principal limitación para el uso de electrolitos de estado sólidos, en comparación con los electrolitos de estado líquido, es la baja densidad de potencia, debido a la di-

ferencia en tiempos de relajación estructural intra e interfaciales, manteniendo así la compatibilidad electrodo electrolito durante el proceso de carga- descarga, como un problema sin resolver.

Por lo tanto, el diseño de electrolitos híbridos en estado sólidos para LIB, a partir de relaciones estructura reactividad de los componentes orgánico-inorgánico, tales como el efecto de la naturaleza de los materiales inorgánicos (átomos metálicos y cerámicos vítreos) sobre la deslocalización de carga asociada a los sitios de interacción en los componentes orgánicos (cadenas poliméricas). A partir de la medición de fenómenos de relajación estructural, conductividad iónica y número de transporte de litio, es posible establecer las características y concentraciones de componentes orgánico/inorgánico, que favorezcan energéticamente al electrolito, para lograr compatibilidad con la superficie de los electrodos, mejorando la estabilidad la interfase electrodo-electrolito y disminuyendo la resistencia al transporte de carga en la interfase electrodo-electrolito [10].

Referencias

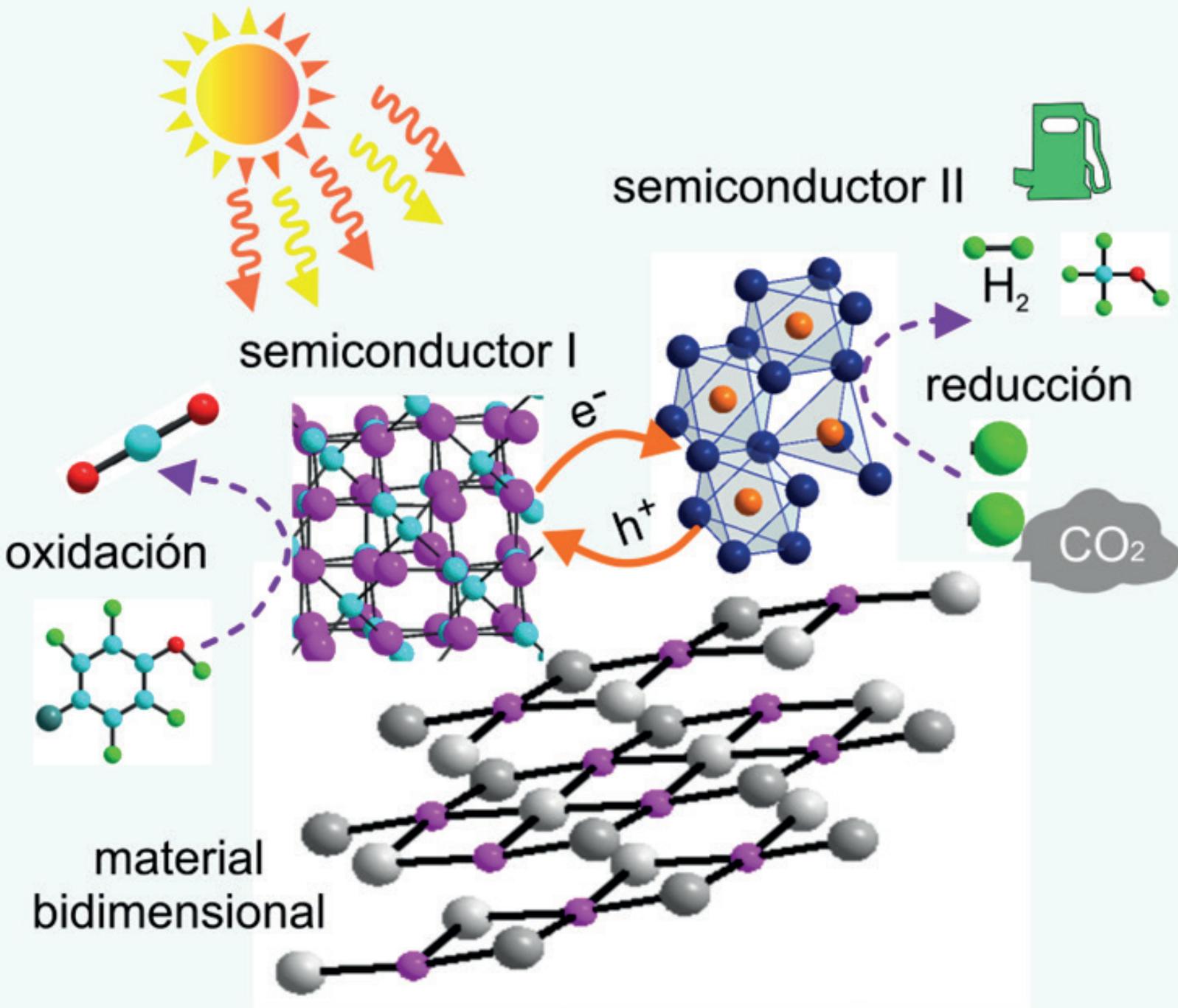
- (1) Guzmán, G.; Vázquez-Arenas, J.; Ramos-Sánchez, G.; Bautista-Ramírez, M.; González, I. Improved Performance of LiFePO₄ Cathode for Li-Ion Batteries through Percolation Studies. *Electrochim Acta* **2017**, 247, 451–459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.172>.
- (2) Guzmán González, G. Brief Review of the Role of Polymers in Different Lithium-Ion Conducting Electrolytes for LIBs. *J Mex Chem Soc* **2023**, 602–620. <https://doi.org/10.29356/jmcs.v67i4.1959>.
- (3) Younesi, R.; Veith, G. M.; Johansson, P.; Edström, K.; Vegge, T. Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O₂, and Li–S. *Energy Environ Sci* **2015**, 8 (7), 1905–1922. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>.
- (4) Xu, K.; Zhang, S.; Jow, T. R.; Xu, W.; Angell, C. A. LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries: A Possible Solution for High Temperature Operation. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2002**, 5 (1), A26. <https://doi.org/10.1149/1.1426042>.
- (5) Aravindan, V.; Gnanaraj, J.; Madhavi, S.; Liu, H.-K. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17 (51), 14326–14346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201101486>.
- (6) Society, E. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes: IV. Investigations of the Electrochemical Oxidation of Lithium Organoborates A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Li. **1997**.
- (7) Reddy, I. N.; Akkinapally, B.; Reddy, Ch. V.; Sreedhar, A.; Ko, T. J.; Shim, J. A Systematic Study of Annealing Environment and Al Dopant Effect on NASICON-Type LiZr₂(PO₄)₃ Solid Electrolyte. *Ionics (Kiel)* **2020**, 26 (9), 4287–4298. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03622-5>.
- (8) Guzmán-González, G.; Vauthier, S.; Alvarez-Tirado, M.; Cotte, S.; Castro, L.; Guéguen, A.; Casado, N.; Mecerreyes, D. Single-Ion Lithium Conducting Polymers with High Ionic Conductivity Based on Borate Pendant Groups. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, 61 (7),

e202114024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.202114024>.

(9) Alvarez-Tirado, M.; Guzmán-González, G.; Vauthier, S.; Cotte, S.; Guéguen, A.; Castro, L.; Mecerreyes, D. Designing Boron-Based Single-Ion Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries by Photopolymerization. *Macromol Chem Phys*

2022, 223 (8), 2100407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.202100407>.

(10) Li, Z.; Fu, J.; Zhou, X.; Gui, S.; Wei, L.; Yang, H.; Li, H.; Guo, X. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Advanced Science* **2023**, 10 (10), 2201718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.202201718>.



Heterouniones y materiales bidimensionales para degradación de contaminantes, producción de hidrógeno y obtención de combustibles solares



Jose Luis Ortiz Quiñonez
 Área de Catálisis, Departamento de Química,
 Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Resumen

Las heterouniones son materiales conformados generalmente por dos materiales semiconductores en estrecho contacto, o por una nanoestructura metálica en contacto con un semiconductor. Por otra parte, los materiales bidimensionales (2D) tienen forma de láminas cuyos espesores son extremadamente pequeños. Muchos materiales 2D se caracterizan por tener una alta conductividad eléctrica, alta área superficial, y la posibilidad de funcionalizar su superficie para mejorar su desempeño en diversas aplicaciones. En este artículo se presentan algunas de las principales características, propiedades y aplicaciones de las heterouniones y materiales 2D. Se enfatiza en las ventajas de estos materiales para la producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes persistentes y la obtención de moléculas pequeñas por fotoreducción de CO_2 en presencia de luz solar.

Palabras claves: Heterouniones, materiales bidimensionales, separación de carga, fotodegradación de contaminantes.

Abstract

Heterojunctions typically consist of two semiconductor materials in close contact or one metallic nanostructure in contact with a semiconductor. On the other hand, two-dimensional (2D) materials manifest as sheets with remarkably low thicknesses. Many 2D materials have high electrical conductivity and surface area, along with the potential for functionalization to enhance performance across various applications. This paper elucidates key features, properties, and applications of both heterojunctions and 2D materials. Specifically, it underscores the advantages of these materials in hydrogen production,

photodegradation of persistent pollutants, and the generation of small molecules through CO_2 photoreduction in the presence of solar irradiation.

Keywords: heterojunctions, two-dimensional materials, charge separation, photodegradation of pollutants.

Email: joseluis.nanoscience@xanum.uam.mx

1. Introducción

El incremento de la población humana ha generado una creciente demanda de bienes y servicios como medicamentos, productos para el cuidado personal, consumo de energía eléctrica, entre otros. La fabricación de dichos bienes de consumo trae como consecuencia el aumento de contaminantes en muestras de agua tales como colorantes provenientes de la industria textil, medicamentos (incluyendo antibióticos) expirados, tensoactivos presentes en productos de cuidados personal, pesticidas organofosforados y organofosfatados usados en agricultura como plaguicidas, etc. Parte de estos productos terminan en aguas residuales o suelos, lo cual es un enorme problema de tipo ambiental.

Otro problema de la humanidad es el creciente consumo de energía proveniente de combustibles fósiles. Este consumo de energía trae como consecuencia el aumento de CO_2 en la atmósfera, el cual es un gas que contribuye al calentamiento global por medio del efecto invernadero. Para disminuir el CO_2 en la atmósfera se ha realizado una enorme cantidad de investigaciones para intentar convertir el CO_2 en moléculas orgánicas pequeñas como metanol, etanol, metano, monóxido de carbono o hidrocarburos alifáticos de cadena corta.

Desafortunadamente, los rendimientos de conversión del dióxido de carbono (CO_2) en moléculas de valor agregado es muy bajo. Para sustituir parcialmente los hidrocarburos como fuente de energía, actualmente se está realizando investigación para tratar de obtener combustibles a partir de la biomasa (por ejemplo, madera, aserrín, hojas y ramas de plantas, árboles y arbustos).

La mayoría de los procesos anteriormente expuestos requieren usar unos materiales denominados catalizadores. Por ejemplo, algunos catalizadores promueven la transformación parcial de la biomasa en moléculas útiles para la sociedad, a menores temperaturas y presiones que en ausencia de un catalizador. Cuando estos materiales tienen al menos una de las tres dimensiones menor a 1×10^{-7} metros (o 100 nanómetros) se denominan nanocatalizadores, los cuales son atractivos por varios factores: (i) tienen alta área superficial, (ii) poseen alta energía de superficie y (iii) un gran número de sitios activos. Estos nanocatalizadores se pueden utilizar para diferentes procesos incluyendo, producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes (Yang, 2022), fotoreducción de CO_2 (Di, 2023), hidrogenólisis selectiva de lignina presente en la biomasa (Yan, 2022), y otros procesos asistidos por luz solar. El hidrógeno es una fuente alternativa de energía limpia y renovable, y considerada la energía del futuro. El hidrógeno se usa como la principal materia prima en procesos tan importantes como la producción de amoníaco (NH_3), el cual posteriormente se usa en la producción de fertilizantes.

Las heterouniones y los materiales bidimensionales sirven como nanocatalizadores para la producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes, producción

de moléculas orgánicas (que a su vez sirven como precursores para la síntesis de moléculas de mayor peso molecular), y otros procesos. Por lo tanto, es muy importante realizar la síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y evaluación de las heterouniones y materiales bidimensionales que presenten una alta eficiencia en los procesos ya mencionados. A continuación se presentan las principales características de este tipo de materiales.

2. Heterouniones

La heterouniones se forman al poner en contacto estrecho dos materiales que pueden ser un semiconductor y un metal (Figura 1a) o dos semiconductores (Figura 1b). Dentro de las heterouniones metal-semiconductor es común usar como metales nanopartículas de oro, plata y aluminio debido al incremento en la capacidad de absorción de luz causado por el fenómeno de resonancia plasmónica. También es común usar como metal nanoestructuras de cobre y níquel debido a su alta actividad catalítica, abundancia de estos elementos en la corteza terrestre y menor costo que los metales preciosos. Los semiconductores son materiales que no conducen la corriente eléctrica, pero pueden llegar a ser parcialmente conductores al ser expuesto a la luz de cierta longitud de onda, o mediante la aplicación de una diferencia de potencial. Los semiconductores poseen una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC), denotadas por líneas horizontales de color azul en la Figura 1. En oscuridad, la BV está llena de electrones y en la BC no hay electrones. Una vez que el semiconductor es expuesto a la luz, algunos electrones (e^-) pasan de la BV a la BC del semiconductor dejando unos huecos (h^+) en la BV. Estas especies fotogeneradas se denominan par electrón-hueco. Mien-

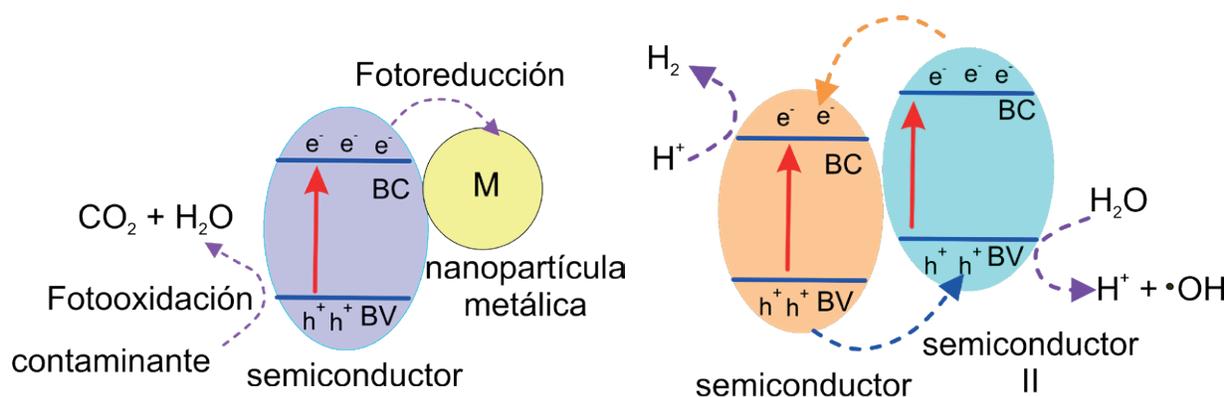


Figura 1. Diferentes tipos de heterouniones que muestran diferentes procesos de fotooxidación en la banda de valencia (BV) y procesos de fotoreducción en la banda de conducción (BC) o en la superficie de nanopartículas metálicas. (a) Heterounión formada por un semiconductor y un metal. En la banda de valencia se exhibe la fotodegradación de un contaminante. (b) Heterounión formada por dos semiconductores (SC). La flecha de color azul representa la migración de huecos (h^+) desde la BV del semiconductor I a la BV del semiconductor II. La flecha de color naranja representa la migración de fotoelectrones de la BC del semiconductor II hacia la BC del semiconductor I. Las flechas verticales de color rojo indican el paso de un electrón desde la BV hasta la BC del semiconductor al ser expuestos a la luz del sol, o una fuente de luz de longitud de onda apropiada.

tras los electrones en la BC se denominan fotoelectrones y se utilizan para realizar procesos de reducción de iones y moléculas (por ejemplo, iones hidronio para producir hidrógeno), los huecos en la BV se utilizan para la oxidación de moléculas.

Las heterouniones son importantes porque ayudan a separar espacialmente el par electrón-hueco, lo cual retarda la recombinación del par, y así mejora la eficiencia de los procesos de oxidación y reducción. Como se muestra en la Figura 1b, los huecos se acumulan en la banda de valencia del semiconductor II y los fotoelectrones se acumulan en la banda de conducción del semiconductor I. Por ejemplo, cuando nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) se ponen en contacto, se forma una heterounión que ayuda a la separación del par electrón-hueco. Dentro de las aplicaciones de las heterouniones se encuentra la producción de hidrógeno,

generación de combustibles solares y la fotodegradación de contaminantes recalcitrantes presentes en agua mediante la generación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Los combustibles solares son compuestos como metano, etano, metanol, etanol, etc, que se obtienen usando la luz que proviene del sol por medio de la fotoreducción de CO_2 en presencia de un catalizador.

Un tipo de heterouniones interesantes son las formadas por dos semiconductores que forman una configuración del tipo “esquema Z”. En dicho esquema los electrones realizan un movimiento cuya trayectoria tiene la forma de la letra Z (como ocurre al unir las dos flechas de color rojo y la flecha de color morado en la Figura 2a). De esta forma los electrones se acumulan en la BC del semiconductor II y los huecos (h^+) en la BV del semiconductor I, donde se pueden llevar a cabo los respectivos procesos catalíticos de reducción y oxidación.

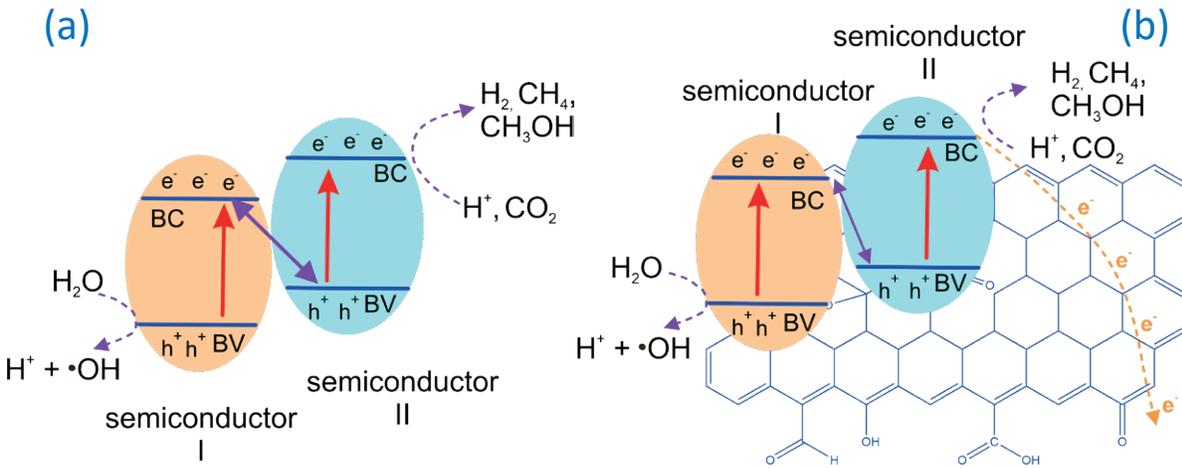


Figura 2. (a) Heterounión formando una configuración de esquema Z. (b) Heterounión formando un esquema Z crecido sobre un material bidimensional (óxido de grafeno).

Una estrategia interesante para mejorar el desempeño de las heterouniones consiste en sintetizarlas en materiales conductores bidimensionales como óxido de grafeno reducido (Figura 2b). Los fotoelectrones en las bandas de conducción de los semiconductores pueden migrar hacia el material bidimensional y alejarse de la heterounión, como se indica con la flecha de color naranja en la Figura 2b. Los fotoelectrones que se mueven en el material bidimensional pueden participar en reacciones de reducción de moléculas y/o iones adsorbidos en el material 2D. Los iones y moléculas son adsorbidos en el material 2D principalmente por los grupos funcionales aldehído, cetona, fenol, alcohol y ácido carboxílico/carboxilato presentes en dicho material. Para incrementar la adsorción de iones y moléculas contaminantes, se puede funcionalizar la superficie del material 2D con grupos amino (NH_2) u otros grupos funcionales (Ortiz, 2023).

3. Materiales bidimensionales (2D)

Los materiales 2D son nanoláminas que

tienen un espesor de apenas unos cuantos nanómetros o menos de un nanómetro. Estos materiales son atractivos porque poseen área superficial grande, tienen la posibilidad de ser funcionalizados, algunos de ellos presentan una alta conductividad eléctrica, flexibilidad, propiedades mecánicas atractivas y alta transmitancia de la luz visible debido a su diminuto espesor. Algunos ejemplos de materiales 2D se describen a continuación.

3.1 Nitruro de carbono grafítico ($g-C_3N_4$): este material es un semiconductor que posee una alta estabilidad fisicoquímica. Dentro de las principales aplicaciones del $g-C_3N_4$ están la fotodegradación de contaminantes recalcitrantes, fotoreducción de CO_2 , ruptura de moléculas de agua para generar hidrógeno (H_2) y destrucción de bacterias (Ong, 2016). El $g-C_3N_4$ es un material atractivo como fotocatalizador debido a la posición de las bandas de valencia y de conducción respecto al electrodo estándar de hidrógeno (NHE por sus siglas en inglés). Para mejorar su desempeño en diversas apli-

caciones frecuentemente se incorporan otros elementos dentro de su estructura (dopaje atómico).

3.2 Grafeno: este material 2D se obtiene por (i) exfoliación de grafito en láminas asistidas por ultrasonido y un disolvente orgánico; (ii) por depósito de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), por exfoliación de grafito en un molino de bolas en presencia de un disolvente y un agente de intercalación, etc. Las láminas de grafeno están conformadas por anillos aromáticos y presentan alta conductividad eléctrica ($1.46 \pm 0.82 \cdot 10^6$ S/m), alta resistencia mecánica y estabilidad química (Lim, 2021). Estos materiales frecuentemente se sintetizan en presencia de otros materiales y de esta forma se obtiene un tipo de material llamado nanocomposito. Un gran número de publicaciones han demostrado que la presencia de materiales 2D mejora diferentes procesos de fotocatalisis debido a una mejor separación del par electrón-hueco (Ong, 2016). Este par generado cuando se hace incidir luz sobre los materiales semiconductores viaja a través del material conductor, y de esta forma retarda la recombinación.

3.3 Óxido de grafeno reducido: el óxido de grafeno es un material semiconductor que se puede obtener por oxidación del grafito. El grafito es un material de color negro constituido por átomos de carbono y se encuentra en productos de uso cotidiano como baterías o lápices. La oxidación del grafito se puede realizar con una mezcla de ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido fosfórico) y un agente oxidante (por ejemplo, permanganato de potasio, KMnO_4) y calentándola la mezcla a 60°C (Marcano, 2010). Los grupos funcionales (alcohol, fenol, cetona, car-

boxilato, aldehído, epóxido, etc.) presentes en la superficie del óxido de grafeno sirven como centros de nucleación para el crecimiento de nanoestructuras, y así evitar su aglomeración. Para incrementar las aplicaciones del óxido de grafeno (por ejemplo, adsorción de sustancias), varios investigadores han incorporado átomos de nitrógeno en la estructura de grafeno (Yanilmaz, 2017). En la Figura 3 se muestra fotografías de las diferentes etapas que se realizan durante la síntesis y exfoliación del óxido de grafeno.

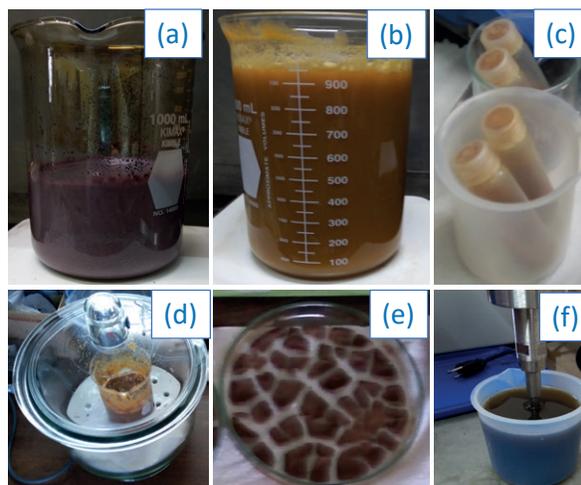


Figura 3. Ejemplo de un procedimiento para la síntesis del óxido de grafeno. (a) Mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico con permanganato de potasio (KMnO_4) y grafito. (b) Mezcla después de 24 horas de reacción a 60°C , y posteriormente agregarle 400 mililitros de agua fría y 10 mililitros de peróxido de hidrógeno. (c) Separación y lavado con agua desionizada del sólido (óxido de grafeno) por centrifugación en tubos resistentes a ácidos fuertes. (d) Óxido de grafeno dentro de un desecador conectado a una bomba de vacío para secar el sólido. (e) Secado final del óxido de grafeno al aire libre usando una caja Petri. (f) Exfoliación del óxido de grafeno en un disolvente asistido por ultrasonido.

3.4 MXenos: los MXenos son materiales 2D que se caracteriza por tener una alta conductividad eléctrica, superficie hidrofílica debido a los grupos OH, flexibilidad y estabilidad química (Gogotsi, 2019). Los MXenos son carburos o carbonitruros de metales de transición cuya fórmula química es $M_{n+1}X_nT_x$, donde M es uno de los siguientes metales de transición (Ti, V, Cr, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Mo, W, Mn), X representa carbono (C) o nitrógeno (N), y T_x indica los grupos terminales en la superficie (–OH, =O, –F, –Cl). El MXeno probablemente más estudiado es el $Ti_3C_2T_x$. Los MXenos se obtienen por medio de un ataque químico selectivo de unos materiales llamados fases MAX, donde M representa metales de transición ya mencionados, A es un elemento del grupo 13 o 14 de la Tabla Periódica (típicamente el elemento aluminio), y X representa un átomo de carbono o nitrógeno. Algunos ejemplos de fases MAX son Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 y Ta_4AlC_3 . Con el ataque químico se remueve selectivamente el elemento A de la fase MAX, es decir el aluminio. El ataque químico selectivo generalmente consiste en mezclar la fase MAX con ácido fluorhídrico (HF), una mezcla de HF con ácido clorhídrico (HCl), o una mezcla de ácido clorhídrico con fluoruro de litio (LiF). La razón por la que hay que usar especies que contengan el anión fluoruro (F⁻) es porque este halógeno forma AlF_3 , el cual termodinámicamente es muy estable y por lo tanto favorece la remoción del aluminio de la fase MAX.

3.5 Disulfuro de molibdeno (MoS_2): este material se caracteriza por tener una alta movilidad de portadores, alta área superficial y excelentes propiedades catalíticas. El disulfuro de molibdeno se caracteriza por tener alta afinidad para adsorber varios materiales afines al azufre (Gala-

pakrishnan, 2014). El MoS_2 tiene un *bandgap* (i.e. la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) indirecto de 1.2 eV. Cuando se tienen monocapas de MoS_2 , el *bandgap* indirecto reportado es de 1.9 eV.

Estos cinco materiales bidimensionales descritos son promisorios para la fabricación de heterouniones y nanocompositos. Debido a la alta conductividad eléctrica de los materiales 2D, se facilita la separación del par electrón-hueco generados en los procesos fotocatalíticos, y de esta manera se mejora la eficiencia de los procesos.

4. Caracterización espectroscópica de heterouniones y materiales bidimensionales

Las heterouniones y los materiales bidimensionales normalmente se caracterizan por diferentes técnicas tales como difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y resonancia magnética nuclear de sólidos. Para estimar su área superficial de estos materiales, frecuentemente se realizan isotermas de adsorción de N_2 . Para la detección de radicales hidroxilo generados durante los procesos fotocatalíticos en las heterouniones, normalmente se usa mediciones de fotoluminiscencia con la participación de moléculas fluorescentes como la cumarina. Tres técnicas espectroscópicas adicionales que se usan con mucha frecuencia en la caracterización de heterouniones y materiales 2D se presentan a continuación.

4.1 Espectroscopía de dispersión Raman y de absorción en el infrarrojo. La espectroscopía de dispersión Raman es una técnica de caracterización estructural de materiales que aprovecha el fenómeno de vibración

de los átomos en las moléculas y los sólidos. En esta técnica se usa una fuente láser con luz UV, Visible o infrarroja y normalmente un detector del tipo cámara CCD. Al realizar la medición de las muestras se obtiene un espectro en el cual aparecen unas bandas que dan información sobre los enlaces químicos presentes en materiales sólido y líquidos. La espectroscopía de absorción infrarrojo es una técnica de caracterización que complementa la espectroscopía de dispersión Raman. Las dos técnicas permiten confirmar la presencia de grupos funcionales o tipos de enlaces presentes en las heterouniones o materiales 2D. En los últimos años se han incrementado el uso de espectroscopía infrarrojo *in operando* que consiste en medir directamente la presencia de grupos funcionales mientras ocurre la reacción de fotocatalisis en un reactor.

4.2 Espectroscopía de fotoelectrones (X ray photoelectron spectroscopy, XPS). La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) es una técnica de caracterización que proporciona información sobre aproximadamente 10 nanómetros de la superficie de los materiales. XPS permite hacer un análisis semicuantitativo de la composición química de la superficie de los materiales. Mediante la deconvolución del espectro XPS es posible conocer los estados de oxidación de los cationes y la presencia de grupos funcionales en las heterouniones y en los materiales 2D. XPS también proporciona información sobre la presencia de vacancias de oxígeno o presencia de impurezas. Por lo tanto, esta técnica permite conocer los cambios que ocurren en la superficie de los materiales durante los procesos fotocatalíticos.

Debido a la buena separación de portadores de carga (electrones y huecos) fotogenerados que ocurre en las heterouniones

y los materiales bidimensionales conductores, estos dos tipos de materiales tienen alto potencial de ser estudiados usados en aplicaciones en los próximos años. Sin embargo, se deben utilizar elementos de bajo costo, abundantes en la corteza terrestre y que exhiban las propiedades requeridas en cada aplicación. Para mejorar su desempeño es necesario realizar una caracterización extensa por diferentes técnicas espectroscópicas.

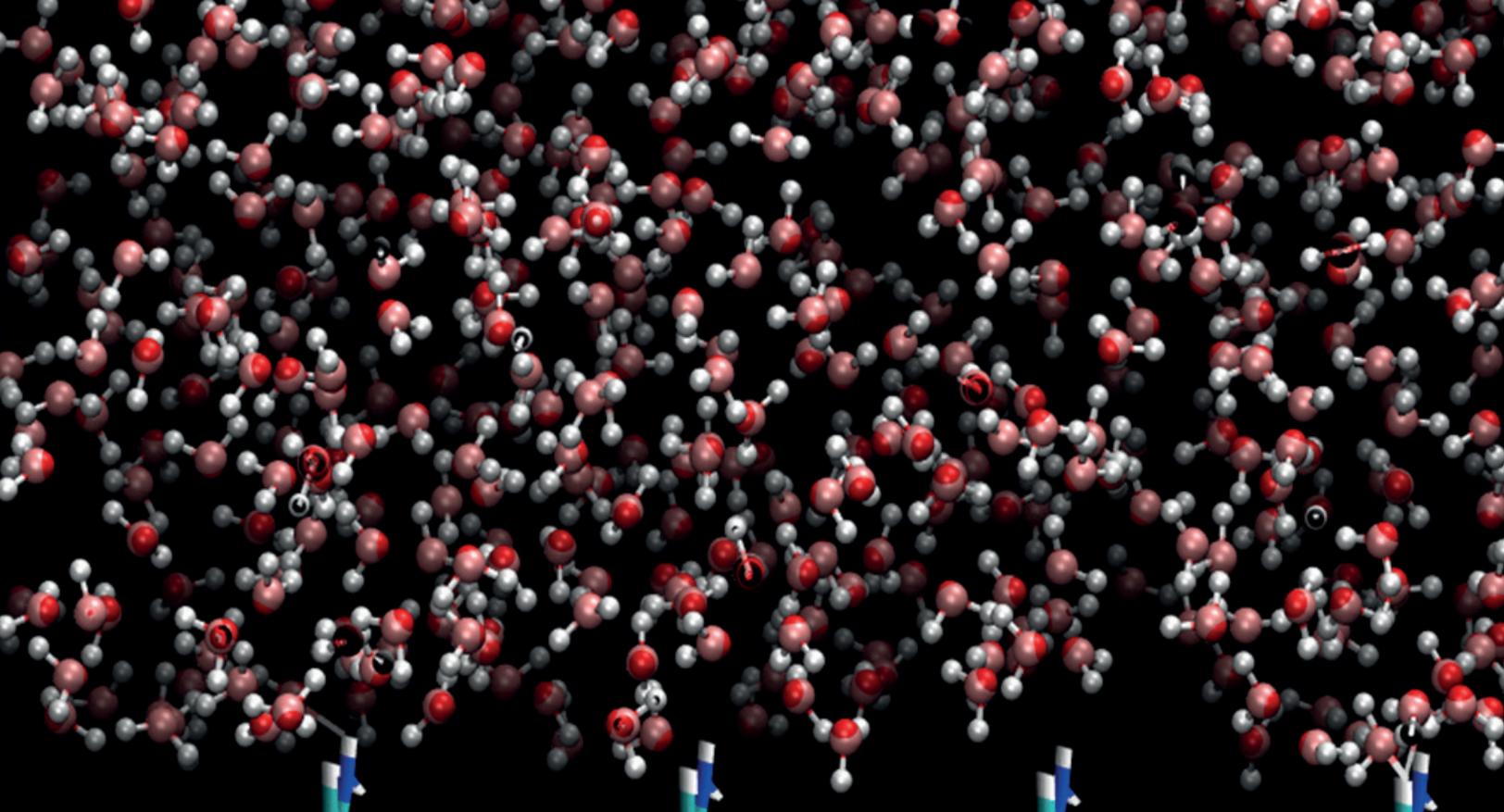
Conclusión

Las heterouniones y los materiales bidimensionales son materiales promisorios en aplicaciones como producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes, fotoreducción de CO₂ debido a una mejor separación y transporte de carga, alta área superficial y la posibilidad de ser funcionalizados.

Bibliografía

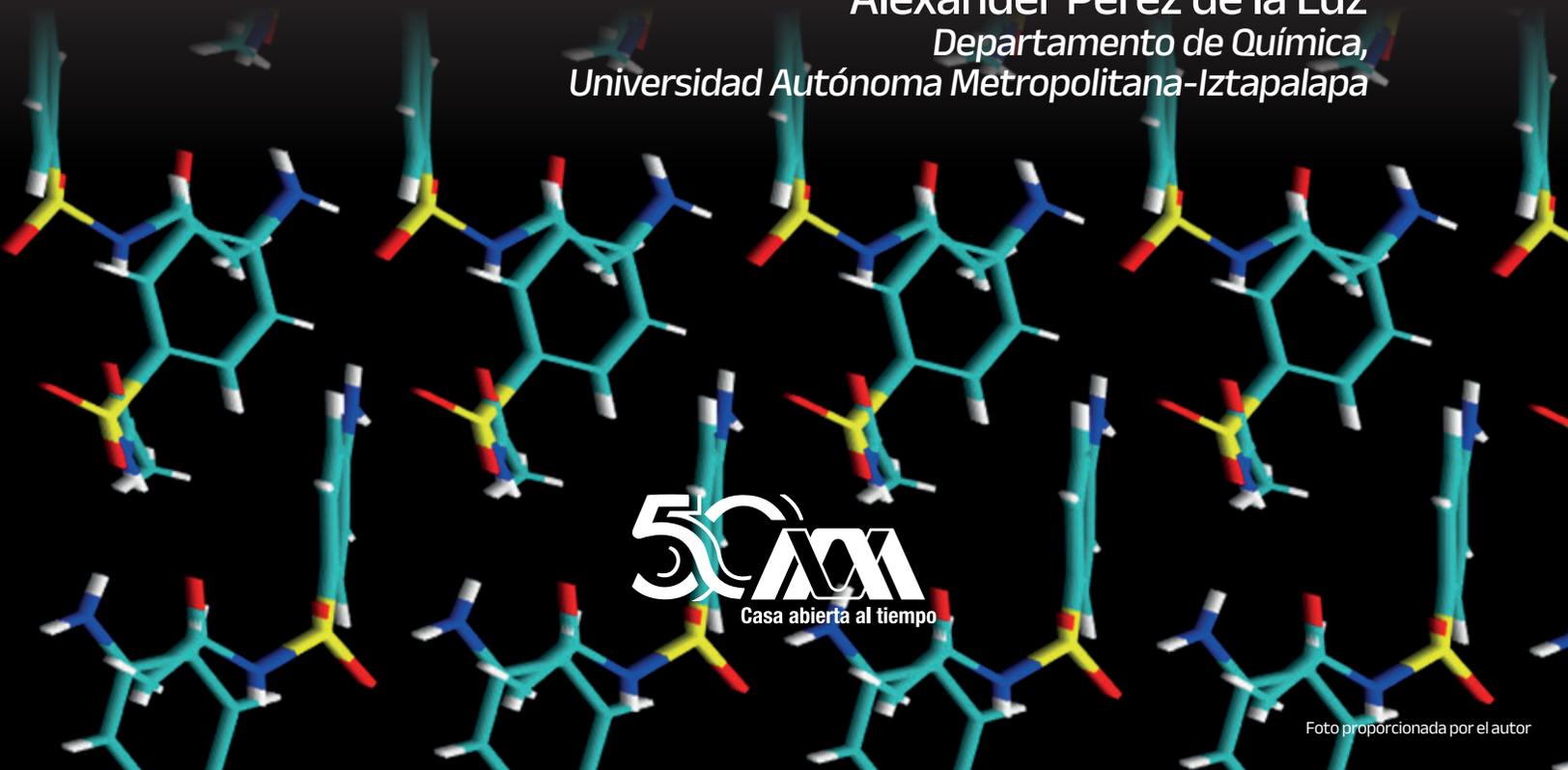
- Di, J., Hao, G., Liu, G., Zhou, J., Jiang, W., Liu, Z., Defective materials for CO₂ photoreduction: From C1 to C2+ products, *Coord. Chem. Rev.*, 482, p. 215057, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215057>.
- Gogotsi, Y., Anasori, B. The rise of MXenes, *ACS Nano*. 13, pp. 8491–8494, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06394>.
- Gopalakrishnan, D., Damien, D., Shaijumon, M.M. MoS₂ Quantum Dot-Interspersed Exfoliated MoS₂ Nanosheets, *ACS Nano*. 8[5], pp. 5297–5303, 2014.
- Lim, S., Park, H., Yamamoto, G., Lee, C., Suk, J.W. Measurements of the electrical conductivity of monolayer graphene flakes using conductive atomic force microscopy, *Nanomaterials*. 11, p. 2575, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11102575>.

- Marcano, D.C., Kosynkin, D. V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*. 4, pp. 4806–4814, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., Chai, S.P. Graphitic carbon nitride (g-C₂N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?, *Chem. Rev.* 116[12], pp. 7159–7329, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- Ortiz-Quiñonez, J. L., Cancino-Gordillo, F.E. Pal, U., Removal of Cr(III) ions from water using magnetically separable graphene-oxide-decorated nickel ferrite nanoparticles, *ACS Appl. Nano Mater.* 6[19], pp. 18491–18507, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03618>.
- Yan, B., Ding, W., Lin, X., Cai, Q., Zhang, S. Selective hydrogenolysis of lignin for phenolic monomers with a focus on β -O-4 cleavage and C=O hydrodeoxygenation, *Fuel*. 320, p. 123732, 2022. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.123732>.
- Yang, P., Zhang, J., Chen, C. Guo, X., Zhang, J., Zhang, X., Wu, Z. CdTe quantum dot/Bi₂WO₆ nanosheet photocatalysts with a giant built-in electric field for enhanced removal of persistent organic pollutants, *ACS Appl. Nano Mater.* 5, pp.5128–5139, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00155>.
- Yanilmaz, A., Tomak, A., Akbali, B., Bacaksiz, C. Ozceri, E., Ari, O., Senger, R.T. Selamet, Y., Zareie, H.M. Nitrogen doping for facile and effective modification of graphene surfaces, *RSC Adv.* 7, pp. 28383–28392, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ra03046k>.



La importancia de la metodología en el desarrollo de campos de fuerza utilizados en Dinámica Molecular

Alexander Pérez de la Luz
*Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*



Casa abierta al tiempo

Abstract

Currently, simulations of systems with a large number of atoms are carried out, this has allowed us to have a better understanding of the physicochemical phenomena, giving a better understanding of the molecular factors involved in the different systems. This article describes in practical terms the importance of developing methodologies that allow improving the force fields used in Molecular Dynamics. Molecular simulation has become a valuable tool in the compression of molecular ordering where molecular interactions can be relevant, such as: the miscibility between liquids of different chemical compositions, the solubility of solids in aqueous media or organic solvents as in the case of the drugs, the study of physical phenomena such as absorption and adsorption, the folding of small biomolecules, among others.

Keywords: Molecular Simulation, Molecular dynamics, Force Field, Molecular Interactions.

Resumen

Actualmente se realizan simulaciones de sistemas con una gran cantidad de átomos, esto ha permitido tener una mejor comprensión de los fenómenos fisicoquímicos, dando una mejor comprensión de los factores moleculares involucrados en los diferentes sistemas. Este artículo describe en términos prácticos la importancia de desarrollar metodologías que permitan mejorar los campos de fuerza utilizados en Dinámica Molecular. La simulación molecular se ha convertido en una herramienta valiosa en la comprensión del ordenamiento molecular donde las interacciones moleculares pueden ser relevantes, tales como: la miscibilidad en-

tre líquidos de diferentes composiciones químicas, la solubilidad de sólidos en medios acuosos o solventes orgánicos como en el caso de los fármacos, el estudio de fenómenos físicos como la absorción y adsorción, el plegamiento de pequeñas biomoléculas, entre otros.

Introducción

Los líquidos y sólidos difieren de los gases debido a que sus moléculas se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares. En una solución binaria, las fuerzas entre las moléculas del disolvente compiten con las del soluto, la solubilidad se favorece cuando las atracciones entre las moléculas de los dos componentes son similares (Irwin y Fernandez-Berridi 2019), si las atracciones son lo suficientemente diferentes las moléculas de cada especie se mantienen juntas con exclusión de las moléculas de la otra especie, por lo tanto, se observa que las moléculas de un componente no se mezclan con las del otro. Un ejemplo de inmiscibilidad cotidiano es el de aceite y agua, los cuales no se mezclan porque las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del agua son más fuertes que las existentes entre las moléculas agua y aceite.

Las fuerzas intermoleculares (interacciones que existen entre moléculas) o enlaces intermoleculares pueden ser catalogadas en dos tipos: electrostáticas y de Van der Waals (o de dispersión), aunque son considerablemente más débiles que los enlaces iónicos, covalentes y metálicos. Estas fuerzas son las que determinan las propiedades fisicoquímicas de las sustancias como son: el estado de agregación (ver Figura 1), punto de fusión y de ebullición, solubilidad, miscibilidad, constante dieléctrica o permitividad relativa¹, tensión superficial, densidad, etc. Además, estas fuerzas apa-

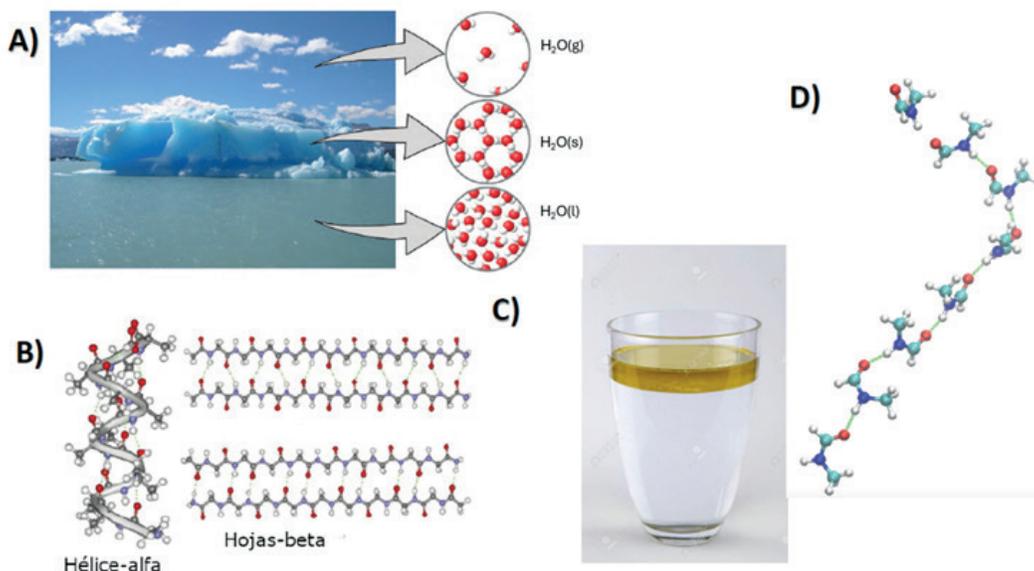


Figura 1 Ejemplos de sistemas donde están presentes las fuerzas intermoleculares. A) Estados de agregación del agua. B) Conformación molecular de sistemas biológicos. C) Inmiscibilidad entre líquidos. D) Auto ensamblado molecular.

recen en fenómenos físicos como son: la adsorción y absorción e interacciones moleculares en sistemas biológicos (plegamiento de proteínas). Por ejemplo, una forma de conocer la intensidad de las fuerzas intermoleculares en un líquido es la utilización de la entalpía de vaporización de un líquido, ya que esta propiedad fisicoquímica indica la cantidad de energía molar (comúnmente reportada en kcal/mol) requerida para llevar a las moléculas de la fase líquida a la fase gas (Callen y Callen 1985).

Durante las últimas décadas existe un gran interés por desarrollar modelado o simulación molecular, un término que integra métodos teóricos y técnicas computacionales para estudiar, reproducir o predecir propiedades fisicoquímicas experimentales, estructurales de fluidos y sólidos en un amplio rango de temperaturas, presiones y composición química. La técnica de modelado molecular más usada en la actualidad

es la que se conoce como: **Dinámica Molecular** (DM) (Frenkel y Smit 2002). Para saber la importancia de esta herramienta computacional, se hizo una búsqueda de artículos publicados usando las palabras “Molecular Dynamics y México” en la página *web of Science* (Acceso abril 2024) desde los años 1984 hasta 2023 (ver Figura 2), esta búsqueda nos da una noción de qué tan importante se ha vuelto el uso de esta herramienta computacional en muchas áreas de investigación en nuestro país; ya que el número de publicaciones pareciera que va en aumento de manera exponencial. Esto va de la mano con el desarrollo de computadoras más rápidas y potentes, por lo que ahora se pueden tratar sistemas de gran tamaño como son los sistemas biológicos.

Dinámica Molecular: es una técnica de simulación por computadora en la que se permite que átomos o moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una descrip-

¹ Es una propiedad macroscópica que mide la facilidad con la que un campo eléctrico puede polarizar un material, se reporta con unidades adimensionales, puesto que se divide con el valor de la constante dieléctrica del aire ($\epsilon = 1.00059$).

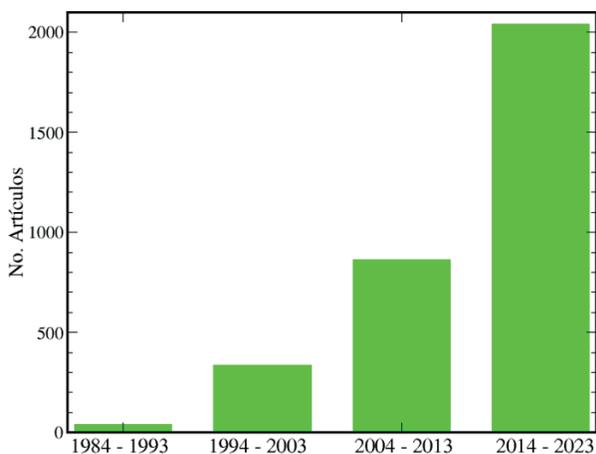


Figura 2. Número de artículos publicados por década. Las búsquedas se realizaron usando las palabras “Molecular Dynamics y México” en Web of Science.

ción del movimiento de éstas. Esta metodología implica el uso de las ecuaciones de la mecánica clásica o Newtoniana. Las ecuaciones de Newton de las N partículas interactuantes del sistema se resuelven numéricamente, lo que permite generar las configuraciones sucesivas del sistema, es decir, las posiciones ($\mathbf{r}_i = (r_x, r_y, r_z)$) y velocidades ($\mathbf{v}_i = (v_x, v_y, v_z)$) de las partículas en instantes de tiempo sucesivos.

Dadas las posiciones iniciales ($\mathbf{r}_i(0)$) y velocidades iniciales $\mathbf{v}_i(0)$ de las N partículas, la evolución temporal de cada una se describe por medio de la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad i = 1, 2 \dots N \quad (1)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i , m_i es la masa ubicada en la posición \mathbf{r}_i . Suponiendo que la fuerza es conservativa, está se obtiene a través del gradiente de la energía potencial total del sistema $U(\mathbf{r}_i)$.

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla U(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

donde ∇ es el operador diferencial en las tres direcciones y se considera que $U(\mathbf{r}_i)$ es aditivo a pares, es decir $\sum_{ij}^N u_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$, donde $u_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ es el potencial de interacción entre el par de partículas i y j , colocadas en las posiciones \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , separadas una distancia $\mathbf{r} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. De esta manera, el éxito de una simulación de DM depende de una descripción adecuada del sistema en términos del **potencial de interacción por pares** o también llamado **campo de fuerza**. Para incluir temperatura y presión en la DM se utilizan un termóstato y baróstato, que son métodos que permiten mantener la temperatura y presión alrededor de un promedio. (Frenkel y Smit 2002).

Campo de Fuerza

El término campo de fuerza se refiere a los parámetros del potencial utilizado para calcular las fuerzas y resolver las ecuaciones de movimiento clásicas en simulaciones de DM. Las fuerzas que actúan entre los átomos se conocen como **fuerzas de interacción**, las cuales permiten determinar propiedades fisicoquímicas y estructurales de la materia en sus diferentes fases. Estas fuerzas pueden ser debidas a las **interacciones intramoleculares**, las cuales se producen entre los átomos que componen una molécula y a las **interacciones intermoleculares**, las cuales se producen entre átomos de diferentes moléculas o entre átomos de la misma molécula separados por más de tres enlaces. A continuación, se muestra la forma matemática de un campo de fuerza:

$$U(r) = \sum_{\text{enlace}} \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{\text{angulo}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_o)^2 + \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\varphi_{ijkl}))^n + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=j+1}^N \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{16} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\}$$

donde el primer sumando describe la contribución de los enlaces, r_0 representa las distancias de enlace de equilibrio, k_r es la constante del resorte y r_{ij} es la distancia entre átomos i y j en las moléculas. El segundo sumando describe la contribución de los ángulos de enlace, donde θ_0 representa el ángulo de enlace en equilibrio, k_θ la constante del resorte, θ_{ijk} es el ángulo que forman los átomos i , j y k . El tercero sumando describe la contribución de los ángulos de torsión, donde la constante C_n define la amplitud y φ_{ijkl} es el ángulo diedro entre los átomos i , j , k y l que están enlazados consecutivamente, comúnmente llamado potencial de Ryckaert-Bellemans. El cuarto sumando corresponde a las interacciones intermoleculares con σ_{ij} y ε_{ij} , que son los parámetros del potencial de Lennard-Jones y están relacionados con el diámetro de los átomos y la energía de atracción entre ellos. El último sumando corresponde a la interacción electrostática descrita por la ley de Coulomb que involucra a las cargas q de los átomos i y j . Normalmente se usan campos de fuerza con cargas puntuales (núcleos y electrones en conjunto), puesto que son de bajo costo computacional, aunque existen campos de fuerza donde se agregan efectos de polarización (términos adicionales a la ecuación 3) a los que se les llama campos de fuerza polarizables y son más costosos computacionalmente que los campos de fuerza de cargas puntuales.

La DM se ocupa de los cambios en la energía de una molécula debido a los movimientos del enlace, ángulo de enlace, ángulos diedros, atracciones y repulsiones de Van der Waals e interacciones electrostáticas entre átomos. La suma de todas estas contribuciones es la energía potencial total del sistema:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{enlace}} + E_{\text{ángulo}} + E_{\text{diedro}} + E_{\text{coulómbica}} + E_{\text{vdW}} \quad (4)$$

Las propiedades fisicoquímicas que se calculan con DM dependen en gran medida de la calidad de los parámetros que se utilicen en el potencial (ver ecuación 3). Cuando empezó el desarrollo de los campos de fuerza, los parámetros del potencial (Geometría molecular, cargas atómicas, etc.) se obtenían reproduciendo datos experimentales en fase gas, por lo que se les llamó campos de fuerza empíricos. Es importante mencionar que las propiedades fisicoquímicas que se calculan en las simulaciones dependen en gran medida de la calidad de los parámetros del potencial, es importante saber que actualmente estos parámetros se obtienen empíricamente, de cálculos de estructura electrónica y machine learning.

Los primeros campos de fuerza aparecieron a finales de la década de 1970, estos modelos se probaron al reproducir resultados experimentales de geometrías moleculares en fase gaseosa, energía conformacional de moléculas pequeñas (Allinger 1977). En ese mismo año se realizó la primera simulación de una proteína (McCammon, Gelin, y Karplus 1977), posteriormente, conforme aparecieron mejores computadoras se pudieron reproducir densidades experimentales y calores de vaporización para líquidos orgánicos puros, por lo que aparecieron los campos de fuerza MM (Molecular Mechanics), OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) y GAFF (General Amber Force Fields) sólo por mencionar algunos. La densidad del líquido y la entalpía de vaporización son propiedades fisicoquímicas importantes, puesto que son representativas del tama-

ño molecular y las fuerzas intermoleculares. Posteriormente aparecieron versiones donde los campos de fuerza utilizaban la energía libre de hidratación, como una propiedad a predecir, como es el caso del campo de fuerza OPLS.

El problema de los campos de fuerza que reproducen estas propiedades experimentales en un componente puro, es que fallan en reproducir fenómenos físicos como es la miscibilidad en mezclas binarias (de la Luz et al. 2015). Esta deficiencia que tienen los campos de fuerza en predecir la miscibilidad en mezclas binarias se debe a los parámetros de interacción como son las *cargas atómicas* del potencial de Coulomb y los parámetros del potencial de Lennard-Jones. En los últimos años hay un gran interés en desarrollar metodologías sistemáticas que permitan encontrar parámetros de interacción de mejor calidad para el desarrollo de campos de fuerza ajustados a reproducir propiedades fisicoquímicas experimentales específicas y que estos sean capaces de predecir la mayor cantidad de propiedades fisicoquímicas, no sólo en componente puro como: líquidos y sólidos; sino en mezclas, distinta composición química y a distintas temperaturas.

Desarrollo de campos de fuerza

Como se ha comentado anteriormente, el éxito de una simulación de DM depende de una descripción adecuada del sistema en términos del campo de fuerza. En DM la constante dieléctrica depende del dipolo total y las fluctuaciones del sistema de simulación.

Entonces nos podemos preguntar: ¿Cómo podemos mejorar un campo de fuerza en términos de los parámetros de interacción? En 2011 y 2014 Alejandro et al. (-Fuentes-Azcatl y Alejandro 2014) mos-

traron en los modelos del agua TIP4Q y TIP4P/ε que es posible relacionar propiedades fisicoquímicas experimentales como la constante dieléctrica o permitividad relativa, la máxima densidad del agua líquida y la temperatura de máxima densidad con los parámetros de los potenciales de interacción (Coulomb y Lennard-Jones). Uno de los éxitos de esta metodología fue reproducir la constante dieléctrica experimental, ya que sólo los campos de fuerza polarizables podían reproducir, además de recuperar propiedades que el modelo original ya reproducía como la densidad de líquido y la entalpía de vaporización. En 2012, *Caleman y et al.* (Caleman et al. 2012) hicieron una valoración de los campos de fuerza OPLS/AA, GAFF, CGenF usando DM, con el propósito de obtener propiedades termodinámicas de 146 líquidos orgánicos en fase líquida y en el equilibrio líquido-vapor a condiciones experimentales. Encontraron que los campos de fuerza mencionados no reproducen la tensión superficial y la constante dieléctrica de la mayor parte de los sistemas.

En 2015 Salas et al. (Salas et al. 2015) propusieron un procedimiento sistemático utilizando los campos de fuerza OPLS y TraPPE para líquidos de baja constante dieléctrica, el cual permitió relacionar parámetros de interacción originales (cargas atómicas y Lennard-Jones) de manera independiente con propiedades fisicoquímicas, tales como: la constante dieléctrica, tensión superficial y la densidad de líquido. La metodología consiste en tres pasos que se describen brevemente a continuación: el primer paso consiste comprobar si los modelos originales eran capaces de reproducir el valor experimental de la constante dieléctrica para sistemas como: piridina ($\epsilon = 13$), diclorometano ($\epsilon = 9$) y

metanol ($\epsilon = 21$). Al no reproducir el valor experimental con los parámetros originales, se lleva a cabo la multiplicación por un mismo factor lineal a todas las cargas atómicas hasta encontrar un momento dipolar efectivo (μ_{efec}) que permita reproducir el valor experimental de la constante dieléctrica y permaneciendo fijos los parámetros originales de Lennard-Jones. El segundo paso consiste en escalar linealmente con un mismo factor los parámetros originales relacionados con la energía del potencial de Lennard-Jones (ϵ_{LJ}) de cada átomo hasta reproducir el valor experimental de la tensión superficial en el equilibrio líquido-vapor y permaneciendo fijas las cargas atómicas que reproducen el valor de la constante dieléctrica experimental y los parámetros originales relacionados al diámetro de los átomos (σ_{LJ}). El tercer paso consiste en escalar linealmente con un mismo factor los parámetros originales relacionados con el diámetro de los átomos hasta reproducir el valor experimental de la densidad de líquido, permaneciendo fijas las cargas atómicas y los parámetros relacionados a la energía que reproducen el valor de la constante dieléctrica y tensión superficial experimental. La relevancia de usar esta metodología radica en que los parámetros de interacción son prácticamente independientes uno del otro. El problema de esta metodología es que no era capaz de reproducir el valor de constante dieléctrica experimental de la formamida ($\epsilon = 109$) utilizando los parámetros originales.

En 2015 y 2018 *de la Luz et al.* (de la Luz et al. 2015; Pérez de la Luz et al. 2018) mostraron que utilizando la forma matemática del campo de fuerza OPLS y realizando cálculos de estructura electrónica para obtener nuevas cargas atómicas

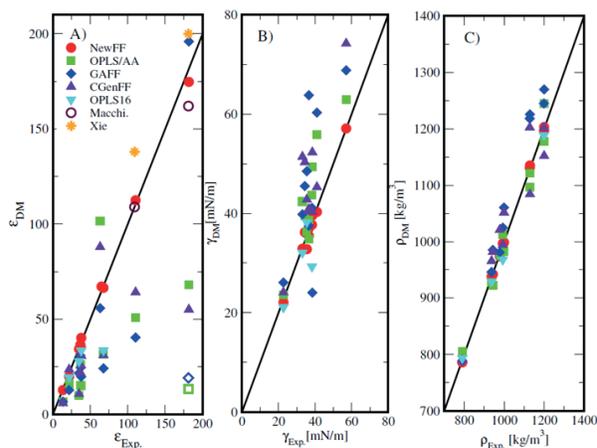


Figura 3. Resultados de los datos de simulación de varios campos de fuerza, comparados con datos experimentales para 10 líquidos orgánicos. La línea negra representa la relación ideal entre los valores experimentales y calculados.

A) Constante Dieléctrica.

B) Tensión superficial. C) Densidad de líquido.

de 10 moléculas orgánicas usando los métodos de Mulliken y Hirshfeld, en las cuales se incluye el efecto del disolvente (Marenich, Cramer, y Truhlar 2009). Con las nuevas cargas atómicas aplicaron el método de *Salas et al.* (Salas et al. 2015) para encontrar parámetros de interacción que reprodujeran los valores experimentales de la constante dieléctrica, tensión superficial y la densidad del líquido. Incluir el efecto del disolvente a las cargas atómicas fue crucial para encontrar parámetros de interacción, ya que las cargas usadas tradicionalmente en desarrollo de campos de fuerza vienen de cálculos de estructura electrónica en fase gas o empíricas. Se estudiaron 10 líquidos orgánicos con distinta polaridad, como la piridina que tiene un valor de constante dieléctrica experimental de 21, hasta líquidos que tienen valores experimentales de 180 como la n-metilformamida. En la Figu-

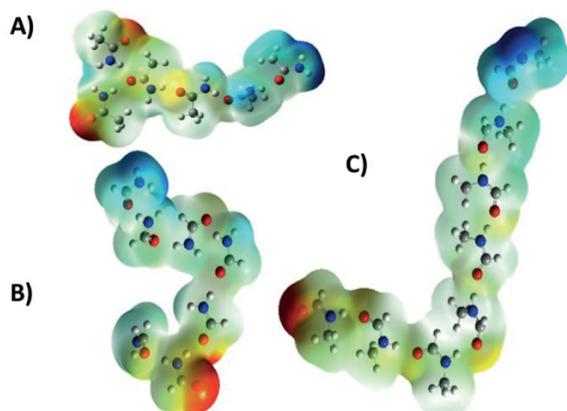


Figura 4. Cadenas de amidas a 1 bar: A) acetamida a 364.15 K. B) formamida a 298.15 K y C). n-metilformamida a 298.15 K. Los siguientes colores se usan para distinguir cada átomo: blanco para hidrógeno, rojo para oxígeno, azul para nitrógeno y gris para carbono. El potencial electrostático es una guía para seguir la red de puentes de hidrógeno.

ra 3 se muestra la correlación entre los valores experimentales y teóricos de las tres propiedades fisicoquímicas de los 10 líquidos orgánicos usando diferentes campos de fuerza, incluyendo el nuevo modelo (NewFF). Los resultados calculados con el nuevo campo de fuerza están en un gran acuerdo con los valores experimentales. La relevancia de usar esta metodología radica en que las cargas atómicas que incluyen un efecto de polarización efectiva permiten calcular la constante dieléctrica de líquidos altamente polares como: formamida ($\epsilon = 109$), n-metilformamida ($\epsilon = 180$), acetamida ($\epsilon = 78$).

El éxito del trabajo no sólo fue proponer una metodología que permitiera encontrar parámetros de interacción ajustados para reproducir los valores experimentales de la constante dieléctrica de líquidos puros, sino que, permitió entender por qué líquidos como algunas amidas tienen

una constante dieléctrica tan alta, por ejemplo: acetamida ($\epsilon = 78$), formamida ($\epsilon = 109$) y n-metilformamida ($\epsilon = 180$) a 298.15 K y un bar de presión, en comparación con el valor de la constante dieléctrica del agua, que es de 78 a 298.15 K (ver Figura 3).

El ordenamiento de las moléculas en amidas en fase líquida tiene influencia en el valor de la constante dieléctrica, ya que las interacciones de enlace de hidrógeno fueron cruciales para el entendimiento del alto valor de la constante dieléctrica, ya que se favorecen o fortalecen las interacciones de enlace de hidrógeno ($C=O \cdots H-N$), por lo que se observaron estructuras en forma de cadena (ver Figura 4) y estas se reportan experimentalmente. Un caso especial fue el de las n-metilformamida, ya que esta molécula tiene dos conformeros, los cuales son la configuración *cis* y *trans*. El conformero que se utilizó para parametrizar este sistema fue el *trans*, ya que los cálculos de estructura electrónica predecían que era el conformero más estable y la información experimental consultada proponía que predominaba el conformero *trans* (ver Figura 4-C). Finalmente, un reto que se le impuso a los campos de fuerza obtenidos para líquidos puros es que pudieran predecir y reproducir propiedades fisicoquímicas de sistemas binarios a distintas composiciones químicas, debido a que, gran parte de los problemas químicos que son objeto de estudio en distintas ramas de la ciencia y tecnología, no son en componente puro. Es el caso de la acetamida, formamida, n-metilformamida y el modelo de agua TIP4P/ ϵ se calcula la densidad del líquido en mezclas binarias y tienen gran acuerdo a los datos experimentales (ver Figura 5).

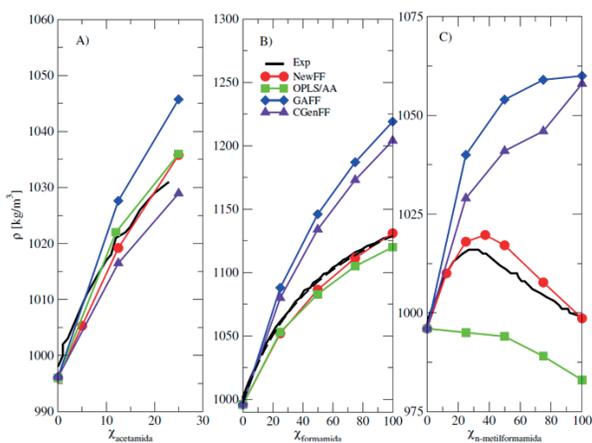


Figura 5. Densidad de líquido en solución acuosa a distintas concentraciones de amida a una temperatura de 298.15 K y 1 bar de presión. A) acetamida. B) formamida. C) *n*-metilformamida.

Actualmente, el desarrollo de campos de fuerza no sólo busca encontrar metodologías que permitan encontrar mejores parámetros de interacción para simular sistemas en fase líquida y sólida, sino que estos puedan describir correctamente las fases líquido-líquido, sólido-líquido y sólido-sólido; además de reproducir información experimental con mayor precisión. Un ejemplo son los fármacos en fase cristalina, los campos de fuerza actuales fallan en reproducir la estructura cristalina y fallan en reproducir propiedades fisicoquímicas como solubilidad en agua y otros solventes orgánicos. Por lo que es importante desarrollar metodologías que permitan generar campos de fuerza para sólidos puros como son los fármacos; esto permitiría trabajar no sólo en componentes puro, sino en sistemas donde se encuentren más de una fase. Además, de permitir estudiar fenómenos como la adsorción y la absorción, así como entender los factores moleculares que están presentes en este tipo de sistemas que son relevantes en el desarrollo de nuevos medicamentos (ver Figura 6-B).

Futuras líneas de investigación

El objetivo de desarrollar campos de fuerza es generar grupos de átomos de grupos funcionales transferibles para ser aplicados a la construcción de moléculas de gran tamaño o el desarrollo de nuevas moléculas, como es el caso de fármacos (ver Figura 6-A). Los planes a futuro no sólo es desarrollar campos de fuerza para sólidos orgánicos, sino también para sólidos inorgánicos como es el caso de las arcillas, ya que estas en la actualidad se usan en distintas disciplinas de la química. Por ejemplo, se utilizan para sustituir a excipientes tradicionales como azúcares, polímeros o almidones (Ver Figura 6-B), con la finalidad de tener una mejor liberación del fármaco en medio acuoso. Transferir parámetros de interacción de pequeñas moléculas para construir moléculas de gran tamaño como puede ser a meso escala y estudiarlas con Dinámica de Partículas Disipativas (DPD), también llamada DM de grano grueso. Esta metodología utiliza “pseudoátomos” para representar grupos de átomos, la cual permite estudiar sistemas de gran tamaño como son las bicapas. Con DPD se puede estudiar la absorción de fármacos en bicapas lipídicas (Ver Figura 6-C). Finalmente, desarrollar metodologías que permitan estudiar el plegamiento de pequeños péptidos o poliamidas, ya que son buenos prototipos de pequeñas proteínas (ver Figura 6-D).

Conclusiones

Para encontrar parámetros de interacción de mayor calidad no sólo basta con obtenerlos de forma empírica, también se requiere aplicar una combinación de cálculos de estructura electrónica y machine learning para poder obtenerlos de manera más rápida y efectiva. La combinación de estas

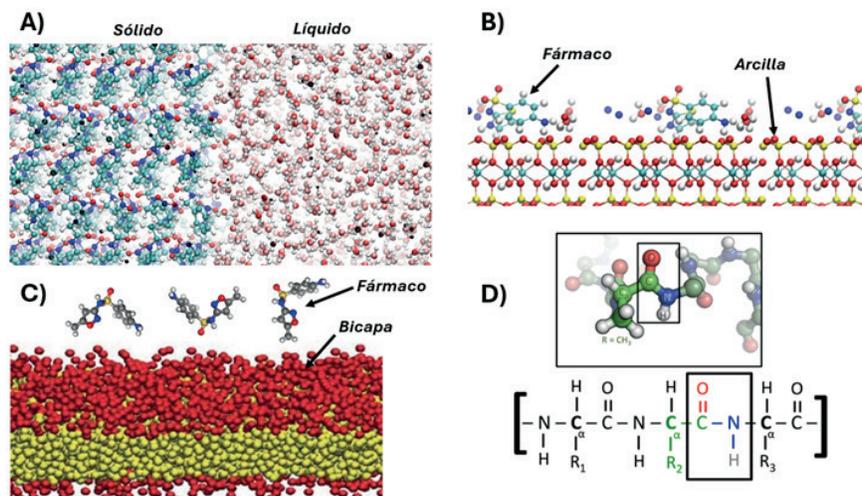


Figura 6. Aplicaciones de DM a futuro. A) Estudio de la absorción en fase líquido-sólido, por ejemplo: la solubilidad de fármaco en agua. B) Estudio de la adsorción en fase líquido-sólido, por ejemplo: en la intercalación de fármacos en arcilla. C) La dinámica de partículas disipativas (DPD) a meso escalas, por ejemplo, la absorción de fármacos en bicapas lipídicas. D) Desarrollo de campos de fuerza para el estudio del plegamiento de pequeños péptidos o proteínas.

metodologías permitiría obtener campos de fuerza que describan correctamente propiedades fisicoquímicas, y con ello tener una descripción correcta de sistemas más complejos como pueden ser en solución acuosa, composición química en distintas fases, fenómenos de transporte, sistemas biológicos, etc. Estos avances no se podrían llevar a cabo sin la ayuda de computadoras más rápidas y potentes, dando oportunidad a realizar simulaciones con un mayor número de átomos y obteniendo tiempos de simulación más largos, incluso llegando a microsegundos, tiempo que se utilizan en la simulación de proteínas. Finalmente, basta decir que aún quedan muchos fenómenos por descubrir o resolver y la simulación molecular puede ser de gran ayuda, esto sólo será posible si se tienen campos de fuerza más precisos.

Agradecimientos

Agradezco al Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana-

na-Iztapalapa y al área académica de Química Cuántica por permitirme desarrollar las líneas de investigación mencionadas.

Referencias

- Allinger, Norman L. 1977. «Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V1 and V2 Torsional Terms». *Journal of the American Chemical Society* 99(25):8127-34. doi: 10.1021/ja00467a001.
- Caleman, Carl, Paul J. van Maaren, Minyan Hong, Jochen S. Hub, Luciano T. Costa, y David van der Spoel. 2012. «Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant». *Journal of Chemical Theory and Computation* 8(1):61-74. doi: 10.1021/ct200731v.
- Callen, Herbert B., y Herbert B. Callen. 1985. *Thermodynamics and an Introduc-*

tion to Thermostatistics. 2. ed. New York, NY: Wiley.

Frenkel, Daan, y Berend Smit. 2002. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2nd ed. San Diego: Academic Press.

Fuentes-Azcatl, Raúl, y José Alejandro. 2014. «Non-Polarizable Force Field of Water Based on the Dielectric Constant: TIP4P/ε». *The Journal of Physical Chemistry B* 118(5):1263-72. doi: 10.1021/jp410865y.

Iruin, Juan J., y Maria J. Fernandez-Berri. 2019. *Fundamentals de ciencia de polimeros: un texto introductorio*. Place of publication not identified: CRC Press.

de la Luz, Alexander Pérez, G. Arlette Méndez-Maldonado, Edgar Núñez-Rojas, Fernando Bresme, y José Alejandro. 2015. «A New Force Field of Formamide and the Effect of the Dielectric Constant on Miscibility». *Journal of Chemical Theory and Computation* 11(6):2792-2800. doi: 10.1021/acs.jctc.5b00080.

Marenich, Aleksandr V., Christopher J. Cramer, y Donald G. Truhlar. 2009. «Uni-

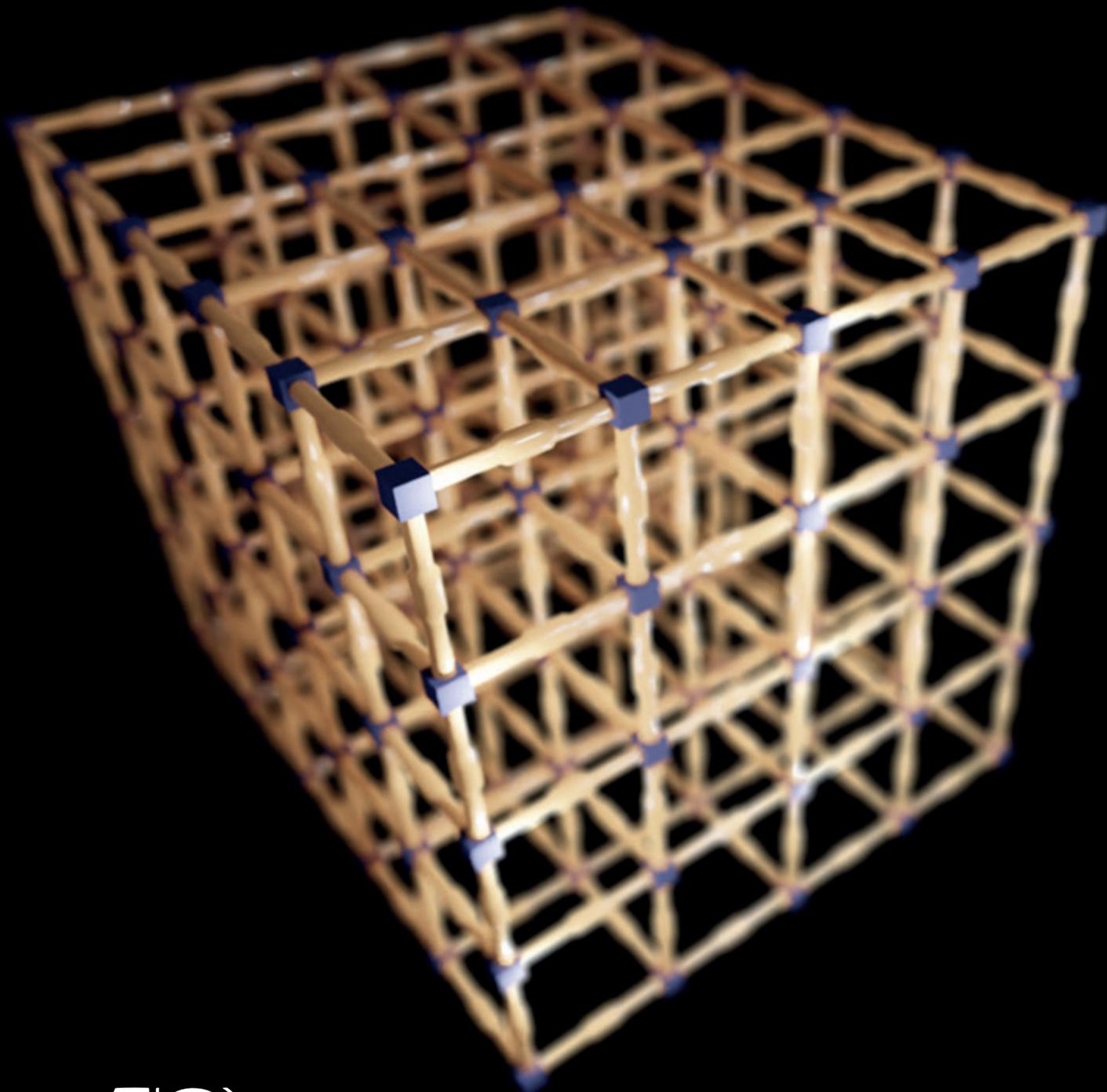
versal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions». *The Journal of Physical Chemistry B* 113(18):6378-96. doi: 10.1021/jp810292n.

McCammon, J. Andrew, Bruce R. Gelin, y Martin Karplus. 1977. «Dynamics of Folded Proteins». *Nature* 267(5612):585-90. doi: 10.1038/267585a0.

Pérez de la Luz, Alexander, Jorge Alberto Aguilar-Pineda, José Guillermo Méndez-Bermúdez, y José Alejandro. 2018. «Force Field Parametrization from the Hirshfeld Molecular Electronic Density». *Journal of Chemical Theory and Computation* 14(11):5949-58. doi: 10.1021/acs.jctc.8b00554.

Salas, Frank José, G. Arlette Méndez-Maldonado, Edgar Núñez-Rojas, Gabriel Eloy Aguilar-Pineda, Hector Domínguez, y José Alejandro. 2015. «Systematic Procedure To Parametrize Force Fields for Molecular Fluids». *Journal of Chemical Theory and Computation* 11(2):683-93. doi: 10.1021/ct500853q.

La química detrás de los MOFs: sus grandes aplicaciones



Resumen

El desarrollo de nuevos y mejores materiales es una necesidad inherente del ser humano para desplegar un mejor avance científico en diversas áreas como el medio ambiente y la tecnología industrial. Para ello, es importante entender el funcionamiento y diversas aplicaciones que un material pueda tener. Como una nueva alternativa en el estudio de materiales en estado sólido, nacen las redes metal-orgánicas, las cuales tienen como fundamento la química reticular con base en la química inorgánica. Este tipo de materiales han mostrado una amplia versatilidad en términos de diseño, síntesis y aplicaciones. Algunas de las aplicaciones que mi grupo de investigación se encuentra desarrollando son en adsorción de gases y contaminantes en agua, detección, sensores, dosificación de fármacos y catálisis. Estos problemas en un futuro no muy lejano serán de gran importancia y las maneras en que mi grupo de investigación las está abordando puede ser una herramienta útil para solucionarlas.

Palabras clave

Redes metal-orgánicas, adsorción, catálisis, contaminación

Abstract

Developing new and better materials is an inherent human need to deploy better scientific advancement. For this, it is important to understand the performance and various applications that a material may have. As a new alternative in the study of solid-state materials, metal-organic networks have emerged based on lattice chemistry based on inorganic chemistry. This material class has shown wide versatility in design, synthesis and applications. My research group is develo-

ping applications in the adsorption of gases and contaminants in water, detection, sensors, drug dosing and catalysis. These problems in the not-too-distant future will be of great importance, and how my research group addresses them can be a useful tool to solve them.

Keywords

Metal-organic framework, adsorption, catalysis, contamination

Introducción

La química del estado sólido analiza diversos materiales basados en compuestos moleculares, metálicos, cristalinos y cerámicos. El principal estudio es la síntesis, es decir la estructura y sus propiedades fisicoquímicas. Diversos materiales sólidos han sido estudiados a lo largo de los años, entre ellos, los que más destacan son los óxidos metálicos y las zeolitas. Estos materiales generaron un gran impacto en la sociedad debido a su vasta aplicación en diferentes áreas. Los óxidos metálicos han sido ampliamente usados para la conversión de energía. Por otra parte, las zeolitas son aluminosilicatos de origen natural o sintético con canales y cavidades en su estructura; las cuales han sido aplicadas como catalizadores en la industria. Aun así, este tipo de materiales tienen ventajas muy puntuales con una baja porosidad y área superficial, así como una rápida desactivación después de procesos catalíticos. Por ello, el diseño de nuevos materiales sólidos ha ido en aumento en los últimos años.

Las Redes metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés Metal-Organic Framework) son compuestos descubiertos recientemente que surgen como una alternativa para emplearlos en diversas aplicaciones. Estos

emanan a partir de la química reticular con base en la química inorgánica. Estableciendo la idea de la química reticular, los materiales tipo MOF han surgido como compuestos cristalinos ininterrumpidos. (James, 2003) En general, un MOF es un material orgánico-inorgánico, el cual es construido usando iones metálicos y ligandos. El ambiente químico de un MOF es a base de enlaces de coordinación, lo que permite tener materiales altamente estables con únicas propiedades.

Este tipo de materiales permite diferentes diseños que pueden ser utilizados para una determinada aplicación debido a que puede cambiar el centro metálico, el ligante orgánico, o también, su funcionalización. Para ello, hay un número abundante de este tipo de materiales MOFs y una vasta línea de investigación. En otras palabras, el estudio de los materiales tipo MOFs es una progresión de posibilidades en diseño y aplicaciones, incluso en el área industrial.

La naturaleza química de los materiales tipo MOF

Los principales componentes de un material MOF son el centro metálico, que puede denominarse unidad secundaria de construcción (SBU), y las moléculas orgánicas multidentadas (ligandos orgánicos), que se conectan mediante enlaces de coordinación para formar estructuras bien definidas. La fuerza de los enlaces de coordinación le confiere la estabilidad en estos materiales. Por lo tanto, los MOFs con alta estabilidad suelen tener fuertes enlaces de coordinación (estabilidad termodinámica) o un impedimento estérico significativo (estabilidad dinámica) para evitar que moléculas dentro del poro, como solvente o reactivo, rompan los enlaces de coordinación dentro de la estructura. (Sun et al., 2021).

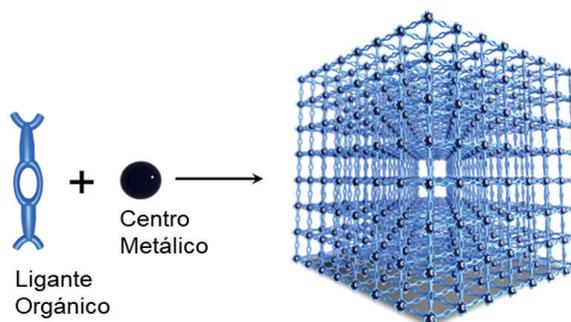


Figura 1. Estructura general de los materiales tipo MOF.

El arreglo ordenado de la parte metálica y orgánica en estos materiales hace que en su mayoría sean materiales altamente porosos y con una gran área superficial. Estos pueden formar redes 2D y 3D con poros bien definidos y una distribución homogénea de los sitios metálicos. Gracias a estas incomparables propiedades, diferentes materiales tipo MOFs han sido reportados. Las redes metal-orgánicas han sido bautizados con las siglas de los nombres de las universidades donde se realizaron los descubrimientos. Por ejemplo, HKUST-1 fue nombrado así por la Universidad de Ciencia y Tecnología de Hong Kong y los materiales DUT nombrados por la Universidad Técnica de Dresden, ambos acrónimos son escritos de esta manera por sus siglas en inglés.

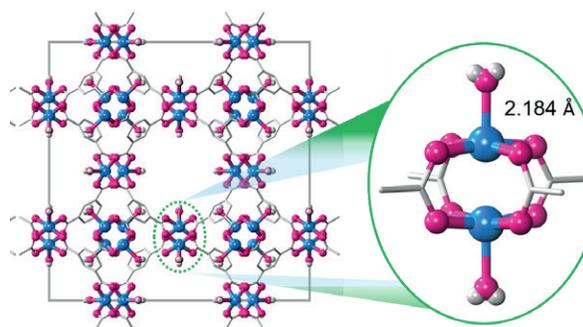


Figura 2. Estructura tridimensional del HKUST-1 obtenida por medio de difracción de Rayos-X.

Debido a su alta cristalinidad es posible estudiar su arreglo en el estado sólido por medio de Difracción de Rayos X. Por ejemplo, uno de los primeros MOFs sintetizados fue el HKUST-1 y con ayuda de esta técnica pudo ser posible saber su estructura cristalina. Este material está formado por iones cobre (Cu(II)) y un ligante orgánico (1,3,5-benzenotricarboxilato). La estructura es neutra, mostrando 12 átomos de oxígeno enlazados con 3 átomos de cobre para dar origen a una estructura en 3D con grandes poros hexagonales interconectados entre sí, las que son consideradas como cavidades con diámetros uniformes y homogéneos, **Figura 2**. (Park et al., 2022) El poder explorar su arquitectura con tan precisa exactitud, nos da la oportunidad de estudiar sus propiedades y aplicaciones en diferentes ramas como las que planeo desarrollar en mi equipo de investigación en la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalpa, como lo son: adsorción de gases y contaminantes en agua, detección, sensores, biocatálisis, baterías, catálisis, entre otras. (**Figura 3**).

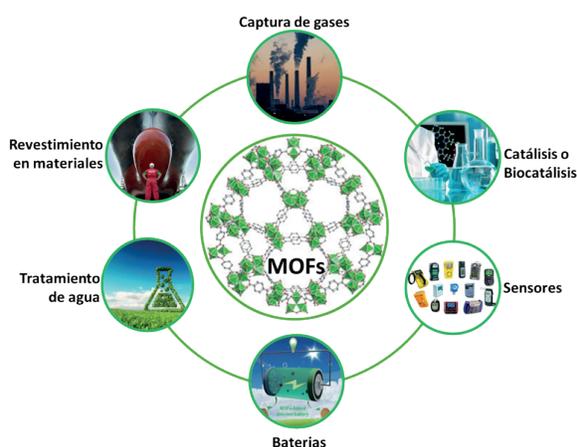


Figura 3. Algunas aplicaciones de los MOFs

Aplicaciones de MOF: Adsorción y sensores de gases contaminantes

El principal objetivo del diseño de mate-

riales tipo MOF ha sido su evaluación en la captura de diversos gases. Principalmente en la captura selectiva de CO_2 . La finalidad es aplicar estos materiales que contienen un alta área superficial y numerosos sitios de adsorción disponibles. Además, el estudio para la captura de gases tóxicos como SO_2 , NH_3 , NO , NO_2 y H_2S ha sido ampliamente investigado. Esta aplicación surge de la necesidad mundial para mitigar la contaminación ambiental.

En la búsqueda de materiales altamente competitivos para esta aplicación se ha explorado que estos tengan un área superficial mayor a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Además, debido a la gran variedad de estos materiales, se han estudiado la síntesis de diferentes MOFs con mayores sitios de interacción entre la molécula que se desea capturar y estos sistemas porosos. En general los sitios coordinados insaturados y las funcionalizaciones de los ligantes son los más explorados para incrementar la captura de estos contaminantes gaseosos. (Martínez-Ahumada et al., 2021) De esta manera es como mi grupo de investigación ha tratado de erradicar por ejemplo gases tan corrosivos con el SO_2 . La investigación sigue en curso en colaboración con un grupo de investigación de la UNAM, ya que este es un tema que requiere extensa investigación y los MOFs han demostrados ser altamente competitivos en la captura de dicho gas y seguiremos en la búsqueda de erradicarlo de la atmósfera. (Obeso, Amaro, et al., 2023; Obeso, López-Cervantes, et al., 2024).

Aplicaciones de MOF: Remediación del agua

Una de las aplicaciones en ascenso para los materiales tipo MOF es la remoción o eliminación de contaminantes en al agua. Debido a su alta porosidad y robustes de

estos sistemas que es conferido por el fuerte enlace de coordinación metal-oxígeno. La estabilidad en el agua ha sido reportada para enlaces del tipo Al-O, Zr-O, Fe-O, Cu-O, Ho-O entre otros. Por ello, se han podido aplicar la remediación de metales pesados, colorantes, e incluso medicamentos disueltos en el agua.

En general, los MOFs con cluster Zr-O muestran gran potencial para remover arsénico debido a que se puede obtener capacidades de adsorción mayores a los 100 mg g⁻¹ con estabilidad a un rango alto de pH. Además, los MOFs con centros metálicos de Fe han mostrado buena capacidad de adsorción para colorantes orgánicos, especialmente para azul de metileno, un colorante altamente usado en la industria textil. Asimismo, MOFs con base de cluster Al-O, han mostrado alta capacidad de remover medicamentos disueltos en el agua. En su mayoría diclofenaco, paracetamol, tetraciclina entre otros. Estos últimos son de suma importancia que se remuevan del agua debido a los problema de salud pública que podría generar, ya que podrían ayudar a formar una mayor resistencia bacteriana. Por lo tanto, los medicamentos perderían su eficacia para tratar enfermedades.

En resumen, la remoción de todos estos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos es de suma importancia debido a que diversos estudios muestran una alta contaminación de las aguas en la República Mexicana. Por ello, mi investigación se plantea el uso de materiales MOFs para una alternativa a mitigar o disminuir las concentraciones de contaminantes en diversos cuerpos de agua. (Obeso, Viltres, et al., 2024)

Aplicaciones de MOF: Catálisis

Los MOFs pueden ser utilizado como soporte de un compuesto o como el catalizador propio, se pueden realizar modificaciones en el ligante orgánico para unir otros grupos activos como centros ácidos de Brønsted (ácido sulfónico), centros básicos (amino), entre otros. También se pueden utilizar los poros del material para encapsular partículas activas como polímeros, biomoléculas, por mencionar algunas. Esto se hace con la intención de enriquecer los sitios activos y promover reacciones específicas para que se lleven a cabo. (Peralta et al., 2020)

Finalmente, algunos MOFs también cuentan con sitios de coordinación libres, los cuales son conocidos como metales insaturados (OMS por sus siglas en inglés Open Metal Sites). Estos tienen al menos un ligante relativamente lábil o moléculas de disolvente, que mediante desplazamiento o eliminación por elevación de temperatura puede generar un centro insaturado activo manteniendo su integridad estructural. A menudo, los catalizadores MOF intentan utilizar sus OMS como centros catalíticamente activos. Después de su formación, el OMS actuará como un ácido de Lewis y estará disponible para aceptar densidad electrónica de cualquier molécula donante que pueda estar presente, donde se lleva a cabo la reacción química.

Hemos reportado varios estudios que han utilizado el uso de los clústeres o nodos metálicos como sistemas catalíticamente activos. (Flores et al., 2023; Obeso, Flores, et al., 2023) Recientemente, descubrimos que MOFs con metales saturados en los nodos de los MOFs también pueden exhibir actividad catalítica. Este es un descu-

brimiento fundamental y posible debido a que muestra una interacción dinámica entre el metal-ligante en estructura, lo que permite tener una red con metales semi abiertos que pueden ser utilizados como sitios catalíticamente activos. Esta característica sigue siendo investigada por mi grupo y esperamos explotarla en un futuro próximo para catálisis selectiva.

Aplicaciones de MOF: Biocatálisis

La inmovilización de enzimas mediante el uso de materiales amigables permite conservar y, en algunos casos, potenciar sus propiedades de estabilidad en condiciones adversas. Esta inmovilización facilita la separación y recuperación de las enzimas, convirtiéndolas en materiales reutilizables. Entre los materiales más destacados para este propósito se encuentran los MOFs. La unión de metal y ligando mediante enlaces de coordinación confiere una estabilidad significativa a las enzimas.

Principalmente, existen tres estrategias básicas para la inmovilización de proteínas: bioconjugación, infiltración y encapsulación. La estrategia de bioconjugación implica la inmovilización de biomacromoléculas en la superficie exterior de los MOF, ya sea mediante una unión covalente o mediante la adsorción inducida por las interacciones electrostáticas. La infiltración se refiere a la inmovilización de biomacromoléculas dentro de la red de poros del material mediante procesos de difusión. Las estrategias de encapsulación implican el crecimiento de una capa de MOF alrededor de una bioentidad objetivo y esta metodología es el foco de la revisión actual. Una variedad de bioentidades que abarcan una amplia gama de tamaños, desde pequeñas proteínas hasta células y virus más grandes, han sido encapsuladas

con éxito mediante una cubierta de MOFs. Esto se debe a que el método de encapsulación no está limitado por el tamaño de los poros del MOF, ya que el MOF crece alrededor de la bioentidad. La integración de biomacromoléculas dentro de una capa de MOF se puede lograr mediante métodos de creación de plantillas o mediante la síntesis “one-pot” MOF en presencia de la biomolécula. Esta última estrategia es la que mi grupo se encuentra explorando debido a todas las propiedades mencionadas. Además, es una de las más prometedoras en el encapsulamiento de biomacromoléculas como, por ejemplo la enzima que deseamos encapsular en nuestro sistema es la lacasa. Esta enzima la pretendemos encapsular para medios de remediación del agua y mi grupo de investigación la esta explorando.

Conclusiones

En conclusión, los temas de investigación tocados en este artículo han sido o se plantean desarrollar en la UAM-I. Los logros obtenidos y proyectados son avances en cuanto a las aplicaciones que se les puedan dar, pero es posible que apenas hayamos visto la punta del iceberg con respecto al potencial uso de estos sistemas. Estas aplicaciones nos pueden ayudar a solucionar muchos de los problemas que la sociedad enfrenta actualmente y que en un futuro (no muy lejano) se pueden volver caóticos. Además, nuevas aplicaciones surgirán a medida que sigamos investigando y más grupos de investigación continúen estudiando. Es por esto, que el futuro de este campo luce prometedor y ciertamente muy brillante.

Agradecimientos

El autor le agradece al Departamento de Química de la UAM-I por proporcionarme

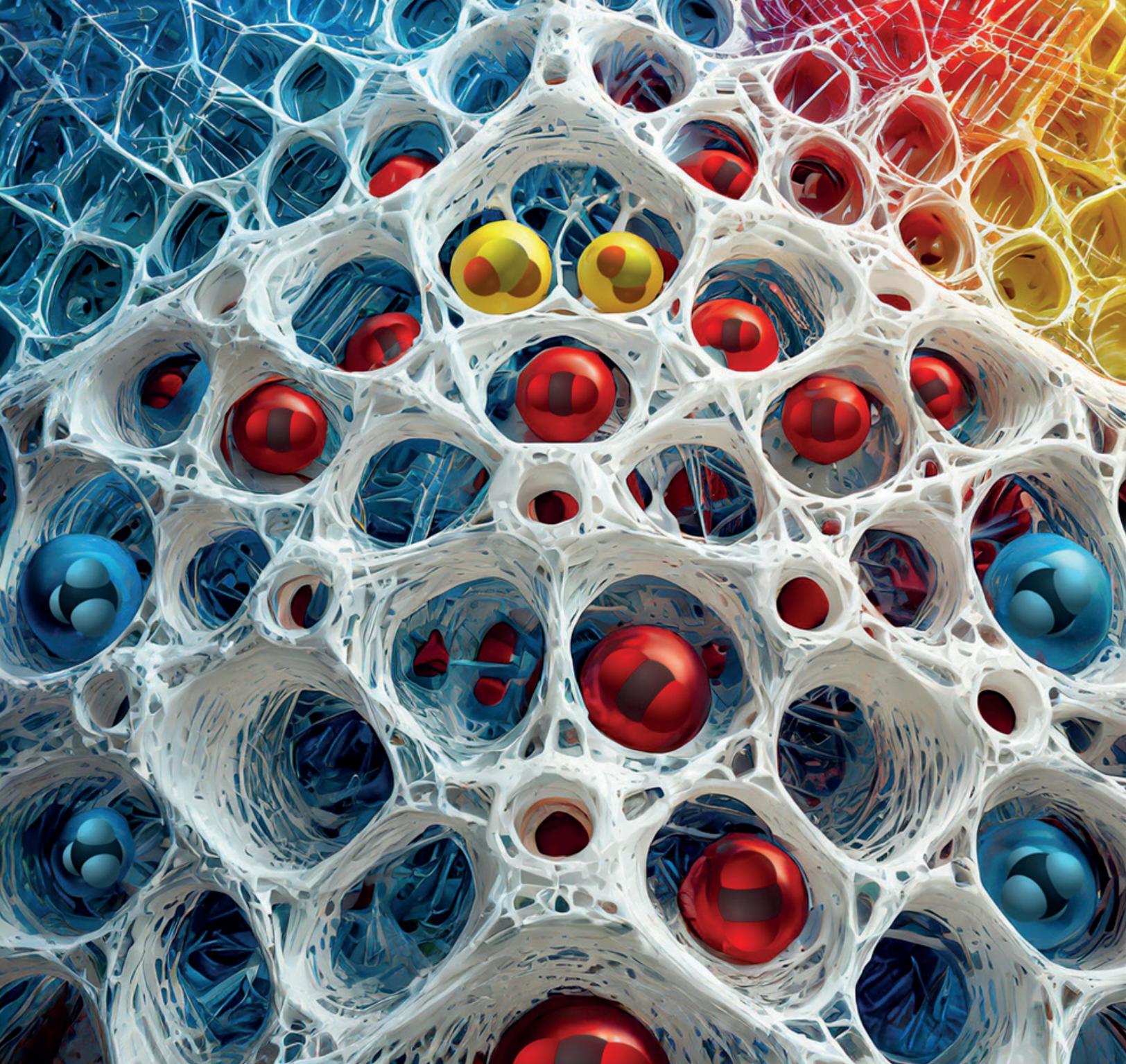
un espacio para poder desarrollar los temas de investigación antes mencionados.

Referencias

- Flores, J. G., Obeso, J. L., Martínez-Jiménez, V., Martín-Guaregua, N., Islas-Jácome, A., González-Zamora, E., Serrano-Espejel, H., Mondragón-Rodríguez, B., Leyva, C., Solís-Casados, D. A., Ibarra, I. A., Peralta, R. A., Aguilar-Pliego, J., & Antonio de los Reyes, J. (2023). Evaluation of the catalytic activity of Zn-MOF-74 for the alcoholysis of cyclohexene oxide [10.1039/D3RA03122E]. *RSC Advances*, 13(39), 27174-27179. <https://doi.org/10.1039/D3RA03122E>
- James, S. L. (2003). Metal-organic frameworks [10.1039/B200393G]. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-288. <https://doi.org/10.1039/B200393G>
- Martínez-Ahumada, E., Díaz-Ramírez, M. L., Velásquez-Hernández, M. d. J., Jancik, V., & Ibarra, I. A. (2021). Capture of toxic gases in MOFs: SO₂, H₂S, NH₃ and NO_x [10.1039/D1SC01609A]. *Chemical Science*, 12(20), 6772-6799. <https://doi.org/10.1039/D1SC01609A>
- Obeso, J. L., Amaro, D. R., Flores, C. V., Gutiérrez-Alejandre, A., Peralta, R. A., Leyva, C., & Ibarra, I. A. (2023). Chemical transformations of highly toxic H₂S to promising clean energy in MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, 485, 215135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215135>
- Obeso, J. L., Flores, J. G., Flores, C. V., López-Cervantes, V. B., Martínez-Jiménez, V., de los Reyes, J. A., Lima, E., Solís-Ibarra, D., Ibarra, I. A., Leyva, C., & Peralta, R. A. (2023). SU-101: a Bi(ii)-based metal-organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the CO₂ cycloaddition reaction [10.1039/D3DT01743E]. *Dalton Transactions*, 52(35), 12490-12495. <https://doi.org/10.1039/D3DT01743E>
- Obeso, J. L., López-Cervantes, V. B., Flores, C. V., Martínez, A., Amador-Sánchez, Y. A., Portillo-Velez, N. S., Lara-García, H. A., Leyva, C., Solís-Ibarra, D., & Peralta, R. A. (2024). CYCU-3: an Al(iii)-based MOF for SO₂ capture and detection [10.1039/D3DT04073A]. *Dalton Transactions*, 53(10), 4790-4796. <https://doi.org/10.1039/D3DT04073A>
- Obeso, J. L., Viltres, H., Flores, C. V., López-Cervantes, V. B., Serrano-Fuentes, C., Rajabzadeh, A. R., Srinivasan, S., Peralta, R. A., Ibarra, I. A., & Leyva, C. (2024). Al(iii)-based MOF for the selective adsorption of phosphate and arsenate from aqueous solutions [10.1039/D3LF00061C]. *RSC Applied Interfaces*, 1(1), 147-154. <https://doi.org/10.1039/D3LF00061C>
- Park, S. H., Peralta, R. A., Moon, D., & Jeong, N. C. (2022). Dynamic weak coordination bonding of chlorocarbons enhances the catalytic performance of a metal-organic framework material [10.1039/D2TA06208A]. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(44), 23499-23508. <https://doi.org/10.1039/D2TA06208A>
- Peralta, R. A., Huxley, M. T., Evans, J. D., Fallon, T., Cao, H., He, M., Zhao, X. S., Agnoli, S., Sumbly, C. J., & Doonan, C. J. (2020). Highly Active Gas Phase Organometallic Catalysis Supported Within Metal-Organic Framework Pores. *Journal of the American Chemical Society*, 142(31),

13533-13543. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05286> mistry into agrochemistry [10.1039/C9CS00829B]. *Chemical Society Reviews*, 50(2), 1070-1110. <https://doi.org/10.1039/C9CS00829B>

Sun, D.-W., Huang, L., Pu, H., & Ma, J. (2021). Introducing reticular che-



Materiales sólidos utilizados en la captura de gases de efecto invernadero: CO₂ y jerarquización

Ana Yañez -Aulestia

*Fisicoquímica de Superficies, Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.*

Resumen

El estudio de las interacciones entre sólidos y gases es parte importante en la fisicoquímica de superficies, correlacionándose fuertemente con el diseño de materiales sólidos para la captura de gases como el CO₂. Comprender esas interacciones, incluyendo su afinidad, su impacto en la capacidad de adsorción, estabilidad y regenerabilidad en diferentes condiciones ambientales, es esencial para el desarrollo de materiales efectivos en la captura de gases y compuestos de efecto invernadero. En este contexto, en este trabajo se examina el impacto de los gases, centrándose en el CO₂, y cómo el diseño de materiales sólidos jerarquizados permite modificar y generar cambios estructurales que influyen significativamente en la adsorción de gases.

Palabras clave: adsorbentes, adsorción, CO₂, MOFs.

Abstract

The study of interactions between solids and gases is fundamental in the physical chemistry of surfaces, particularly in the design of solid materials for gas capture, such as CO₂. Understanding how gaseous molecules interact with the material surface, including their affinity and impact on adsorption capacity, stability, and reusability under different environmental conditions, is essential for developing effective materials for gas and greenhouse gas compound capture. In this context, the impact of greenhouse gases and compounds, focusing on CO₂, is examined, and how the design of hierarchical solid materials allows for generating structural changes that significantly influence gas adsorption.

Keywords: adsorbents, adsorption, CO₂, MOFs.

Introducción

El diseño y la aplicación de diferentes materiales sólidos para reducir la contaminación de gases y compuestos de efecto invernadero (GyCEI) mediante el proceso de adsorción es un tema cada vez más importante en el campo de la ciencia y la ingeniería medioambientales. La captura de estos contaminantes gaseosos es de vital importancia para mitigar el cambio climático y reducir los impactos ambientales, como contribuir a limitar el aumento de la temperatura global.

La ciencia que se encarga del estudio de las interacciones de estos sólidos con los gases es la fisicoquímica de superficies ya que, el diseño de materiales sólidos implica entender cómo las moléculas gaseosas como las de CO₂ interactúan con la superficie del material. Esto incluye aspectos como la afinidad del material por las moléculas gaseosas, la capacidad de adsorción y desorción, así como la estabilidad del material en diferentes condiciones ambientales. Comprender estos aspectos es fundamental para desarrollar materiales efectivos para la captura de gases o compuestos de efecto invernadero.

En este trabajo se expone brevemente el impacto de los gases y compuestos de efecto invernadero, los materiales sólidos utilizados para captura de estos contaminantes con especial atención en el CO₂ y como el diseño de estos materiales permite la jerarquización de estos para generar cambios en su estructura que a su vez se reflejan en cambios importantes en la adsorción de gases, permitiendo una visión general de una de las líneas de investigación de la autora de este trabajo.

Gases y Compuestos de Efecto Invernadero

Los GyCEI son moléculas gaseosas presentes en la atmósfera, tanto de origen natural como producido por el ser humano, que absorben y emiten radiación infrarroja proveniente de la superficie terrestre en determinadas longitudes de onda. El fenómeno del efecto invernadero es un proceso natural en la atmósfera terrestre, esencial para mantener las condiciones de vida en el planeta, ya que, sin él, la temperatura promedio de la Tierra sería mucho más baja (menor a -18°C) (INECC, 2024). Entre los principales GyCEI presentes en la atmósfera se encuentran el vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y el ozono (O₃). También existen los de producción indirecta como los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), y algunos compuestos orgánicos de cadena corta, diferentes al metano definidos como compuestos orgánicos volátiles (COV) que incluyen gases como el butano, propano y etano (Benavides, 2017).

El incremento significativo en las concentraciones de gases como el CO₂, CH₄ y NO_x en la atmósfera, junto con la acidificación de los océanos y el aumento de la temperatura global, evidencian el impacto de la actividad humana en los sistemas ambientales y geoquímicos a nivel mundial. A pesar de los esfuerzos por implementar políticas de mitigación del cambio climático, las emisiones totales de GyCEI de origen antropogénico continúan aumentando debido principalmente al crecimiento económico y demográfico, que impulsan el uso de combustibles fósiles en sectores como la calefacción, generación de electricidad, transporte e industria (Calvin, 2023). En el caso particular de México, éste contribuyó con el 1.76% de las emisiones globales de dióxido de carbono en 2022, que

corresponde a 952.92 de un total global de 53850.00 Megatoneladas a nivel mundial, expresadas en equivalente de CO₂. Sin embargo, es un país de importancia en el contexto de las acciones de mitigación internacional, siendo el 13^o mayor emisor de GyCEI. En las dos décadas (2000-2020) las emisiones totales de GyCEI ascendieron a 694,305.6 Gg CO₂ e /año en promedio (INECC, 2024; Jones, 2024).

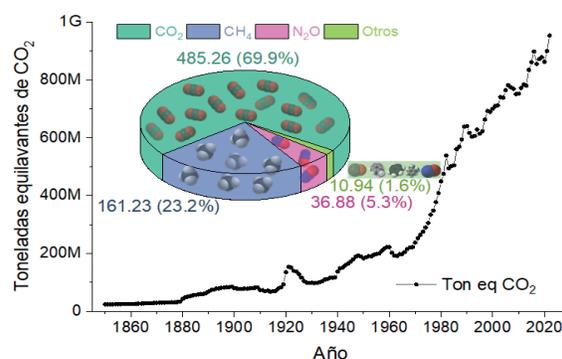


Figura 1. Las emisiones de gases de efecto invernadero reportadas en toneladas equivalentes de dióxido de carbono desde 1850 a 2022 y los gases y compuestos de efecto invernadero como balance anual promedio entre 2000-2020 en México. Elaborado con información de Jonas 2024, INEGYCEI 1990-2019, e INECC 2024.

Enfoques para captura de CO₂ y otros gases contaminantes

Considerando esta problemática, se han reportado considerables investigaciones donde se proponen diferentes tecnologías que se basan principalmente en cuatro enfoques para capturar principalmente CO₂ y otros gases: destilación criogénica, purificación con membranas, absorción con líquidos y adsorción con sólidos. Por un lado, la destilación criogénica es comúnmente utilizada en la separación de gases; sin embargo, el condensar CO₂ a

temperaturas muy bajas para producir CO₂ líquido y luego almacenarlo representa un alto consumo energético, por lo que no se considera como un método práctico para separarlo de los gases de combustión (Aaron, 2005). Las membranas, por otro lado, han sido objeto de amplios estudios para separar el CO₂ de fuentes relativamente concentradas, como depósitos de gas natural o en procesos de separación que involucran corrientes de CO₂ con presiones relativamente altas, como ocurre en la captura de precombustión (Sridhar, 2007). No obstante, para la captura posterior a la combustión, donde el CO₂ es un componente minoritario de los gases de escape, es poco factible que las membranas sean la opción más eficiente para la separación. En cuanto a los procesos de absorción que implican la captura de CO₂ utilizando medios líquidos están bien establecidos. Estos medios líquidos suelen ser soluciones acuosas de aminas, como la etanolamina, u otros fluidos básicos (pH>7), como el amoníaco en frío, que absorben químicamente los gases ácidos (Danckwerts, 1979). Además, existen procesos comerciales que se basan en la absorción física, utilizando metanol o éter dimetílico de poli-etilenglicol como fases de absorción (Sircar, 2006). Finalmente, se consideran los procesos de adsorción para la separación de gases mediante adsorción selectiva en medios sólidos (Yang, 1997).

Adsorción de gases en materiales sólidos

La adsorción se refiere al proceso por el cual las moléculas de una sustancia se adhieren a una superficie, creando una película del adsorbato (sólido) sobre el adsorbente (gas) donde operan fuerzas superficiales (Figura 2). Los adsorbentes sólidos

pueden interactuar a través de procesos de adsorción física (fisisorción) o adsorción química (quimisorción) (IUPAC, 1997). La primera, implica interacciones de tipo van der Waals, es reversible y conserva la identidad del adsorbato; mientras que la segunda involucra interacciones fuertes y la pérdida de la identidad química del adsorbato. En ambos casos se pueden utilizar procesos cíclicos o multimodulares de adsorción y desorción, con desorción inducida por presión o temperatura.

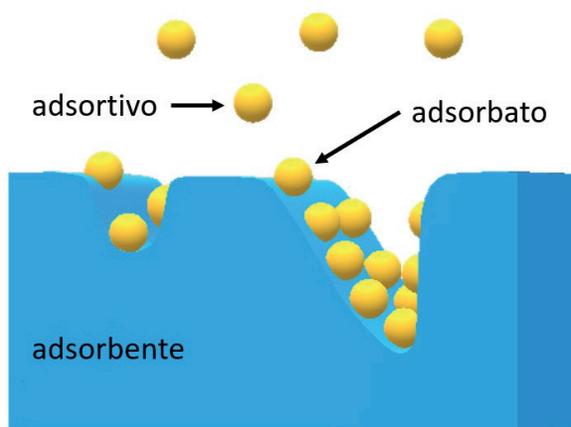


Figura 2. Representación de los elementos en la adsorción, específicamente la adsorción de un gas en un sólido.

Los adsorbentes sólidos se evalúan según su capacidad de adsorción o captura, temperatura de operación, cinética de adsorción-desorción, estabilidad y regenerabilidad. A lo largo de los años se han propuesto diversos tipos de materiales como posibles adsorbentes de CO₂, incluyendo zeolitas, sílices, alúminas, carbones activados, hidrotalcitas, polímeros, estructuras metal-orgánicas, óxidos alcalinos y alcalinotérreos, y compuestos cerámicos (Choi, 2009).

Si consideramos la interacción del sólido con el gas, entre los materiales que rea-

lizan adsorción física, se encuentran las zeolitas, conocidas por su capacidad de adaptar su composición química y distribución de poros, y los carbones activados, cuya estructura porosa debe ser controlada para lograr una alta adsorción de CO₂. Las estructuras metal-orgánicas, como los polímeros de coordinación porosos (PCP) o también conocidos como MOFs (metal-organic frameworks, por sus siglas en inglés) presentan buena capacidad de adsorción y selectividad de CO₂ dependiendo de varios factores, como la estructura de los poros y la presencia de sitios metálicos y grupos funcionales presentes. En cuanto a los materiales que pueden realizar quimisorción, las hidrotalcitas son compuestos con gran área superficial, abundantes sitios básicos, estabilidad y fácil regeneración, y trabajan a temperaturas moderadas. Los óxidos alcalinos y alcalinotérreos reaccionan con el CO₂ formando carbonatos; entre los más utilizados están los óxidos de calcio y magnesio. Los materiales cerámicos también son capaces de quimisorber CO₂ en un amplio intervalo de temperaturas, utilizando principalmente metales alcalinos (Dziejarski, 2023; Wang, 2011).

Con la gran variedad de materiales sólidos, su diseño es crucial para mejorar sus propiedades y por lo tanto sus aplicaciones. Una buena opción al diseñar materiales es la jerarquización.

Jerarquización en sólidos adsorbentes

La conceptualización más sencilla de la estructura jerárquica es descriptiva porque implica reconocer que las características estructurales que se dan en diferentes escalas de tamaño y que el nivel de sofisticación de esa misma estructura incre-

menta dependiendo de las modificaciones que se puedan realizar en ella como se esquematiza en el Figura 3, presentando varias ventajas (Lakes, 1993; Su, 2012):

- **Optimización de propiedades:** La jerarquización permite diseñar materiales con estructuras porosas en múltiples escalas, desde micro (< 2 nm), meso (2–50 nm) hasta macroporos (450 nm). Los múltiples niveles de tamaño de poro generalmente comprenden bimodalidades como micro-meso, meso-macro y micro-macro, o incluso trimodales como micro-meso-macro y meso-meso-macro. Esta modificación optimiza diversas propiedades, como la superficie específica, la capacidad de carga, la conductividad, la reactividad química y mayor capacidad de adsorción de gases.
- **Mejora del desempeño:** Al integrar diferentes niveles de porosidad, se puede mejorar el desempeño de los materiales en aplicaciones específicas, como almacenamiento de energía, catálisis y sensores, al proporcionar una mayor área de superficie y caminos de transporte optimizados para las especies relevantes.
- **Flexibilidad y versatilidad:** La jerarquización ofrece flexibilidad y versatilidad en el diseño de materiales, los bloques de construcción individuales de un material, que a menudo se agrupan en diferentes subdominios y dominios, suelen considerarse elementos estructurales en los materiales jerárquicos. Esto permite ajustar y optimizar las propiedades en función de los requisitos específicos de cada aplicación.

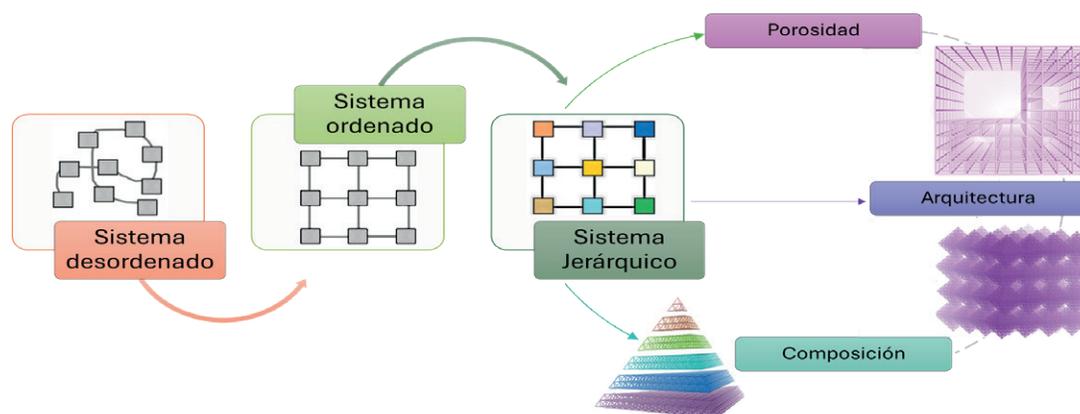


Figura 3. Esquema conceptual de la jerarquía y algunas de las propiedades que se pueden diseñar en los materiales sólidos mediante la jerarquización. Basada en lo reportado por Feng, 2020.

De entre todos los sólidos adsorbentes, los enrejados metal-orgánicos presentan propiedades altamente diseñables, ya que las combinaciones de sus componentes generan múltiples estructuras.

Enrejados metal-orgánicos (MOFs) y la jerarquización

Los MOFs son una clase de materiales cristalinos funcionales que han recibido una atención creciente las últimas décadas. Tienen un componente inorgánico que son los centros metálicos (nodos) y un componente orgánico que son los ligantes. Debido a la gran variedad de moléculas orgánicas y nodos metálicos adecuados, ya se han descrito más de 70.000 estructuras cristalinas de MOFs diferentes. Sus propiedades son altamente diseñables porque la naturaleza modular de los MOFs permite la manipulación de topologías, porosidades, funcionalidades y propiedades superficiales (Cai, 2021).

Para lograr estas modificaciones existen varias estrategias como son: el combinar ligantes, combinar centros metálicos, ampliar o disminuir el tamaño del ligante, ex-

traer ligantes o solventes de la estructura después de la síntesis, utilizar un soporte, modificar la velocidad de formación de cristal, formar geles, entre otros.

Por definición los MOFs son intrínsecamente porosos donde la estructura enrejada contiene huecos potenciales que van de micro a mesoporos. Estos huecos potenciales representan la porosidad primaria. La introducción de otra porosidad a una escala de longitud mayor crea materiales jerárquicamente porosos. El propósito de construir MOFs jerárquicamente porosos mediante alguna de las estrategias anteriormente descritas, es satisfacer las diferentes necesidades de sus aplicaciones prácticas, como su uso en la adsorción de gases. Donde las diferencias en el tamaño de los poros por la presencia de más canales en los cristales de los MOFs jerárquicamente porosos, suele mejorar la adsorción de gases, cambiar la forma en el que el gas difunde en el sólido, y la velocidad de transferencia de masa. Estos cambios generados permiten entonces una adsorción selectiva, la separación o una mejorar en la captura de los gases (por ejemplo,

CO₂, N₂, CH₄, H₂, entre otros) (Kabtamu, 2020; Xiong, 2022; Yin, 2022).

Por todo lo anteriormente expuesto, la intersección entre la fisicoquímica de superficies y los MOFs porosos jerárquicos es un campo de estudio fascinante que abre nuevas fronteras en la captura de CO₂ y otras aplicaciones medioambientales. La comprensión profunda de las interacciones superficiales y la estructura porosa de los MOFs permite diseñar materiales altamente eficientes para la adsorción selectiva de CO₂. La ingeniería precisa de estos materiales, guiada por los principios de la fisicoquímica de superficies, resulta en una capacidad mejorada de captura y una mayor estabilidad bajo diversas condiciones ambientales. Esta simbiosis entre la fisicoquímica de superficies y los MOFs jerárquicamente porosos promete soluciones innovadoras y sostenibles para abordar los desafíos del cambio climático y la preservación del medio ambiente.

Conclusión

Uno de los principales retos en el campo de la adsorción de GyCEI es el estudio y mejora de los procesos de adsorción para aplicaciones industriales. Las y los investigadores trabajan en el desarrollo de sistemas de adsorción escalables y rentables que puedan integrarse en los procesos industriales existentes para capturar y almacenar gases de efecto invernadero. Por un lado, la optimización de parámetros de adsorción como la temperatura, la presión y la concentración del gas es crucial para conseguir altas capacidades de adsorción y eficiencias en aplicaciones a gran escala. Y, por otro lado, el diseño de materiales sólidos y la jerarquización son fundamentales para el avance tecnológico, la innovación sostenible y la resolución de desafíos globales, al permitir

la creación de materiales con propiedades optimizadas no solo para la adsorción que es un paso fundamental en catálisis, sino para una amplia gama de aplicaciones.

Agradecimientos

La autora agradece al Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa por la oportunidad de desarrollarme y contribuir en el Área Académica de Fisicoquímica de Superficies y a Dr. E. Sánchez-González por el apoyo y asistencia técnico-científica en varios aspectos del proyecto.

Referencias

- Aaron, D., y Tsouris, C. Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review. *Sep Sci Technol*, 40(1–3), 321–348, 2005. <https://doi.org/10.1081/SS-200042244>
- Benavides Ballesteros, H., y León Aristizabal, G. Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio climático. En *Ideam* (pp. 1–102), 2007. <https://doi.org/IDEAM-METEO/008-2007>
- Cai, G., Yan, P., Zhang, L., Zhou, H., y Jiang, H. Metal-Organic Framework-Based Hierarchically Porous Materials: Synthesis and Applications. *Chem Rev*, 121(20), 12278–12326, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00243>
- Calvin, K., et al. (2023). IPCC, 2023: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Geneva, Switzerland. 2023. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>
- Choi, S., Drese, J. H., y Jones, C. W. Adsorbent materials for carbon dioxide cap-

- ture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2(9), 796–854, 2009. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>
- Danckwerts, P. The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chem Eng Sci*, 34(4), 443–446, 1979. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85087-3](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(79)85087-3)
- Dziejarski, B., Serafin, J., Andersson, K., y Krzyżyńska, R. CO₂ capture materials: a review of current trends and future challenges. *Mater Today Sustainability* (Vol. 24), Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100483>
- Feng, L., Wang, K., Willman, J., y Zhou, H.-C. Hierarchy in Metal–Organic Frameworks. *ACS Cent Sci*, 6(3), 359–367, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00158>
- INECC. (2024, abril). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero INEGYCEI 2020-2021. <https://datos.gob.mx/busca/dataset/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero-inegycei>
- IUPAC. (1997). The Golden Book, Compendium of Chemical Terminology. En *Blackwell Scientific Publications* (2^a ed.). <https://goldbook.iupac.org/index.html>
- Jones, et al. *National Contributions to Climate Change Due to Historical Emissions of Carbon Dioxide, Methane and Nitrous Oxide*, 2024. <https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.10839859>.
- Kabtamu, D., Yi-nan, W., y Li, F. Hierarchically porous metal–organic frameworks: synthesis strategies, structure(s), and emerging applications in decontamination. *J Hazard Mater*, 397, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122765>
- Lakes, R. Materials with structural hierarchy Roderic Lakes. En *Nature*, 361, 6412, 1993, pp. 511–515 <https://doi.org/10.1038/361511a0>
- Sircar, S. Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes. *Ind Eng Chem Res*, 45(16), 5435–5448, 2006. <https://doi.org/10.1021/ie051056a>
- Sridhar, S., Smitha, B., y Aminabhavi, T. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes-A Review. *Sep Purif Rev*, 36(2), 113–174, 2007. <https://doi.org/10.1080/15422110601165967>
- Su, B., Sanchez, C., y Yang, X. *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science*. John Wiley & Sons, 2012.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., y Borgna, A. CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy Environ Sci*, 4(1), 42–55, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0EE00064G>
- Xiong, Q., Chen, Y., Yang, D., Wang, K., Wang, Y., Yang, J., Li, L., y Li, J. (2022). Constructing strategies for hierarchically porous MOFs with different pore sizes and applications in adsorption and catalysis. En *Materials Chemistry Frontiers*, 6, 20. Royal Society of Chemistry, 2022. pp. 2944–2967. <https://doi.org/10.1039/d2qm00557c>

Yang, R. Gas separation by adsorption processes. *Imperial College Press*. Imperial College Press, 1997.

Yin, X., Alsuwaidi, A., y Zhang, X. Hierarchical metal-organic framework

(MOF) pore engineering. En *Microporous and Mesoporous Mater*, 330. Elsevier, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111633>



Termodinámica molecular de adsorción de fluidos empleando la teoría de funcionales de la densidad



Víctor Manuel Trejos Montoya
*Fisicoquímica de Superficies. Departamento de Química,
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*

Resumen

La adsorción de fluidos es la adhesión de moléculas de un fluido, ya sea simple o complejo, a una superficie sólida. Este fenómeno es superficial, ya que el fluido adsorbido no penetra ni se disuelve en la matriz o superficie sólida. La adsorción ha sido un tema de fundamental interés en diversas áreas del conocimiento, como la física y la química. En este trabajo, realizamos una revisión del fenómeno de adsorción de fluidos empleando la teoría clásica de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Proporcionamos una breve descripción de conceptos básicos relacionados con DFT, tales como potenciales de interacción, funcionales de la densidad, perfiles de densidad, e isothermas de adsorción. Finalmente, discutimos las perspectivas futuras de la teoría de funcionales de la densidad, incluyendo su aplicación en el estudio de la adsorción de fluidos complejos como el agua, dióxido de azufre e hidrógeno en materiales adsorbentes sólidos de gran interés, como los sólidos nanoestructurados, entre los que destacan las redes metal-orgánicas. Estos materiales han abierto nuevas posibilidades en la optimización de procesos industriales y en la exploración de aproximaciones teóricas robustas como la DFT.

Palabras clave: teoría de funcionales de la densidad, adsorción de fluidos, DFT.

Abstract

Adsorption of fluids involves the adhesion of molecules from a simple or complex fluid to a solid surface. This phenomenon is superficial, as the adsorbed fluid does not penetrate or dissolve into the solid matrix. Adsorption has been a fundamental topic of interest in various fields, such as physics and chemistry. In this work, we review the fluid adsorption phenomenon using

classical density functional theory (DFT). We provide an overview of basic concepts related to DFT, including interaction potentials, density functionals, density profiles, and adsorption isotherms. Finally, we discuss future perspectives of density functional theory, focusing on its application in studying the adsorption of complex fluids such as water, sulfur dioxide, and hydrogen on solid adsorbent materials like nanostructured solids and metal-organic frameworks. These materials have opened new possibilities for optimizing industrial processes and exploring robust theoretical approaches like classical DFT.

Keywords: density functional theory, adsorption, and solid surfaces.

*Email: vtnejos@izt.uam.mx

1. Introducción

El fenómeno de adsorción física es un caso particular del confinamiento de un fluido, donde se observa una mayor concentración del mismo en una superficie sólida. En este proceso, el fluido no penetra ni reacciona químicamente con la pared sólida, sino que se adhiere debido a fuerzas intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals. Actualmente, la adsorción de fluidos en superficies sólidas sigue siendo un tema de gran interés para la comunidad científica, tanto desde una perspectiva teórica como en los campos de simulación y experimentación. Este interés se debe a sus aplicaciones potenciales en diversas áreas, como la purificación de gases, la captura de dióxido de carbono y el desarrollo de materiales avanzados para almacenamiento de energía y sensores.

En la actualidad, tanto en los laboratorios de investigación como a escala industrial,

se aprovechan los cambios de concentración en el sistema para separar fluidos mediante el fenómeno de adsorción en una interfaz sólido-líquido. Este creciente interés en describir las propiedades termodinámicas de los fluidos bajo condiciones de confinamiento ha impulsado el desarrollo de nuevas teorías basadas en modelos moleculares cada vez más complejos. Estas teorías no solo mejoran nuestra comprensión fundamental del proceso de adsorción, sino que también optimizan aplicaciones prácticas en áreas como la purificación de aguas, la captura y almacenamiento de gases, y la fabricación de materiales avanzados. Dichas teorías buscan alcanzar el mismo nivel de precisión y refinamiento que los modelos actuales utilizados para sustancias en condiciones de bulto, es decir, en sistemas sin la presencia de paredes donde no ocurre la adsorción física. Los fluidos confinados en medios porosos y superficies modificadas exhiben un comportamiento físico que puede diferir significativamente del observado en los fluidos en bulto, especialmente bajo altas presiones y densidades. Las propiedades de los fluidos adsorbidos se ven fuertemente alteradas debido a que los átomos y moléculas adsorbidos sobre una superficie poseen una energía potencial distinta en comparación con su energía potencial en estado de bulto. Estas diferencias son cruciales para el diseño y optimización de procesos industriales, así como para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades específicas. Los sistemas confinados representan una de las principales áreas de investigación debido a sus numerosas aplicaciones tecnológicas, que abarcan desde el sector aeroespacial y nanotecnológico hasta la electrónica y la industria petroquímica, entre otras. La comprensión detallada de estos sistemas permite el desarrollo de materiales y pro-

cesos innovadores, optimizando su eficiencia y funcionalidad en diversas aplicaciones industriales.

La industria química recurre a materiales porosos como zeolitas, carbón activado, arcillas y dolomitas en numerosos procesos, aprovechando su capacidad para retener fluidos a nivel molecular en sus superficies. En estos contextos, el poro del material actúa como una estructura confinante para el fluido, y el proceso mediante el cual este fluido es capturado se conoce como adsorción. El estudio de las propiedades interfaciales y de la adsorción de fluidos en contacto con sustratos sólidos ha recibido creciente atención, dada la limitada caracterización de estas interacciones, que se basa principalmente en enfoques fenomenológicos. A pesar de los avances, las teorías sobre interfases fluidas aún no han alcanzado el nivel de desarrollo de las teorías para los fluidos en bulto. Sin embargo, en los últimos años, se han realizado esfuerzos significativos para cerrar la brecha entre los resultados teóricos, de simulación y experimentales en el estudio de la adsorción. Se han logrado avances importantes en la descripción teórica de este fenómeno, impulsados por el desarrollo de nuevos enfoques teóricos a nivel molecular, el uso de métodos de simulación por ordenador y la aplicación de técnicas avanzadas que permiten examinar las capas superficiales o las regiones interfaciales de los fluidos. Además, han surgido nuevos adsorbentes sólidos de gran interés, como los tamices moleculares de carbón, los sólidos microporosos y los sólidos nanoestructurados, incluyendo las redes metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés). Estos desarrollos han abierto nuevas posibilidades en la optimización de procesos industriales y en la exploración de aplicaciones emergentes.

El uso de nuevos materiales sólidos adsorbentes, a menudo modificados con cadenas poliméricas, se ha extendido significativamente en el estudio de fluidos de gran interés como el agua, el dióxido de carbono, el hidrógeno, entre otros. La predicción de la cantidad de fluido adsorbido durante el proceso de adsorción se basa comúnmente en el desarrollo de teorías predictivas que emplean modelos de ecuaciones de estado y simulaciones moleculares por computadora. Estas herramientas teóricas y de simulación son cruciales para los experimentales, ya que permiten predecir propiedades termodinámicas de adsorción y estudiar fenómenos superficiales que varían según el fluido de interés. Las aproximaciones teóricas y los métodos de simulación molecular por computadora proporcionan información valiosa que, en muchos casos, resulta difícil de obtener experimentalmente. Entre las propiedades estudiadas se incluyen los perfiles de densidad en el poro, las distribuciones del tamaño de poro, las funciones de correlación entre átomos cercanos, y los cambios en la cantidad de fluido adsorbido en función de propiedades termodinámicas como la presión, la densidad y la temperatura. Esto resalta la importancia de desarrollar modelos teóricos y de simulación cada vez más precisos, capaces de describir con mayor detalle la naturaleza de las interacciones presentes en los procesos de adsorción de fluidos.

El uso y desarrollo de aproximaciones teóricas cada vez más precisas, que permiten comparar sus predicciones con resultados experimentales, mejora nuestra comprensión del fenómeno de adsorción. Estas aproximaciones son cruciales para la caracterización de estructuras sólidas versátiles, como las MOFs. En esta línea, las teorías moleculares clásicas como la teoría clási-

ca de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) han representado un avance significativo en la comprensión del comportamiento termodinámico de fluidos confinados en superficies sólidas. La DFT ha permitido modelar con precisión una amplia gama de fenómenos relacionados con la adsorción, especialmente en situaciones donde los fluidos experimentan cambios de fase, por ejemplo, la transición de líquido a vapor o de sólido a líquido en presencia de un campo externo. En los últimos años, se han propuesto diferentes variantes de la DFT para calcular las propiedades termodinámicas de sistemas confinados. Cada una de estas versiones incorpora componentes adicionales que ofrecen nuevas versatilidades en los cálculos y grados variables de complejidad, ampliando nuestra capacidad para modelar y comprender fenómenos de adsorción en diversas condiciones. Estos desarrollos han sido fundamentales para mejorar la precisión y alcance de las predicciones teóricas, facilitando una aplicación más efectiva en la ingeniería de materiales y procesos.

A lo largo de este manuscrito, introduciremos al lector en las ventajas y desventajas de emplear la DFT para cuantificar la adsorción de fluidos en diversas superficies. Proporcionaremos una definición concisa de conceptos básicos relacionados con DFT, como los potenciales de interacción fluido - fluido, sólido - fluido, funcionales de la densidad, perfiles de densidad, tamaño de poro, diagramas líquido-vapor e isothermas de adsorción. Además, se discutirán las implicaciones prácticas y limitaciones de la DFT en la caracterización de fenómenos de adsorción. Finalmente, presentaremos algunas conclusiones y perspectivas sobre el trabajo futuro que puede desarrollarse utilizando DFT, destacando

áreas prometedoras para nuevas investigaciones y posibles aplicaciones en el campo de la adsorción de fluidos.

2. Potenciales de interacción fluido – fluido

La adsorción de fluidos es el proceso mediante el cual las moléculas de un fluido se adhieren a una superficie sólida. En este proceso, las moléculas del fluido se adhieren a la superficie sin penetrar ni disolverse en la matriz del material sólido. El proceso de adsorción ha sido un tema de interés fundamental desde las perspectivas experimental, teórica y de simulación computacional. Para describir el fenómeno de adsorción de fluidos mediante la DFT, es esencial caracterizar el tipo de interacción fluido-fluido. En las aproximaciones teóricas como DFT, se utilizan potenciales intermoleculares que describen la interacción entre moléculas de un mismo fluido. Estos potenciales pueden ser continuos, sin discontinuidades en su forma matemática, o discretos, que presentan discontinuidades. Ambos tipos de potenciales son ampliamente empleados en la DFT para modelar la interacción entre moléculas de un solo componente. El uso de estos potenciales permite estudiar cómo las moléculas interactúan y se comportan en superficies sólidas, proporcionando información clave para la caracterización de la adsorción.

A continuación, se describen las ventajas y desventajas de los potenciales continuos y discretos empleados en la DFT, destacando cómo influyen en la precisión y aplicabilidad de los modelos teóricos.

2.1. Potenciales continuos

Un ejemplo clásico de potenciales continuos empleados en la DFT es el poten-

cial de Lennard-Jones (LJ), propuesto en 1924 por el físico teórico inglés John Lennard-Jones (1894-1954). Este potencial describe las fuerzas de repulsión y atracción entre moléculas del mismo tipo en un fluido. Es ampliamente empleado en la DFT para modelar la interacción fluido-fluido en el sistema. El potencial LJ se caracteriza por tres parámetros clave del fluido: el diámetro de la partícula (σ), la profundidad del potencial (ϵ), y la distancia de interacción entre las partículas (r). El potencial LJ es preferido en la descripción de fluidos reales debido a que es continuo, lo que asegura que sus derivadas también sean continuas. Esta característica contribuye a la estabilidad de la solución del sistema. Además, el potencial LJ ha sido extensamente estudiado en la literatura, lo que proporciona un conocimiento profundo de sus propiedades termodinámicas. Su representación de las interacciones repulsivas y atractivas entre moléculas es realista y ampliamente aceptada. Sin embargo, la desventaja de este potencial es que, en muchos casos, las derivadas o integrales en las que se involucra el potencial son complejas y no suelen tener soluciones analíticas simples. Esto a menudo requiere la implementación de soluciones numéricas, que pueden ser costosas computacionalmente.

2.2. Potenciales discontinuos

El segundo grupo de potenciales empleados en la DFT es el de potenciales discretos. Estos se caracterizan por discontinuidades en su forma matemática, lo que facilita la implementación de derivadas o integrales dentro de la DFT. Estas discontinuidades permiten encontrar soluciones analíticas elegantes y eficientes que suelen ser menos costosas computacionalmente. Un destacado ejemplo de potencial

discreto es el potencial de pozo cuadrado (SW, por sus siglas en inglés), que ha sido ampliamente utilizado desde la década de 1980, especialmente en la escuela mexicana de física estadística, notablemente en el Departamento de Física de la Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa (UAM-Izt). Este potencial es ventajoso en simulaciones computacionales y se ha demostrado útil en la DFT, permitiendo analizar una gran variedad de fluidos adsorbidos en diferentes superficies con un menor costo computacional. Aunque el potencial de pozo cuadrado no ofrece una representación realista de las interacciones entre partículas, su versatilidad y simplicidad matemática lo hacen atractivo para modelar fuerzas repulsivas y atractivas en la DFT. Esta combinación de eficiencia y facilidad de implementación ha consolidado su uso en el estudio de fenómenos de adsorción, facilitando la exploración teórica y experimental de sistemas adsorbentes.

Finalmente, en ambos casos, ya sea empleando potenciales discretos o continuos dentro de la DFT, la complejidad del sistema puede aumentarse según el tipo de fluidos de interés y la interacción que se desee implementar en el estudio. Por ejemplo, en el caso del agua, este fluido se considera asociante porque forma enlaces de hidrógeno entre el par de electrones libres del oxígeno y el hidrógeno de una molécula adyacente. Estas interacciones de enlace de hidrógeno son adicionales a las interacciones repulsivas y atractivas ya contabilizadas en el potencial de interacción, y pueden integrarse en el modelo, incrementando así la complejidad del potencial. En la literatura, existen varias modificaciones a los potenciales de interacción para incluir la for-

ma molecular del fluido de estudio, como es el caso del potencial Kihara, que modela moléculas con estructuras más complejas que las esféricas. Otros potenciales, como el potencial Asakura-Oosawa, aumentan el grado de complejidad de las interacciones para estudiar sistemas más elaborados, como los coloides. Estas adaptaciones permiten abordar una mayor variedad de sistemas y proporcionan herramientas para la exploración teórica y experimental de fenómenos más complejos en la adsorción de fluidos.

3. Potenciales de interacción sólido - fluido

Dentro de la DFT, además de una descripción detallada de la interacción fluido-fluido (ver Sección 2), es fundamental describir la interacción del material sólido con el fluido de interés. Para esta tarea, se utilizan los denominados potenciales de interacción sólido-fluido, que describen matemáticamente cómo interactúan las moléculas de un fluido con el material adsorbente. Estos potenciales consideran la geometría del material, que puede ser compleja, como en el caso de superficies cilíndricas o esféricas, o más simple, como en superficies cuadradas en forma de canales o rendijas. Normalmente, en la DFT se emplean ciertas simplificaciones en estos potenciales sólido-fluido para evitar una complejidad excesiva y facilitar la resolución de las ecuaciones que describen el fenómeno. Una de estas simplificaciones es asumir que la molécula es lo suficientemente grande para que la interacción solo ocurra en la dirección perpendicular a la pared, es decir, en la dirección del eje z . La descripción del material sólido se realiza en una cavidad pequeña denominada poro, y a partir de allí se extiende el análisis a toda la superficie del material.

Un ejemplo sencillo de la interacción sólido-fluido se muestra en la Fig. 1, donde se presenta una representación esquemática de cómo interactúan las partículas del fluido adsorbido con el material sólido en un poro tipo canal o rendija. Como se observa en la Fig. 2, las moléculas tienen un diámetro (σ) y están confinadas entre paredes sólidas de anchura o tamaño de poro (H). Generalmente, la pared sólida que confina el fluido puede tener múltiples capas de anchura (Δ) o poseer características especiales que confieren diferentes propiedades al material.

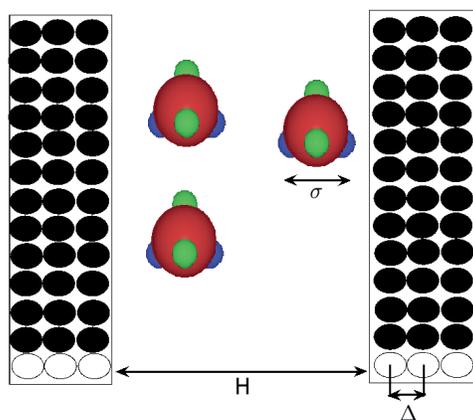


Fig. 1. Representación esquemática de la interacción entre partículas y del modelo de poro tipo canal o rendija que emula el comportamiento de una pared de material sólido.

La función matemática que describe la interacción sólido-fluido se denomina $V(z)$ y, en el contexto de sistemas fluido - sólido, suele representarse mediante el potencial de Steele 10-4-3[1]. Este potencial describe la fuerza de la interacción entre la superficie sólida y el fluido de interés. En su formulación, el potencial de Steele considera varios factores, como la densidad molecular del sólido, el espaciado entre las capas del material sólido, y los parámetros de interacción entre el fluido y el

sólido. Por ejemplo, al adsorber un fluido en un material compuesto de carbón, como el carbón activado, se utilizan parámetros específicos reportados en la literatura para describir la interacción entre el fluido y la superficie carbonácea. Estos parámetros se ajustan para reflejar con precisión cómo el fluido interactúa con la superficie sólida, tomando en cuenta la estructura y propiedades del material. De esta manera, toda la información relacionada con el tipo de material se puede incorporar dentro de la expresión $V(z)$ permitiendo modelar superficies complejas y de alto interés como los sólidos nanoestructurados. Entre estos materiales destacan los MOFs, que presentan estructuras porosas y áreas superficiales elevadas, facilitando la adsorción de fluidos. Al ajustar $V(z)$ según las propiedades específicas de estos materiales, se pueden describir de manera precisa sus interacciones con los fluidos, proporcionando una herramienta poderosa para la investigación y diseño de nuevos adsorbentes con aplicaciones múltiples.

4. Teoría clásica de funcionales de la densidad, DFT

Nuestro sistema de estudio se compone de un fluido cuyas moléculas interactúan entre sí y están confinadas en una pared sólida de un material poroso, con el cual el fluido también interactúa. Para describir el comportamiento del fluido dentro del poro, se emplea la DFT. Este método permite determinar el perfil de densidad ($\rho(r)$) del fluido en el poro, es decir, cómo varía la densidad en función de una coordenada espacial, utilizando expresiones analíticas para la energía libre de Helmholtz ($F[\rho(r)]$). La energía libre de Helmholtz incluye contribuciones energéticas que permiten describir la interacción entre las moléculas del fluido, abarcando

desde modelos simples, como el gas ideal, hasta fluidos complejos como el agua o alcoholes de alto peso molecular. El método consiste en minimizar una función denominada gran potencial (Ω), que se obtiene a partir de las expresiones analíticas para la energía libre de Helmholtz y el potencial sólido-fluido ($V(z)$). La relación entre el potencial termodinámico y la energía libre de Helmholtz está dada por la siguiente ecuación,

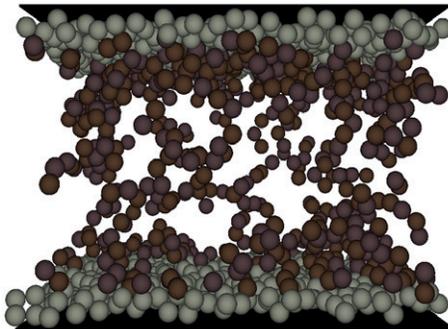
$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int d r [V(z) - \mu] \rho(r), \quad (1)$$

donde μ es el potencial químico del fluido. Dentro de la DFT la energía libre de Helmholtz $F[\rho(r)]$ se puede dividir múltiples contribuciones, tal como,

$$F[\rho(r)] = F_{id}[\rho(r)] + F_{hs}[\rho(r)] + F_{att}[\rho(r)] + F_{assoc}[\rho(r)] + F_{chain}[\rho(r)], \quad (2)$$

donde cada uno de los términos en la energía libre de Helmholtz $F[\rho(r)]$ representa contribuciones específicas: ideal ($F_{id}[\rho(r)]$), repulsivas de corto alcance ($F_{hs}[\rho(r)]$), atractivas de largo alcance ($F_{att}[\rho(r)]$), de tipo cadena ($F_{chain}[\rho(r)]$), y de asociaciones ($F_{assoc}[\rho(r)]$). Cada una de estas contribuciones permite una descripción detallada del tipo de fluido de interés. Por ejemplo,

a



para estudiar un fluido a bajas presiones y altas temperaturas donde las interacciones entre partículas son muy débiles, podemos considerar únicamente la contribución ideal. En cambio, para un fluido complejo como un alcohol de cadena larga, es necesario incluir contribuciones adicionales, como las debidas a asociaciones por enlaces de hidrógeno y interacciones tipo Van der Waals entre las cadenas largas del alcohol. Al resolver la ecuación para el potencial termodinámico dada por la Ec. (1), se obtiene el perfil de densidad del fluido de estudio dentro del poro usando la DFT [2,3].

En la Fig. 2a se muestra un ejemplo de partículas adsorbidas en una superficie sólida y cómo éstas se caracterizan mediante un perfil de densidad. Las partículas adsorbidas en la pared están representadas en color gris, mientras que las partículas en el bulto, que se acumulan en el centro del sistema, se muestran en color café oscuro. Estas partículas en el bulto se comportan como un fluido libre, mientras que las adsorbidas están influenciadas directamente por la superficie sólida. En la Fig. 2b, se presenta el perfil de densidad obtenido al resolver la Ec. (1) para un sistema de partículas adsorbidas en una superficie sólida. Este perfil muestra cómo varía la

b

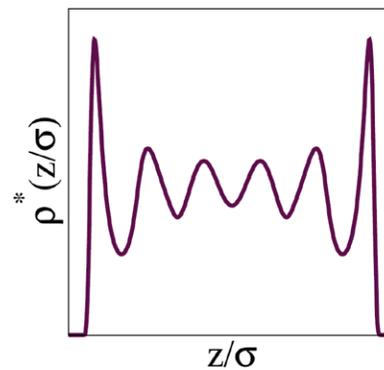


Fig. 2. Panel (a): Ejemplo de partículas adsorbidas en una superficie sólida. Panel (b): Perfil de densidad para un sistema de partículas adsorbidas sobre una superficie sólida.

densidad de las partículas en función de la distancia perpendicular a la superficie sólida. La figura ilustra la distribución de las partículas, diferenciando claramente entre aquellas adsorbidas en la superficie y las que se encuentran en el bulto, proporcionando una visualización clara del comportamiento del fluido en contacto con la superficie. A partir de este perfil de densidad, se pueden determinar diversas propiedades del fluido confinado, tales como la cantidad de fluido adsorbido en la pared del material (adsorción), propiedades termodinámicas como la presión, y fenómenos específicos como la condensación o evaporación capilar, es decir, el cambio de vapor a líquido o de líquido a vapor sobre la superficie del sólido, respectivamente.

5. Adsorción en paredes modificadas empleando DFT

La cuantificación y el comportamiento de la adsorción de un fluido en un material se estudian a una temperatura fija, variando la presión y observando cómo cambia la cantidad de fluido adsorbido. Estos resultados se representan en una figura denominada isoterma de adsorción. La DFT permite predecir estas isotermas de adsorción de fluidos en materiales complejos con gran precisión, facilitando la comparación con datos experimentales disponibles en la literatura. Uno de los retos más importantes al utilizar la DFT para predecir isotermas de adsorción es desarrollar modelos de fluidos que sean realistas y, al mismo tiempo, computacionalmente eficientes. Estos modelos deben permitir el análisis de fenómenos de adsorción en superficies modificadas químicamente, por ejemplo, superficies recubiertas con cadenas poliméricas unidas a las paredes sólidas del material, que pueden tener terminaciones polares o apolares. En la Fig.

3a, se muestra cómo la cantidad de fluido adsorbido en la pared ($\langle\rho\rangle$) cambia con respecto a la presión reducida (P/P_0), siendo P_0 la presión de saturación del sistema. En este panel se observa claramente cómo la densidad de cadenas poliméricas adheridas al material (R_c) modifica considerablemente la adsorción en un sistema que tiene cadenas adheridas a la superficie sólida ($M=18$), es decir, cadenas conformadas por dieciocho unidades del mismo diámetro de la molécula de estudio. En la Fig. 3b, se ejemplifica cómo las cadenas poliméricas unidas a la pared del material interactúan con el fluido de interés y cómo estas pueden ser diferentes en cada extremo de la pared, con terminaciones polares, extendidas o sin extender. En la Fig. 3c se muestra cómo la modificación química de un material con cadenas que tienen terminaciones polares aumenta la adsorción del dióxido de azufre en el material [4]. En estos casos, la DFT proporciona una herramienta robusta para modelar estos sistemas y predecir el comportamiento de adsorción bajo diferentes condiciones y modificaciones superficiales.

Los materiales modificados con cadenas poliméricas son de gran relevancia en la actualidad y se pueden modelar con éxito utilizando la DFT. La funcionalización de estos materiales mediante cadenas adheridas al material adsorbente mejora significativamente la adsorción. La funcionalización permite generar una infinita cantidad de configuraciones en los materiales, como es el caso de las MOFs, posibilitando la adsorción selectiva de fluidos específicos de interés. Estos avances en la funcionalización y el modelado empleando la teoría clásica DFT han sido logrados en los últimos años, demostrando su efectividad y potencial en la mejo-

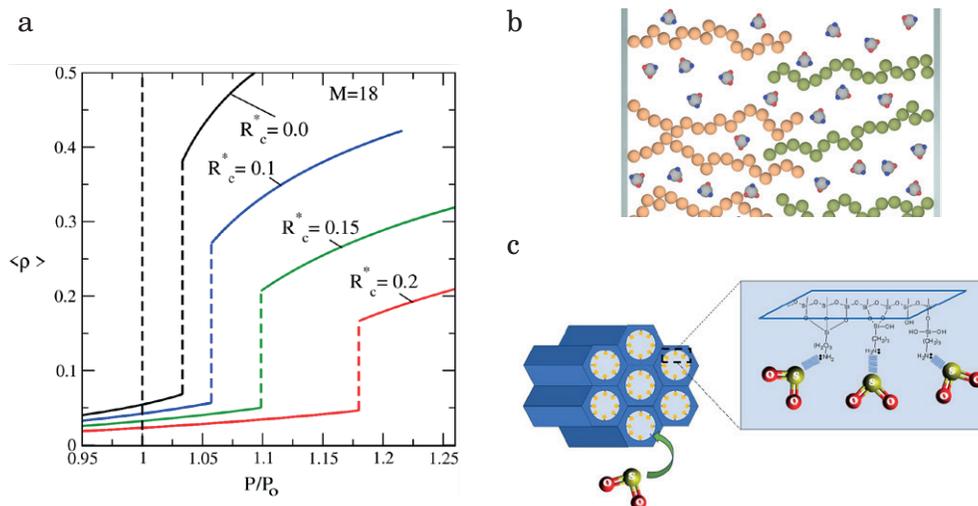


Fig. 3. Panel (a): Isoterma de adsorción de agua en una pared modificada con cadenas poliméricas. Aquí se observa cómo la cantidad de fluido adsorbido en la pared ($\langle \rho \rangle$) cambia con respecto a la presión reducida P/P_0 . La densidad de las cadenas poliméricas adheridas al material (R_c) modifica significativamente la adsorción. Panel (b): Ejemplo de cómo las cadenas poliméricas unidas a la pared del material interactúan con el fluido de interés. Se ilustra cómo estas cadenas, que pueden tener terminaciones polares o apolares, interactúan con el fluido y afectan su distribución en la superficie. Panel (c): Sistema de adsorción donde se adsorbe dióxido de azufre (SO_2) en un material complejo denominado APTE. Las paredes del material APTE han sido modificadas químicamente mediante la introducción de cadenas poliméricas con terminaciones polares. Esta modificación mejora la afinidad del material por el SO_2 , promoviendo una mayor capacidad de adsorción [4].

ra de la adsorción [5,6,7]. Aunque se ha avanzado considerablemente, estos desarrollos marcan solo el comienzo de un amplio rango de aplicaciones posibles en este campo. Aún quedan muchas oportunidades por explorar en la utilización de DFT para el diseño y optimización de materiales modificados para aplicaciones específicas en adsorción.

6. Conclusiones y perspectivas

A lo largo de este trabajo se ha revisado los aspectos básicos de la DFT. El estudio de la adsorción de fluidos mediante la DFT permite explorar fenómenos más complejos como el mojado en superficies y la condensación capilar en superficies modificadas, facilitando el diseño de ma-

teriales “inteligentes” con propiedades controladas por estímulos externos [8,9]. Dentro de las perspectivas a futuro en el uso de DFT se incluye la descripción de la adsorción de fluidos puros y mezclas de fluidos complejos como agua, dióxido de azufre e hidrógeno en materiales adsorbentes sólidos de gran interés, particularmente los sólidos nanoestructurados como los MOFs. Otra línea de investigación futura es la adsorción de fluidos en superficies con heterogeneidad energética y corrugación geométrica en las paredes del material adsorbente. Finalmente, el uso de DFT en estos sistemas representa una de las grandes perspectivas para nuestro grupo de investigación en el Área de Fisicoquímica de Superficies de la

UAM - Unidad Iztapalapa. Estos desarrollos abrirán nuevas vías para el diseño y optimización de materiales adsorbentes con aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la ingeniería.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Orest Pizio por las extensas discusiones para llevar a buen término este trabajo. También agradezco al Departamento de Química de la UAM - Unidad Iztapalapa y al grupo de investigación del Área de Fisicoquímica de Superficies. Finalmente, agradezco al proyecto de investigación de la “Convocatoria Ciencia Básica y de Frontera 2023-2024”, CBF2023-2024-2725.

Referencias

[1] Steele W., *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press, Oxford, 1974. ISBN: 9780080177243, 0080177247

[2] Mi J., Tang Y., Zhong C., Li Y.-G., Prediction of phase behavior of nanoconfined Lennard-Jones fluids with density functional theory based on the first-order mean spherical approximation, *J. Chem. Phys.* 124, pp. 144709(1)-144709(7), 2006. DOI: 10.1063/1.2191490

[3] Tang Y., First-order mean-spherical approximation for interfacial phenomena: A unified method from bulk-phase equilibria study, *J. Chem. Phys.* 123, pp. 204704(1)-204704(7), 2005. DOI: 10.1063/1.2121707

[4] Obeso J. L., López-Cervantes V. B., Flores C. V., García Carvajal C., Garduño-Albino C. E., Peralta R. A., Trejos V. M., Huerta L., Ibarra I. A., Solís-Ibarra D., Cordero-Sánchez S., Portillo-Vélez N. S.,

Esparza Shulz J. M., APTES functionalization in SBA-15: effect on SO₂ capture and detection applications, *Dalton Transactions*, 1, 1-10, 2024. DOI: /10.1039/D4DT01283F

[5] Trejos V., Pizio O., Sokołowski S., Adsorption and phase behavior of water-like fluid models with square-well attraction and site-site association in slit-like pores: Density functional approach, *J. Chem. Phys.*, 149, pp. 134701(1)-134701(14), 2018. DOI: 10.1063/1.5047018

[6] Trejos V., Pizio O., Sokołowski S., On the theoretical description of the liquid-vapor coexistence of water-like models with square-well attraction and site-site chemical association, *Fluid Phase Equilib.* 473, pp. 145-153, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.06.005

[7] Trejos V., Sokołowski S., Pizio O., On the phase behavior of model fluids with square-well attraction in slit-like pores. Density functional approach, *Fluid Phase Equilibria*, 483 pp. 92-100, 2019. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.11.005

[8] Trejos V., Pizio O., Sokołowski S., On the interdigitation of molecular brushes and solvation force upon adsorption of water in slit-like pores with grafted chains. Density functional approach, *J. Chem. Phys.* 151, pp. 064704(1)-064704(13), 2019. DOI: 10.1063/1.5116128

[9] Trejos V., Aguilar M., Sokołowski S., Pizio O., Towards the description of water adsorption in slit-like nanochannels with grafted molecular brushes. Density functional theory, *Cond. Matt. Phys.* 23, pp. 23604(1)-23604(17), 2020. DOI: 10.5488/CMP.23.23604.



