

ISSN Impreso: 1810-634X
ISSN on line. : 2309-8740

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

Volumen 89 N° 2
ABRIL - JUNIO 2023



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740
Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón
Miembros : Julio Santiago Contreras
Lisveth Flores Del Pino
Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

COMITÉ CONSULTIVO

Dr. Hugo Alarcón Cavero
Universidad Nacional de Ingeniería

Dr. Julio Reynaldo Ruiz Quiroz
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Dr. Maynard Kong Moreno
Pontificia Universidad Católica del Perú

Dr. Julio César Santiago Contreras
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez
Pontificia Universidad Católica del Perú

Dra. Ana Valderrama Negrón
Universidad Nacional de Ingeniería

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Sede: Av. Nicolás de Aranibar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N 95-1567

Vol 89

ABRIL - JUNIO 2023

N° 2

En el Perú: N° suelto S/ 15

Suscripción anual: S/ 60.00

En el extranjero suscripción anual: US \$ 50

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2022 – marzo 2024)

Presidente	: Mg. Nora Gabriela Hernández
Vice-Presidente	: Dra. Santos Haydeé Chávez Orellana
Tesorera	: Dra. Ana Lucy Siccha Macassi
Secretario	: Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga
Director Administrativo	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Vocales	: Q.F. Gabriela Soriano Chávez Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas Mg. Fernando Carlos Carrasco Solís Dra. Magali Camila Vivas Cuéllar Dra. Mercedes Puca Pacheco MSc. Christian Ronald Jacinto Hernández

Comisión de Economía y Finanzas

Presidenta: Dra. Ana María Osorio Anaya

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: Mg. Fernando Carrasco Solís

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

CONTENIDO

(Vol. 89 – N° 2 – 2023)

Trabajos Originales

- Desarrollo de Electroodos para Supercapacitores a partir de óxidos de cobalto (Co_3O_4) derivados de zif-67, por Bryan Ñahuis-Ortiz, José G. Ruiz-Montoya, Angélica María Baena Moncada. 89 – 103
- Development of Chitosan-Gelatin and Chitosan-Collagen nanoparticles aiming to drug release, por Max Jorge Carlos-Salazar, Jaime Ricardo Vega-Chacón, Virginia da Conceição Amaro Martins, Ana María de Guzzi Plepis. 104 – 122
- Micropartículas de Cobre (mps Cu) y Core Shell de Cobre@Plata (mps Cu@Ag) obtenidas mediante una mezcla butanol-glicerina, por Jezabel Echevarría-Muñoz, Joel Rengifo-Maravi, Aldo Guzmán-Duxtán. 123 – 139
- Optimización de la Solución Absorbente del Contaminante Gaseoso ácido sulfhídrico (H_2S) empleando polisacáridos *ulvan*, por María Fátima Coasaca Camacho, Holger Jelimer Maldonado García, Karen N. Gonzales, Fernando G. Torres, Omar P. Troncoso. 140 – 152
- Síntesis de Nanopartículas Cu-Ag sobre Titanio como Cátodo para la reducción electroquímica de nitrato en soluciones acuosas, por Yenny M. Allcca-Castillo, Denis Ricardo Martins de Godoi, Víctor R. Jauja Ccana, Carlos M. Sánchez-Sánchez, Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 153 – 168
- Síntesis y Caracterización de nuevos Macromonómeros de 2-oxazolininas obtenidos por el método del terminador, por Juan Carlos Rueda, Sehila Jiménez Mayanga. 169 – 181

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como, los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las “Instrucciones para los autores”, la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación, pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidos a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos al correo electrónico revsqperu@gmail.com a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles (autores nacionales) ó 30 dólares (autores extranjeros) por concepto de gastos administrativos (por revisión del artículo), como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/ 120.00

Cuando todos los autores no son socios: S/ 200.00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/ 150.00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110.00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/ 30.00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15.00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/ 30.00.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:

When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/ 120.00

When all the authors are not partners: S/ 200.00

If among the authors there are partners and non partners: S/ 150.00

If the authors reside abroad US \$ 110.00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15.00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico revsqp@gmail.com

El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 1 1/2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar"). Los decimales deben llevar coma.

Los idiomas de publicación son español e inglés.

El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.

Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).

Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).

El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.

Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto. A continuación, se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.

Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y **en negrita**. Las abreviaturas de las revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y List of Journals Indexed in Index Medicus, (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

DESARROLLO DE ELECTRODOS PARA SUPERCAPACITORES A PARTIR DE ÓXIDOS DE COBALTO (CO₃O₄) DERIVADOS DE ZIF-67

Bryan Ñahuis-Ortiz^a, José G. Ruiz-Montoya^a, Angélica María Baena Moncada^{a*}

RESUMEN

Los óxidos de cobalto (Co₃O₄) son de gran interés para su uso en supercapacitores (SCs) por su alta capacitancia teórica, baja toxicidad y costo. En este estudio, se sintetizó Co₃O₄ mediante la calcinación del ZIF-67 y se caracterizó fisicoquímica y estructuralmente con espectroscopia infrarroja (IR) y Raman, difracción de rayos X (DRX) además de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Para el ZIF-67, los espectros IR muestran enlaces Co-N asociados a la coordinación del cobalto con el 2-metilimidazol, además, los patrones de difracción confirman la estructura cristalina típica del material. Para los óxidos resultantes de la calcinación del ZIF-67 se evidencia la presencia de enlaces Co-O asociados a la estructura de espinela del Co₃O₄, además de presentar una estructura cristalina típica. Por otro lado, la evaluación electroquímica reveló que los Co₃O₄ tienen capacitancias específicas de 179,5 F g⁻¹ a 2 A g⁻¹ (186,3 F g⁻¹ a 10 mV s⁻¹), con una retención del 92 % después de 100 ciclos de carga/descarga en medio alcalino. Finalmente, este comportamiento electroquímico sumado a la versatilidad de la síntesis hace de los Co₃O₄ derivados de ZIF-67 potenciales candidatos para su incorporación en SCs.

Palabras clave: Supercapacitor, ZIF-67, óxido de cobalto, electrodo, almacenamiento de energía.

DEVELOPMENT OF ELECTRODES FOR SUPERCAPACITORS BASED ON ZIF-67 DERIVED COBALT OXIDE (CO₃O₄)

ABSTRACT

Cobalt oxides (Co₃O₄) are highly explored as electrodes due to some of their properties such as high theoretical capacitance, low cost and their eco-friendly characteristics. In this study, Co₃O₄ was synthesized by calcining ZIF-67 and physicochemical characterizations such as infrared (IR) spectroscopy, Raman spectroscopy, powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with X-ray dispersive spectroscopy (EDS) were performed. For ZIF-67, IR spectroscopy revealed the presence of Co-N bonds associated with the coordination of cobalt with the 2-methylimidazole ligand, and XRD patterns confirm the typical crystalline structure of the material. In the case of the oxides resulting from the calcination of ZIF-67, the presence of Co-O bonds associated with the spinel structure of Co₃O₄ is evident, along with a typical crystalline

^a Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú. abaenam@uni.edu.pe

structure. On the other hand, the electrochemical evaluation of Co_3O_4 showed a specific capacitance of 179.5 F g^{-1} at 2 A g^{-1} (186.3 F g^{-1} at mV s^{-1}), with a retention of 92% after 100 charge/discharge cycles in alkaline media. Finally, this electrochemical behavior combined with the versatility of the synthesis makes these oxides potential materials for use in charge storage systems.

Key words: Supercapacitor, ZIF-67, cobalt oxide, electrode, energy storage.

INTRODUCCIÓN

El avance en el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía abre la puerta al aprovechamiento de diversas fuentes de energía renovable como alternativa a la dependencia de combustibles fósiles. En este contexto, los sistemas de almacenamiento electroquímico, que incluyen baterías, supercapacitores (SCs), celdas de combustible y celdas electroquímicas ¹, se destacan por su capacidad para almacenar y liberar energía mediante procesos de carga y descarga eléctrica. La eficacia de los procesos electroquímicos depende en gran medida del tipo de electrodos utilizados, lo que hace imperativo desarrollar electrodos que cumplan con requisitos específicos como: una alta difusión iónica, estabilidad química frente a ciclos de carga y descarga, capacidad de almacenamiento iónico, elevada conductividad y transferencia de electrones ². En los SCs, su eficiencia está influenciada por múltiples factores, en donde destacan el comportamiento electroquímico de sus electrodos, las propiedades del electrolito y la ventana de potencial de los electrodos. La optimización de estos factores se convierte en una necesidad para mejorar tanto el transporte electrónico como la difusión iónica en estos sistemas ³. En los últimos años, el desarrollo de electrodos para supercapacitores ha centrado su atención en materiales altamente porosos, ya que proporcionan sitios activos propicios para diversas reacciones químicas y mejoran el transporte de iones en la superficie, lo que, a su vez, mejora la difusión del electrolito ⁴. Entre estos materiales, los *metal-organic frameworks* (MOFs) se destacan como una de las clases de materiales porosos más relevantes en la actualidad debido a su abundancia de sitios activos, la capacidad de ajustar sus distribuciones de poros y la posibilidad de controlar sus morfologías ⁵. No obstante, los MOFs en su forma bulk presentan limitaciones, como una baja conductividad eléctrica, la presencia de microporos inaccesibles para el electrolito y, por lo tanto, una baja difusión iónica. Con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas, se han empleado los MOFs como precursores o como soportes para desarrollar materiales carbonosos, óxidos metálicos y compósitos de diversos tipos ⁶. Tratamientos térmicos, como la pirólisis, permiten obtener materiales porosos derivados de los MOFs controlando la temperatura y las tasas de calentamiento, manteniendo la alta porosidad y estructura del material ⁷. De manera similar, los clústeres metálicos presentes en los MOFs pueden transformarse durante el tratamiento térmico, generando nanopartículas metálicas y/u óxidos metálicos dispersos en todo el material carbonoso ⁸. Un tipo de MOF de gran interés son las redes zeolíticas de imidazol, conocidas como *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs). En particular, el ZIF-67, que se basa en iones metálicos de cobalto (Co^{2+}) y el ligando orgánico 2-metilimidazol, los cuales en coordinación forman clústeres poliédricos con estructura cúbica ⁹. Su uso está orientado principalmente a la generación de óxidos de cobalto porosos; por ejemplo, Saraf et al. realizaron un tratamiento de calcinación simple al ZIF-67 para obtener nanopartículas de

Co₃O₄ con una capacitancia específica de 190 F g⁻¹ y elevada retención de la capacitancia (71 % luego de 5000 ciclos)¹⁰. La combinación de tratamientos térmicos para el ZIF-67 puede permitir sintetizar derivados con propiedades particulares, por ejemplo, el tratamiento térmico en atmósfera inerte permite la obtención de carbonos oxidados con capacitancias específicas de 332,3 mF cm²¹¹. La versatilidad del uso de ZIF-67 como precursor de óxidos de cobalto es tan amplia, que se han sintetizado Co₃O₄ en matrices de celulosa combinadas con NTC para el desarrollo de materiales con excelente transferencia electrónica y capacitancia específica de 665 mF cm²¹². Además, la optimización de los parámetros de calcinación permite la preparación de óxidos porosos con estructuras dodecaédricas como los sintetizados por Zhang et al. que exhiben capacitancias específicas de hasta 1100 F g⁻¹, y retienen su capacitancia específica en un 95 % luego de 6000 ciclos de carga-descarga¹³, siendo una estrategia prometedora para la obtención de materiales mixtos de óxidos con matrices carbonosas altamente eficientes en supercapacitores. En este trabajo, se analizaron las propiedades del ZIF-67 y los óxidos de cobalto obtenidos mediante su tratamiento térmico, con el objetivo de evaluar su viabilidad como electrodos en supercapacitores híbridos.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de ZIF-67 a temperatura ambiente

Se disolvieron 436,5 mg de Co(NO₃)₂·6H₂O (SigmaAldrich, 98%) en 10 mL de solución (1:1 metanol (SigmaAldrich, 99,9%)/etanol (SigmaAldrich, 99,5%)) y 494,7 mg de 2-metilimidazol (SigmaAldrich, 99%) en 10 mL de solución (1:1 metanol/etanol), ambas soluciones se mezclaron bajo agitación vigorosa por 5 min, la mezcla se mantuvo en reposo por 24 h a temperatura ambiente. Luego, los cristales obtenidos se lavaron por triplicado con etanol y luego se secaron a 80 °C por 6 h¹⁴.

Obtención de óxidos de cobalto

Los parámetros elegidos para el calentamiento del ZIF-67 fueron temperatura, tiempo y rampa de calentamiento, siendo de 350 y 450 °C por 1, 2 y 3 h usando rampas de 1 y 5 °C min⁻¹; respectivamente^{10,13,14}. Basado en los 3 parámetros elegidos para la optimización de calcinación de ZIF-67, se realizó la matriz de experimentos mostrada en la **Tabla 1**.

Preparación de electrodos modificados

Para el estudio electroquímico de los materiales obtenidos fue necesario modificar electrodos de carbón vítreo (GCE) con los óxidos obtenidos de la calcinación de ZIF-67 siguiendo tres etapas: inicialmente se realizó la preparación de la tinta de óxidos de cobalto con 2 mg del material que se dispersó en 400 µL de H₂O ultrapura, 100 µL de isopropanol y 20 µL de Nafion (5 % m/v) por 10 min en ultrasonido; posteriormente se realizó la limpieza del GCE a través del pulido por 20 min en alúmina de 0,3 y 0,05 µm. Finalmente, se agregaron 10 µL de la tinta en alícuotas de 5 µL al GCE, usando una lámpara IR para el secado.

Tabla 1. Matriz de experimentos modificando los parámetros para la calcinación de ZIF-67.

Codificación	Tiempo / h	Temperatura / °C	Rampa / °C min ⁻¹
CoO-1	1	350	1
CoO-2	1	350	5
CoO-3	1	450	1
CoO-4	1	450	5
CoO-5	2	350	1
CoO-6	2	350	5
CoO-7	2	450	1
CoO-8	2	450	5
CoO-9	3	350	1
CoO-10	3	350	5
CoO-11	3	450	1
CoO-12	3	450	5

Caracterización fisicoquímica y estructural

La identificación de los grupos funcionales se realizó a través de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), medidos a temperatura ambiente entre 650 y 4000 cm⁻¹ con la técnica de ATR, usando un espectrofotómetro IR Shimadzu, complementados también con la técnica de espectroscopía Raman (Zplora, HORIBA Scientific) con una intensidad de láser de 532 nm. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron realizados a temperatura ambiente en un difractómetro D8 Advance (Bruker, USA) usando radiación de CuK α ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Comparativamente los patrones de difracción fueron simulados por el programa VESTA utilizando las estructuras de ZIF-67 (COD N°7236367) y Co₃O₄ (COD N° 9005898). La morfología de los cristales preparados fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio electrónico HITACHI Japón, SU8230.

Estudios electroquímicos

Todos los estudios electroquímicos se realizaron en un potenciostato (μ Autolab tipo III, Autolab/Eco chemie) usando una celda de 3 electrodos, con alambre de platino como contraelectrodo, electrodo de Hg/HgO/NaOH (3 mol L⁻¹) comercial como electrodo de referencia, y un electrodo de carbón vitreo (GCE) como electrodo de trabajo. Las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y curvas galvanostáticas de carga y descarga (GCD) se realizaron para evaluar las diferentes propiedades electroquímicas del electrodo modificado en medio alcalino de 1 mol L⁻¹ de KOH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica y estructural de ZIF-67 y óxidos derivados.

La síntesis del ZIF-67 genera cristales fucsias precipitados en la solución. Luego de la calcinación del material se observó la formación de un polvo negro-grisáceo con puntos brillantes que dependen de las condiciones de síntesis. La espectroscopía IR del ZIF-67 permitió evaluar la coordinación de los ligandos orgánicos con los iones metálicos como se observa en la Figura 1a. El pico a 2929 cm^{-1} es asociado a las vibraciones del C-H alifático (grupo CH_3), mientras que el pico ubicado a 997 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del Co-N¹⁵, relacionado a la coordinación del cobalto con el ligando 2-metilimidazol. Las otras bandas corresponden a las vibraciones de la red cristalina del ZIF-67 y el ligando 2-metilimidazol. Complementariamente, los patrones de difracción para el ZIF-67 (Figura 1b) muestran las mismas fases cristalinas que los patrones simulados para el ZIF-67, confirmando la síntesis del material, siendo el pico ubicado a $7,25^\circ$ el de mayor intensidad relacionado al plano cristalino (011)¹⁶.

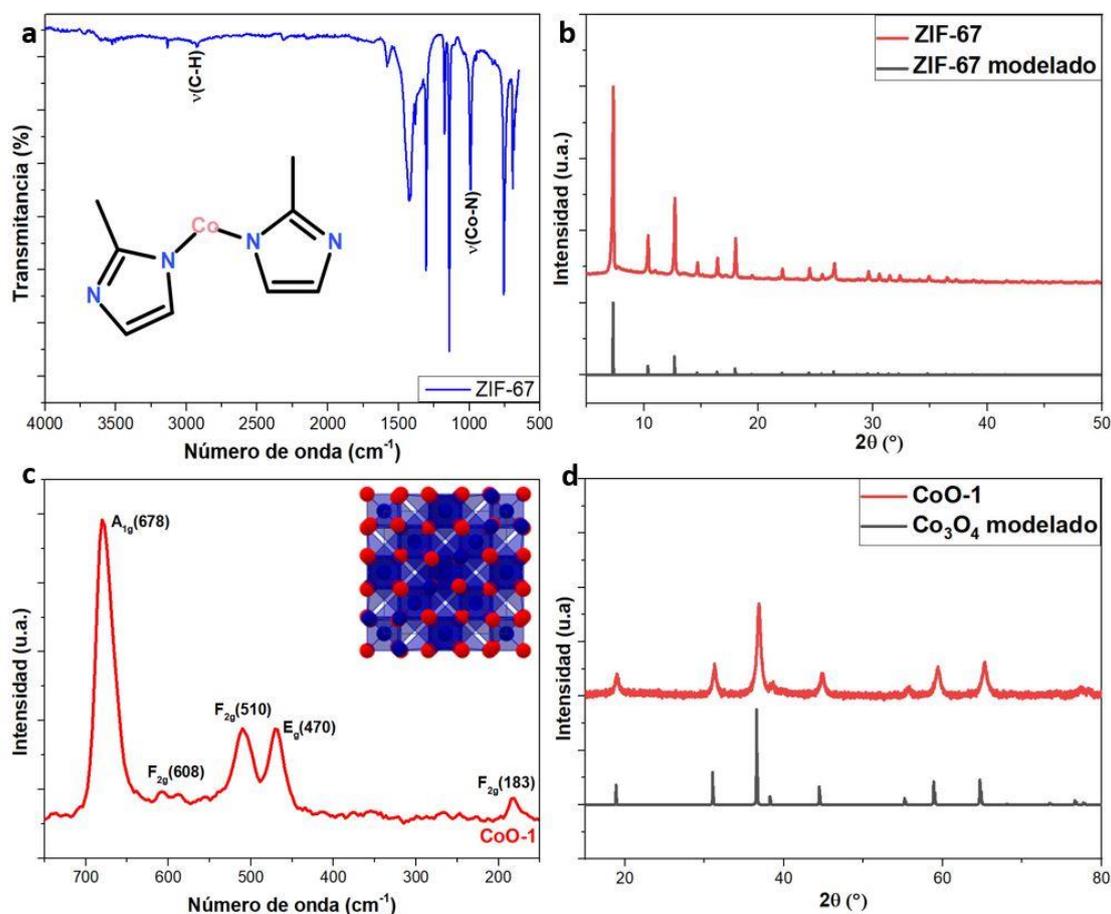


Figura 1. a) Espectro IR del ZIF-67 (inserto: estructura molecular del ZIF-67), b) Comparación de los difractogramas del ZIF-67 obtenido experimentalmente y simulado, c) Espectro Raman del CoO-1 derivado de la calcinación del ZIF-67 (inserto: diagrama estructural del Co₃O₄), d) Comparación de los difractogramas del Co₃O₄ obtenido experimentalmente y simulado.

La naturaleza del óxido de cobalto (CoO-1) obtenido a las condiciones de 350 °C por 1 h con rampa de 1 °C min⁻¹ se estudió con espectroscopia Raman (Figura 1c) en la cual se identifican 5 bandas a 183, 470, 510, 608 y 678 cm⁻¹. Estos picos activos en Raman generalmente se relacionan a la estructura de espinela típica del Co₃O₄, la cual tiene una conformación del tipo: $Co^{2+}(Co^{3+})_2O_4^{2-}$ (con un grupo espacial O_h^7), con Co^{2+} y Co^{3+} ubicados en los espacios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Este tipo de espinela tiene una celda primitiva de 14 átomos, y al ser parte del grupo de simetría O_h solo presenta 3 modos activos en Raman: A_{1g} , E_g y F_{2g} ¹⁷. El modo vibracional a 684,5 cm⁻¹ (A_{1g}) se atribuye a los sitios octaédricos de la estructura, mientras que los modos vibracionales E_g y F_{2g} son atribuidos a las vibraciones combinadas de los sitios octaédricos y tetraédricos⁷. La Figura 1.d muestra los patrones de difracción de rayos X para el CoO-1, confirmando la completa transformación del ZIF-67 a una fase pura de Co₃O₄ luego de la calcinación. Se evidencian los principales picos de difracción ubicados en un ángulo $2\theta = 19,0^\circ$; $31,3^\circ$; $36,8^\circ$; $44,8^\circ$; $55,7^\circ$; $59,4^\circ$; $65,2^\circ$; $77,3^\circ$ y $78,4^\circ$ correspondientes a los planos de reflexión (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (533) y (622) del Co₃O₄¹⁸.

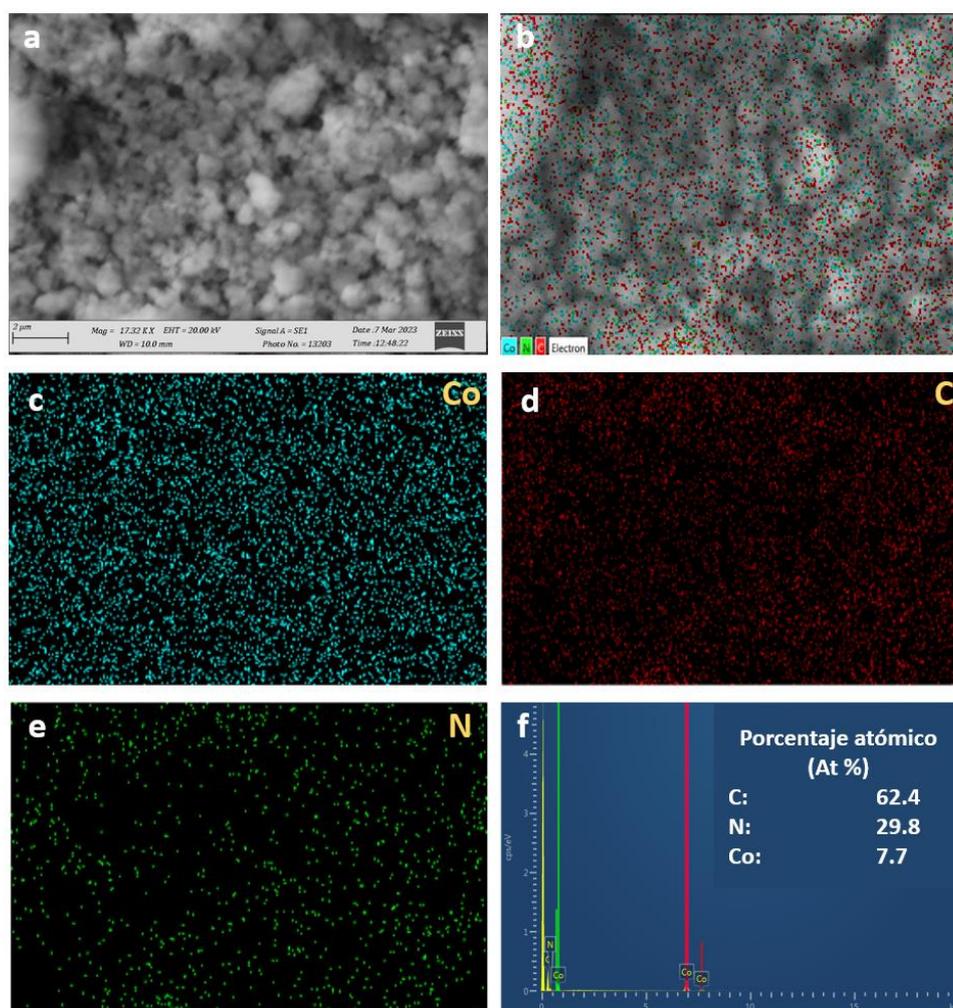


Figura 2. Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, C y N, respectivamente; y (f) Análisis EDS del ZIF-67.

La morfología superficial del ZIF-67 se analizó a través de las imágenes SEM (Figura 2). La Figura 2a muestra que las partículas de ZIF-67 están en un rango de tamaño de 200 – 400 nm. En la Figura 2 b-f se presenta la información elemental de la muestra, evidenciando que los átomos de cobalto están dispuestos en toda la superficie del material al igual que el nitrógeno en una relación Co:N de 0,258, bastante cercana a la relación existente en la fórmula molecular del ZIF-67 ($C_{768}H_{960}N_{384}Co_{96}$), con una relación teórica Co:N de 0,25¹⁹; la diferencia principalmente se debe a que el análisis EDS se realizó solo sobre una región de la superficie y para obtener información más precisa se requiere analizar diversos puntos del material y calcular el promedio de ellos. En el análisis elemental (Figura 2 f) no se evidencia la presencia de oxígeno, despreciando así la influencia del medio ambiente en los resultados obtenidos y asociando todo el nitrógeno detectado al ZIF-67.

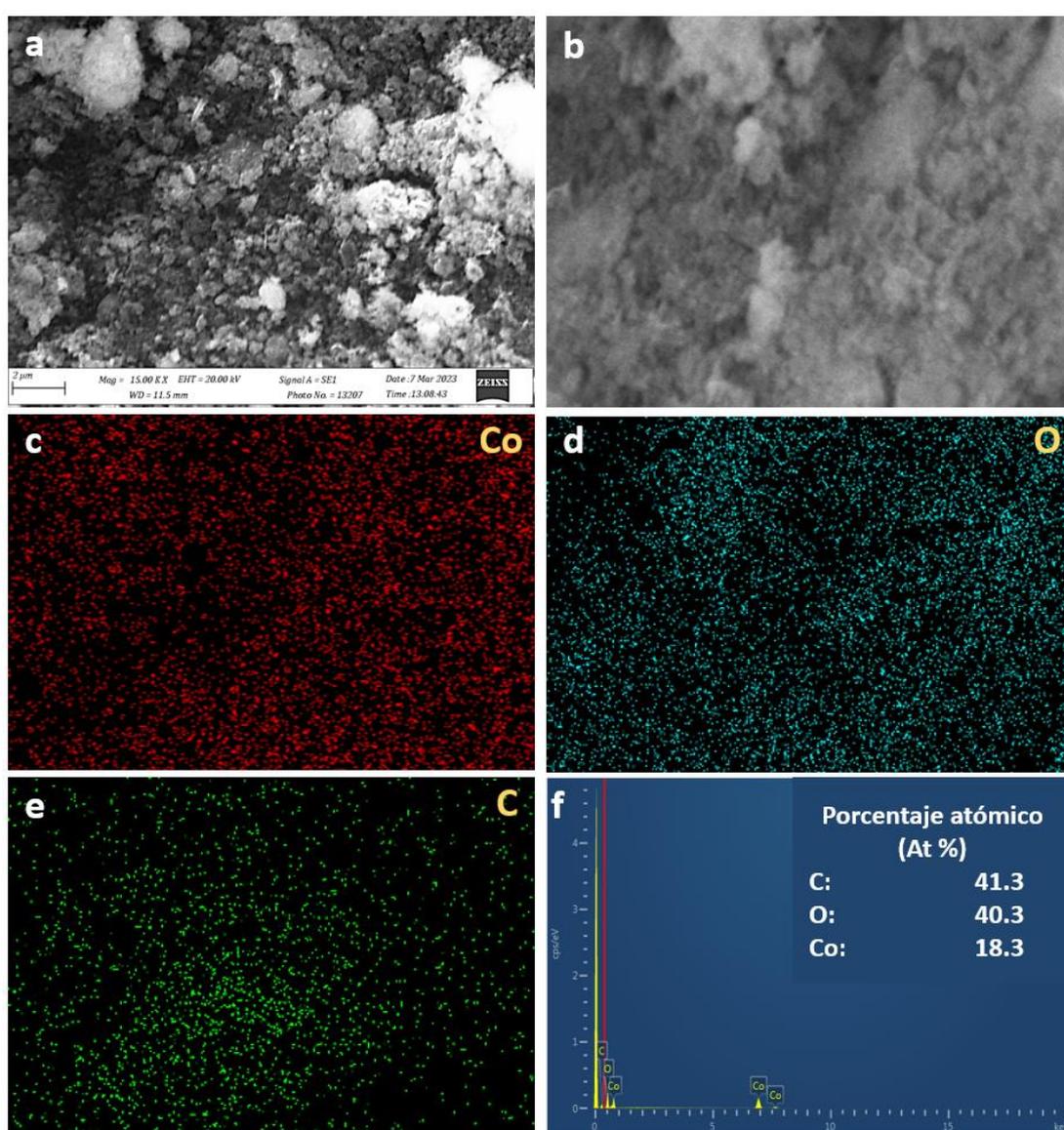


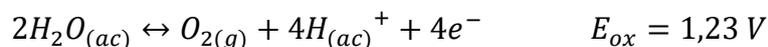
Figura 3. Imágenes (a) SEM y (b) SEM-EDS, (c-e) imágenes del mapeo elemental EDS de Co, O y C, respectivamente; y (f) Análisis EDS del CoO-1.

En la Figura 3 se muestra las imágenes SEM-EDS para el CoO-1. El tamaño de las partículas de CoO-1 se mantiene en el rango de 200 - 400 nm, con una morfología poliédrica. La principal diferencia con el ZIF-67 se evidencia en el análisis elemental (Figura 3f) mostrando un alto contenido de oxígeno (40,3%) con una relación Co:O de 0,45. Para el CoO-1 no se evidencia la presencia de átomos de nitrógeno, lo que se puede relacionar con la degradación del ligando 2-metilimidazol debido a la calcinación. La información obtenida por el análisis SEM-EDS, en conjunto con la presencia de enlaces Co-O (Figura 1c) y la estructura cristalina (Figura 1d), confirman la obtención de óxidos de cobalto (Co₃O₄) luego de la calcinación del ZIF-67.

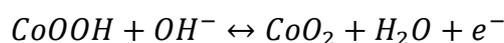
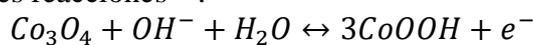
Caracterización electroquímica de ZIF-67 y óxidos derivados

A través de la técnica de voltamperometría cíclica se puede estudiar y evaluar el comportamiento electroquímico del ZIF-67 en medio básico, y compararlo con el óxido de cobalto obtenido por su carbonización para así relacionar las condiciones de calcinación con el cambio en las propiedades electroquímicas del material.

La Figura 4 muestra la voltamperometría cíclica para el ZIF-67 (línea negra), para una ventana de potencial de trabajo (0,40 – 0,62 V) la única reacción redox observable es la evolución de oxígeno para potenciales mayores a 0,55 V debido a la oxidación del agua, según:



El comportamiento electroquímico del ZIF-67 para un potencial de 0,40 a 0,55 V indicaría que se trata de un material del tipo doble capa eléctrica (EDCL) el cual utiliza la separación de cargas en las interfaces electroquímicas entre el electrodo y el electrolito ²⁰. Bajo estas condiciones, para el ZIF-67 se tiene una capacitancia específica de 39,9 F g⁻¹ (5 mV s⁻¹). La calcinación de ZIF-67 permite la obtención de óxidos de cobalto ²¹; sin embargo, las características fisicoquímicas y estructurales dependerán directamente del método de síntesis del ZIF-67 y los parámetros de la calcinación (tiempo, temperatura, rampa de calentamiento) para la formación del óxido ¹⁰. Para comprender mejor la influencia de los parámetros de calcinación del ZIF-67 en las características y propiedades de los óxidos de cobalto, se realizaron 12 condiciones experimentales diferentes mostradas en la Tabla 1, siendo el CoO-1 el primer material sintetizado, con unas condiciones experimentales de 350 °C por 1 h, con una rampa de 1 °C min⁻¹. En la Figura 4 (línea roja) se muestra la voltamperometría cíclica del CoO-1 y ZIF-67, evidenciando el cambio en el comportamiento electroquímico luego de que el ZIF-67 se ha sometido a calcinación, pues el CoO-1 exhibe una cupla redox cuasireversible ($\Delta = 60 mV$). El CoO-1 solo presenta corrientes no faradaicas a potenciales menores de 0,425 V; con un pico de reducción a 0,49 V y de oxidación a 0,50 V (cupla redox) probablemente relacionado con los procesos electroquímicos que realiza el Co₃O₄ en medio alcalino, descrito en las siguientes reacciones ²¹:



Por ello, se describe al CoO-1 como un material pseudocapacitivo puesto que presenta un comportamiento en donde el potencial redox del material depende de la superficie recubierta por la especie activa electroquímicamente. Bajo estas condiciones, el material

exhibe una capacitancia de $186,3 \text{ F g}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, que puede estar relacionada con la porosidad y estructura química estable, permitiendo la adecuada difusión iónica del electrolito ²².

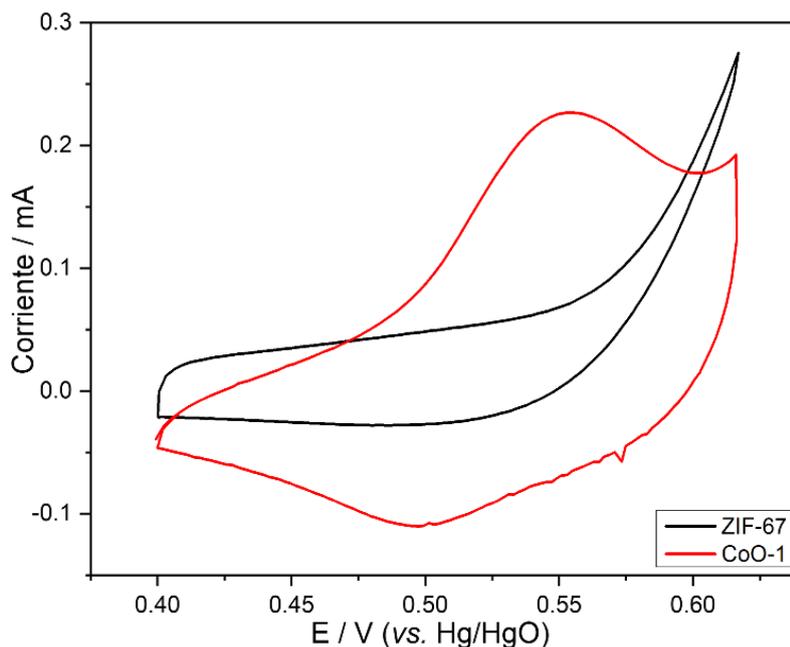


Figura 4. Voltamperometría cíclica de ZIF-67 y CoO-1 en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 10 mV s^{-1} .

Estudio electroquímico de los óxidos de cobalto obtenidos

La evaluación de los parámetros de síntesis se realizó comparando las capacitancias específicas de los materiales obtenidos. En base a los resultados, se observa que uno de los parámetros más importantes en la calcinación de ZIF-67 es la rampa de calentamiento. La Figura 5, presenta las voltamperometrías para los óxidos de cobalto calcinados a una rampa de calentamiento de 1 y $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y en la Tabla 2 se aprecia los valores de capacitancia para cada material. La Figura 5a y b muestra que para una rampa de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, independientemente de la temperatura, un calentamiento lento de calcinación genera materiales con menores capacitancias específicas, siendo el de mayor valor el CoO-1 (186.3 F g^{-1}). Además, al comparar las temperaturas, se observa que temperaturas más altas ($450 \text{ }^\circ\text{C}$) favorecen la reversibilidad y definición de las reacciones redox presentes en los óxidos de cobalto como se observa en la Figura 5b. Adicionalmente, en la Figura 5c y d se evidencia el fenómeno contrario, pues para una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, un tiempo de calcinación más rápido genera materiales con mayor capacitancia específica (relación directamente proporcional), mientras que el aumento de temperatura nuevamente favorece la reversibilidad de los picos redox.

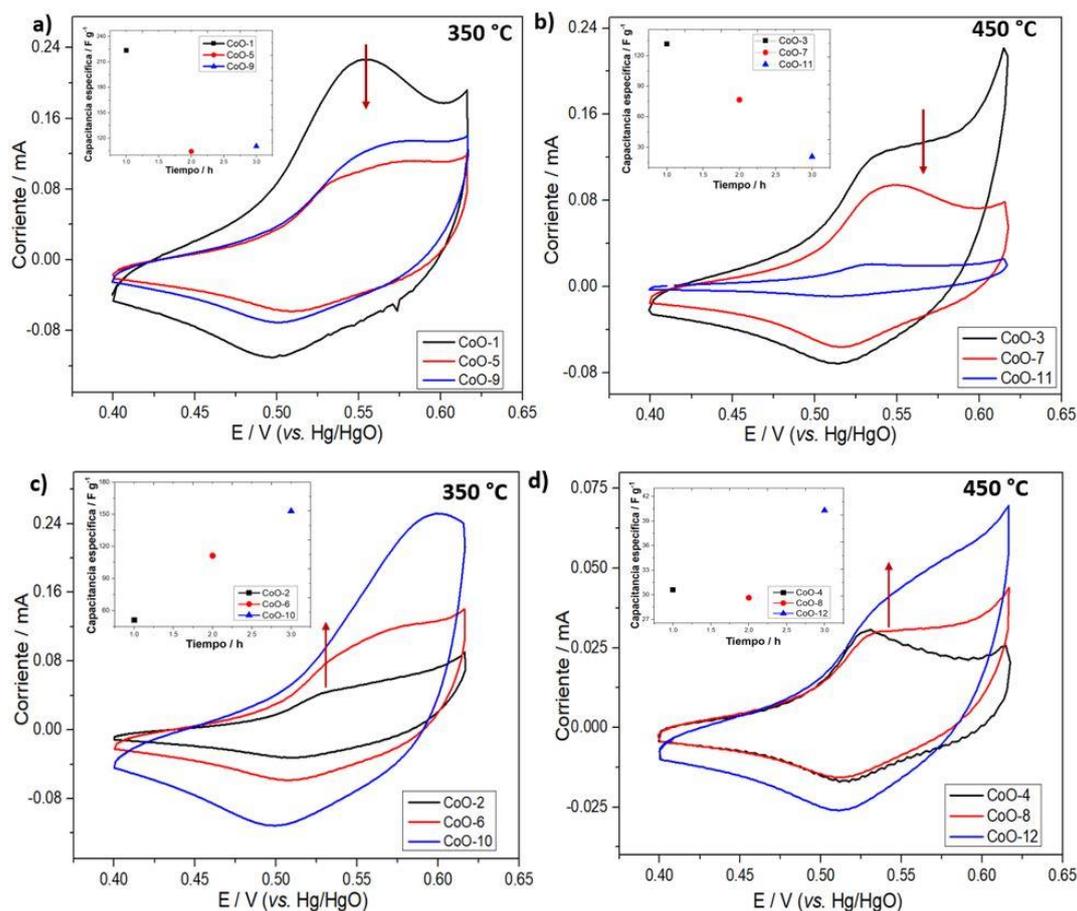


Figura 5. Voltamperometrías cíclicas para óxidos de cobalto en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ a 10 mV s^{-1} obtenidos bajo diferentes condiciones: rampa de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a una temperatura de a) $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y b) $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a una temperatura de c) $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y d) $450 \text{ }^\circ\text{C}$. (Insertos: Capacitancia vs tiempo de calcinación).

Los resultados obtenidos indican que la rampa de calentamiento más rápida ($5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) tiende a aumentar la capacitancia específica para los materiales CoO-2, CoO-6 y CoO-10 calcinados a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figura 5c muestra como la capacitancia aumenta acorde al tiempo que se ha sometido el material a esta temperatura, lo cual se relaciona con un mayor tiempo en reacción con el oxígeno ambiental y la posibilidad de que la coordinación entre iones metálicos con el ligando permita la formación/eliminación de diferentes grupos funcionales como óxidos de cobalto dispuestos en toda la red estructural del ZIF²³, mejorando la conductividad eléctrica y características electroquímicas del mismo. Sin embargo, para el caso de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ se tiene el efecto contrario debido a que un mayor tiempo a esta temperatura tiene un efecto negativo en la capacitancia del material, como se observa para los materiales CoO-3, CoO-7 y CoO-11, debido a que la exposición prolongada a altas temperaturas puede generar el colapso de la red estructural de los óxidos y con ello, pérdida de porosidad disminuyendo así la difusión iónica del electrolito en la superficie y una menor transferencia electrónica en las interfases electrodo/electrolito. En base a la comparativa de capacitancias de los materiales sintetizados (Tabla 2), se tiene que las condiciones óptimas de calcinación son de 1 h a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ obteniendo materiales de $186,3 \text{ F g}^{-1}$ (CoO-1).

Tabla 2. Comparativa de capacitancias específicas para los diferentes óxidos de cobalto derivados de ZIF-67.

Material	Capacitancia específica (F g ⁻¹)
ZIF-67	165,3
CoO-1	186,3
CoO-2	51,1
CoO-3	131,7
CoO-4	30,6
CoO-5	104,4
CoO-6	111,3
CoO-7	76,7
CoO-8	29,6
CoO-9	110,5
CoO-10	152,9
CoO-11	20,7
CoO-12	40,3

Evaluación electroquímica del CoO-1

El estudio de CoO-1 a diferentes velocidades de barrido por la técnica de CV se muestra en la Figura 6a. El desplazamiento de los picos redox con el aumento de la velocidad de barrido se relaciona con la cinética de transferencia electrónica ⁷, evidenciando que este factor debe ser mejorado para el sistema CoO-1 - GCE posiblemente a través de la incorporación de matrices carbonosas con mayor conductividad eléctrica y porosidad, aumentando así la transferencia electrónica entre electrodo/electrolito.

Las capacitancias específicas para el CoO-1 a diferentes velocidades de barrido, calculadas a partir de la Figura 6a se muestran en la Figura 6b. En comparación con materiales carbonosos, la Figura 6b muestra una dependencia inversamente proporcional de la capacitancia específica con la velocidad de barrido, esto se puede relacionar con los tiempos de contacto entre el electrodo y electrolito. Grandes velocidades de barrido brindan un tiempo pequeño para que el electrolito pueda difundir a los poros del material y realizar los procesos de transferencia electrónica; por ello, generalmente a altas velocidades de barrido se tienen solo procesos eléctricos superficiales (la difusión iónica del electrolito no es relevante), mientras que a bajas velocidades de barrido el tiempo de contacto electrodo-electrolito es mucho mayor, lo cual permite una mejor difusión iónica en la estructura porosa del material aumentando el área de contacto y con ello, la transferencia electrónica mejorando la capacitancia específica ²⁴. La forma decreciente no lineal de la gráfica C_{esp} vs V para el óxido CoO-1, generalmente indica un comportamiento pseudocapacitivo con corrientes del tipo mixta (faradaicas y no faradaicas), no cumpliendo con el comportamiento típico lineal de materiales basados en doble capa eléctrica.

Las curvas galvanostáticas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente para el CoO-1 en 1 mol L⁻¹ KOH se muestran en la Figura 6c. En todos los materiales podemos ver una meseta entre el potencial de 0,50 a 0,55 V, esto muestra principalmente que el proceso redox asociado es faradaico, implicando una mayor contribución del tipo batería

que de doble capa eléctrica (EDLC) en los procesos de almacenamiento de carga ²⁵. El material presenta un valor de $179,5 \text{ F g}^{-1}$ para una densidad de corriente de 2 A g^{-1} , (similar a los $186,3 \text{ F g}^{-1}$ obtenidos a 10 mV s^{-1} por CV) evidenciando una relación existente entre la capacitancia específica con la densidad de corriente. El material también desarrolla capacitancias de 165 ; 152 y 140 F g^{-1} para densidades de corriente de 3 , 4 y 5 A g^{-1} , con una diferencia de 39 F g^{-1} al aumentar la densidad de corriente de 2 a 5 A g^{-1} . La disminución de la capacitancia conforme aumenta la densidad de corriente se debe a que con una mayor entrega de potencia el material necesita menor tiempo para su cargado y con ello, el tiempo de descarga también disminuye. Para una densidad de corriente de 2 A g^{-1} , se tiene un tiempo de carga de 25 s y un tiempo de descarga de 19 s (menor en un 24%), lo cual puede indicar que el material tiene una carga lenta y una entrega de carga rápida, siendo necesario estudios adicionales para la determinación de la eficiencia coulombica de los óxidos de cobalto obtenidos.

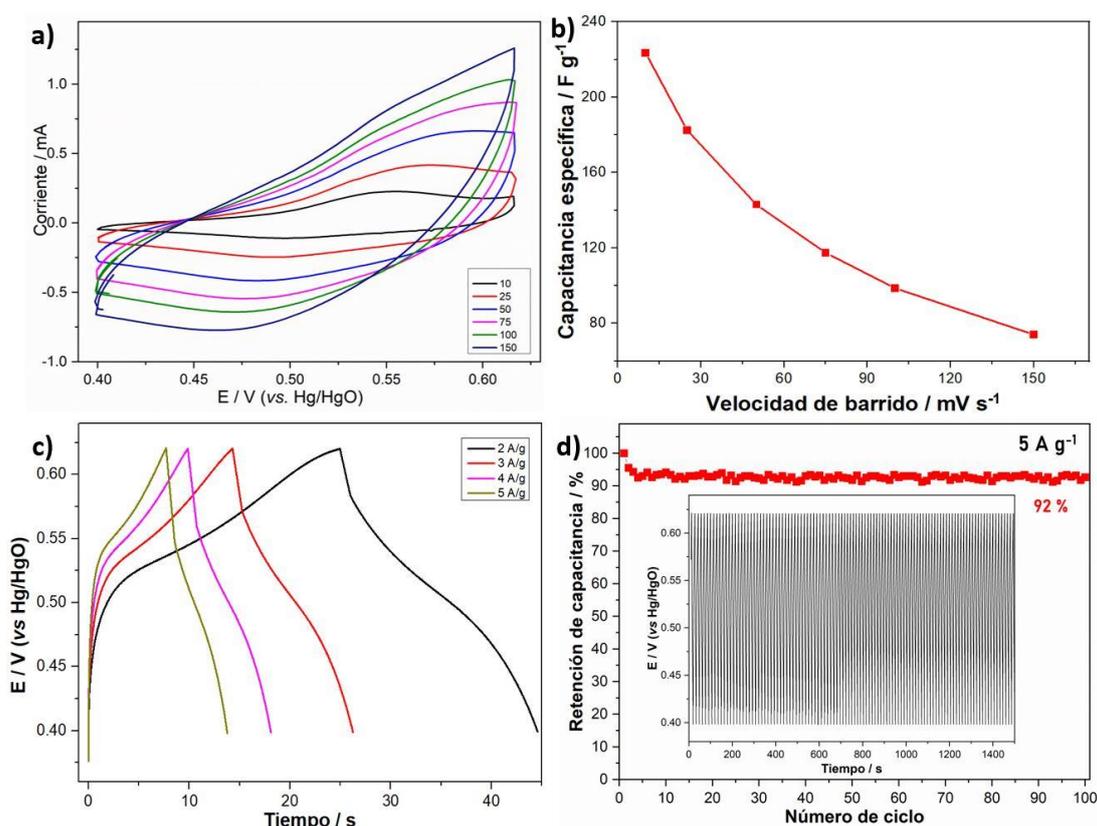


Figura 6. Análisis electroquímico para el CoO-1, a) Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, b) Gráfico de capacitancia específica vs velocidad de barrido. c) Curvas de carga-descarga a diferentes densidades de corriente. d) Retención de la capacitancia específica después de 50 ciclos. Todos los análisis se realizaron en $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$.

Además, se estudió la estabilidad del material frente a ciclos de carga-descarga consecutivos, realizando 100 ciclos de carga-descarga con un % de retención de la capacitancia de 92% , a 5 A g^{-1} , como se describe en la Figura 6d. Se requiere un estudio más prolongado para evaluar la estabilidad electroquímica del CoO-1. Sin embargo, la formación de especies secundarias entre el cobalto y el electrolito pueden ser responsables

de un decrecimiento de la actividad electroquímica, además de la formación de burbujas de O₂ en la superficie de contacto y la estabilidad estructural del material frente a los intercambios iónicos entre el electrolito y los poros del material ²⁶.

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis del ZIF-67 con el método de temperatura ambiente y su calcinación para la obtención de óxidos de cobalto (Co₃O₄), evaluando parámetros de tiempo, rampa de calentamiento y temperatura, identificando que las condiciones óptimas para la obtención del Co₃O₄ es de 350 °C por 1 h con una rampa de calentamiento de 1 °C min⁻¹. El análisis estructural y fisicoquímico fue realizado por las técnicas de espectroscopía IR, Raman, difracción de rayos X y SEM-EDS, las cuales confirmaron la formación del ZIF-67 por la presencia de enlaces Co-N relacionados a la coordinación del Co con el ligando 2-metilimidazol, la estructura cristalina asociada al ZIF-67 con un pico de máxima intensidad asociado al plano (011), además de la formación de cristales poliédricos, respectivamente. Mientras que la presencia de enlaces Co-O, luego de la calcinación del ZIF-67, en conjunto con la estructura cristalina asociada al Co₃O₄ y el alto contenido de oxígeno (43% en porcentaje atómico) en la superficie del material corrobora la obtención de óxidos de cobalto derivados.

Los óxidos de cobalto bajo las condiciones óptimas de síntesis exhibieron una capacitancia específica de 186,3 F g⁻¹ por voltamperometría cíclica a 10 mV s⁻¹ y de 179,5 F g⁻¹ a 2 A g⁻¹ por curvas de carga-descarga, con un % de retención de capacitancia de 92 %, luego de 100 ciclos en 1 mol L⁻¹ KOH. El comportamiento electroquímico del material se atribuye a la buena conductividad eléctrica del material, comportamiento pseudocapacitivo, difusión iónica efectiva del electrolito y estabilidad estructural. Por ello, el óxido de cobalto derivado de la calcinación de ZIF-67 es un potencial candidato para la modificación de matrices carbonosas que aporten estabilidad y soporte estructural, permitiendo así la construcción de materiales híbridos con excelentes propiedades para su uso en supercapacitores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen por el apoyo brindado al Programa Nacional de Investigación Científica y Estudios Avanzados, ProCiencia, contrato 401-2019. Un agradecimiento al Dr. Rasmus Palm por el análisis de Difracción de rayos X.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhao K, Zhu W, Liu S, Wei X, Ye G, Su Y, et al. Two-dimensional metal–organic frameworks and their derivatives for electrochemical energy storage and electrocatalysis. *Nanoscale Adv.* 2020 Feb 18;2(2):536–62.
2. Sheberla D, Bachman JC, Elias JS, Sun CJ, Shao-Horn Y, Dincă M. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat Mater.* 2016 10;16(2):220–4.

3. Muralee Gopi CVV, Vinodh R, Sambasivam S, Obaidat IM, Kim HJ. Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. *J Energy Storage*. 2020;27(September 2019):101035. doi: 10.1016/j.est.2019.101035.
4. Zhang X, Chen A, Zhong M, Zhang Z, Zhang X, Zhou Z, et al. Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion. *EER*. 2018 2:1. 2018;2(1):29–104.
5. Gándara F. Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *Anales de Química de la RSEQ*. 2012;(3):190–6.
6. Liu Y, Xu X, Shao Z, Jiang SP. Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application. *Energy Stor Mater*. 2020;26:1–22.
7. Deng X, Li J, Zhu S, He F, He C, Liu E, et al. Metal–organic frameworks-derived honeycomb-like Co₃O₄/three-dimensional graphene networks/Ni foam hybrid as a binder-free electrode for supercapacitors. *J Alloys Compd*. 2017; 693:16–24.
8. Wu S, Liu J, Wang H, Yan H. A review of performance optimization of MOF-derived metal oxide as electrode materials for supercapacitors. *Int J Energy Res*. 2019;43(2):697–716.
9. Zhong G, Liu D, Zhang J. The application of ZIF-67 and its derivatives: adsorption, separation, electrochemistry and catalysts. *J Mater Chem A Mater*. 2018;6(5):1887–99.
10. Saraf M, Rajak R, Mobin SM. MOF Derived High Surface Area Enabled Porous Co₃O₄ Nanoparticles for Supercapacitors. *ChemistrySelect*. 2019;4(27):8142–9.
11. Chen TY, Lin LY, Geng DS, Lee PY. Systematic synthesis of ZIF-67 derived Co₃O₄ and N-doped carbon composite for supercapacitors via successive oxidation and carbonization. *Electrochim Acta*. 2021; 376:137986. doi:10.1016/j.electacta.2021.137986
12. Qu K, Sun Z, Shi C, Wang W, Xiao L, Tian J, et al. Dual-acting cellulose nanocomposites filled with carbon nanotubes and zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67)–derived polyhedral porous Co₃O₄ for symmetric supercapacitors. *Adv Compos Hybrid Mater*. 2021;4(3):670–83.
13. Zhang YZ, Wang Y, Xie YL, Cheng T, Lai WY, Pang H, et al. Porous hollow Co₃O₄ with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors. *Nanoscale*. 2014;6(23):14354–9.
14. Zhao G, Xu X, Zhu G, Shi J, Li Y, Zhang S, et al. Flexible nitrogen-doped carbon heteroarchitecture derived from ZIF-8/ZIF-67 hybrid coating on cotton biomass waste with high supercapacitive properties. *Microporous Mesoporous Mater*. 2020 Aug 15;303:110257. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110257.
15. Xu J, Cheng C, Shang S, Gao W, Zeng P, Jiang S. Flexible, Reusable SERS Substrate Derived from ZIF-67 by Adjusting LUMO and HOMO and Its Application in Identification of Bacteria. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(44):49452–63.
16. Feng X, Carreon MA. Kinetics of transformation on ZIF-67 crystals. *J Cryst Growth*. 2015; 418:158–62.
17. Alsharaeh E, Mussa Y, Ahmed F, Aldawsari Y, Al-Hindawi M, Sing GK. Novel route for the preparation of cobalt oxide nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites and their antibacterial activities. *Ceram Int*. 2016;42(2):3407–10.

18. Sun Z, Huang F, Sui Y, Wei F, Qi J, Meng Q, et al. Cobalt oxide composites derived from zeolitic imidazolate framework for high-performance supercapacitor electrode. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017; 28:14019–25.
19. Sun X, Keywanlu M, Tayebee R. Experimental and molecular dynamics simulation study on the delivery of some common drugs by ZIF-67, ZIF-90, and ZIF-8 zeolitic imidazolate frameworks. *Appl Organomet Chem*. 2021 Nov 1;35(11):e6377. doi: 10.1002/aoc.6377.
20. Torad NL, Salunkhe RR, Li Y, Hamoudi H, Imura M, Sakka Y, et al. Electric Double-Layer Capacitors Based on Highly Graphitized Nanoporous Carbons Derived from ZIF-67. *Chem Eur J*. 2014;20(26):7895–900.
21. Wang MX, Zhang J, Fan HL, Liu BX, Yi X Bin, Wang JQ. ZIF-67 derived Co₃O₄/carbon aerogel composite for supercapacitor electrodes. *New J Chem*. 2019;43(15):5666–9.
22. Guan C, Zhao W, Hu Y, Lai Z, Li X, Sun S, et al. Cobalt oxide and N-doped carbon nanosheets derived from a single two-dimensional metal–organic framework precursor and their application in flexible asymmetric supercapacitors. *Nanoscale Horiz*. 2017;2(2):99–105.
23. Ahmad R, Khan UA, Iqbal N, Noor T. Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived porous carbon materials for supercapacitors: an overview. *RSC Adv*. 2020;10(71):43733–50.
24. Ahmad R, Iqbal N, Noor T. Development of ZIF-Derived Nanoporous Carbon and Cobalt Sulfide-Based Electrode Material for Supercapacitor. *Materials (Basel)*. 2019; 12(18):2940. doi: 10.3390/ma12182940.
25. Ruiz-Montoya JG, Quispe-Garrido VL, Gómez JCC, Moncada AMB, Gonçalves JM. Recent Progress and Prospects on Supercapacitor Materials based on Metal Oxide or Hydroxide/Biomass-Derived Carbon Composites. *Sustain Energy Fuels*. 2021; 5: 5332–5365.
26. Sundriyal S, Shrivastav V, Kaur H, Mishra S, Deep A. High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte. *ACS Omega*. 2018;3(12):17348–58.

DEVELOPMENT OF CHITOSAN-GELATIN AND CHITOSAN-COLLAGEN NANOPARTICLES AIMING TO DRUG RELEASE

Max Jorge Carlos-Salazar*^a, Jaime Ricardo Vega-Chacón^a, Virginia da Conceição Amaro Martins^b, Ana Maria de Guzzi Plepis^b

ABSTRACT

Polymeric nanoparticles have demonstrated a great potential for biomedical application, especially in drug delivery systems acting as nanocarriers. The polymers obtained from living organisms, known as biopolymers, are promising materials for these purposes since they present biodegradability, biocompatibility and low immunogenicity, which are features required for in vivo applications. In this work, polymeric nanoparticles were prepared from mixtures of biopolymers such as chitosan, collagen and gelatin by ionic reticulation with sodium tripolyphosphate. Picric acid as a model drug was encapsulated into the nanoparticles. Chitosan of 50.4 kDa of molecular weight and 81 % of deacetylation degree was prepared through the deacetylation and depolymerization of chitin extracted from squid pens (*Loligo sp.*). The composition, size distribution, and surface charge of the prepared nanoparticles were evaluated. Moreover, the influence of the nanoparticles mass and picric acid concentration were analyzed during the loading process by determining of the loaded content and the incorporation efficiency. Maximum loaded contents of picric acid were 7.16 % and 6.45 % for chitosan/gelatin nanoparticles and chitosan/collagen nanoparticles, respectively. In vitro release tests showed a quick picric acid release in chitosan/gelatin nanoparticles. The nanoparticles prepared with collagen took longer time to release the picric acid. Kinetic studies, using mathematical models, revealed that the release takes place through a diffusion mechanism.

Key words: chitosan, collagen, gelatin, nanoparticles, drug release

DESARROLLO DE NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANO-GELATINA Y QUITOSANO-COLÁGENO PARA LIBERACIÓN DE FÁRMACOS

RESUMEN

Las nanopartículas poliméricas han demostrado un gran potencial para aplicaciones biomédicas, especialmente en sistemas de liberación de fármacos actuando como nanocargadores. Los polímeros obtenidos de organismos vivos, conocidos como biopolímeros, son materiales interesantes para estos propósitos desde que presentan biodegradabilidad, biocompatibilidad y baja inmunogenicidad, en cual tiene características requeridas para aplicaciones in vivo. En este trabajo, nanopartículas

^a Escuela Profesional de Química. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210, Lima. Perú. mcarlossalazar@gmail.com, Rímac 15333.

^b Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos (SP). Brasil

poliméricas fueron preparados a partir de mezclas de biopolímeros como el quitosano, colágeno y gelatina por reticulación iónica con tripolifosfato de sodio. Quitosano de 50,4 kDa de masa molar y 81 % de grado de desacetilación fue preparado a través de la desacetilación y despolimerización de la quitina extraída a partir de pluma de calamar (*Loligo sp.*). La composición, distribución de tamaño y carga superficial de las nanopartículas preparadas también fue evaluada. Además, la influencia de la masa de las nanopartículas y la concentración de ácido pícrico durante el proceso de cargado fue analizado mediante la determinación del contenido cargado y la eficiencia de la incorporación. El máximo contenido cargado de ácido pícrico fue de 7.16% y 6.45% para nanopartículas de quitosano/gelatina y quitosano/colágeno, respectivamente. Los ensayos de liberación *in vitro* mostraron una rápida liberación de ácido pícrico en las nanopartículas de quitosano/gelatina. Las nanopartículas preparadas con colágeno liberaron el ácido pícrico en mayor tiempo. Los estudios cinéticos usando modelos matemáticos mostraron que la liberación se lleva a cabo por un mecanismo de difusión.

Palabras clave: quitosano, colágeno, gelatina, nanopartículas, liberación de fármacos.

INTRODUCTION

One of the major problems in the pharmaceutical area is the low bioavailability obtained by conventional drug delivery systems. Drug plasmatic concentration must be regulated with appropriate parameters in order to avoid side effects ^{1,2}. Controlled delivery devices offer a solution to this limitation. These systems keep the plasma concentration at therapeutic levels or constant concentration in the target tissue ³.

Nanotechnology has had great development due to its wide applications in medicine, foods, semiconductors, sensors, etc ⁴. In the biomedical field, nanocarriers represent a promising alternative for efficient transportation of drugs.

Polymeric nanoparticles exhibit suitable physical, chemical, and biological properties for applications as nanocarriers ⁵. Biopolymers are an excellent source to develop biomaterials that can be used as drug delivery systems ⁶.

Collagen is the most abundant protein in animals and it is located in connective tissue of the human body. Some properties such as immunogenicity, biodegradability, and biocompatibility make it a good option for biomaterials preparation ⁷. Chemical or thermal denaturation of collagen produces gelatin. Collagen and gelatin are two proteins with promising properties for medical application ⁸.

Chitin, one of the most abundant polysaccharides, is frequently found in biological structures such as arthropods exoskeleton and cell walls of fungi. The deacetylation of chitin produces chitosan, a biodegradable and biocompatible copolymer of 2-amine-2-deoxy-D-glucopyranose and 2-acetamide-2-deoxy-D-glucopyranose linked by β (1 \rightarrow 4). Chitosan has been studied and applied as a drug release system due to its medical properties. Examples of these reported include antimicrobial activity, mucus-adhesiveness, and coagulant effect ^{9,10}. On the other hand, chitosan has been used in tissue engineering as a healing and pain reliever, which are attractive characteristics for future research.

Ionic gelation is an easy method to obtain chitosan nanoparticles; it is based on the crosslinking of chitosan with a polyanion like tripolyphosphate (TPP) ¹¹. Previous studies have reported the influence of the molecular weight in the nanoparticles' hydrodynamic

size. Nanoparticles of chitosan 42 kDa mixed with alginate showed 284 nm of size; when chitosan molecular weight was increased to 106 kDa, the size also increased to 852 nm. The same effect was found in nanoparticles of chitosan/TPP. Samples with 60 nm of size were obtained when 70 kDa chitosan was used.^{12,13} Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles were obtained with similar size, chitosan of 154 kDa produced particles of 279 nm¹⁴.

Poopak Farnia et al. described the preparation of nanoparticles based on chitosan and gelatin for the encapsulation of curcumin¹⁵. Although collagen nanoparticles had already been synthesized¹⁶, chitosan/collagen nanoparticles were reported in only a few works¹⁷. Collagen carboxyl groups can interact with chitosan amino groups through electrostatic interactions to strengthen the mechanical properties of the polymeric matrix¹⁸. This background describes the high potential of chitosan, collagen, and gelatin for the design of biomaterial devices.

In this work, it was prepared polymeric nanoparticles made from mixtures of chitosan/collagen or chitosan/gelatin for the encapsulation and release of picric acid. The influence the proportion exerts and the nature of the base materials were studied aiming to know the features of the nanosystems as drug delivery systems.

EXPERIMENTAL PART

Materials

Chitosan, 88% of deacetylation degree (DD) and 293.3 kDa, was obtained by deacetylation of squid pen chitin (*Ioligo sp*) following the procedure reported by Horn et al.¹⁸. Depolymerized chitosan (CS) of a low molecular weight, 81.0% of DD and 50.4 kDa, was obtained by oxidative depolymerization using NaNO₂. A solution of 800 mL of 1% chitosan was prepared by dissolution of the polymer in 1% acetic acid solution (HAc). It was treated with 27 mL of 0.1 mol L⁻¹ NaNO₂. Subsequently, it was stirred for 3 hours and then a solution of NaOH was added until the pH changed to 8. Finally, it was centrifuged at 8000 rpm for 10 min, washed with deionized water and lyophilized¹⁹.

Anionic collagen (CL) was extracted from the bovine tendon following the procedure of Munhoz.²⁰ The denaturation temperature of CL measured by DSC was 42,1 °C. Molecular weight for collagen type I derived from bovine tendon is approximately 300 kDa²¹.

Gelatin (G) was purchased from Sigma-Aldrich (type A from porcine skin, 50-100 kDa). Sodium tripolyphosphate (TPP) was obtained from Labsynth. Other reagents were of analytical degree.

Nanoparticles Preparation

CS was mixed with anionic collagen to get CS/CL nanoparticles or mixed with gelatin to obtain CS/G nanoparticles. The polymers were crosslinked by ionic gelation methodology using TPP as a crosslinking agent²². A 0.5 mg mL⁻¹ CS solution in HAc (pH 3.5) was mixed with a 0.5 mg mL⁻¹ CL solution in HAc (pH 3.5) according to Table 1. The resulting solution was adjusted at pH 4.8 with NaOH solution, heated at 60 °C for 10 min and placed in an ice bath. Afterwards, 4.5 mL of 0.5 mg mL⁻¹ TPP was added to the solution and stirred for 10 min. Then, the obtained suspension was centrifuged at 16000 rpm for 50 min. It was washed with deionized water and resuspended in 40 mL of deionized water by sonication at 42 kHz for 30 min in an ultrasonic bath.

The same procedure was carried out for the preparation of CS/G nanoparticles, replacing CL solutions by G solutions.

A set of nanoparticles was prepared by mixing the polymeric solutions in the proportions shown in Table 1.

Table 1. Volumes of CS, G and CL solutions used in the preparation of polymeric nanoparticles.

Polymeric Nanoparticle	Vol. CS (mL)	Vol. G (mL)	Vol. CL (mL)
CS/G1	12	3	-
CS/G2	10	5	-
CS/G3	7.5	7.5	-
CS/CL1	12	-	3
CS/CL2	10	-	5
CS/CL3	7.5	-	7.5

Nanoparticles suspensions were lyophilized in order to determinate yield through the following equation:

$$Yiel(\%) = \frac{Nanoparticles\ mass}{Reagents\ mass} \times 100\% \quad (1)$$

Materials Characterization

Functional groups in samples were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The spectra were recorded on an FTIR Spectrophotometer Shimadzu IR Affinity-1. The spectra were obtained in the range 400-2000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} .

Size and morphology of the nanoparticles were determined by Scanning electron microscopy (SEM). SEM micrographs were obtained in a ZEISS LEO 440 microscope (Cambridge, England), operated at 20 kV.

Hydrodynamic size distribution of the nanoparticles dispersed in deionized water was determined by Dynamic Light Scattering (DLS) using a Malvern Zetasizer Nano ZS, at 25°C, pH 7 and 173° of scattering angle.

The Z-potential of the nanoparticles dispersed in deionized water (pH 7) was measured using a Malvern Zetasizer Nano ZS.

Incorporation and Characterization of Picric Acid in Nanoparticles

Owing to the affinity between chitosan and picric acid, this compound was proposed as a model for release tests^{23,24}.

Different amounts of lyophilized nanoparticles (CS/G1 or CS/CL1) were mixed with 10 mL of picric acid (PA) solution according to Table 2 and sonicated at 42 kHz for 1 hour. Afterwards, the suspensions were centrifuged at 16000 rpm for 50 min, the supernatant

was separated by decantation. The quantity of loaded PA was calculated by measuring the absorbance of supernatant at 356 nm in a Hitachi U-3000 UV-Vis spectrophotometer. Incorporation efficiency (IE) and loaded content (LC) were determined according to the following equations:

$$IE(\%) = \frac{\text{Mass of PA incorporated}}{\text{Mass of PA total added}} \times 100\% \quad (2)$$

$$LC(\%) = \frac{\text{Mass of PA incorporated}}{\text{Mass of nanoparticles}} \times 100\% \quad (3)$$

Table 2. Concentration of PA solutions and nanoparticles mass employed in the preparation of PA loaded nanoparticles.

Sample	Concentration of PA ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Nanoparticles mass (mg)
CS/G1-PA1	50	10
CS/G1-PA2	100	10
CS/G1-PA3	150	10
CS/G1-PA4	150	15
CS/G1-PA5	150	20
CS/CL1-PA1	50	10
CS/CL1-PA2	100	10
CS/CL1-PA3	150	10
CS/CL1-PA4	150	15
CS/CL1-PA5	150	20

In vitro PA Release

To evaluate the PA release, 20 mg of nanoparticles was mixed with 20 mL of 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ PA, the system was sonicated at 42 kHz for 1 hour and centrifuged at 16000 rpm for 50 min. The loaded nanoparticles were separated by decantation and dispersed in 10 mL of phosphate buffer saline (PBS) at pH 7.4, subsequently the mixture was transferred to a dialysis bag (cut-off 14000 kDa). The dialysis bag was immersed in 90 mL of the same buffer and the system was kept stirring at 50 rpm at 37 °C. 2 mL of the release medium was taken at different time intervals and PA concentration was analyzed by UV-Vis spectroscopy using a calibration curve at 356 nm. Then, the solution was returned to the release medium.^{25,26}

Kinetics models

Mathematical methods of dependent and independent models were used in order to know the behavior of PA release²⁷. Free release of PA was evaluated in sample CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 due to their high loaded content.

In the independent model, 10 mL of 150 $\mu\text{g mL}^{-1}$ PA solution was used as a reference system (RS). The RS was placed in a dialysis bag and the PA release was monitored following the methodology described in the item 2.5

Difference factor (f_1) and similarity factor (f_2) were calculated following the equations:

$$f_1 = \frac{\sum_{j=1}^n |R_j - T_j|}{\sum_{j=1}^n R_j} \times 100 \quad (4)$$

$$f_2 = 50 \times \log \left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (R_j - T_j)^2}} \right] \times 100 \right\} \quad (5)$$

Where n is the number of points, R_j is the drug quantity in RS at the time j , and T_j is the drug quantity in the external system of the dialysis bag at the same time.

The first order model was used in the dependent model²⁷, which is expressed by the equation:

$$\log C_t = \log C_o + \left(\frac{K_1 t}{2.303} \right) \quad (6)$$

Where C_t is the drug concentration at the time t and C_o is the initial drug concentration in the solution,

K_1 is the first order release constant.

The Korsmeyer-Peppas model was used in order to know the release mechanism, this is described by the equation²⁸:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = at^n \quad (7)$$

Where M_t is the drug quantity at the time t , M_∞ is a drug quantity at an infinite time, a is a kinetic constant and n is the release exponent.

RESULTS AND DISCUSSION

Nanoparticles Characterization

The FTIR spectra of samples are shown in Figure. 1. The spectrum of CS (Figure. 1a) exhibits a band at 1637 cm^{-1} related to the stretching vibration of amide I. The amide group is presented in the acetylated repeating unit of chitosan. The band at 1559 cm^{-1} corresponds to bonding vibration of amine $-\text{N}-\text{H}$. The amine groups are presented in the deacetylated repeating unit of chitosan^{29,30}. The signal at 1099 cm^{-1} is associated to pyranoside structure vibration^{29,31}.

The spectrum of G (Figure 1b) shows a band at 1649 cm^{-1} attributed to the stretching vibration of amide I due to the peptide bonds presented in the polymer. The band at 1541 cm^{-1} is associated with the vibration of the amide II ³². The signal at 1455 cm^{-1} was originated from vibration of pyrrolidine rings of proline and hydroxiprolin ^{33,34}. The Amide III signal observed at 1240 cm^{-1} is associated with stretching vibration of the C-N bond coupled with deformation in the plane between the N-H bond of the amide and CH₂ glycine group vibration ³².

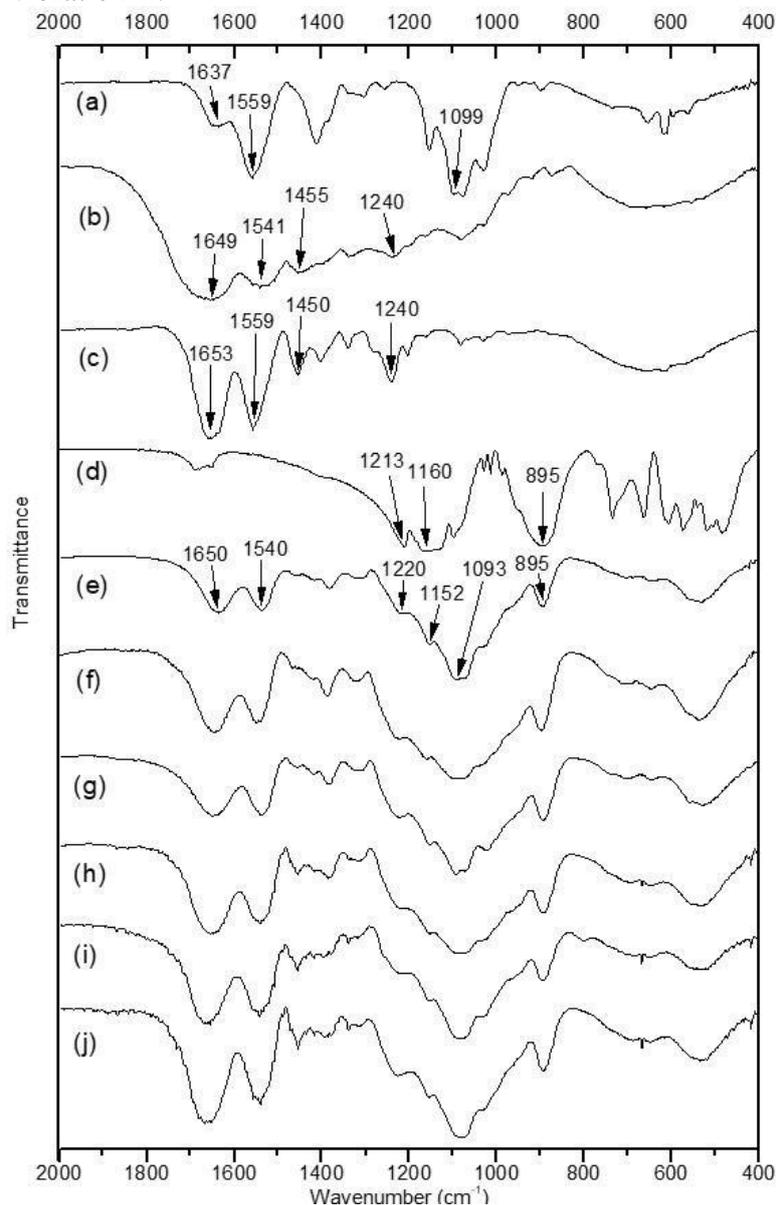


Figure 1. FTIR spectra of a) Depolymerized Chitosan (CS), b) Gelatin (G), c) Anionic Collagen (CL), d) Tripolyphosphate (TPP), e) CS/G1, f) CS/G2, g) CS/G3, h) CS/CL1, i) CS/CL2 and j) CS/CL3.

The spectrum of CL (Figure 1c) shows similar bands, amide I at 1653 cm^{-1} , amide II at 1559 cm^{-1} , pyrrolidine vibration at 1450 cm^{-1} and amide III at 1240 cm^{-1} ^{35,36}. Absorbance relation between bands at 1240 and 1450 cm^{-1} (A_{1240}/A_{1450}) in the collagen was 1.20, this

relation indicates the integrity of the collagen triple helix. In the case of gelatin, this relation was 0.88, characteristic of gelatin from porcine skin³⁴. The Figure 1d. showed the main bands of tripolyphosphate, the bands at 1213 cm^{-1} and 1160 cm^{-1} , correspond to the stretching vibrations of P=O and the stretching vibration of bond P-O was observed at 895 cm^{-1} ³⁷.

The nanoparticles' spectra (Figure 1e, f, g, h, i and j) present a similar profile. The band around 1650 cm^{-1} is attributed to the amide group presented in collagen and gelatin. The band at 1540 cm^{-1} is attributed to the amine group in chitosan and the amide II of the proteins, since both vibrations appear at similar wavenumber. The band observed around 1093 cm^{-1} belongs to the chitosan pyranoside vibration. The vibrations at 1220 , 1152 and 895 cm^{-1} were attributed to the main vibrations observed in the tripolyphosphate spectrum. These results suggest that the nanoparticles are composed of chitosan, proteins (CL or G) and tripolyphosphate.

Yield obtained in nanoparticles preparation is shown in table 3. Chitosan/collagen nanoparticles presented greater values of yield than the chitosan/gelatin nanoparticles, probably due to the fact that collagen present greater interaction with chitosan originated by the great quantity of carboxylate groups compared to gelatin¹⁸. Similar interaction between chitosan amine groups and a negatively charged agent also was observed in chitosan nanoparticles prepared with tripolyphosphate as a crosslinking agent³⁸.

SEM images of chitosan/gelatin nanoparticles (CS/G) and chitosan/collagen nanoparticles (CS/CL) are shown in Figure 2. The images show spherical nanoparticles with sizes smaller than 300 nm and low agglomeration.

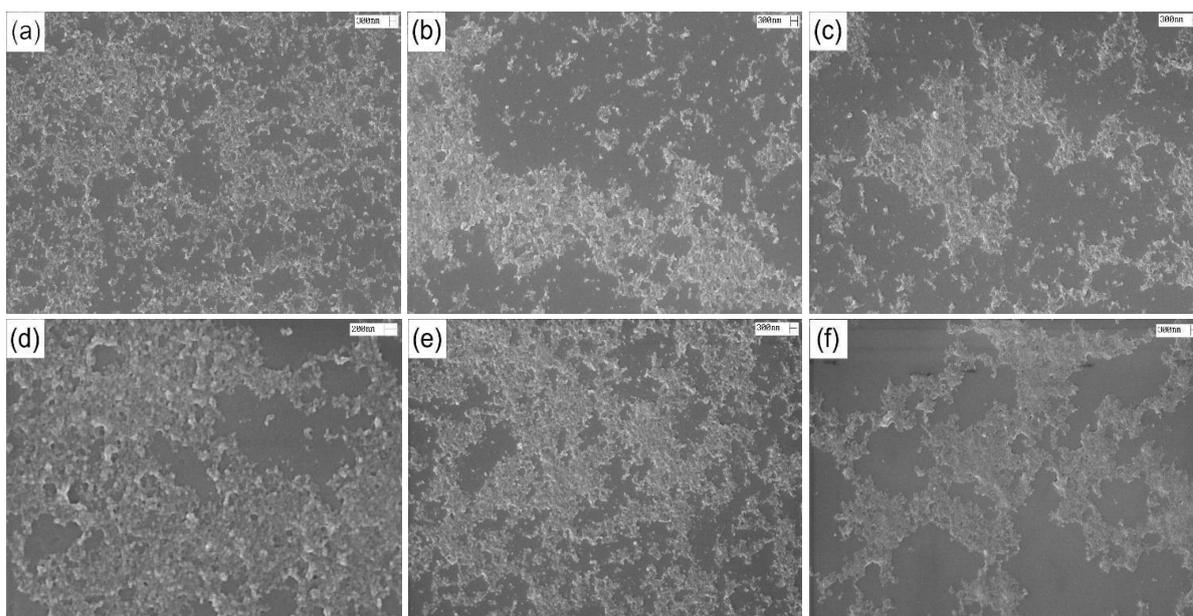


Figure. 2. SEM images of (a) CS/G1, (b) CS/G2, (c) CS/G3, (d) CS/CL1, (e) CS/CL2, (f) CS/CL3

Figure. 3 shows the size distribution of the polymeric nanoparticles obtained by DLS. CS/G nanoparticles presented a similar narrow size distribution, while CS/CL nanoparticles presented a different size distribution. The hydrodynamic size and the

polydispersity index of the nanoparticles are listed in Table 3. CS/G nanoparticles were monodispersed and the hydrodynamic size increased slightly when the CS:G ratio decreased. CS/CL1 was monodisperse and presented a hydrodynamic size similar to the CS/G nanoparticles. However, a decrease in the CS:CL ratio abruptly increased the hydrodynamic size and the polydispersity index, thus creating an agglomeration of the nanoparticles due to the low colloidal stability^{39,40}.

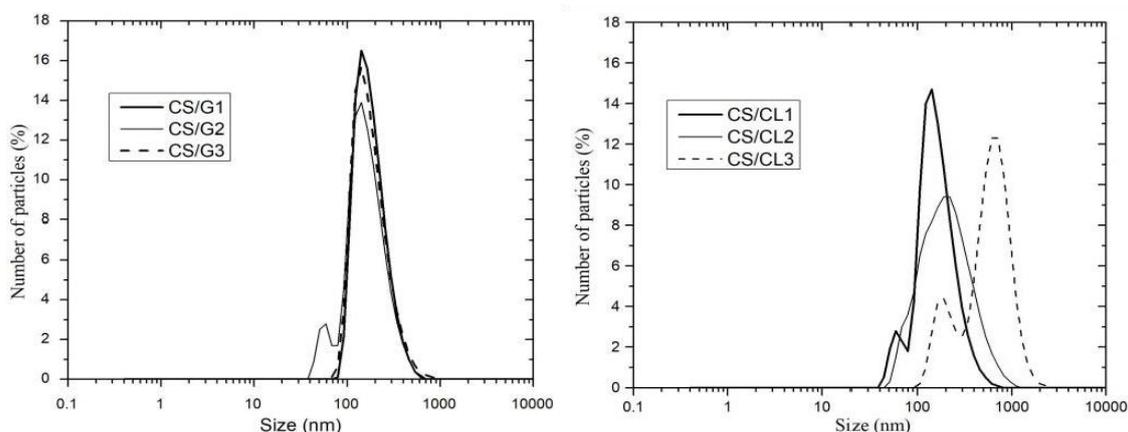


Figure 3. Particles size distribution of (a) CS/G1, CS/G2 and CS/G3 and (b) CS/CL1, CS/CL2 and CS/CL3 in water.

Table 3. CS/G and CS/CL nanoparticles properties

Nanoparticle	Yield (%)	Particles size (nm)	(PDI)
CS/G1	35.5	236.9 ± 1.6	0.13 ± 0.02
CS/G2	46.5	240.6 ± 3.5	0.14 ± 0.01
CS/G3	44.8	265.7 ± 2.1	0.19 ± 0.02
CS/CL1	86.5	251.9 ± 2.9	0.20 ± 0.02
CS/CL2	89.2	367.1 ± 4.3	0.25 ± 0.01
CS/CL3	86.5	858.6 ± 12.1	0.39 ± 0.03

CS/G1 and CS/CL1 were selected due to their lower particle sizes for the subsequent studies. The zeta potential of CS/G1 was +15.70 mV. This value indicates the presence of positive charged species on the nanoparticles surface produced by the amino groups from chitosan. Nanoparticle CS/CL1 exhibited a zeta potential of -3.80 mV. The negative electric charges are produced by the carboxylate groups of collagen.

Chitosan and gelatin are compatible macromolecules, they were extensively used in preparation of blends⁴¹. The protonated amino groups of chitosan interact with side chain groups of amino acid groups of gelatin, in this case with aspartic and glutamic acid, 41 and 71 groups in 1000 amino acid groups respectively⁴².

In a process of hydrolysis of collagen of 144 hours, one molecule of anionic collagen presents 369 carboxylate groups in chains of approximately 3139 amino acid groups⁴³, which makes it possible to have enough negative charge to interact with a polycation, like

chitosan. In other works, anionic collagen interacted with chitosan through the carboxylate and amine group¹⁸. Each one of them was responsible for the negative and positive charge respectively. Figure 4 shows the scheme of nanoparticle formation.

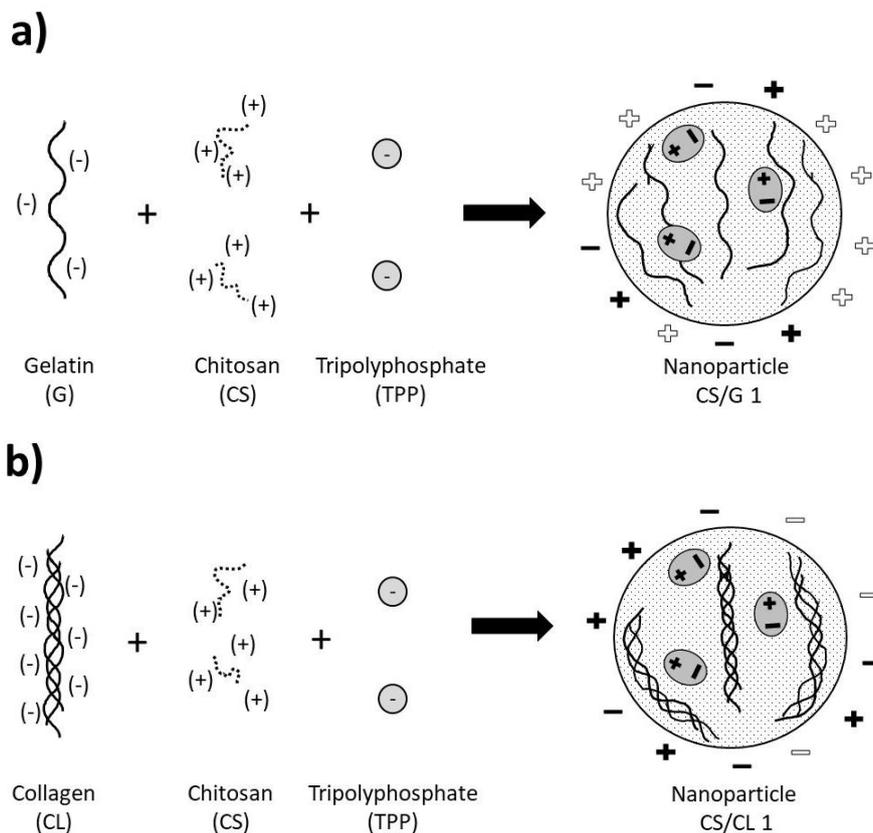


Figure 4. Scheme of nanoparticles formation: a) CS/G1 and b) CS/CL1

Incorporation and Characterization of Picric Acid in nanoparticles

Table 4 shows the incorporation efficiency (IE) and the loaded content (LC) of the polymeric nanoparticles. The behavior of both parameters in chitosan/gelatin and chitosan/collagen nanoparticles was similar. When the nanoparticles mass is constant (10 mg), an increase in PA concentration produces an increase in IE and LC. The increase of PA molecules in a unit volume increases the number of collisions between the polymeric matrix and PA. This means that the particles are able to incorporate more PA; nevertheless, this effect has a limit since the particles are only able to carry a maximum PA quantity.

On the other hand, at a given PA concentration ($150 \mu\text{g mL}^{-1}$), an increase in the mass of nanoparticles increases the incorporation efficiency. In this case, the increase of nanoparticles' mass increases the number of particles to interact with the same quantity of PA, each one of them is able to incorporate a determined mass of PA. Consequently, the incorporation efficiency increases; however, as the quantity of PA is constant, each particle gets less PA and the loaded content decreases. These tendencies were also reported by previous works^{44,45}.

Table 4 Incorporation efficiency (IE) and loaded content (LC) of polymeric nanoparticles.

Nanoparticles	PA Concentration ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Nanoparticles mass (mg)	IE (%)	LC (%)
CS/G1-PA1	50	10	31.5	1.52
CS/G1-PA2	100	10	46.3	4.65
CS/G1-PA3	150	10	49.3	7.16
CS/G1-PA4	150	15	60.9	5.78
CS/G1-PA5	150	20	66.1	4.70
CS/CL1-PA1	50	10	29.0	1.45
CS/CL1-PA2	100	10	38.3	3.77
CS/CL1-PA3	150	10	42.6	6.45
CS/CL1-PA4	150	15	47.5	4.70
CS/CL1-PA5	150	20	50.7	3.76

When the behavior of the particles is compared at similar loading conditions, CS/G nanoparticles present higher IE and higher LC than CS/CL nanoparticles. Since the pKa of PA is 0.42 (Y. G. Khabarov et al, 2017), PA in aqueous solution will tend to dissociate forming the picrate anion. The positive charged amino groups in CS can interact with picrate, allowing the incorporation of the drug into the nanosystem ³⁸.

Even though the particles had little zeta potential, the surface charge is so important to predict the interaction with PA. Since CS/G1 presented a positive potential zeta and CS/CL1 presented a negative zeta potential, the number of amino groups positively charged is higher in CS/G1 than in CS/CL1, therefore CS/G1 nanoparticles are able to incorporate more PA than CS/CL1 nanoparticles ⁴⁶.

Figure 5 shows the FTIR spectra of PA, CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3. In the PA spectrum (Figure 5a) the bands at 1432 cm^{-1} and 1343 cm^{-1} are associated with the asymmetric and symmetric stretching of the C- N bond from the nitro group ($-\text{NO}_2$), respectively. The band at 783 cm^{-1} was attributed to C-H out of the plane bending vibration ⁴⁷.

The spectra of CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 are similar to the spectra of the non-loaded nanoparticles (Figure 3), however present additional bands related to the presence of PA. These bands appear at 1433 cm^{-1} and 1330 cm^{-1} for CS/G1-PA3 and at 1436 cm^{-1} and 1339 cm^{-1} for CS/CL1-PA3 ⁴⁷. The shift in the bands in comparison to the band at 1343 cm^{-1} (PA only) suggests the formation of hydrogen bonds between the nitro group of PA and the polymeric matrix. This behavior was reported by other works and it was used in the elaboration of chitosan films used as selective sensors of picric acid ^{23,24}. Moreover, a low intensity band at 789 cm^{-1} was observed in the PA-loaded nanoparticles corresponding to the bending vibration of the C-H bond. Thus, picric acid was efficiently incorporated into the nanoparticles.

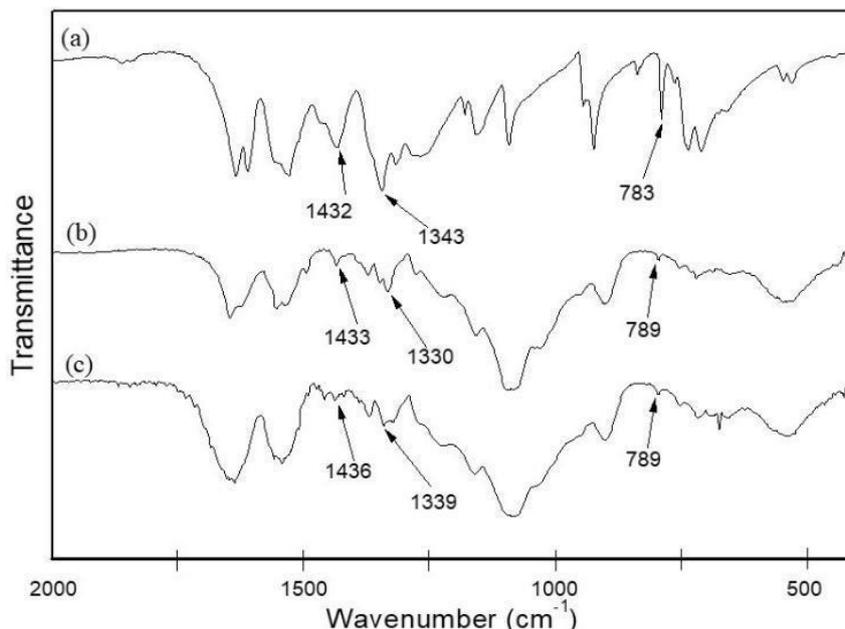


Figure 5. FTIR spectra of (a) PA, (b) CS/G1-PA3, (c) CS/CL1-PA3.

In vitro PA release

Figure 6 shows the PA percentage release from nanoparticles CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 in function of time. Nanoparticles were compared with RS, which describes the picric acid release from the dialysis bag, without any polymeric particle. In the first hour, PA burst releases of about 63 % and 50 % for CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 were observed, respectively. It represents a quick release of PA adsorbed on the particle surface. In the next 3 hours, the release rate of PA in CS/G1-PA3 particles decreased gradually, this phenomenon ends when the particles release around 100 % of PA at the buffer medium. In the case of CS/CL1-PA3, the same behavior in release rate was found; however, the required time for total release was 8 hours. It suggests that the PA release kinetic in chitosan/collagen particles shows an important delay, which could be originated by the influence of the release kinetic of inside PA; another possible effect to be considered is the influence of collagen structure.

When the PA percentage release of both nanoparticles is compared at the same time, chitosan/collagen nanoparticles release less quantity of PA than chitosan/gelatin nanoparticles. It means that the matrix prepared with gelatin (CS/G1) did not alter significantly the PA release kinetic, while that matrix prepared with collagen (CS/CL1) delays the PA release. This phenomenon could be considered as the possible interaction between the PA and the collagen. The triple helix structure of the collagen might trap PA molecules inside, as a result, it takes more time to reach the solution. This effect was suggested and studied by previous works with other molecules like 10-methacryloxy decamethylene phosphoric acid⁴⁸; another study showed the use of a collagen-base polymeric complex to adsorb contaminants, including the p-nitrophenol, through an interaction between them. The p-nitrophenol has similar functional groups as the picric acid⁴⁹.

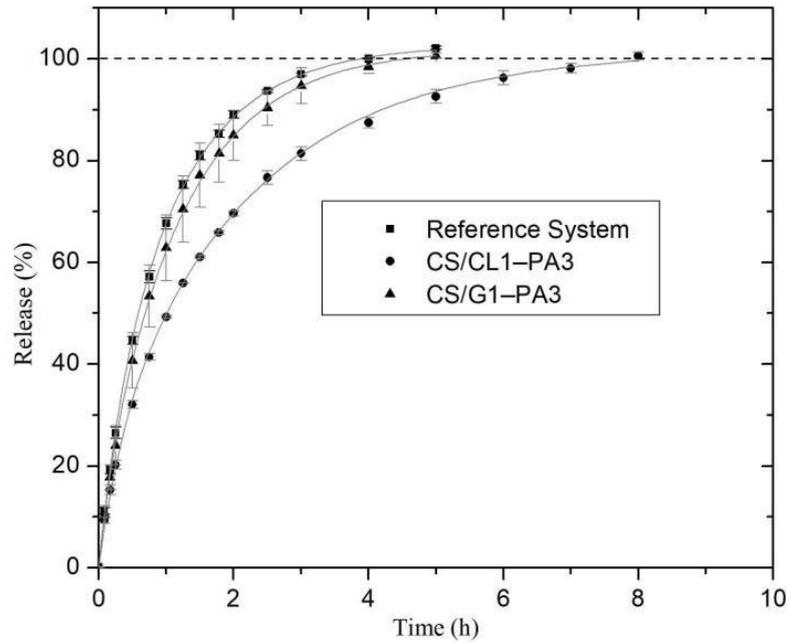


Figure 6. Release curve of picric acid from CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 nanoparticles.

Kinetic models

The difference factor (f_1) was calculated from the release curve of picric acid in CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 and plotted as a function of time (Figure. 7). If the difference factor is lower than 15, the point of the curve is considered similar to the reference system²⁷.

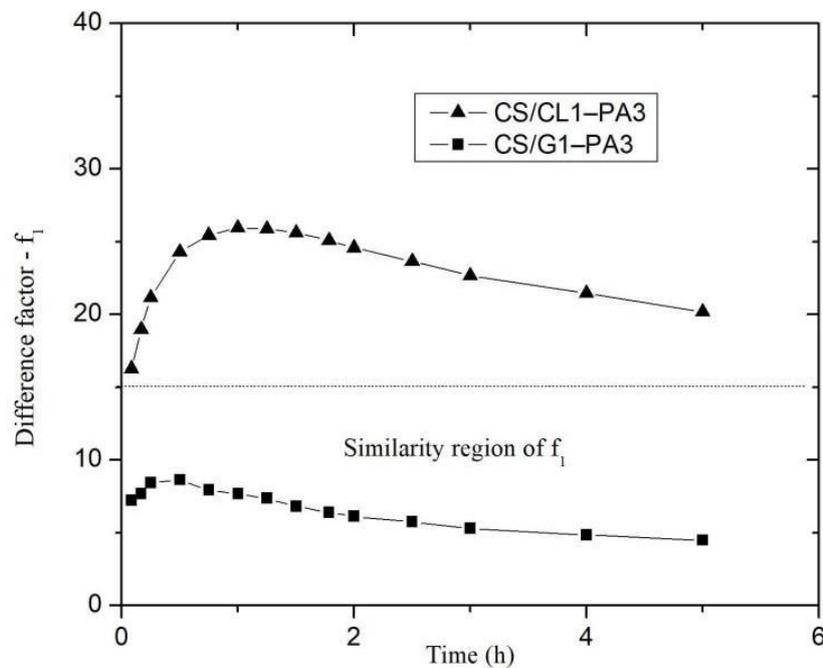


Figure 7. Difference factor curves of the systems CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3.

Figure 8 shows the behavior of the similarity factor (f_2), calculated from the release curve for each point in time for CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 nanoparticles. When the similarity factor is greater than 50, the system is considered similar to RS 27. The systems CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 are considered similar to RS in the interval 0-0.5 hour. After 0.5 hour, the similarity factor (f_2) of both curves is lower than 50, that means that the release curves were different to the RS. Despite the difference factors and similarity factors curves showed different behavior for CS/G nanoparticles, CS/CL nanoparticles showed concordance with those analyses. That means that nanoparticles with gelatin could not retain enough PA. In contrast, collagen showed an appreciable difference in the release curve, maybe due to the influence of collagen's structure. This could enlist the collagen as a promising polymer to store PA in this matrix.

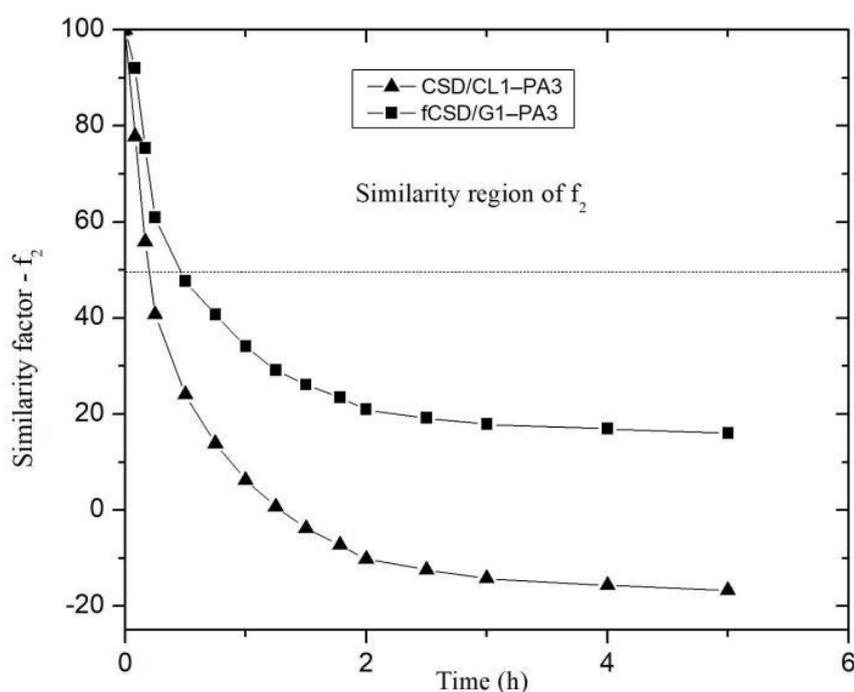


Figure 8. Similarity factor curves of the systems CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3.

Table 5 shows the obtained parameters in dependent models; the correlation coefficients indicate a good approximation for these mathematical models.

The obtained values of kinetic constant give an idea of the behavior of release rate. According to the first order kinetic model, CS/G1-PA3 presents a lower value of kinetic constant than CS/CL1-PA3, which indicates that chitosan/gelatin system takes less time in the PA release than the chitosan/collagen system. In the same way, the Korsmeyer-Peppas kinetic constant in CS/G1-PA3 has higher value than CS/CL1-PA3, it supports the hypothesis that the time invested in PA release of chitosan/collagen nanoparticle was higher than the chitosan/gelatin nanoparticle. These behaviors were previously described in the results of the independent models.

Table 5. Results of dependents kinetics model

Kinetic Model		CS/G1-PA3	CS/CL1-PA3
First order	Kinetic constant (K_1)	-0.4109	-0.2397
	Correlation coefficient	0.9987	0.9942
Korsmeyer-Peppas	Kinetic constant (a)	0.6531	0.4890
	Diffusion constant (n)	0.7301	0.6523
	Correlation coefficient	0.9983	0.9981

The first order kinetic model indicates that the rate of PA release in PBS pH 7.4 depends on the remaining quantity in the system. In the Korsmeyer-Peppas model, the diffusion constant (n) indicates the release mechanism. CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 showed diffusion constant values (n) of 0.7301 and 0.6523, respectively. These results indicated that the systems follow an anomalous diffusion mechanism or non-fickian diffusion mechanism. That means that the release process is controlled by a mechanism of chain relaxing and diffusion²⁸. The same behavior was found in Levocetirizine Dihydrochloride release in chitosan nanoparticles⁵⁰.

CONCLUSION

Chitosan/gelatin nanoparticles and chitosan/collagen nanoparticles have been prepared for drug release application. Chitosan/gelatin and chitosan/collagen systems with less quantity of protein presented lower size than systems with more quantity of protein. Nanoparticle average size in CS/G1 and CS/CL1 was 236.9 nm and 251.9 nm, respectively. Zeta potential in CS/G1 and CS/CL1 was +15.7 mV and -3.8 mV, respectively, which suggests the influence of the proteins in the superficial charge. Assays of PA incorporation showed a maximum value of loaded content of 7.16 % and 6.45% for CS/G1-PA3 and CS/CL1-PA3 respectively. Complete drug release was reached in 4 hours for CS/G1-PA3 and 8 hours for CS/CL1-PA3.

The PA release from both nanoparticles were evaluated through kinetic models and suggest that gelatin did not interact significantly with the PA, while the presence of collagen delay the PA release. The Korsmeyer-Peppas model suggests that the release process is carried out though an anomalous diffusion mechanism. Although chitosan/gelatin nanoparticles presented slightly higher incorporation efficiency and loaded content than chitosan/collagen nanoparticles, the later exhibited an adequate drug release profile. Then, chitosan/collagen nanoparticles offer interesting characteristics to be considered as a promising nanocarrier for future drug delivery applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for support in the research and paper-making provided by, Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES), Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (VRI-UNI) and Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT): 023 – 2019 – FONDECYT-BM-INC.INV).

BIBLIOGRAFIC REFERENCES

1. Rymbai E, Sugumar D, Saravanan J, Divakar S. Ropinirole, a potential drug for systematic repositioning based on side effect profile for management and treatment of breast cancer. *Med Hypotheses*. 2020; 144: 110156. doi: 10.1016/j.mehy.2020.110156.
2. Jeong YK, Xie Q, Yan E, Song M. Examining drug and side effect relation using author–entity pair bipartite networks. *J Informetr*. 2020; 14: 100999. doi: 10.1016/j.joi.2019.100999.
3. Hardenia A, Maheshwari N, Hardenia SS, Dwivedi SK, Maheshwari R, Tekade RK. Scientific rationale for designing controlled drug delivery systems. In: Tekade RK (ed). *Advances in Pharmaceutical Product Development and Research, Basic Fundamentals of Drug Delivery*. Academic Press; 2019. p 1-28. doi:10.1016/B978-0-12-817909-3.00001-7.
4. Kesharwani P, Gorain B, Low SY, Tan SA, Ling ECS, Lim YK et al. Nanotechnology based approaches for anti-diabetic drugs delivery. *Diabetes Res Clin Pract*. 2018; 136: 52–77.
5. Milovanovic M, Arsenijevic A, Milovanovic J, Kanjevac T, Arsenijevic N. Nanoparticles in Antiviral Therapy. *Antimicrobial Nanoarchitectonics*. 2017:383–410. doi: 10.1016/B978-0-323-52733-0.00014-8.
6. Soni SR, Ghosh A. Grafting Onto Biopolymers: Application in Targeted Drug Delivery. In: Kumar V (ed). *Biopolymer Grafting: Applications*. Elsevier; 2018. p 335–389.
7. Sheehy EJ, Cunniffe GM, O’Brien FJ. Collagen-based biomaterials for tissue regeneration and repair. In: Barbosa MA, Martins C (eds). *Peptides and Proteins as Biomaterials for Tissue Regeneration and Repair*. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing; 2018. p 127–150.
8. Liu D, Nikoo M, Boran G, Zhou P, Regenstein JM. Collagen and gelatin. *Annu Rev Food Sci Technol*. 2015; 6: 527–557.
9. Ahsan SM, Thomas M, Reddy KK, Sooraparaju SG, Asthana A, Bhatnagar I. Chitosan as biomaterial in drug delivery and tissue engineering. *Int J Biol Macromol*. 2018; 110: 97–109.
10. Ali A, Ahmed S. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. *Int J Biol Macromol*. 2018; 109: 273–286.
11. Leichner C, Jelkmann M, Prüfert F, Laffleur F, Bernkop-Schnürch A. Intestinal enzyme delivery: Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles providing a targeted release behind the mucus gel barrier. *Eur J Pharm Biopharm*. 2019; 144: 125–131.

12. Biswas S, Chattopadhyay M, Sen KK, Saha MK. Development and characterization of alginate coated low molecular weight chitosan nanoparticles as new carriers for oral vaccine delivery in mice. *Carbohydr Polym*. 2015; 121: 403–410.
13. Mohammadi A, Hashemi M, Masoud Hosseini S. Effect of chitosan molecular weight as micro and nanoparticles on antibacterial activity against some soft rot pathogenic bacteria. *LWT*. 2016; 71: 347–355.
14. Cai Y, Lapitsky Y. Pitfalls in analyzing release from chitosan/tripolyphosphate micro- and nanoparticles. *Eur J Pharm Biopharm*. 2019; 142: 204–215.
15. Farnia P, Mollaei S, Bahrami A, Ghassempour A, Velayati AA, Ghanavi J. Improvement of curcumin solubility by polyethylene glycol/chitosan-gelatin nanoparticles (CUR-PEG/CS-G-nps). *Biomed Res (India)*. 2016; 27: 659–665.
16. Le VM, Lang MD, Shi W Bin, Liu JW. A collagen-based multicellular tumor spheroid model for evaluation of the efficiency of nanoparticle drug delivery. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*. 2016;44(2):540-4.
17. Sharkawy A, Silva AM, Rodrigues F, Barreiro F, Rodrigues A. Pickering emulsions stabilized with chitosan/collagen peptides nanoparticles as green topical delivery vehicles for cannabidiol (CBD). *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 2021; 631: 127677.
18. Horn MM, Martins VCA, de Guzzi Plepis AM. Interaction of anionic collagen with chitosan: Effect on thermal and morphological characteristics. *Carbohydr Polym*. 2009; 77: 239–243.
19. Moussa A, Crépet A, Ladavière C, Trombotto S. Reducing-end “clickable” functionalizations of chitosan oligomers for the synthesis of chitosan-based diblock copolymers. *Carbohydr Polym*. 2019; 219: 387–394.
20. Munhoz MAS, Hirata HH, Plepis AMG, Martins VCA, Cunha MR. Use of collagen/chitosan sponges mineralized with hydroxyapatite for the repair of cranial defects in rats. *Injury*. 2018; 49: 2154–2160.
21. Banerjee P, Shanthi C. Isolation of novel bioactive regions from bovine Achilles tendon collagen having angiotensin I-converting enzyme-inhibitory properties. *Process Biochemistry*. 2012; 47: 2335–2346.
22. Fan W, Yan W, Xu Z, Ni H. Formation mechanism of monodisperse, low molecular weight chitosan nanoparticles by ionic gelation technique. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2012; 90: 21–27.
23. He G, Peng H, Liu T, Yang M, Zhang Y, Fang Y. A novel picric acid film sensor via combination of the surface enrichment effect of chitosan films and the aggregation-induced emission effect of siloles. *J Mater Chem*. 2009; 19: 7347–7353.
24. Mohseni Kafshgari M, Tahermansouri H. Development of a graphene oxide/chitosan nanocomposite for the removal of picric acid from aqueous solutions: Study of sorption parameters. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2017; 160: 671–681.
25. He Q, Zhang J, Chen F, Guo L, Zhu Z, Shi J. An anti-ROS/hepatic fibrosis drug delivery system based on salvianolic acid B loaded mesoporous silica nanoparticles. *Biomaterials*. 2010; 31: 7785–7796.
26. Yang M, Yang W, Chen L, Ding M, Li C, Shi D. A Novel Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@Au@Porous SiO₂ Structure for NIR Irradiation-Induced DOX Release and Cancer Treatment. *Dose Response*. 2020;18(1):1559325820906662. doi: 10.1177/1559325820906662.
27. Dash S, Murthy PN, Nath L, Chowdhury P. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems. *Acta Pol Pharm*. 2010; 67: 217–223.

28. Korsmeyer RW, Gurny R, Doelker E, Buri P, Peppas NA. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *Int J Pharm.* 1983; 15: 25–35.
29. Salazar MC, Valderrama A. Preparación y caracterización de películas de quitosano despolimerizado y reticulado con tripolifosfato de sodio. *Rev Soc Quím Perú.* 2013; 79: 195–208.
30. Lawrie G, Keen I, Drew B, Chandler-Temple A, Rintoul L, Fredericks P et al. Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. *Biomacromolecules.* 2007; 8: 2533–2541.
31. El-Sayed ESM, Omar A, Ibrahim M, Abdel-Fattah WI. On the structural analysis and electronic properties of chitosan/hydroxyapatite interaction. *J Comput Theor Nanosci.* 2009; 6: 1663–1669.
32. Zhang N, Liu X, Yu L, Shanks R, Petinaks E, Liu H. Phase composition and interface of starch–gelatin blends studied by synchrotron FTIR micro-spectroscopy. *Carbohydr Polym.* 2013; 95: 649–653.
33. Sionkowska A, Wisniewski M, Skopinska J, Kennedy CJ, Wess TJ. Molecular interactions in collagen and chitosan blends. *Biomaterials.* 2004; 25: 795–801.
34. Nikoo M, Benjakul S, Bashari M, Alekhorshied M, Cissouma AI, Yang N et al. Physicochemical properties of skin gelatin from farmed Amur sturgeon (*Acipenser schrenckii*) as influenced by acid pretreatment. *Food Biosci.* 2014; 5: 19–26.
35. Si L, Fan Y, Wang Y, Sun L, Li B, Xue C et al. Thermal degradation behavior of collagen from sea cucumber (*Stichopus japonicus*) using TG-FTIR analysis. *Thermochim Acta.* 2018; 659: 166–171.
36. Stani C, Vaccari L, Mitri E, Birarda G. FTIR investigation of the secondary structure of type I collagen: New insight into the amide III band. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2020; 229. doi:10.1016/J.SAA.2019.118006.
37. Yousefi M, Khorshidian N, Mortazavian AM, Khosravi-Darani K. Preparation optimization and characterization of chitosan-tripolyphosphate microcapsules for the encapsulation of herbal galactagogue extract. *Int J Biol Macromol.* 2019; 140: 920–928.
38. Ribeiro EF, de Barros-Alexandrino TT, Assis OBG, Junior AC, Quiles A, Hernando I et al. Chitosan and crosslinked chitosan nanoparticles: Synthesis, characterization and their role as Pickering emulsifiers. *Carbohydr Polym.* 2020; 250: 116878.
39. Huang YC, Liu TJ. Mobilization of mesenchymal stem cells by stromal cell-derived factor-1 released from chitosan/tripolyphosphate/fucoidan nanoparticles. *Acta Biomater.* 2012; 8: 1048–1056.
40. Pant A, Negi JS. Novel controlled ionic gelation strategy for chitosan nanoparticles preparation using TPP- β -CD inclusion complex. *Eur J Pharm Sci.* 2018; 112: 180–185.
41. Mohammadi R, Mohammadifar MA, Rouhi M, Kariminejad M, Mortazavian AM, Sadeghi E et al. Physico-mechanical and structural properties of eggshell membrane gelatin- chitosan blend edible films. *Int J Biol Macromol.* 2018; 107: 406–412.
42. Kumudine C, Premachandra JK. Collagen. In: Mark J (ed). *Polymer Data Handbook.* Oxford-New York: Oxford University Press;1999. pp 70-77.
43. Bet MR, Goissis G, Lacerda CA. Characterization of polyanionic collagen prepared by selective hydrolysis of asparagine and glutamine carboxamide side chains. *Biomacromolecules.* 2001; 2: 1074–1079.

44. Gao Y, Zhang X, Jin X. Preparation and properties of minocycline-loaded carboxymethyl chitosan gel/alginate nonwovens composite wound dressings. *Mar Drugs*. 2019; 17. doi:10.3390/md17100575.
45. Wang Y, Chang B, Yang W. PH-Sensitive polyketal nanoparticles for drug delivery. *J Nanosci Nanotechnol*. 2012; 12: 8266–8275.
46. El-Alfy EA, El-Bisi MK, Taha GM, Ibrahim HM. Preparation of biocompatible chitosan nanoparticles loaded by tetracycline, gentamycin and ciprofloxacin as novel drug delivery system for improvement the antibacterial properties of cellulose based fabrics. *Int J Biol Macromol*. 2020; 161: 1247–1260.
47. Khan IM, Ahmad A, Ullah MF. Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity and DNA-binding of hydrogen-bonded proton-transfer complex of 2,6-diaminopyridine with picric acid. *J Photochem Photobiol B*. 2011; 103: 42–49.
48. Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Kerrigan JE. Evaluation of intermolecular interactions of self-etch dentin adhesive primer molecules with type 1 collagen: Computer modeling and in vitro binding analysis. *Acta Biomater*. 2007; 3: 705–714.
49. Mitra M, Mahapatra M, Dutta A, Roy JSD, Karmakar M, Deb M et al. Carbohydrate and collagen-based doubly-grafted interpenetrating terpolymer hydrogel via N–H activated in situ allocation of monomer for superadsorption of Pb(II), Hg(II), dyes, vitamin-C, and p-nitrophenol. *J Hazard Mater*. 2019; 369: 746–762.
50. Yurtdaş Kirmilioğlu G, Öztürk AA. Levocetirizine dihydrochloride-loaded chitosan nanoparticles: Formulation and in vitro evaluation. *Turk J Pharm Sci*. 2020; 17: 27–35.

MICROPARTÍCULAS DE COBRE (MPs Cu) Y CORE SHELL DE COBRE@PLATA (MPs Cu@Ag) OBTENIDAS MEDIANTE UNA MEZCLA BUTANOL-GLICERINA

Jezabel Echevarria-Muñoz^a, Joel Rengifo-Maravi^{a,b}, Aldo Guzmán-Duxtan^a

RESUMEN

En este estudio se realizó la síntesis de MPs Cu y MPs Cu@Ag utilizando el método de polioliol asistido vía microondas. La reducción del acetilacetato de cobre se realizó en una mezcla binaria de solventes butanol-glicerina con monoestearato de glicerol (GMS) mediante calentamiento microondas; acompañado de molienda húmeda y pulsos ultrasónicos. La suspensión de MPs Cu se recubrió con plata mediante deposición galvánica y la reacción de transmetalación utilizando una solución de nitrato de plata, a temperatura ambiente y bajo oscuridad obteniendo así MPs Cu@Ag. Todas las micropartículas se caracterizaron con las técnicas DRX, MEB y EDX. Con los resultados del MEB, se deduce que las MPs Cu adoptaron diferentes morfologías y tamaños según las proporciones de butanol-glicerina utilizadas durante la síntesis, siendo la proporción de butanol-glicerina 2:3, la que permitió obtener MPs Cu con morfología más cristalina de diámetro promedio de 3,52 μm . Asimismo, las MPs Cu@Ag resultaron ser amorfas formando cúmulos con diámetros promedios de 0,33 μm , 0,52 μm y 0,83 μm cuando se utilizó las relaciones molares de Cu:Ag 1:1, 2:1 y 3:1, respectivamente. Las MPs Cu@Ag 1:1 tuvieron un recubrimiento más homogéneo a comparación de las demás.

Palabras claves: Polioliol; Microondas; Molienda húmeda; Ultrasonido; Transmetalación.

COPPER MICROPARTICLES (MPS Cu) AND CORE-SHELL COPPER@SILVER MICROPARTICLES (MPs Cu@Ag) OBTAINED BY MEANS OF A BUTANOL-GLYCEROL MIXTURE

ABSTRACT

In this study, the synthesis of Cu MPs and Cu@Ag MPs was carried out using the microwave-assisted polyol method. The reduction of copper acetylacetonate was carried out in a binary mixture of butanol-glycerin solvents with glycerol monostearate (GMS) by microwave heating; accompanied by wet grinding and ultrasonic pulses. The suspension of Cu MPs was coated with silver through galvanic deposition and the transmetalation reaction using a silver nitrate solution, at room temperature and under darkness, thus obtaining Cu@Ag MPs. All microparticles were characterized with XRD, SEM and EDX techniques. With the SEM results, it is deduced that the Cu MPs adopted different morphologies and sizes depending on the butanol-glycerin proportions used during the synthesis, with the butanol-glycerin proportion being 2:3, which allowed obtaining Cu MPs with a more crystalline morphology. average diameter of 3.52 μm . Likewise, the Cu@Ag MPs turned out to be amorphous, forming clusters with average

^a Laboratorio de Química Cuántica Nuevos Materiales e Innovación Tecnológica (LQCNMIT), del Departamento Académico de Físicoquímica de la FQIQ, UNMSM. *jezabel.echevarria.m@gmail.com

^b Departamento Académico de Química, de la Facultad de Ciencias, UNALM.

diameters of 0.33 μ m, 0.52 μ m and 0.83 μ m when the molar ratios of Cu:Ag 1:1, 2:1 and 3:1 were used. , respectively. The 1:1 Cu@Ag MPs had a more homogeneous coating compared to the others.

Keywords: Polyol; Microwave; Wet grinding; Ultrasound; Transmetalation

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas, micropartículas o partículas ultrafinas de cobre han ganado un gran interés debido a sus excelentes propiedades eléctricas ¹ y antibacterianas ^{2,3}; además el cobre tiene la ventaja de ser de bajo costo ¹. Por otro lado, las partículas de plata tienen mejores propiedades antibacterianas, conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación que el cobre ^{4,5}, sin embargo, esta tiene un mayor costo. Una alternativa interesante son las partículas bimetálicas de cobre y plata, la forma de distribución de estos dos metales puede orientarse de diferentes maneras: core@shell, subcluster segregados, aleación intermetálica y aleación aleatoria ^{6,7}, de estos tipos, las partículas bimetálicas core@shell Cu@Ag son las que tienen las características más interesantes ⁴⁻⁸. Al recubrir al cobre con plata se obtienen partículas core@shell con propiedades similares a la plata y de menor costo a comparación de las partículas monometálicas de plata.

Las microondas son ondas electromagnéticas con una frecuencia que oscila entre 200 MHz y 300 GHz. La frecuencia de 915 MHz (33,3 cm) se utiliza con mayor frecuencia en dispositivos industriales, mientras que la frecuencia de 2,45 GHz (12,2 cm) se utiliza en instalaciones de laboratorio de microondas. La ventaja importante del calentamiento por microondas es la rápida transferencia de energía mediante radiación en lugar de transferencia de calor o convección. Esto asegura una rápida penetración de energía en el volumen de materiales transparentes a la radiación de microondas, es decir, un calentamiento instantáneo. El tratamiento con microondas permite disminuir la duración de la reacción, aumentar los rendimientos y las selectividades, y disminuir el consumo de energía y reactivos. El uso de pulsos de energía de microondas proporciona una reducción adicional en el consumo de energía. Uno de los posibles mecanismos de acción de las microondas, ampliamente utilizado en el caso de la síntesis de nanopartículas metálicas debido a la presencia de agua, alcoholes y otros compuestos polares, en su mayoría que contienen oxígeno, en el medio de reacción, es la polarización dieléctrica. El segundo mecanismo implica corrientes de cargas libres excitadas en sólidos y que contribuyen al calentamiento debido a la pérdida óhmica; este mecanismo es característico de materiales que poseen una conductividad sustancial (metales y semiconductores) y partículas soportadas sobre soportes (semi)conductores. El tercer mecanismo que también conviene tener en cuenta es el provocado por la pérdida de corrientes de vórtice excitadas por campos magnéticos ⁹.

Dentro de la síntesis química de partículas de cobre y plata se tiene al método del poliol, que consiste en utilizar un solvente que tiene varios grupos hidroxilos, permitiendo disolver fácilmente al precursor metálico y alcanzar temperaturas mayores a 100°C o menores a 0°C, temperaturas que no se pueden alcanzar con el agua ¹. Este método puede ser asistido mediante calentamiento por la técnica microondas obteniendo partículas metálicas en un menor tiempo a diferencia del calentamiento convencional ¹⁰. La formación de las partículas core@shell Cu@Ag ocurre mediante la deposición galvánica de la plata sobre los núcleos de cobre, ya que el potencial de reducción de la plata es mayor que el del cobre, este mecanismo explica el recubrimiento monoatómico de la

plata. El crecimiento de la capa de plata se explica por los mecanismos de reducción y transmetalación, siendo la transmetalación compatible con el método del poliol. Para la formación de partículas Cu@Ag por lo general la cantidad de cobre está en exceso respecto a la cantidad de plata ^{11,12}.

Uno de los solventes poco utilizados en la síntesis de nanopartículas de cobre (NPs Cu) y de cobre@plata (NPs Cu@Ag) por el método del poliol es la glicerina, este solvente es de bajo costo y eco-amigable con el medio ambiente. Cao y colaboradores sintetizaron NPs Cu por el método del poliol vía microondas usando como solvente la glicerina, polivinilpirrolidona (PVP) y citrato de sodio como agente dispersante ¹⁰, sin embargo, aparte de la glicerina utilizaron como principal agente reductor a la hidrazina obteniendo nanopartículas de 1 nm a 27 nm. En cambio, el grupo de Kheawhom sintetizó NPs Cu@Ag de 40 nm a 50 nm a partir de las NPsCu ¹³, las NPs Cu se sintetizaron de manera parecida al método anterior diferenciándose principalmente por la no utilización de citrato de sodio. Por último, Dobrovolný y colaboradores sintetizaron NPs Cu de aprox. 37 nm ¹⁴, el procedimiento fue similar a los anteriores utilizando el calentamiento convencional, no se usó ningún agente reductor adicional, pero se usó como agente dispersante al polivinilalcohol (PVA).

Hasta la fecha todavía no se ha estudiado el efecto de la irradiación microondas en la mezcla binaria de glicerina con butanol, ni el efecto del monoestearato de glicerol en síntesis química de partículas, sino los más comunes tales como PVA, PVP y citrato de sodio. En este trabajo, se plantea un método de síntesis de MPs Cu utilizando la mezcla binaria de butanol-glicerina variando las fracciones molares para encontrar la que permite producir MPs Cu con morfología homogénea y menores tamaños. Luego, se procedió a realizar el recubrimiento de los núcleos de cobre con la plata, estudiando a distintas relaciones molares de Cu:Ag para encontrar la relación que genere el recubrimiento más homogéneo a lo largo de la superficie de los núcleos de cobre.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Acetilacetato de cobre ($C_5H_7O_2$)₂Cu (Merck), Glicerina grado técnico, monoestearato de glicerol (GMS) grado técnico, nitrato de plata ($AgNO_3$) (J. Baker), butanol grado técnico, etanol de 96% grado técnico, billas de óxido de zirconio con silicato (65% ZrO_2 y 35% SiO_2) de 1,8 mm de diámetro, frasco autoclave de 250 mL (Boeco), filtros de membrana de poliéter sulfona de 0,45 μm de porosidad, malla N° 14 con abertura de 14 mm. Equipo auxiliar de filtración, bomba de vacío, centrífuga y estufa de calentamiento.

Síntesis de MPs Cu

El ($C_5H_7O_2$)₂Cu se disolvió en glicerina con pulsos ultrasónicos (modelo GE 600, marca Ultrasonic) por 40 min sobre un baño de hielo (Figura 1.a), la suspensión obtenida se colocó en un balón y se instaló dentro de un horno microondas (modelo AMW784S, marca SAMSUNG) adaptado para síntesis química. A su vez, se disolvió el GMS en butanol en un baño maría a 70°C, éste se vertió a un embudo Schlenk que se acopló al sistema de síntesis química. A continuación, se llevó a cabo la reacción de reducción, para ello la suspensión de ($C_5H_7O_2$)₂Cu se le mantuvo en agitación constante a 500 rpm,

se le calentó con radiación microondas por 1,5 min con reflujo constante mientras se le añadió en simultáneo la solución de GMS lentamente, obteniendo de esta manera una suspensión de MPs Cu (Figura 1.b). Esta suspensión se colocó en un frasco autoclavable con 200 g de billas de óxido de zirconio con silicato para llevar a cabo la molienda húmeda (Figura 1.c), que se realizó en un agitador vibracional automático (modelo S5, marca SANTINT) a 680 rpm por 10 min. Para separar las billas se utilizó una malla N° 14. Luego, la suspensión se llevó a centrifugar a 10000 rpm por 20 min, descartando la glicerina remanente y se añadió en su lugar más butanol. Posteriormente a la suspensión de cobre en butanol se le sometió a ultrasonido por 10 min en un baño de hielo. Finalmente se filtró al vacío a través de una membrana de polietersulfona, se realizaron lavados con butanol y etanol, y por último se llevaron a una estufa a 60 °C por 4 horas, obteniendo MPs Cu secas (Figura 1.d).

Tabla 1. Datos de los reactivos en los ensayos de síntesis de MPs Cu.

Ensayo	Cu (A)	Cu (B)	Cu (C)	Cu (D)	Cu (E)
(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ Cu (g)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Glicerina (mL)	100	65,03	54,45	44,35	0
GMS (g)	0	1,00	1,00	1,00	1,00
Butanol (mL)	0	34,97	45,55	55,65	100
Butanol:Glicerina	0:1	3:7	2:3	1:1	1:0

En la tabla 1, se muestran los datos de los ensayos de síntesis realizados, en donde solo se variaron las cantidades de butanol y glicerina.

Síntesis de MPs Cu@Ag

Las MPs Cu@Ag se prepararon a partir de las MPs Cu disueltas en butanol (figura 1.e), según el procedimiento de síntesis del ensayo Cu (C) hasta el paso de la ultrasonificación de las MPs Cu en butanol. Por otro lado, se disolvió AgNO₃ en butanol. Después se mezcló la solución de AgNO₃ con la suspensión de las MPs Cu ambas en butanol acompañado de agitación constante de 650 rpm bajo oscuridad, produciéndose un cambio de color en la solución debido a la formación de las MPs Cu@Ag (Figura 1.f). Posteriormente, la suspensión de MPs Cu@Ag se ultrasónica sobre un baño de agua helada por 10 minutos, luego se filtró al vacío utilizando la membrana de polietersulfona realizando lavados con butanol y etanol de 96 %. Finalmente, las MPs Cu@Ag se secaron en una estufa de calentamiento a 60 °C por 4 horas.

En la tabla 2, se muestran los datos de tres ensayos de síntesis variando según las relaciones molares de cobre y plata Cu:Ag 1:1, 2:1 y 3:1.

Tabla 2. Datos de los reactivos en los ensayos de síntesis de MPs Cu@Ag

Ensayo	Cu@Ag (1:1)	Cu@Ag (2:1)	Cu@Ag (3:1)
$(C_5H_7O_2)_2Cu$ (g)	0,25	0,25	0,25
$(C_5H_7O_2)_2Cu$ (mol)	$0,955 \times 10^{-3}$	$0,955 \times 10^{-3}$	$0,955 \times 10^{-3}$
Butanol ^a (mL)	45,55	45,55	45,55
AgNO ₃ (g)	0,1622	0,0811	0,0540
AgNO ₃ (mol)	$0,955 \times 10^{-3}$	$0,477 \times 10^{-3}$	$0,318 \times 10^{-3}$
Butanol ^b (mL)	50	50	50
Cu:Ag	1:1	2:1	3:1

a: Representa a la suspensión de butanol que contienen las MPs Cu.

b: A la solución de butanol de nitrato de plata.

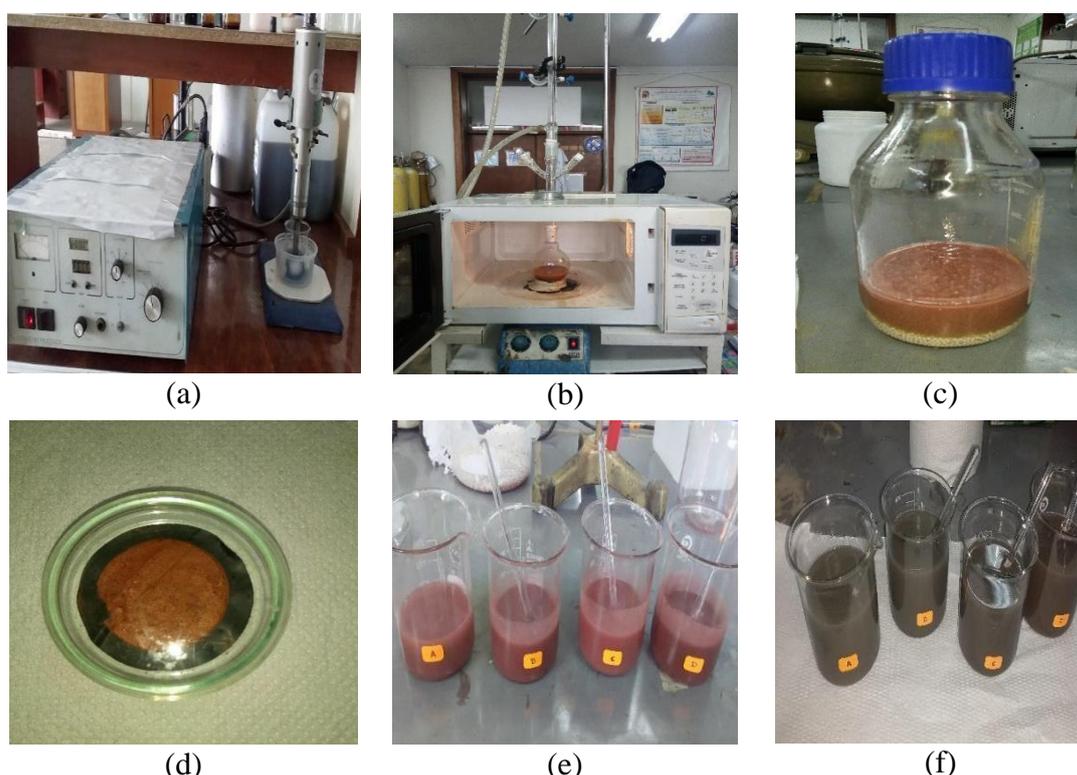


Figura 1. (a) Sonicación de la solución de $(C_5H_7O_2)_2Cu$, (b) Solución de MPs Cu después de la irradiación microondas, (c) Suspensión de MPs Cu en frasco autoclavable con las billas, (d) MPs Cu secas, (e) Suspensión de MPs Cu en butanol, (f) Suspensión MPs Cu@Ag en butanol.

Instrumentación y caracterización de las MPs Cu y MPs Cu@Ag

La caracterización estructural de las micropartículas se realizó por Difracción de Rayos X (Modelo del difractor: D4 Endeavor, marca Bruker AXS), el procedimiento consistió en colocar las muestras secas en un portamuestras de polimetilmetacrilato de 5 cm de diámetro para dejar incidir los Rayos X, el barrido se llevó a cabo de 20° - 85° . La

caracterización morfológica se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando dos equipos: Modelo Vega XMU, marca Tescan y Modelo ProX G6, marca Phenom. El tamaño promedio de las partículas se determinó a partir de las imágenes MEB utilizando los softwares Image J y Origin Pro 2018, donde el primero permitió tomar los diámetros y el segundo generar los histogramas de la distribución de tamaño de las partículas. La composición de las MPs Cu@Ag se determinó por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía y Mapeo superficial que se midió con el equipo MEB.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto sinérgico de la mezcla binaria Butanol:Glicerina en la formación de MPs Cu

El método poliol utiliza un polialcohol como solvente y agente reductor para la síntesis de partículas metálicas. Este polialcohol es un alcohol con más de un grupo -OH, en este caso el poliol glicerina tiene buenas propiedades reductoras¹⁵, sin embargo, este solvente tiene una alta viscosidad, por lo que se utilizó un solvente alternativo para disminuir la alta viscosidad de la glicerina, que no conviene porque no promueve la migración de los iones de cobre, este co-solvente es el butanol, que al ser mezclados se obtiene una mezcla binaria con viscosidad moderada y buenas propiedades reductoras¹⁶. Adicionalmente el calentamiento vía MW para el método del poliol presenta una ventaja respecto al calentamiento por convección (convencional), el calentamiento por MW se da por una rápida transferencia de energía a través de la radiación produciendo un calentamiento instantáneo a diferencia del calentamiento por convección⁹.

La eficiencia en el cual un solvente puede convertir la energía de radiación MW en calor se expresa mediante el valor de $\tan \delta$, a valores mayores de 0,5 se clasifican como de alto valor¹⁷, la glicerina y el 1-butanol presentan valores de $\tan \delta$ iguales a 0,65 y 0,57, respectivamente.

Como la glicerina tiene mayor valor de $\tan \delta$ ¹⁸, este se va a activar más rápidamente como agente reductor de los iones de cobre (Cu^{2+}) reduciéndolos hasta Cu metálico (Cu^0). El butanol también es un buen agente reductor, pero no tan potente como la glicerina, ya que el butanol posee en su estructura química un solo grupo -OH mientras que la glicerina posee tres grupos -OH. Sin embargo, el butanol no solo actúa como un co-solvente que mejora la viscosidad de la mezcla binaria sino también como agente conservante que disminuye la tendencia de la oxidación de las micropartículas de cobre. Asimismo, la GMS actúa como agente dispersante para las MPs Cu, inhibe la aglomeración de estas. Los iones de cobre (Cu^{2+}) al estar disueltos con los solventes butanol-glicerina, la suspensión se torna a color azul por la formación de un complejo de cobre (II) con la glicerina¹⁹. La reacción de reducción de los iones cobre (II) empieza cuando se inicia el calentamiento del sistema hasta alcanzar los 150 °C, temperatura en la que la glicerina reduce completamente al cobre¹⁴, formando así MPs Cu que se caracteriza porque el color de la suspensión se torna a rojo-pardo.

Por otro lado, la formación de las MPs Cu@Ag se manifestó con el cambio de color de pardo rojizo a verde olivo. La estructura core@shell se logra como producto de la reacción redox de transmetalación de las MPs Cu con la solución de nitrato de plata, que se basa en la diferencia de los potenciales de reducción del cobre (+0.342V) y la plata (+0.799V)²⁰, la plata al tener mayor potencial de reducción se reduce más rápidamente

que el cobre (Ag^+ hasta Ag^0) y lo hace específicamente sobre la superficie de los núcleos de cobre promoviendo que parte de estos núcleos se oxiden (Cu^0 hasta Cu^{+1} y/o Cu^{+2}).

Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases se llevó a cabo por DRX, usando la radiación del $\text{Cu-K}\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$. En la Figura 2 se muestra el difractograma de las MPs Cu, los picos de difracción se localizan a $43,30^\circ$, $50,44^\circ$ y $74,11^\circ$. Este difractograma se comparó con el patrón de cobre (PDF #96-950-0217) correspondiendo los picos a los planos de difracción (111), (200) y (220) respectivamente que confirman la estructura cúbica centrada en las caras del cobre. No se detectaron picos característicos de óxido de cobre (Cu_2O y CuO) en los difractogramas, los resultados cuantitativos en la tabla 3 confirman que el 100% es cobre metálico, debido al poder reductor de la glicerina ¹³.

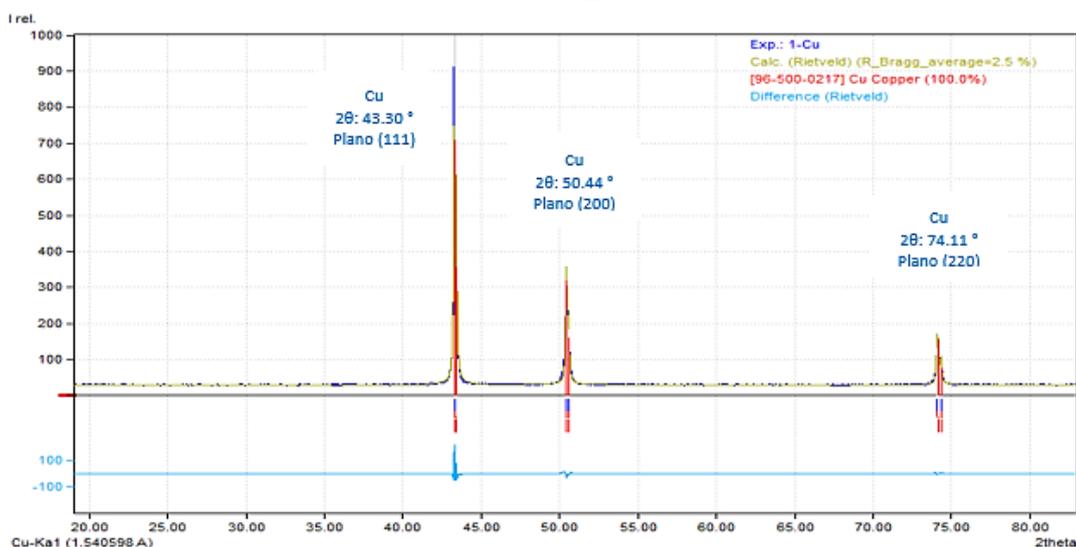


Figura 2. Difractograma de rayos X de la MPs Cu.

En la Figura 3 se exhibe el difractograma de MPs Cu@Ag 1:1, 2:1 y 3:1, los picos situados a 43.64° , 50.80° y 74.42° corresponden a los planos (111), (200) y (220) respectivamente, esto confirma la estructura cúbica centrada en las caras del cobre al compararlo con el patrón de cobre metálico (PDF #96-500-0217). Asimismo, los picos a $38,45^\circ$, $44,48^\circ$, $64,69^\circ$, $77,62^\circ$ y $81,83^\circ$ correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, confirman la estructura cúbica centrada en las caras de la plata al compararlo con el patrón de plata metálico (PDF #96-901-2955). Para Cu:Ag 1:1 se observa un pequeño pico de difracción aproximadamente a 38° que corresponde al plano (111) de la fase Cu_2O ^{1, 12, 13}, no obstante esto no es significativo ya que en la tabla 3 donde se muestra los porcentajes de las fases este no aparece, por ser un pico pequeño y al aplicar el refinamiento Rietveld se ha considerado como ruido de fondo. En los demás difractogramas no se observan picos de óxidos ni de otros elementos.

Refinamiento Rietveld y estimación del tamaño promedio del cristal

A todos los difractogramas de rayos X de las muestras se le aplicó el Refinamiento Rietveld para calcular el porcentaje de las fases presentes y estimar el tamaño de grano

de cada muestra. El tamaño de grano, también conocido como tamaño de cristalito, es el tamaño promedio de los dominios cristalinos de las partículas presentes en la muestra. Una partícula está compuesta por varios granos o también llamados dominios cristalinos. A diferencia del tamaño promedio de partícula que se obtiene a partir de una imagen por MEB donde un subconjunto de partículas seleccionadas se les mide el diámetro y se calcula el tamaño promedio ²¹. En la Tabla 3, se indican los porcentajes en peso de las fases y los diámetros promedios estimados del tamaño de grano. Las MPs Cu (C) presentan menor tamaño de grano en comparación con las demás, confirmando las dimensiones nanométricas del tamaño de grano y la alta pureza del cobre, ya que no se detectaron presencias significativas de otras fases.

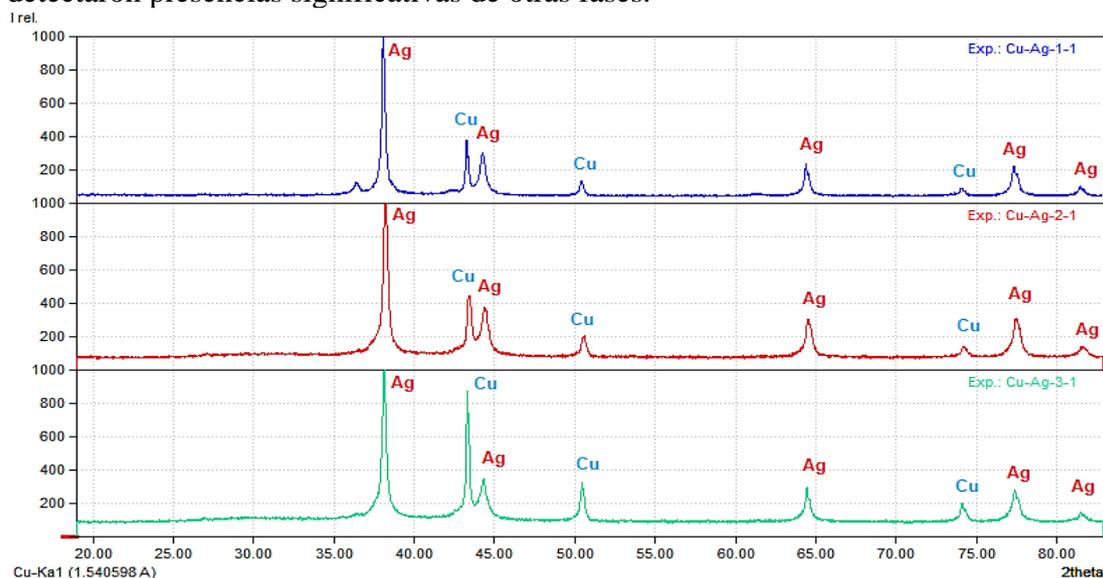


Figura 3. Difractograma de rayos X de las MPs Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1).

Tabla 3. Datos de porcentajes de fases y tamaño de cristal de MPs Cu y MPs Cu@Ag.

Muestras	Fases	W _{Exp.} %	W _{Teo.} %	Tamaño de grano (nm)
Cu (A)	Cu	100	100	153,40
Cu (B)	Cu	100	100	165,78
Cu (C)	Cu	100	100	103,32
Cu (D)	Cu	100	100	133,58
Cu@Ag (1:1)	Cu	37,8	37,1	32,44
	Ag	62,2	62,9	
Cu@Ag (2:1)	Cu	40,6	54,1	26,72
	Ag	59,4	45,9	
Cu@Ag (3:1)	Cu	55,6	63,9	34,49
	Ag	44,4	36,1	

W_{Exp.} %: Porcentaje en peso experimental.

W_{Teo.} %: Porcentaje en peso teórico.

La técnica de DRX es la que más se aproxima en la determinación de la composición real, ya que el DRX determina las fases presentes en toda la muestra. En la Tabla 3, se encuentran los porcentajes en peso experimental y teórico de Cu y Ag de las muestras de Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1) después de la síntesis. Por lo general, el porcentaje en peso de cobre es menor y el porcentaje en peso de plata es mayor, es decir, la cantidad de cobre que se encuentra en las MPs Cu@Ag es menor a la que deberían de ser, esto se explica de la siguiente manera, cuando la plata se deposita (se reduce los iones de plata Ag (I) hasta Ag (0)) sobre el cobre, el cobre se oxida desprendiéndose de la superficie de la partícula y disminuye la cantidad de cobre final en la MPs Cu@Ag.

Se confirman las dimensiones nanométricas del tamaño de grano de las MPs Cu@Ag, así como la ausencia de impurezas. Estos cristales de Cu@Ag son más pequeños que los cristales de Cu, esto podría deberse al proceso de ultrasonido que se aplica a las MPs Cu como tratamiento previo antes de la formación de las partículas core@shell. El fenómeno de cavitación ultrasónica permitió la dispersión y micromolienda de las MPs Cu pudiendo disminuir su tamaño de las partículas obtenidas inicialmente.

Por otro lado, el análisis DRX difiere del EDX sobre todo en las especies de Si y Zr, porque el DRX analiza a toda la muestra mientras que el EDX analiza los componentes en la superficie y las capas próximas a la superficie. La baja cantidad de estas especies no es significativa en las señales de los difractogramas.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Morfología de las MPs Cu y MPs Cu@Ag

En la imagen MEB de la MPs Cu (A) (figura 4.a) se observa que las micropartículas son amorfas y están formando grandes cúmulos, esto se da porque no se utilizó butanol y GMS, ya que el agente dispersante hubiera permitido controlar el crecimiento de las partículas^{10, 14}. En la imagen MEB de la MPs Cu (B) (figura 4.b), las micropartículas son amorfas formando cúmulos con una variedad de tamaño. En el caso de la MPs Cu (C) (figura 4.c) se observa que el tamaño de partículas se encuentra distribuidas de manera más uniforme, siendo su morfología más cristalina que las otras muestras. En la imagen MEB de las MPs Cu (D) (figura 4.d) se exhibe que las micropartículas son amorfas con una variedad de tamaños formando en algunos casos cúmulos o conglomerados. Por último, en el caso de la muestra Cu (E) donde se utilizó solo se utilizó butanol no se obtuvo cobre metálico, ya que este solvente no tiene el poder reductor suficiente para reducir los iones de cobre (II) hasta cobre (0).

Adicionalmente en las muestras de Cu (C) se ha encontrado microcristales de cobre de forma hexagonales (Figura 5.a) e icosaédricas (Figura 5.b), esta morfología es congruente con la estructura cúbica centrada en las caras del cobre metálico. Siendo las MPs Cu (C) las que tienen una morfología más regular que las demás.

En la Figura 6.a, 6.b y 6.c se muestran las imágenes MEB de las MPs Cu@Ag (1:1), MPs Cu@Ag (2:1) y MPs Cu@Ag (3:1), respectivamente; todas estas micropartículas core@shell tiene una morfología amorfa y se encuentran aglomeradas en varias zonas formando pequeños cúmulos.

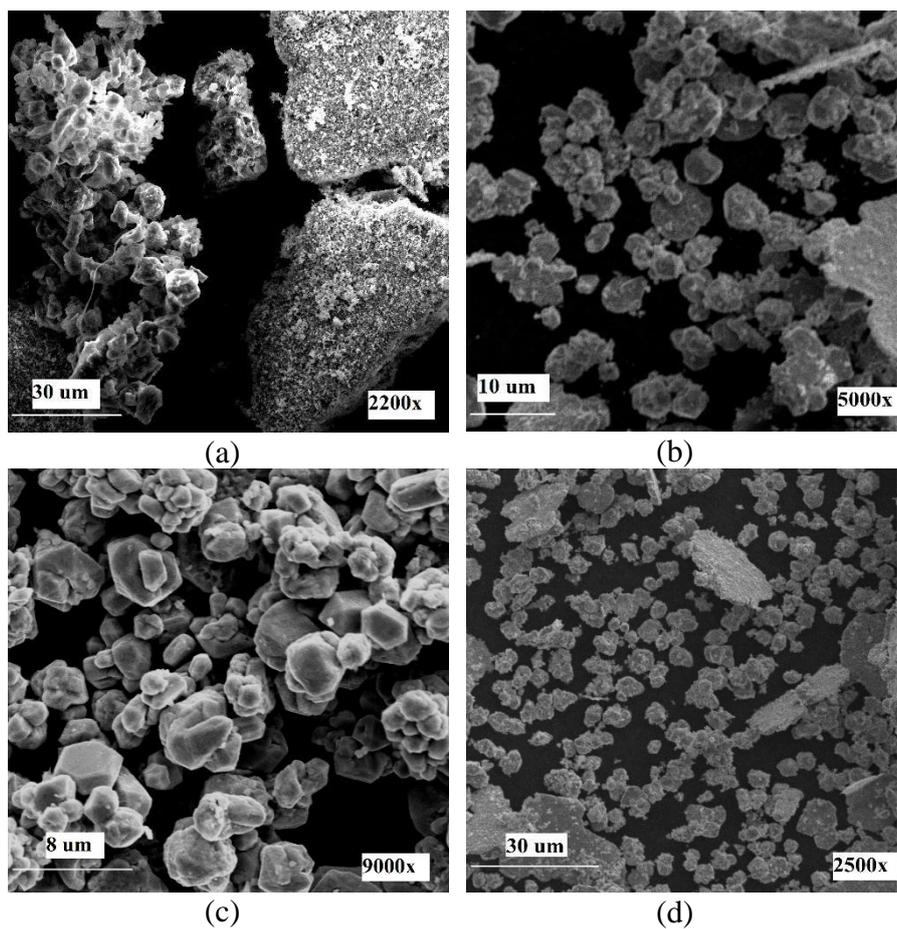


Figura 4. Imágenes MEB de las MPs Cu según las fracciones molares de butanol:glicerina (a) 0:1, (b) 3:7, (c) 2:3 y (d) 1:1.

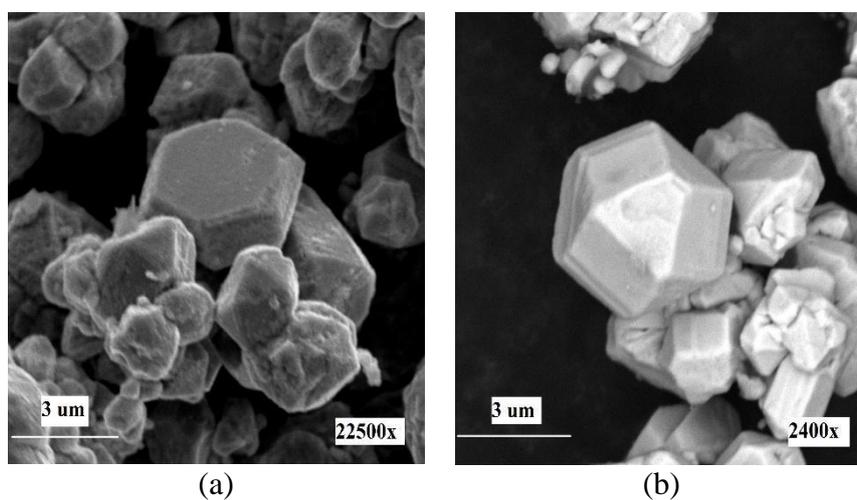


Figura 5. Imágenes MEB de las MPs Cu: (a) Hexagonales e (b) icosaédricas.

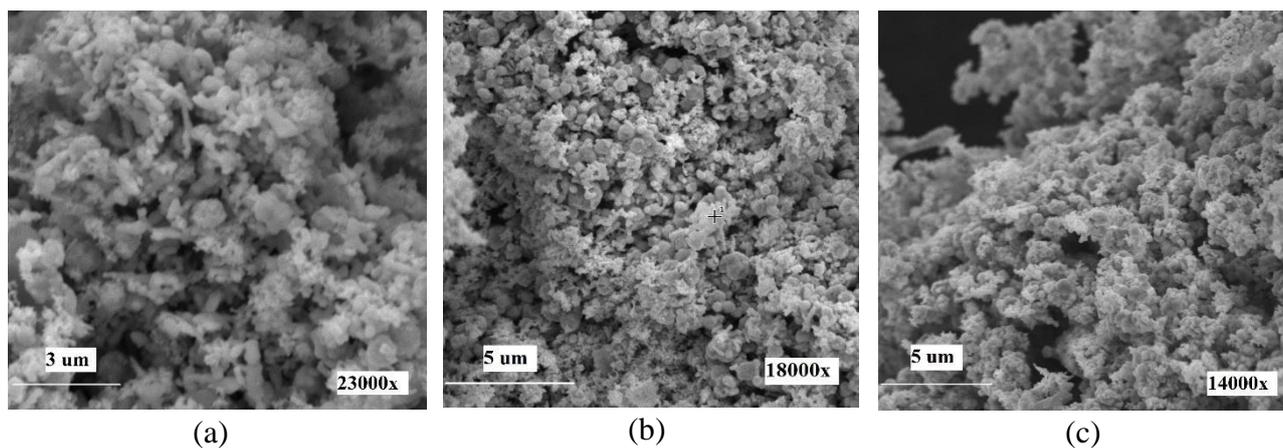


Figura 6. Imágenes MEB de las MPs Cu@Ag según las fracciones molares de Cu:Ag (a) 1:1, (b) 2:1 y (c) 3:1.

Tamaño de partículas

En la Figura 7.a, se muestra la selección de los diámetros de 121 micropartículas de la imagen MEB de MPs Cu (C), para la elección de partículas a las cuales se les midieron el tamaño, se utilizó la metodología utilizada por Bresch ²². Luego a partir de estos datos se generó un histograma de la distribución de diámetros (Figura 7.b) y este se realiza un análisis estadístico descriptivo donde el tamaño promedio de partícula fue de $3,52 \mu\text{m}$ y la desviación estándar $0,15 \mu\text{m}$. De forma similar se realizaron para las MPs Cu (B) y MPs Cu (D). En la Tabla 4, están los resultados de la morfología, tamaño promedio de las micropartículas y la desviación estándar. La fracción molar de butanol:glicerina 2:3 (MPs Cu (C)) nos permitió generar micropartículas con una menor polidispersidad de tamaño, ya que su desviación estándar fue menor que los demás resultados.

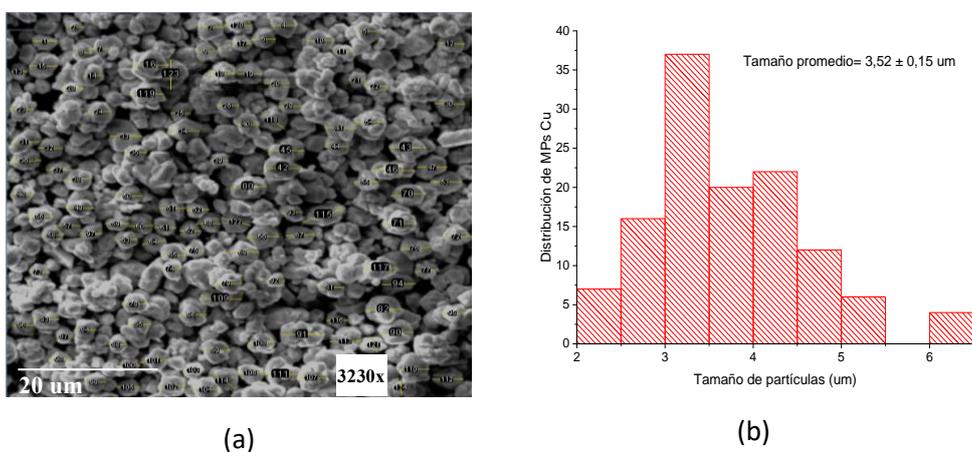
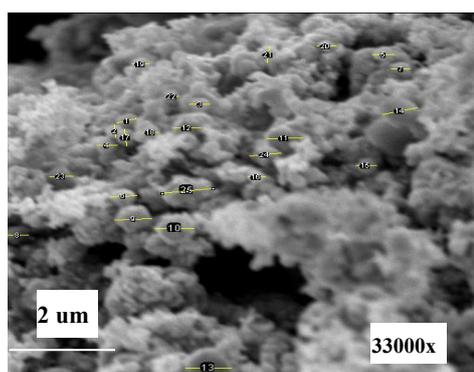


Figura 7. Análisis MEB de las MPs Cu (C): (a) Imagen MEB de MPs Cu y (b) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu.

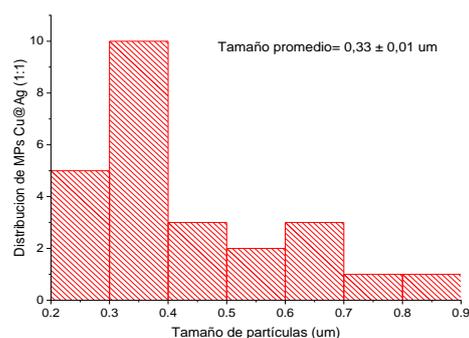
Tabla 4. Resumen de fracciones molares de la mezcla binaria, morfología, tamaño promedio y desviación estándar de las MPs Cu.

Ensayo	Butanol: Glicerina	Morfología	Tamaño promedio (μm)	Desviación estándar (μm)
Cu (A)	0:1	Conglomerado	No se puede determinar	-
Cu (B)	3:7	Amorfas dispersas	4,09	0,21
Cu (C)	2:3	Hexagonales e icosaédricas	3,52	0,15
Cu (D)	1:1	Ligeramente amorfas	3,08	0,33
Cu (E)	1:0	No se puede determinar	No se puede determinar	-

En la Figura 8.a y 8.b se realizó la determinación de diámetros promedios de MPs Cu@Ag 1:1 y la desviación estándar con el mismo método que las MPs Cu, de forma análoga se realizó para las otras MPs Cu@Ag, los resultados se observan en la tabla 5. En las tres síntesis de MPs Cu@Ag se forman conglomerados amorfos; de las cuales, las MPs Cu@Ag (1:1) son las que tuvieron menor tamaño promedio de partículas $0,33 \pm 0,01 \mu\text{m}$ y menor polidispersión, a comparación de las MPs Cu@Ag 2:1 y MPs Cu@Ag 3:1.



(a)



(b)

Figura 8. Análisis MEB de las MPs Cu@Ag (1:1): (a) Imagen MEB, (b) Histograma de distribución de los diámetros de MPs Cu@Ag (1:1).

Tabla 5. Resumen de la morfología y tamaños de las MPs Cu@Ag, de acuerdo con su relación molar.

Cu:Ag	Morfología	Tamaño promedio (μm)	Desviación estándar (μm)
1:1	Conglomerado amorfo	0,33	0,01
2:1	Conglomerado amorfo	0,52	0,16
3:1	Conglomerado amorfo	0,83	0,80

Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La composición elemental de las micropartículas se estudió a través de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). En la Figura 9 se muestra el espectro EDX de las MPs Cu (C) donde se exhiben solamente los picos de cobre, siendo 100 % el porcentaje en peso y porcentaje atómico en la superficie de las muestras. Los espectros EDX de las MPs Cu (B) y MPs Cu (D) también contienen únicamente los picos característicos del cobre.

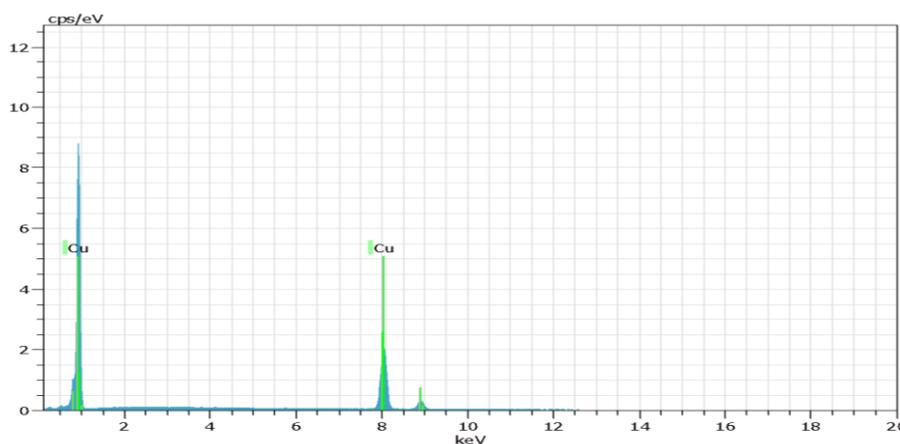
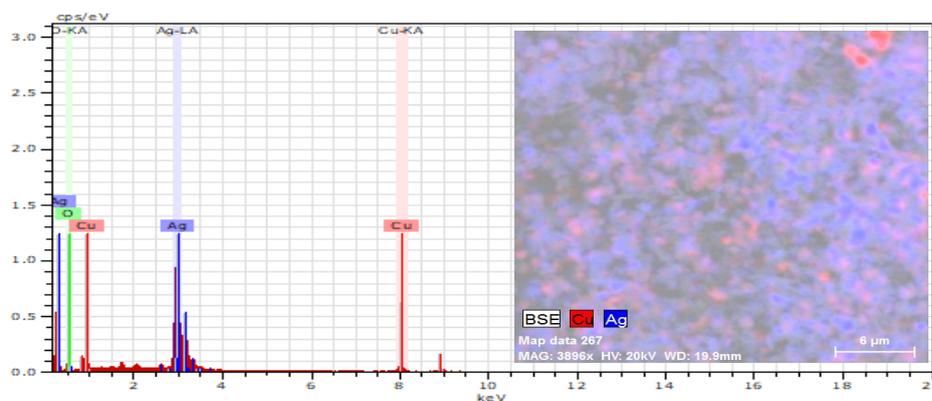
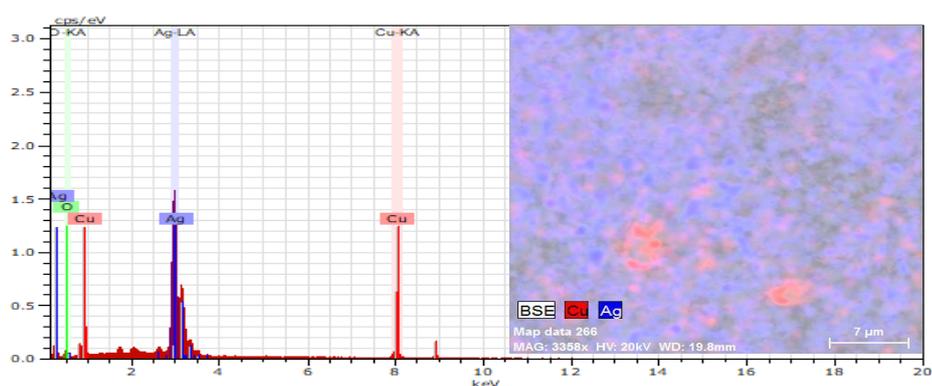


Figura 9. Espectro EDX de la imagen MEB de las MPs Cu (C).

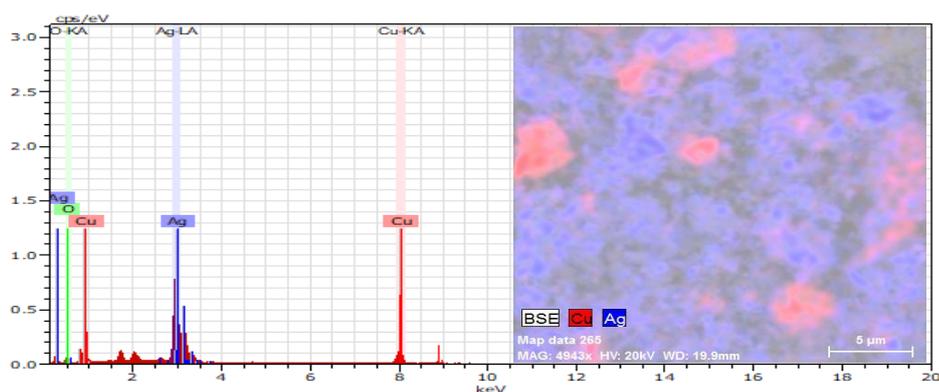
Se estudió la composición de las MPs Cu@Ag con mapeos superficiales de las imágenes MEB. Se presentan las imágenes MEB y el mapeo superficial de las MPs Cu@Ag 1:1, 2:1 y 3:1 en las Figuras 10.a, 10.b y 10.c, respectivamente; donde la zona roja corresponde al cobre y la zona azul corresponde a la plata. El recubrimiento del cobre con plata fue más heterogéneo en MPs Cu@Ag 3:1, mientras que fue más homogéneo en MPs Cu@Ag 1:1. Estos resultados son congruentes con la composición cuantitativa de la superficie por EDX mostrada en la tabla 6, al haber una mayor cantidad de plata, esta tiene una mayor probabilidad de recubrir la superficie del cobre, confirmando así la estructura core@shell de las MPs Cu@Ag^{12, 13}.



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Espectros EDX del mapeo superficial de las MPs Cu@Ag (a) Cu:Ag 1:1, (b) Cu:Ag 2:1 y (c) Cu:Ag 3:1.

Adicionalmente en la Tabla 6, se observa la presencia de oxígeno, zirconio y silicio, esto se puede deber al proceso de molienda húmeda, ya que las billas están compuestas por ZrO_2 y SiO_2 . El zirconio y el silicio no se observaron en los difractogramas porque el DRX analiza la composición de la muestra en general no la composición de la superficie que si realiza el EDX. Probablemente, el zirconio y el silicio se encuentran en mayor concentración cerca de la superficie de la partícula por el proceso de molienda mecánica.

Tabla 6. Composición elemental de las MPs Cu@Ag (1:1), (2:1) y (3:1) por espectroscopia EDX y mapeo superficial.

Cu:Ag	Elementos	W %	At %
1:1	Ag	74,75	42,38
	Cu	10,68	10,28
	O	11,33	43,29
	Zr	2,01	1,35
	Si	1,24	2,70
2:1	Ag	75,73	46,57
	Cu	11,96	12,48
	O	8,83	36,62
	Zr	2,37	1,73
	Si	1,10	2,60
3:1	Ag	57,48	32,34
	Cu	26,43	25,25
	O	9,19	34,88
	Zr	4,93	3,28
	Si	1,97	4,25

CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta el estudio experimental de los parámetros de síntesis para obtención de MPs Cu y MPs bimetálicas Cu@Ag mediante una mezcla butanol-glicerina. En la primera etapa, se obtuvo MPs Cu sin impurezas u otras fases por el método poliol vía microondas mediante diferentes proporciones de la mezcla butanol-glicerina, a diferencia de cuando se usó a uno de los solventes. Las mejores características fueron con el procedimiento Cu (C) cuyas fracciones molares de butanol-glicerina es de 2:3, teniendo una morfología poliédrica más regular, con un tamaño promedio de partícula de 3,52 μm y la desviación estándar de 0,15 μm . Debido a que ambos solventes son necesarios, el glicerol para favorecer la reducción del Cu y el butanol para disminuir la viscosidad. En la segunda etapa, se realizó un pretratamiento a las MPs Cu antes de la reacción de redox de transmetalación. Al inicio se realizó la molienda húmeda de las MPs Cu con el procedimiento Cu(C) con billas ZrO_2 y SiO_2 , esta es la razón por la cual aparecen presencias de zirconio, silicio y oxígeno en la superficie de las MPs Cu@Ag. Luego estas se ultrasonicaron disminuyendo más el tamaño de partícula, esto explica porque el tamaño de las MPs Cu@Ag son menores a las MPs Cu. En la última etapa, se obtuvieron las MPs Cu@Ag mediante la reacción de transmetalación usando tres relaciones molares de Cu:Ag 1:1, 2:1 y 3:1, siendo estas amorfas y formando cúmulos. De aquellas las MPs Cu:Ag 1:1 presentaron un menor tamaño promedio de partículas de 0,33 μm y desviación estándar de 0,01 μm . Ya que a mayor cantidad de plata se puede cubrir más eficientemente la superficie del cobre.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú) del Ministerio de la Producción mediante el proyecto No 357-PNICPPIBA-2014 por el financiamiento brindado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abhinav KV, Rao R VK, Karthik PS, Singh SP. Copper conductive inks: Synthesis and utilization in flexible electronics. *RSC Adv.* 2015; 5:63985-64030. doi:10.1039/c5ra08205f.
2. Tamayo L, Azócar M, Kogan M, Riveros A, Páez M. Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2016; 69:1391-409.
3. Chalayon P, Tangwongsan C. Antibacterial effects of Copper Microparticles/Copper Nanoparticles/Copper(II) Oxide Nanoparticles and Copper Microparticles/Copper Nanoparticles/Copper(I) Oxide Nanoparticles from Ultrasono-Electrochemical with Hydrothermal assisted synthesis method. *Eng J.* 2021; 25(6): 55-66.
4. Pajor-Świerzy A, Farraj Y, Kamyshny A, Magdassi S. Air stable copper-silver core-shell submicron particles Synthesis and conductive ink formulation. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2017;521. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.08.026.
5. Park JW, Jang YR, Shin HS, Kim HS, Kim JJ. A Study on Copper/Silver Core-Shell Microparticles with Silver Nanoparticles Hybrid Paste and its Intense Pulsed Light Sintering Characteristics for High Oxidation Resistance. *Int J Precis Eng Manuf.-Green Tech.* 2021; 8(6):1649-1661.
6. Paszkiewicz M, Gołębiewska A, Rajski Ł, Kowal E, Sajdak A, Zaleska-Medynska A. Synthesis and characterization of monometallic (Ag, Cu) and bimetallic Ag-Cu particles for antibacterial and antifungal applications. *J Nanomater.* 2016; 2016:2187940. doi:10.1155/2016/2187940.
7. Banik M, Patra M, Dutta D, Mukherjee R, Basu T. A simple robust method of synthesis of copper-silver core-shell nano-particle: Evaluation of its structural and chemical properties with anticancer potency. *Nanotechnology.* 2018;29(32):325102. doi: 10.1088/1361-6528/aac372.
8. Kim NR, Shin K, Jung I, Shim M, Lee HM. Ag-Cu Bimetallic Nanoparticles with Enhanced Resistance to Oxidation: A Combined Experimental and Theoretical Study. *J Phys Chem C.* 2014; 118(45):26324-26331.
9. Kustov L, Vikanova K. Synthesis of Metal Nanoparticles under Microwave Irradiation: Get Much with Less Energy. *Metals (Basel).* 2023;13(10):1714. doi:10.3390/met13101714.
10. Cao V Du, Tran NQ, Nguyen TPP. Synergistic effect of citrate dispersant and capping polymers on controlling size growth of ultrafine copper nanoparticles. *J Exp Nanosci.* 2015;10(8): 576-587.
11. Sakthisabarimoorthi A, Jose M, Martin Britto Dhas SA, Jerome Das S. Fabrication of Cu@Ag core-shell nanoparticles for nonlinear optical applications. *J Mater Sci: Mater Electron.* 2017;28(6):4545-4552.

12. Jin X, Mao A, Ding M, Ding P, Zhang T, Gu X, et al. A Simple Route to Synthesize Cu@Ag Core-Shell Bimetallic Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Appl Spectrosc.* 2016; 70:1692-1699.
13. Kheawhom S, Panyarueng P. Synthesis and characterization of copper-silver core-shell nanoparticles by polyol successive reduction process. *MRS Online Proceedings Library* 2014; 1630:625. doi:10.1557/opl.2014.83.
14. Dobrovolný K, Ulbrich P, Švecová M, Rimpelová S, Malinčík J, Kohout M, et al. Copper nanoparticles in glycerol-polyvinyl alcohol matrix: In situ preparation, stabilisation and antimicrobial activity. *J Alloys Compd.* 2017;697: 147-155.
15. Nirmala Grace A, Pandian K. One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol-A comparative study. *Mater Chem Phys.* 2007;104(1): 191-198.
16. Ong HR, Khan MMR, Ramli R, Du Y, Xi S, Yunus RM. Facile synthesis of copper nanoparticles in glycerol at room temperature: Formation mechanism. *RSC Adv.* 2015;5(31): 24544-24549.
17. Das A, Yadav RN, Banik BK. Microwave-induced conversion of electromagnetic energy into heat energy in different solvents: synthesis of β -lactams. *Chem J Mold.* 2022;17(1): 62-66.
18. Moran MJ, Martina K, Stefanidis GD, Jordens J, Gerven TV, Goovaerts V, et al. Glycerol: An Optimal Hydrogen Source for Microwave-Promoted Cu-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline. *Front Chem.* 2020;8 :34. doi:10.3389/fchem.2020.00034.
19. Yu X, Li J, Shi T, Cheng C, Liao G, Fan J, et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics. *J Alloys Compd.* 2017;724:365-372.
20. Cheng C, Arunagiri T, Chyan O. Electrodeposition of Silver and Copper/Silver Multilayer on Ruthenium Substrate as a Potential New Metal Interconnect for Integrated Circuits. *Am J Undergrad Res.* 2003;2(1): 11-18.
21. Bergeret G, Gallezot P. Particle Size and Dispersion Measurements. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* John Wiley & Sons, Ltd; 2008. p. 738-65. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0038.
22. Bresch H, Hodoroba VD, Schmidt A, Rasmussen K, Rauscher H. Counting Small Particles in Electron Microscopy Images—Proposal for Rules and Their Application in Practice. *Nanomaterials (Basel).* 2022;12(13):2238. doi: 10.3390/nano12132238.

OPTIMIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN ABSORBENTE DEL CONTAMINANTE GASEOSO ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S) EMPLEANDO POLISACÁRIDOS *ULVAN*

María Fátima Coasaca Camacho^a, Holger Jelimer Maldonado García^a, Karen N. Gonzales^{b,c}, Fernando G. Torres^b, Omar P. Troncoso^b

RESUMEN

La presencia de ácido sulfhídrico (H₂S) en el medio ambiente representa un peligro para la salud de las personas. Los métodos convencionales para la detección de H₂S requieren del uso de soluciones captadoras, las cuales contienen sulfato de cadmio (CdSO₄), hidróxido de sodio (NaOH) y arabinogalactano, que a su vez puede provocar daños en la salud por una constante exposición. En el presente trabajo se validó el uso de polisacáridos *Ulván*, como aditivo reemplazante en la preparación de la solución absorbente del contaminante gaseoso ácido sulfhídrico (H₂S) según la metodología COVENIN 3571:2000 Calidad de aire. Determinación de la concentración sulfuro de hidrogeno (H₂S(g)) en la atmosfera. Los resultados obtenidos en la validación del método modificado (porque se modificó la solución absorbente) fueron analizados a través de parámetros como linealidad, precisión, veracidad, selectividad, rango de trabajo, límite de detección, límite de cuantificación, robustez e incertidumbre. Se determinó que los datos obtenidos fueron precisos debido a que el % de desviación estándar relativa (RSD) de repetibilidad fue menor al %RSD de Horwitz. Además, a partir de la curva de calibración, se comprobó la linealidad satisfactoria del método modificado con polisacáridos *Ulván* debido a que el coeficiente de determinación (R²) fue superior a 0.995. Los valores límite de detección (LOD) y cuantificación (LDQ) de H₂S fueron de 0.47 µg/m³ y 1.88 µg/m³, respectivamente. Finalmente, las evaluaciones a distintos tiempos de desarrollo del color azul de metileno fueron robustos, y se pueden trabajar en condiciones normales sin afectar la reproducibilidad de los resultados. El método modificado y optimizado con la presencia de polisacáridos *Ulván* fue validado cumpliendo con los parámetros requeridos de aceptación propuestos. De esta manera, se concluyó que el *Ulván* representan una potencial alternativa para aplicaciones en la detección de gases contaminantes como el H₂S(g).

Palabras clave: Adsorción, Validación, ácido sulfhídrico, polisacáridos *Ulván*, espectrofotometría UV-Vis.

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. República de Venezuela s/n, Lima 15081, Perú. maria.coasaca@unmsm.edu.pe

^b Departamento de Ingeniería Mecánica, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, 15088, Lima, Perú.

^c Departamento de Termodinámica Aplicada, Instituto Tecnológico de La Energía, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera S/N, 46022, Valencia, España.

OPTIMIZATION OF THE ABSORBENT SOLUTION OF THE HYDROGEN SULFIDE (H₂S) GASEOUS POLLUTANT USING *ULVAN* POLYSACCHARIDES

ABSTRACT

Hydrogen sulfide (H₂S) in the environment represents a danger to people's health. Conventional methods for monitoring H₂S require absorbent solutions, which usually contains harmful substances such as cadmium sulphate (CdSO₄). Constant exposure to cadmium sulphate may cause health damage. In the present work, *Ulvan* polysaccharides were evaluated as additives in the preparation of absorbent solutions for H₂S(g) capture. The resultant *Ulvan*-based solution featured low content of harmful substances such as cadmium sulphate, sodium hydroxide, and arabinogalactan. The parameters used to validate the performance of the prepared *Ulvan*-based absorbent solutions included linearity, precision, selectivity, working range, detection limit, quantification limit, robustness, and uncertainty. The relative standard deviation of repeatability (%RSD) was compared to the Horwitz's %RSD. It was found that %RSD was less than Horwitz's %RSD. This showed that measurements were accurate. The linearity of the calibration curve made with the *Ulvan*-based solutions featured a coefficient of determination (R²) higher than 0.995. The limit of detection (LOD) and quantification (LDQ) values of H₂S(g) were 0.13 µg/m³ and 0.26 µg/m³, respectively. Finally, the groups evaluated at different color reaction times were robust. This showed that the determination of H₂S(g) content using the *Ulvan*-based absorbent solution could be performed under normal conditions without affecting the reproducibility of the results. The modified and optimized method with *Ulvan* polysaccharides complied with the required acceptance parameters proposed. These results showed that *Ulvan* represents a potential alternative for applications related to detecting polluting gases such as H₂S(g).

Key words: Validation, hydrogen sulfide, *Ulvan* polysaccharides, UV-Vis spectrophotometry.

INTRODUCCIÓN

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) explica que el ácido sulfhídrico se forma de manera natural debido a las emisiones de gases de los volcanes o grietas submarinas; se produce debido a la actividad humana, es decir por plantas industriales, plantas petroquímicas, refinerías de petróleo, plantas procesadoras de alimentos, entre otros¹. El ácido sulfhídrico (H₂S) conocido como sulfuro de hidrógeno o gas de alcantarilla, es un gas tóxico y venenoso, incoloro e inflamable. La presencia del H₂S en el aire puede afectar a los seres humanos porque ocasiona la inhibición de la actividad de la enzima citocromo oxidasa, lo cual deriva en problemas asociados a la diabetes, isquemia, e incluso cáncer^{2,3}. El olor típico del H₂S está relacionado a sustancias podridas, es posible cuantificar su presencia en concentraciones que van desde los 0.005 a 0.3 ppm (partes de H₂S en 1 millón de parte de aire)⁴. Cuando las concentraciones del H₂S sobrepasan los valores mencionados en el ambiente, una persona puede perder la capacidad de identificarlo por el olfato, representando así un mayor peligro en la salud^{1,4}.

Se han reportado investigaciones que evidencian la efectividad del empleo de biopolímeros en diferentes métodos para absorber selectivamente H_2S presente en el aire. Uno de los biopolímeros más usados es el quitosano, derivado de la quitina, el cual se obtiene de exoesqueletos de crustáceos. Abu-Hani et al., 2017, desarrollaron films de quitosano con glicerol para ser utilizados como sensores flexibles quimioresistivos para la detección de $H_2S_{(g)}$ hasta concentraciones de 1000 ppm^5 . Se obtuvo el límite de detección de $H_2S_{(g)}$ de 15 ppm para un rango de temperaturas entre $20 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, así también comprobaron la selectividad del sensor basado en quitosano para la detección de $H_2S_{(g)}$ en una mezcla con otros gases como el hidrógeno (H_2) y etileno (C_2H_4). El quitosano también ha sido empleado como matriz biopolimérica, en la cual se han cargado diferentes sustancias que incluyen iones de cobre (II), sulfato de hierro, zeolitas, nanopartículas de oro y plata^{1,6-8}. Por ejemplo, los sensores colorimétricos basados en sulfato de hierro y quitosano permitieron la detección de $H_2S_{(g)}$ mediante la visualización del cambio de color de amarillo a negro a medida del paso del tiempo de contacto con dicho gas, siendo la respuesta de detección más rápida reportada a los 30 s de exposición a una concentración de 100 ppm de $H_2S_{(g)}$ ¹.

Asimismo, se ha reportado el uso de biopolímeros derivados de algas marrones como el alginato, el cual fue empleado para desarrollar biorreactores que contenían microorganismos sulfuro oxidadoras como las *Thiobacillus sp.* para la remoción continua hasta 600 ppm de $H_2S_{(g)}$ durante un máximo de 240 h^9 .

Uno de los biopolímeros que recientemente se encuentra siendo investigado para determinar sus potenciales aplicaciones en el campo biomédico, energético, remediación, entre otros, es el *Ulvan*¹⁰⁻¹². A partir de algas verdes del género *Ulva sp.*, se pueden extraer polisacáridos sulfatados conocidos como *Ulvan* que se componen de ácidos aldobiurónicos del tipo A y B, y la nomenclatura que se les designa es i) A3s= ácido β -D-glucurónico^{1,4} unido a α -L-ramnosa3-sulfato, ii) B3s= ácido α -L-idurónico está enlazado^{1,4} al 3-sulfato de α -L-ramnosa.

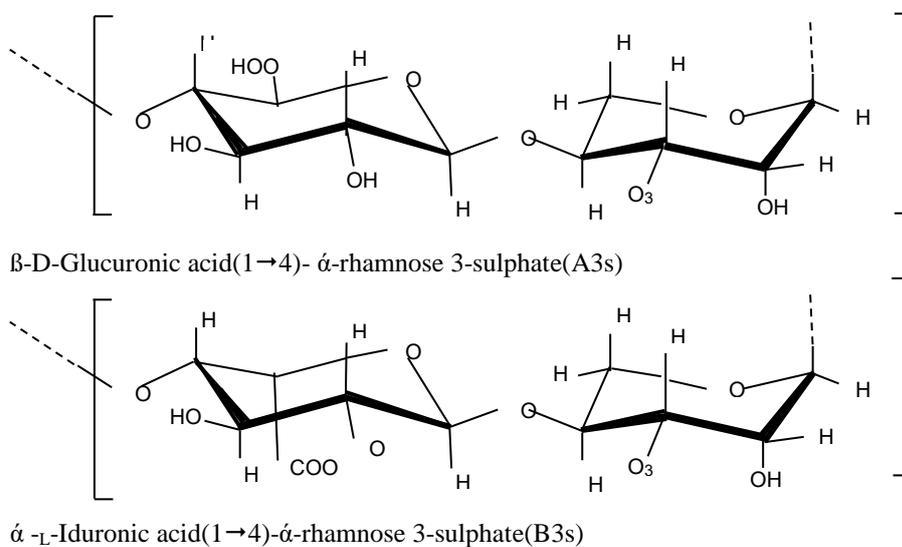


Fig. 1. Unidades repetitivas de disacáridos más representativos del *Ulvan*.

El presente trabajo tiene como objetivo principal utilizar el polisacárido *Ulvan* como aditivo en la solución absorbente de $H_2S_{(g)}$ a fin de optimizar las condiciones de muestreo y reemplazar a los reactivos convencionales que se suelen emplear para la detección de dicho gas. Los métodos tradicionales para la detección de H_2S presente en el aire requieren del uso un tren de muestreo con una solución captadora o absorbente. Esta solución absorbente principalmente contiene sulfato de cadmio ($CdSO_4$), que al entrar en contacto con el $H_2S_{(g)}$ produce sulfuro de cadmio (CdS). El uso de $CdSO_4$ puede provocar daños a nivel respiratorio, a la vez que, una constante exposición puede provocar en las personas enfermedades renales, enfermedad a los huesos, incluso enfermedades cancerígenas; sumado al daño que provoca en ecosistema afectando plantas y suelos¹³. Resulta necesario identificar sustancias no contaminantes que permitan disminuir el uso de $CdSO_4$ en la solución absorbente, pero sin afectar la efectividad de la captación del H_2S en el aire. Además, el uso de polisacáridos *Ulvan* derivados de algas verdes permitirá explotar un recurso que actualmente no se aprovecha para fines tecnológicos relacionados con la captación de contaminantes presentes en el aire.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos: Materiales de partida

Se empleó arabinogalactano (polímero foto protector) (Sigma-Aldrich), sulfato de cadmio (A.C.S; JT Barker), tiosulfato de sodio anhidro ($\geq 98.0\%$, Merck), yodato de potasio (traceable to NIST SRM Certipur, Merck), yoduro de potasio (PA, JT Baker), cloruro férrico (PA; JT Baker) y yodo resublimado (PA; JT Baker.); etanol (PA; J. T. Baker), hidróxido de sodio (PA; Merck), ácido clorhídrico (PA; J.T. Baker), almidón (PA, Merck), ácido sulfúrico (PA, J. T. Baker), N.N-Dimetilfenilendiamina dihidrocloruro (A.C.S; Merck), *Ulvan*, y agua destilada.

Soluciones preparadas

- I. Solución madre de amina: se preparó empleando H_2SO_4 98% con agua destilada en un ratio 25:15 (v/v) y 9.2 g de N.N-Dimetilfenilendiamina dihidrocloruro.
- II. Solución de trabajo de amina: se elaboró con 60 mL de una mezcla 1:1 (v/v) de H_2SO_4 98% con agua destilada y 1 mL de la solución madre de amina.
- III. Solución de almidón: se preparó al 0.4 % empleando agua destilada.
- IV. Solución de cloruro férrico: se preparó disolviendo 2 g en 25 mL.
- V. Solución de tiosulfato sódico 0.1N: se disolvió 12.6910 g por cada 1 L de agua destilada.
- VI. Solución de yodato de potasio: se disolvió 1.5 g por cada 500 mL de agua destilada.
- VII. Solución de yodo (0.1N): se disolvió 12.6910 g por cada 1 L de agua destilada que contiene 100 g de solución de yodato de potasio.
- VIII. Solución madre de sulfuro sódico: se pesó entre 7-7.5 g de sulfuro sódico nonahidratado en 1L de agua destilada.
- IX. Soluciones para la curva de calibración de sulfuro de hidrogeno: a partir de la solución madre de sulfuro sódico se preparó la solución stock de sulfuro de hidrogeno de 1022.5 $\mu g H_2S/mL$. Dicha solución se empleó para obtener diluciones a 102.25 $\mu g H_2S/mL$ y luego a 1.0225 $\mu g H_2S/mL$. Esta última solución fue utilizada para obtener las soluciones estándar, las cuales fueron medidas a 665 nm

en el Espectrofotómetro UV-VIS (Perkin Elmer Lambda 365+) para obtener las absorbancias.

Extracción de polisacáridos *Ulvan*:

Se emplearon algas verdes comerciales *Ulva nematoidea*, las cuales fueron identificadas con el manual del Instituto del Mar del Perú – IMARPE (14). Las algas fueron lavadas con abundante agua destilada, secadas en una estufa a 40 °C, trituradas y almacenadas a 4 °C. La obtención de polisacáridos *Ulvan* a partir de las algas verdes es un método propio, y consistió en los siguientes pasos:

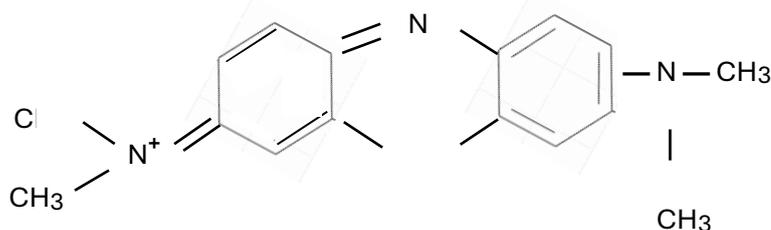
- I) Pre-tratamiento: Por cada 34 g de alga verde seca se empleó 500 mL de etanol y se colocaron con agitación magnética constante (350 rpm) a temperatura ambiente. Luego de 24 h, se descartó el sobrenadante, y el resto de algas fueron secados a 40 °C.
- II) Extracción: las algas obtenidas se trataron con agua destilada en un ratio de 1:35 (w/v) con agitación constante a 80 °C por 6 h. La mezcla obtenida fue centrifugada a 10,000 rpm y el sobrenadante fue recolectado y concentrado a 60 °C hasta la mitad de su volumen.
- III) Precipitación: Los polisacáridos *Ulvan* fueron precipitados empleando etanol con un ratio de 1:2 (v/v) en un baño de hielo. El precipitado obtenido fue purificado con lavados usando etanol. Luego fueron secados a 40 °C en una estufa y finalmente, triturados y almacenados en un desecador.

Determinación de la concentración de H₂S

Se siguió la metodología de la COVENIN 3571:2000 Calidad de aire. Determinación de la concentración sulfuro de hidrogeno (H₂S_(g)) en la atmosfera. En la cual se describe el monitoreo del gas (H₂S) en el aire, para lo cual se emplea un tren de muestreo con burbujeadores instalados, las condiciones de muestreo indicados en la norma son 25 °C, 50 mL de solución absorbente y flujo de muestreo 0.2 L/min durante 24 horas. La solución absorbente está compuesta por sulfato de cadmio, hidróxido de sodio y arabinogalactano. El sulfato de cadmio (CdSO₄) al entrar en contacto con el H₂S (g) produce sulfuro de cadmio (CdS), el cual reacciona con la solución de trabajo de amina, en presencia del cloruro férrico, para formar el Azul de metileno.

La parte de análisis se realiza colorimétricamente a 665nm, construyendo una curva de calibración: Concentración vs Absorbancia utilizando como solución madre el sulfuro sódico. A todas soluciones se le agregó 1 mL de solución de trabajo de amina y 2 gotas de la solución de cloruro férrico, posteriormente se agitó y se esperó 30 minutos para que el color azul de metileno se desarrolle.

Figura 2. Azul De metileno



Optimización de la solución absorbente

La composición inicial de la solución absorbente está en relación a lo reportado en la norma para la determinación de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ COVENIN 3571:2000. Se utilizó 4.3 g de sulfato de cadmio, 0.3 g de hidróxido de sodio y 10 g de arabinogalactano para 1 L de agua. De acuerdo a lo expuesto se busca optimizar la solución eliminando el máximo de componentes tóxicos posibles, de tal manera la solución absorbente sea más amigable al medio ambiente. La solución absorbente modificada, contuvo el polisacárido *Ulván* en un rango desde 2 – 80 % (wt.).

Para evaluar el rendimiento, se preparó la solución absorbente original y se le realizó la inyección del gas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ en la concentración 3.51 ug/m^3 , luego se procedió a preparar la solución absorbente optimizándola, inyectando el gas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a la misma concentración, para determinar el porcentaje de rendimiento se dividió el resultado obtenido por la solución absorbente optimizada sobre la solución absorbente original por cien.

Validación del método de ensayo

La NTP-ISO/IEC 17025:2017¹⁵ en el ítem 7.2.2 Validación de Métodos establece validar los métodos de ensayo normalizados modificados. En el presente trabajo se realiza un cambio en el método, el tiempo de muestreo se fijó en 24 horas, tal cambio lo realizan todos los laboratorios que tienen implementado el método de la COVENIN, es un requisito del protocolo nacional de monitoreo de la calidad ambiental del aire, el cual indica que el gas $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ debe ser muestreado durante 24 horas. Además, se está reemplazando un reactivo en la solución absorbente.

Directriz de Validación

La DA-acr-20D Directriz para la validación de métodos de ensayo, establece los parámetros a ser evaluados en el método de ensayo.

- Veracidad: Grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia. [c].
- Precisión: Grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones estipuladas. [ISO 5725-1]
- Selectividad: La capacidad de un método para determinar con exactitud y e especificidad el analito de interés en la presencia de otros componentes en una matriz de la muestra bajo condiciones indicadas de la prueba¹⁶.
- Sensibilidad: Es el cambio en la respuesta de un instrumento de medida dividido por el cambio correspondiente en el estímulo¹⁶.
- Rango: Es el intervalo entre la más alta y la más baja concentración del analito en la muestra, para la cual se ha demostrado que el método analítico tiene un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad.
- Linealidad: Define la capacidad del método para obtener los resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito¹⁶.
- Límite de detección: La concentración más baja del analito en una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificable bajo condiciones indicadas de la prueba¹⁶.
- Límite de cuantificación: La concentración más baja de un analito que se puede determinar con aceptable precisión (repetibilidad) y exactitud bajo condiciones indicadas de la prueba¹⁶.

- Robustez: Es la capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en parámetros del método, y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su normal uso¹⁶.
- Incertidumbre: Es un intervalo asociado con un resultado de medida que expresa los valores que razonablemente pueden ser atribuido a la cantidad.

Parámetros de validación evaluados

Para la evaluación de los parámetros de validación fueron 3 analista químicos los que realizaron el ensayo en un número de 10 repeticiones, teniendo un tamaño de muestra total de 30. Como valor de referencia se realizó la inyección del gas H₂S a la solución absorbente optimizada en dos concentraciones 3.51 ug/m³ y 13.54 ug/m³,

Los parámetros evaluados fueron:

- I. Veracidad: Se evaluó en dos niveles de concentración para determinar el grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de cada serie de resultados y el valor de referencia.
- II. Precisión: El grado de coincidencia se evaluó con un tamaño de muestra n=30, se expresó como porcentaje de la desviación estándar relativa de repetibilidad (%RSDr), el cual se calculó como la ratio entre la desviación estándar de repetibilidad y el valor promedio de concentración. Además, se calculó desviación estándar relativa de Horwitz mediante la ecuación (1) utilizando la concentración (C) del H₂S en ug /m³ detectados.

$$RSD_H = 2^{(1-0.5\log C)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

- III. Linealidad: se emplearon cinco niveles de solución estándar a concentraciones 0.6, 1.5, 3.0, 5.0 y 7.0 µg/muestra, preparados del estándar interno 1022.5 µg H₂S/mL. Los resultados fueron analizados a través del coeficiente de correlación y el intercepto usando EXCEL
- IV. Rango: Es el intervalo entre la más alta y más baja concentración (cantidades) del analito en la muestra, para la cual se ha demostrado que el método analítico tiene un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad. [Text on validation of analytical procedure. Ich harmonised Tripartite Guideline].
- V. Límite de detección (LOD) y cuantificación (LDQ): se calcularon a partir de la varianza y desviación estándar, para un n=10, nivel de confianza del 0.05 y un valor del factor de cobertura de 4.
- VI. Especificidad: Se determinó comparando el valor esperado (3.51 ug/m³) con una serie de muestras fortificadas en ese mismo valor.
- VII. Robustez: la medida de la resistencia del método modificado se evaluó usando ANOVA (p<0.05) para un n=30 y tiempos de detección de 30 min, 60 min y 90 min.
- VIII. Incertidumbre: este parámetro fue calculado según la metodología declarada en la Guía Eurachem¹⁶. En el cual del mesurando, el mesurando es el cálculo o formula que utiliza el método para emitir un resultado, identifica los factores que aportan en ella y va calculando uno por uno el aporte de cada factor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La optimización de la solución absorbente consistió en la evaluación del efecto del uso del polisacárido *Ulvan* en un rango desde 2 – 80 % (wt.) en reemplazo de los reactivos convencionales para la detección de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$.

Primero, se obtuvo que reemplazando el 80 % (wt.) del contenido de reactivos convencionales (CdSO_4 , NaOH y arabinogalactano) por *Ulvan* generaba un rendimiento del 40 %, mientras que el uso de *Ulvan* al 5% permitió alcanzar un rendimiento de 94%. Una vez obtenido el porcentaje de *Ulvan* adecuado para la solución absorbente, se continuó evaluando la disminución del uso de otros reactivos.

En segundo lugar, se evaluó la disminución del reactivo arabinogalactano en un rango de 0 – 100 % (wt.), manteniendo el porcentaje de *Ulvan* constante (5 % wt.). Se obtuvo que el rendimiento para un contenido de 100 %, 50 % y 0 % (wt.), fue de 94 %, 92 % y 92 %, respectivamente. Dichos resultados respaldan que la eliminación del reactivo arabinogalactano no cambia significativamente el rendimiento de la solución absorbente. En tercer lugar, se evaluó el efecto de la disminución del contenido de NaOH en la solución absorbente en un rango de 0 – 100 % (wt.), manteniendo el porcentaje de *Ulvan* constante (5 % wt.). El análisis indicó que para un contenido de 100 %, 50 % y 0 % (wt.) de NaOH, se obtuvo el mismo rendimiento de 92 %, lo cual permitió indicar que el reactivo NaOH no cambia significativamente el rendimiento de la solución absorbente en la concentración evaluada.

Finalmente, se evaluó la disminución de la presencia de CdSO_4 . Se evaluó el contenido del CdSO_4 al 100 %, 95 % y 90 % (wt.), manteniendo el porcentaje de *Ulvan* constante (5 % wt.). El estudio reveló que el uso de CdSO_4 al 100 %, 95 % y 90 % (wt.) permitió alcanzar rendimiento con 92 %, 91 % y 75 %, respectivamente. En esta última etapa, se observó que la disminución del sulfuro de cadmio si afecta el rendimiento de la solución absorbente por tal razón se decidió reducir sólo en un 5 % el CdSO_4 . Este resultado fue evaluado (n=5) para determinar si es reproducible. Se obtuvo un rendimiento del 91% para dichas repeticiones concluyendo que el uso del *Ulvan* para la elaboración de soluciones absorbentes de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ permitió la eliminación total de 2 reactivos de los 3 componentes originales y una disminución del CdSO_4 . Esto puede estar relacionado a la estructura del *Ulvan*. Al ser un polisacárido sulfatado, puede interaccionar favorablemente con el $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$.

La validación del método con la solución absorbente optimizada (5 % wt. de *Ulvan* y 95 % (wt) de CdSO_4), obtuvo los siguientes resultados:

Primero se evaluó si los conjuntos de datos presentan distribución normal, para ello se utilizó el estadístico Anderson-Darling, el cual evalúa normalidad de acuerdo a la distribución que presentan los datos. Se obtuvo como resultado que los conjuntos de datos presentan una distribución normal pues el p value de cada grupo de resultados es mayor a 0.05. (p value: 0.217, 0.178, 0.178 para el primer nivel y p value: 0.393, 0.447, 0.178 para el segundo nivel)

La consistencia de datos se realizó en dos niveles, $3.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ y $13.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$, porque de acuerdo al rango de trabajo 2 a $24 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$, dividir en solo 2 niveles es suficiente para demostrar exactitud en los resultados, y se obtuvo un sesgo de 0.667 % y 0.094 %, respectivamente, con un total de 30 repeticiones y a un nivel de significancia $\alpha=0.05$.

La veracidad de la solución absorbente optimizada se evaluó en los mismos niveles mencionados de $\mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ y se determinó que los % de recuperación fueron de 100 % y

99 %. Ambos se encuentran dentro del rango de aceptación con un mínimo de 80 % y máximo de 120 %, al 95 % de confianza (Referencia tomada de la AOAC Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements p,9). A partir de ello, se estableció la veracidad de los resultados.

La precisión fue evaluada utilizando el estadístico de desviación estándar relativa de Horwitz mediante la ecuación (1) para un número de repeticiones de 30 en total entre los 3 analistas. Se determinó la varianza, la desviación estándar, el valor promedio de la concentración de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, y el el % RSD_r . Se definió el criterio de decisión para un $\text{RSD}_r \leq 0.67 * \text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ para los dos niveles de concentración de $3.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ y $13.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$. En ambos rangos los datos son precisos debido a que el %RSD de repetibilidad (1.53 y 0.41, respectivamente) fue menor al %RSD de Horwitz *0.67 (8.87 y 7.24, respectivamente).

En la figura 1 se muestra la curva de calibración de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$, a partir de la cual se obtiene la ecuación de la curva $\text{Abs}=0.078\text{C} + 0.073$, donde “Abs” es la absorbancia y “C” es la concentración en $\mu\text{g H}_2\text{S}/\text{mL}$. Además, se determinó que el coeficiente de determinación (R^2) fue superior a 0.995. Dichos resultados confirmaron la linealidad satisfactoria del método modificado con polisacáridos *Ulván*.

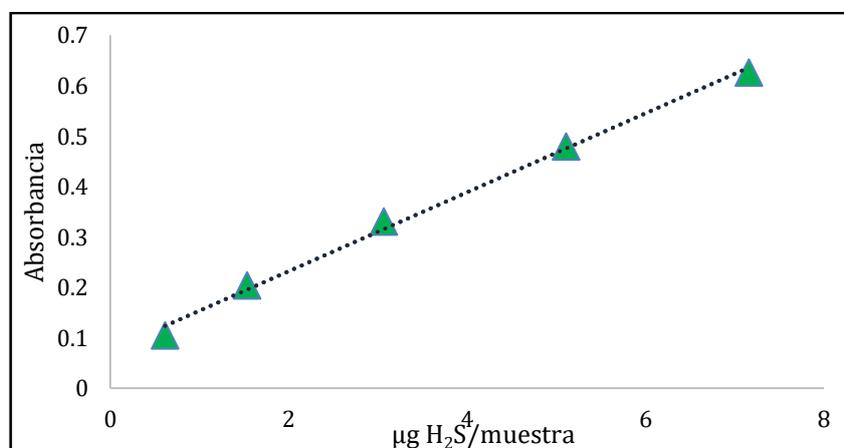


Figura 3. Imagen representativa de la curva de calibración de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. La ecuación de la curva se define como $\text{Abs}=0.078\text{C} + 0.073$, con un $\text{R}^2= 0.996$.

El rango de trabajo para el método es $2.1 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ a $24.7 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$, en este intervalo de concentración se determinó veracidad, precisión y linealidad.

El límite de detección (LOD) y cuantificación (LDQ) de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ empleando el método con la solución absorbente optimizada con polisacáridos *Ulván* se determinaron a un nivel de confianza del 95 %, con 29 grados de libertad y t (de tabla para una cola al 95 % de confianza) de 2,045. Se obtuvo que el valor de LOD y LDQ fue de $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

La especificidad se determinó comparando una serie de 10 resultados con el valor esperado (el valor referencial de $3.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$), con el estadístico t-student, el cual nos dio un p-value de 0.447 mayor al 0.05, lo que confirma que hay especificidad en el método.

La robustez del método propuesto se evaluó en función al tiempo de lectura que fue definido en el presente trabajo como el tiempo de reacción del color azul de metileno a 30 min, 60 min y 90 min. La concentración evaluada fue de 13.5 ug H₂S/m³. Los datos obtenidos de las concentraciones de H₂S_(g)/m³ fueron normales y el Análisis de la Varianza (ANOVA) permitió determinar que los grupos de resultados mostrados en la tabla 1 son estadísticamente iguales (p-value ≥ 0.05). Por lo tanto, el método es robusto para el tiempo de desarrollo de color, y se pueden trabajar en cualquiera de los tiempos evaluados sin afectar la reproducibilidad de los resultados.

Tabla 1. Robustez del método propuesto empleando *Ulvan* en la solución absorbente de H₂S_(g).

N°	Condición: Tiempo de reacción (30 min, 60 min y 90 min) del color azul de metileno		
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
	30 min	60 min	90 min
1	13.53	13.48	13.58
2	13.62	13.58	13.53
3	13.48	13.67	13.58
4	13.58	13.62	13.48
5	13.48	13.48	13.67
6	13.43	13.43	13.43
7	13.53	13.62	13.48
8	13.58	13.53	13.58
9	13.48	13.48	13.62
10	13.43	13.43	13.43

La incertidumbre del método se estimó según la metodología de la Guía Eurachem, la cual parte con la determinación del mesurando (formula con la cual se calcula el resultado), para nuestro método se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Resultado}(\mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3) = \frac{(\mu\text{g H}_2\text{S}/\text{muestra}) \times F_d}{V_{std}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

Resultado (ug H₂S / m³): Es el resultado final que indica los microgramos de ácido sulfhídrico por metro cubico de aire.

ug H₂S / muestra: Es el resultado que indica los microgramos de ácido sulfhídrico en la solución absorbente y proviene de la curva de calibración preparada con el sulfuro de sodio noahidratado.

Vstd: Volumen estándar, el cual interviene las condiciones del monitoreo. (Caudal, tiempo, presión, temperatura). El cual bajo condiciones estándar da un resultado de 0.298

Fd: Factor de dilución.

Del mesurando se identifican los factores que contribuyen en el resultado, concentración μg H₂S/muestra (que proviene de la curva de calibración, con los estándares), factor de dilución, volumen estándar (presión, temperatura, caudal y tiempo, provienen de las

condiciones del muestreo) adicionando el sesgo y la precisión de los analistas (estimados previamente).

A continuación, se presenta un diagrama de los factores y de donde se obtiene su contribución a la incertidumbre:

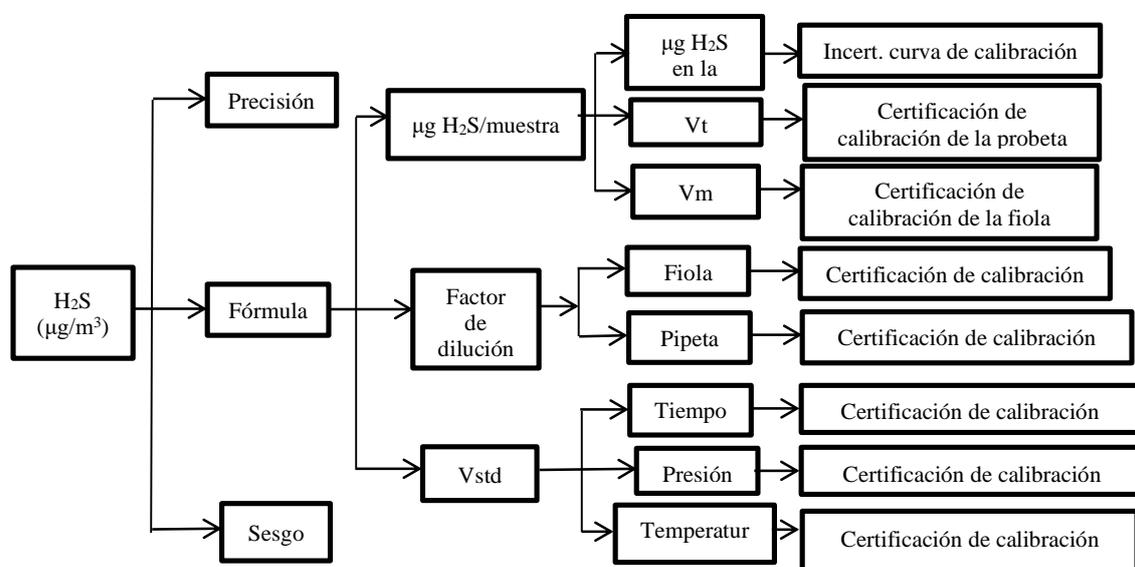


Figura 4. Diagrama en el cual identifican los factores que influyen en el medido

La figura 4 indica que la contribución de incertidumbre se obtiene de los certificados de calibración de los materiales utilizados en el método, además del muestreo, la contribución del sesgo se obtiene realizando una gráfica concentración vs sesgo para cada concentración estándar evaluada 3.51 ug/m^3 y 13.54 ug/m^3 , de aquí se obtiene la contribución del sesgo para cada resultado, similarmente para obtener la contribución de la precisión se gráfica concentración vs %RSD para cada concentración estándar evaluada. Sumando todas estas incertidumbres, se obtiene la incertidumbre combinada que al ser multiplicada por el factor de cobertura K (al 95 % de confianza) 1,96, se obtiene la incertidumbre expandida del método.

CONCLUSIONES

El uso de polisacáridos *Ulván* para la elaboración de soluciones absorbentes de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ permitió la eliminación total de 2 reactivos de los 3 componentes originales y una disminución del 5 % (wt.) de CdSO_4 , uno de los componentes más tóxicos. La validación de la solución absorbente optimizada al 5 % wt. de *Ulván* y 95 % (wt) de CdSO_4 , se llevó a cabo a través de los siguientes parámetros: veracidad, precisión, selectividad, rango de trabajo, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, robustez e incertidumbre. Se determinaron los porcentajes % de recuperación (100 % y 99 %) se encontraron dentro del rango de aceptación (mínimo de 80 % y máximo de 120 %), lo cual confirmó la veracidad de los resultados. La precisión fue evaluada utilizando el estadístico desviación estándar relativa de Hortwitz para los dos niveles de concentración

de $3.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$ y $13.5 \mu\text{g H}_2\text{S}/\text{m}^3$. En ambos se determinó que los datos son precisos porque el %RSD de repetibilidad fue menor al %RSD de Horwitz. Consecuentemente, el método es exacto en ambos niveles evaluados pues la veracidad y la precisión cumplieron sus respectivos criterios.

A partir de la curva de calibración, se comprobó la linealidad satisfactoria del método modificado con polisacáridos *Ulvan* dado que el coeficiente de determinación (R^2) fue superior a 0.995. Los valores límite de detección (LOD) y cuantificación (LDQ) de H_2S fueron de $0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente. Las evaluaciones a distintos tiempos de desarrollo del color azul de metileno fueron robustos, y se pueden trabajar en condiciones normales sin afectar la reproducibilidad de los resultados. El método modificado y optimizado con la presencia de polisacáridos *Ulvan* fue validado de acuerdo a la norma NTP-ISO/IEC 17025, cumpliendo con los parámetros de validación declarados en la directriz de validación. De esta manera, se concluyó que el *Ulvan* representan una potencial alternativa para aplicaciones en la detección de gases contaminantes como el $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por CONCYTEC PROCIENCIA, en el marco de la beca “Proyectos de investigación básica 2020-01” (N° 121-2020- FONDECYT). Además, los autores desean agradecer al Vicerrectorado de Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú (VRI-PUCP).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kato ET, Yoshida CMP, Reis AB, Melo IS, Franco TT. Fast detection of hydrogen sulfide using a biodegradable colorimetric indicator system. *Polym Int.* 2011;60(6):951–6.
2. Zuluaga Vélez A, Gaviria Arias D. Una mirada al estrés oxidativo en la célula. *Revista Médica de Risaralda.* 2012;18(2):145–54.
3. Jafari MJ, Zendejdel R, Rafieepour A, Nakhaei Pour M, Irvani H, Khodakarim S. Comparison of Y and ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from air. *Int J Environ Sci Technol.* 2020;17(1):187–9
4. Resumen de Salud Pública: Sulfuro de hidrógeno (Ácido sulfhídrico) | PHS | ATSDR [Internet]. 2021 [citado 10 jun 2024]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs114.html
5. Abu-Hani AFS, Greish YE, Mahmoud ST, Awwad F, Ayesh AI. Low-temperature and fast response H_2S gas sensor using semiconducting chitosan film. *Sens Actuators B Chem.* 2017; 253:677–84.
6. Gamal A, Ibrahim AG, El-Zomrawy AA. Adsorption of copper ions on chitosan-based films for detection of H_2S gas pollutant. *Azhar Bull Sci.* 2021;33(1):29–36.
7. Batista M, Pinto ML, Antunes F, Pires J, Carvalho S. Chitosan biocomposites for the adsorption and release of H_2S . *Materials (Basel).* 2021;14(21):6701. doi: 10.3390/ma14216701.
8. Mironenko AY, Sergeev AA, Nazirov AE, Modin EB, Voznesenskiy SS, Bratskaya SY. H_2S optical waveguide gas sensors based on chitosan/Au and chitosan/Ag nanocomposites. *Sens Actuators B Chem.* 2016; 225:348–53.

9. Park DH, Cha JM, Ryu HW, Lee GW, Yu EY, Rhee J Il, et al. Hydrogen sulfide removal utilizing immobilized *Thiobacillus* sp. IW with Ca-alginate bead. *Biochem Eng J.* 2002;11(2–3):167–73.
10. Tziveleka LA, Ioannou E, Roussis V. *Ulvan*, a bioactive marine sulphated polysaccharide as a key constituent of hybrid biomaterials: A review. *Carbohydr Polym.* 2019; 218:355–70.
11. Lakshmi DS, Sankaranarayanan S, Gajaria TK, Li G, Kujawski W, Kujawa J, et al. A short review on the valorization of green seaweeds and *Ulvan*: Feedstock for chemicals and biomaterials. *Biomolecules.* 2020;10(7):1–20.
12. Kidgell JT, Magnusson M, de Nys R, Glasson CRK. *Ulvan*: A systematic review of extraction, composition and function. *Algal Res.* 2019;39:101422. doi: 10.1016/j.algal.2019.101422.
13. Organización Internacional del Trabajo y Organización Mundial de la Salud. Sulfato de Cadmio. [Internet]. 2018. [Citado 13 feb 2023]. Disponible en: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=es&p_card_id=1318&p_version=2
14. Carbajal P, Gamarra A, Arakaki N, Gil-Kodaka P, Ramírez ME. Guía para el reconocimiento en campo de las macroalgas del Callao. Callao, Perú: Institute of the Sea of Peru – IMARPE; 2019.
15. NTP-ISO 5725-2, Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición. Lima: INACAL; 2021.
16. Eurachem España, Morillas PP, et al. Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. [Internet]. 2016 [Citado 22 mayo 2023]. Disponible en: www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
17. Oficina Nacional de Normalización. Exactitud (Veracidad y Precisión) de métodos de medición y resultados – parte 1: principios generales y definiciones (ISO 5725-1:1994, IDT). [Internet]. [Citado 15 marzo 2023]. Disponible en: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:5725:-1:ed-2:v1:en>
18. Instituto Nacional de Calidad. Directriz para la Acreditación de Laboratorios de Ensayo y Calibración. Versión 2 [Internet]. Lima: INACAL; 2019. [Citado 24 mayo 2023]. Disponible en: <https://www.inacal.gob.pe/acreditacion/categoria/documentos-especificos>

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS CU-AG SOBRE TITANIO COMO CÁTODO PARA LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE NITRATO EN SOLUCIONES ACUOSAS

Yenny M. Allicca-Castillo^a, Denis Ricardo Martins de Godoi^b, Victor R. Jauja Ccana^a, Carlos M. Sánchez-Sánchez^c, Adolfo La Rosa-Toro Gómez^{*a}

RESUMEN

La contaminación por nitrato constituye una seria problemática medioambiental y de salud humana. En este estudio, se investigó la Reducción Electroquímica de Nitrato (REN) mediante el desarrollo de nuevos cátodos basados en nanopartículas de Cu-Ag recubiertas sobre Titanio (Cu-Ag /Ti). Las nanopartículas se sintetizaron utilizando la técnica de *desplazamiento galvánico* y se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis y dispersión de luz dinámica (DLS).

La preparación del cátodo consistió en recubrir con las nanopartículas una placa de titanio pretratado y se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y medidas electroquímicas. Las imágenes FE-SEM mostraron partículas esféricas de tamaño menores ≤ 100 nm, con indicios de estabilidad después de 40 horas de reacción. La composición atómica determinada por EDS fue de 6/1 (Cu/Ag). La caracterización electroquímica mostró una mayor electrocatálisis en el cátodo propuesto evaluado en solución de $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N} + 0,03 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, contraelectrodo IrOx/Ti, electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M).

Mediante cronopotenciometría con densidad de corriente 20 mA cm^{-2} durante 5 horas, se compararon los cátodos: placa de Titanio (Ti), nanopartículas de Cu sobre Titanio (Cu/Ti) y Cu-Ag /Ti-N2. La REN evaluada con Ti, Cu/Ti, Cu-Ag /Ti (N1 y N2) a 40 mA cm^{-2} , reactor de 1-celda de 50 mL por 3,5 horas se obtuvo una reducción de %NO₃-N en 22,62, 28,28, 38,58 y 47,61% respectivamente.

Palabras clave: nitrato, reducción electroquímica, nuevos cátodos, electrocatálisis.

^a Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada, GIEA, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú; orcid.org/0000-0001-8143-9936, Email: toro@uni.edu.pe

^b Grupo de Electroanalítica de Araraquara (GEAR), Departamento de físico química del Instituto de Química de la universidade estadual paulista (UNESP), Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Bairro Quitandinha CEP 14800-900 – Araraquara – SP - Brasil; orcid.org/0000-0002-0462-1221; Email: denisrmg@iq.unesp.br

^c Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), CNRS, Sorbonne Université, Paris 75005, France; orcid.org/0000-0003-4285-4648; Email: carlos.sanchez@sorbonne-universite.fr

SYNTHESIS OF CU-AG NANOPARTICLES ON TITANIUM AS CATHODE TO THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF NITRATE FOR AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

Nitrate pollution poses a significant challenge to both the environment and human health. This study focuses on exploring the electrochemical reduction of nitrate (ERN) has been studied using new cathodes based on Cu-Ag nanoparticles coated onto titanium (Cu-Ag/Ti). The nanoparticles were synthesized by *galvanic displacement* technique. These were characterized by DLS, UV-Vis analysis.

For its use as a cathode, pretreated titanium plates were coated with Cu-Ag nanoparticles. These cathodes were characterized by FE-SEM, EDS analysis and electrochemical measurements. The FE-SEM imagery revealed spherical shapes with an averages size of $\leq 100\text{nm}$, displaying signs of stability even after 40 hours of reaction. The EDS analysis indicated an atomic composition ratio of 6/1 (Cu/Ag).

Electrochemical characterization demonstrated superior electrocatalysis in the proposed cathode evaluated in solution of $100\text{mg L}^{-1} \text{NO}_3\text{-N} + 0,03 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ as a supporting electrolyte, IrOx/Ti as counter electrode and Ag/AgCl (3 M) as reference electrode.

By chronopotentiometry was compared Ti, Cu/Ti, Cu-Ag /Ti (N1 y N2) with a current density 20 mA cm^{-2} over 5 hours of reaction to. REN 1-cell reactor with 40 mA cm^{-2} by Ti, Cu-Ag /Ti (N1 y N2) cathodes for 3,5 hours was 22, 62, 28, 28, 38, 58 and 47, 61 reduced %NO₃-N respectively.

Keywords: nitrate, electrochemical reduction, new cathodes, electrocatalyst.

INTRODUCCIÓN

Un problema ambiental actual y que se prevé a futuro es la contaminación en aguas subterráneas y superficiales por nitratos (NO_3^-). Estas aguas son fuentes para el suministro de agua potable de consumo humano. Por ejemplo, altos niveles de nitrato en el agua de consumo humano estarían asociados con problemas de salud como: la metahemoglobinemia (síndrome del niño azul). Además, el nitrato consumido se puede reducir a nitrito (NO_2^-), otro subproducto que reacciona con las aminas secundarias para formar sustancias cancerígenas además puede ocasionar problemas de tiroides y teratogénicos para los humanos. En los Estados Unidos, el límite máximo permitido (MCL) de nitratos en agua para consumo humano es $\text{MCL} > 10 \text{ mg L}^{-1} \text{NO}_3^- \text{ N}^{1,2}$. En el Perú, el decreto supremo DS N° 031-2010-SA establece un límite máximo permisible (LMP) $50 \text{ mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$.

Como uno de los diez principales contaminantes, se buscan más tecnologías para lograr su reducción a niveles seguros. En respuesta a este problema emergente en el tratamiento de aguas, se están estudiando el uso de métodos de reducción electroquímica para abordar la presencia de nitrato en los efluentes de agua. Específicamente, la reducción electroquímica de nitrato (REN) ha ganado interés significativo en la investigación

durante la última década, mostrando ventajas prometedoras desde una perspectiva tanto económica como ambiental²⁻⁴.

La investigación en REN está creciendo rápidamente, abordando varios objetivos clave que buscan solucionarse. Estos objetivos principales incluyen la eficiencia, la selectividad y la conversión. Desde un enfoque en ingeniería, aspectos como el tiempo, la temperatura, el pH, el volumen, la reproducibilidad, la actividad del catalizador, el diseño del reactor, el tipo de celda, el número de cátodos, costo de los materiales, están adquiriendo una importancia significativa a medida que avanzan los estudios sobre la REN como una alternativa viable. De esta manera, se está llevando a la definición de las condiciones más comúnmente empleadas en la REN. Como resultado, la disponibilidad de metales y tecnologías estables para electrodos está adquiriendo cada vez más relevancia en proyectos de ciencias básicas y aplicadas a industrias. Así finalmente, uno de estos objetivos que buscan ser resueltos es la necesidad de nuevos cátodos¹⁻⁴.

Debido a las propiedades electrónicas características de los metales de transición, han sido ampliamente utilizados en la REN durante un largo período para el desarrollo de electrodos². Metales como Pt, Ni, Pb, Zn, Fe, Cu, Ti, Au, Ru, Rh, Ir, Sn y GC han sido probado como materiales catódicos y anódicos⁵. Entre ellos, el cobre ha destacado como uno de los más relevantes para la REN. Estudios han demostrado su importante papel en la estructura electrónica de los catalizadores utilizados en la REN. Catalizadores con una energía similar entre los orbitales d ocupados de mayor energía (HOMO) y que también posean una estructura de capa abierta, son capaces de transferir electrones al orbital molecular de menor energía (LUMO) del ion NO_3^- ^{4,6}.

Las nanopartículas de Cu ofrecen condiciones favorables para trabajar a temperatura ambiente y son económicamente viables en el desarrollo de materiales, aunque sufren de la propensión de oxidación, especialmente cuando se empleen nanopartículas por sus características de relación superficie-volumen⁷. Por otro lado, las nanopartículas de Ag presentan selectividad para la reducción de NO_3^- a NO_2^- , además de proporcionar una ventana de potencial más amplia y una mayor energía de adsorción para el NO_3^* , en comparación de las caras cristalinas (211) de la Ag y (111) del Cu⁸.

Las nanopartículas de Cu-Ag han sido estudiadas en diversas aplicaciones, para mejorar la actividad catalítica, buscando evitar la corrosión del Cu y estudiando diversas estructuras, como metales, óxidos, entre otros. Una de las técnicas empleadas para su preparación es el *desplazamiento galvánico*, ya que controla la cinética del transporte de masa^{9,10}. Las técnicas sin electricidad requieren equipos menos costosos y tienen potencial para ser utilizadas a escala industrial^{7,11}. Además, se ha observado que los valores de conductividad mejoran, y según lo reportado, esto está relacionado con las interconexiones de Ag entre los granos de Cu^{9,12}.

El Ag/Cu₂O fue estudiado y mostró una alta eficiencia en la REN, con una eficiencia faradaica (EF) de 96,45% y una selectividad hacia la formación del amonio¹². A pesar que cálculos por DFT muestran la inestabilidad de la disposición de Ag-Cu debido a la tensión interfacial, la interacción fuerte entre Ag-Cu₂O mostró una firmeza en la formación de enlaces Ag-Cu₂O¹². En el presente trabajo, se buscó mejorar la estabilización de la configuración de Cu-Ag al controlar la temperatura durante el crecimiento y la migración de Ag a nanoescala durante el proceso de formación de las nanopartículas⁹.

Además, se empleó un cátodo basado en titanio, material menos costoso y más abundante que el Pt en la REN, y que además muestra propiedades fotoelectrocatalíticas¹³.

Por lo tanto, el objetivo es obtener una buena estabilidad y eficiencia en comparación con la literatura más reciente. Para cumplir con estas características, se propone la síntesis de nanopartículas Cu-Ag, variando las relaciones molares para encontrar el mejor material. Estas nanopartículas buscan ser más estables durante la reacción y ser reutilizables.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Para la preparación de las nanopartículas de Cu-Ag se emplearon los siguientes reactivos: acetato de cobre (CuOAc), acetato de plata (AgOAc), polivinilpirrolidona (PVP), ácido ascórbico (AA), ácido cítrico monohidratado (Ac), etilenglicol (EG) de la marca Sigma–Aldrich. Para los cátodos, placas de Titanio (Ti) junto con propan-2-ol (isopropanol, 99,9%) de Fisher Scientific.

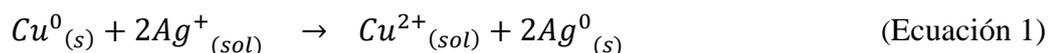
Para la preparación del ánodo IrO₂ /Ti se emplearon, Titanio (Ti) (Sigma–Aldrich,) triclورو de iridio (III) (IrCl₃·3H₂O) de Acros orgánicos (53,56%) y propan-2-ol (isopropanol, 99,9%) de Fisher Scientific.

Para el pre-acondicionamiento de los electrodos, las láminas fueron tratadas superficialmente con un papel abrasivo de tamaño de grano 200, 700 y 1000, y se pulieron con polvo de alúmina (0,3µm). Las placas de Ti fueron pretratadas con solución de ácido oxálico al 10% durante 20 minutos.

Se emplearon los siguientes reactivos para preparar la solución de trabajo H₂SO₄, de KNO₃, Na₂SO₄ (Merck), HClO₄, HNO₃ o NaNO₂ y KNO₃ (99,9%) de Sigma–Aldrich. Gas nitrógeno UHP (Linde).

Síntesis en dos etapas de las nanopartículas Cu-Ag

El método se fundamenta en la reacción de sustitución galvánica (Ecuación 1)⁹. Para la síntesis de nanopartículas de Cu (Nps Cu), se llevaron a cabo los siguientes pasos: el precursor, acetato de Cobre (1 mmol) y PVP (9,6 mmol) disuelto en 50 mL de etilenglicol (EG) a 70°C con agitación. Posteriormente, se añadió ácido ascórbico (2,7 mmol) disuelto en 25 mL de etilenglicol. Minutos después, ácido cítrico monohidratado (1,6 mmol) disuelto en 20 mL de etilenglicol⁹. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo agitación a una temperatura controlada en 70°C y se mantuvo en burbujeo constante de gas nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno en las soluciones. La reacción de desplazamiento ocurre de acuerdo a la Ecuación 1



Se realizó una segunda etapa para la preparación de las nano partículas del compuesto Cu-Ag a partir del precursor de plata, AgOAc (0,15 mmol) disuelto en 10 mL de etilenglicol. En este método La solución de AgOAc se agregó sobre el coloide de nanopartículas de cobre mediante goteo lento. Todas las reacciones se realizaron en agitación constante, temperatura controlada de 70°C durante 4h. Se sintetizó dos tipos de compósitos, el tipo Cu-Ag N1 correspondiente a la relación Ag:Cu (1:2) y el tipo Cu-Ag N2 correspondiente a la relación molar Ag:Cu (1:6). Finalmente se realizaron el lavado de nanopartículas mediante centrifugado^{9,10}.

Se prepararon electrodos, tipo Ag-Cu/Ti N1 y Ag-Cu/Ti N2, empleando los compósitos sintetizados como recubrimiento sobre placas de titanio, se llevó a cabo por inmersión. Primero, se preparó una solución de las nanopartículas Ag-Cu en isopropanol (1 mg/10 mL). Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en dos etapas, a 150 °C y a 250 °C.

Síntesis nanopartículas Ag

Para la síntesis de nanopartículas de Ag (NPs Ag), se llevaron a cabo los siguientes pasos: el precursor, acetato de plata (0,6 mmol) disuelto en 30 mL de etilenglicol (EG) a 60 °C con agitación. Posteriormente, se añadió PVP (9 mmol) disuelto en 15 mL de EG durante 1 hora con agitación. Se añadió ácido ascórbico (0,4 mmol) disuelto en 15 mL de etilenglicol. Finalmente, se agregó ácido cítrico monohidratado (1,4 mmol) disuelto en 15 mL de etilenglicol⁹. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo agitación y se mantuvo en burbujeo constante de gas nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno en las soluciones.

Espectrofotometría UV-visible (UV – vis)

La medición de la concentración de iones nitrato fue determinado empleando espectroscopía UV-vis. Esta técnica también se empleó para identificar los plasmones de las nanopartículas de Ag a 400nm aproximadamente y las nanopartículas de Cu alrededor de 600nm⁹. Las medidas se realizaron en el equipo Spectrophotometer Lambda 465, de PerkinElmer.

Dispersión dinámica de luz (DLS)

En la técnica de análisis por DLS, se determina el tamaño promedio del diámetro de las partículas (diámetro hidrodinámico), así como la distribución del tamaño de las partículas. El índice de polidispersidad (PDI) varía entre 0-1, siendo una medida de valor aceptable para nanopartículas, valores menores a 0.25¹⁴. Los resultados Se obtuvieron en el equipo Zetasizer Nano series ZS equipment (Malvern Instruments Ltd, UK).

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE - SEM)

La FE-SEM se empleó para determinar el tamaño y la morfología de las nanopartículas en las películas. Se empleó un equipo de la marca JEOL, modelo JSM-7500F, con software de funcionamiento PC-SEM v 2,1,0,3, equipado con detectores de electrones secundarios, retrodispersados y análisis de composición atómica por espectroscopia por energía dispersiva (Energy dispersable spectroscopy - EDS) de la marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, con software de operación NSS 2.3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por espectrometría UV-visible (UV – vis)

Las muestras de nanopartículas Cu (Cu), Ag (Ag) y Cu-Ag (N1-N2) fueron dispersadas en una suspensión coloidal y éstas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis. Según Dzido et al., 2015 la presencia de la resonancia plasmónica superficial (SPR) en bandas

cercanas a 419nm indica la presencia de plasmones en nanopartículas de Ag. Mientras, los plasmones de las nanopartículas de Cu producen señales características alrededor de 600nm¹⁵. Un desplazamiento hacia valores mayores de longitud de onda corresponde a tamaños de nanopartículas mayores^{9,15}.

En la Figura 1, se muestran tres curvas de absorción UV-Vis correspondientes a las muestras Cu, Ag y Cu-Ag -N2. En la Figura 1-A (línea negra), el espectro para nanopartículas de Cu presenta una señal a 625 nm, ligeramente mayor a la señal característica del plasmón de nanopartícula de Cu alrededor de 600 nm por lo que podría indicar tamaños mayores¹⁵. La muestra de Ag (línea azul) en la misma figura presenta un máximo de absorción a 422 nm, similar a la señal de 419 nm (Dzido et al. 2015), característica para plasmones de nanopartículas de Ag¹⁵.

Las señales de las nanopartículas Cu-Ag en la Figura 1-A (línea violeta) presentó dos picos a 402 y 558 nm similares a las nanopartículas de cobre (625 nm) y plata (422 nm), que podrían atribuirse a la presencia de ambas nanopartículas, debido a una interacción o aleación a nivel nanométrico⁹. El pico de absorción a 558, que correspondería a la señal característica de nanopartículas de Cu, comparado con la señal de nanopartículas de Cu sintetizadas a 625 nm (línea negra), presenta un desplazamiento al azul que significa tamaños menores respecto al valor referencial. Esto podría explicarse por las reacciones redox involucradas que desgastan parte de la superficie de las nanopartículas de Cu previamente sintetizadas, durante la síntesis por *desplazamiento galvánico*.

En la Figura 1-A los estudios de absorbancia UV-vis en la muestra Cu-Ag- N2 (línea violeta) presenta la primera señal a 402 nm, que corresponde a la señal por síntesis de nanopartículas de Ag (422 nm), con un desplazamiento hacia el azul respecto a la formación de muestra Cu-Ag- N2, que corresponde a diferencias menores en la composición o tamaños respecto a la síntesis de Nanopartículas de Ag. Entonces, durante la síntesis, las reacciones redox van actuando en la superficie y se produce el transporte de masa, disminuyendo el tamaño de la masa disponible para la formación de nanopartículas de plata asociadas a las nanopartículas de Cu⁹. Por lo tanto, es más adecuado que dichas muestras correspondan a un compuesto de Cu-Ag con tamaños de nanopartículas menores.

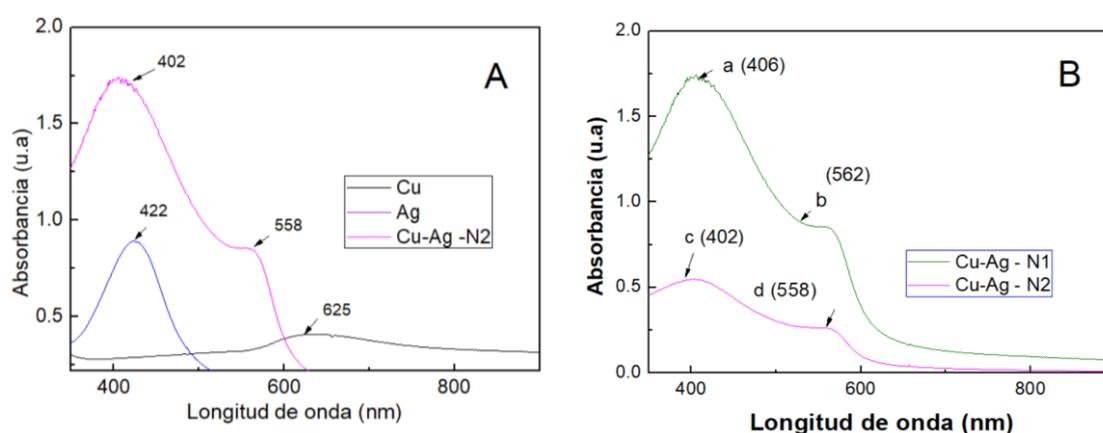


Figura. 1 (A) Espectro de absorción UV-Vis de la comparación de las nanopartículas de Cu (Cu) y las nanopartículas de Ag (Ag) con las nanopartículas de Ag-Cu. **(B)** Comparación de las nanopartículas de Ag-Cu (N1 y N2).

En la Figura 1-B se presentan los espectros para las nanopartículas Cu-Ag (N1 y N2), que se realizaron por el mismo tipo de síntesis, con dos relaciones molares (2:1) y (6:1) de Cu:Ag. Se presentan para compositos de Cu-Ag-N1 (línea verde) las señales a 406 y 562 nm (a y c), que presentan un ligero desplazamiento hacia el rojo respecto a las señales de 402 y 558 nm (c y d), lo que sugiere variaciones en la composición, tamaño o forma de las nanopartículas. Estas diferencias pueden influir en las propiedades ópticas y físicas de las nanopartículas para la aplicación en REN⁹.

Análisis por dispersión de luz dinámica (DLS)

La Tabla 1 presenta resultados obtenidos para las pruebas realizadas mediante la técnica de análisis por DLS para las muestras de nanopartículas Cu-Ag (N1 y N2). Estas nanopartículas se dispersaron en EG y preparadas por el mismo método, pero con diferentes relaciones molares. Se obtuvieron valores de PDI de 0,26 y 0,24, para las muestras Cu-Ag (N1 y N2), respectivamente, que son considerados aceptables para síntesis de nanopartículas debido a que valores menores a 0,25 indican menor polidispersidad y heterogeneidad¹⁴. Esto indica, una homogeneidad de las nanopartículas preparadas que se puede observar en la Figura 2.

TABLA 1. Cuadro de los resultados por el análisis DLS.

Muestra	Cu-Ag - N1	Cu-Ag - N2
PDI	0,26	0,24
Tamaño promedio (nm)	24,31	7,32

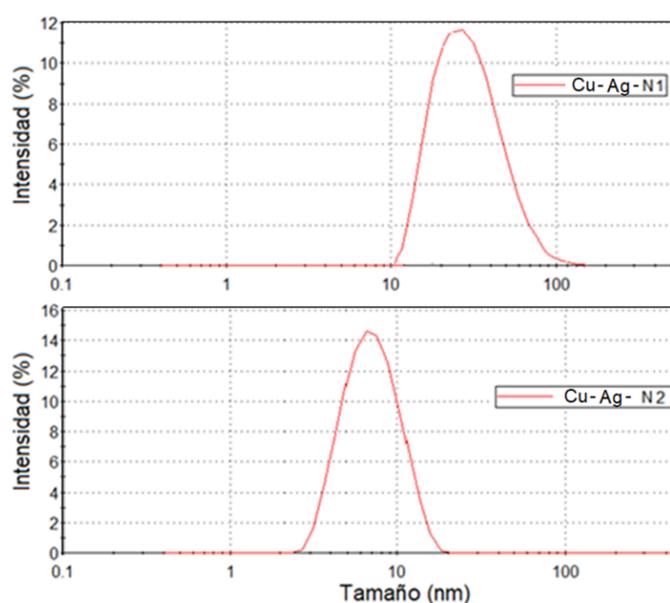


Figura. 2. Distribución de tamaños para las nanopartículas Cu-Ag (N1 y N2) por DLS.

Finalmente (Tabla 1), se muestra que se han obtenido tamaños de nanopartículas promedio de 24,31 nm y 7,32 nm para las nanopartículas Cu-Ag (N1 y N2) respectivamente. Por lo cual, el análisis reveló para la muestra Cu – Ag-N2 presenta condiciones más favorables, porque al obtener nanopartículas más pequeñas ofrece una mayor área de reacción, lo que resulta en una mayor actividad en función de la relación área-volumen, para las REN⁷.

Análisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

El análisis por EDS se empleó para determinar la composición atómica presente en el electrodo Cu–Ag/Ti-N2. En este electrodo, están presentes las nanopartículas Cu–Ag-N2 impregnadas en la placa de titanio. Según los valores mostrados en la Tabla 2, la relación % de Cu/Ag es 39,0/6,6 del electrodo equivalente a 59/10, lo que concuerda con la relación molar teórica de preparación que era de 6/1 para las nanopartículas. Durante el desplazamiento galvánico en la síntesis parte del Cu, se ha disuelto en la solución para depositarse plata. Además, esta presencia de oxígeno se debería a los TiOx superficiales formados durante el pretratamiento de la placa de titanio, realizado para aumentar área de superficie-contacto para la REN¹⁶.

TABLA 2. EDS at% de los elementos al 0,1 de error en el nanomaterial Ag-Cu/Ti N-2.

Composición	Ag-Cu/Ti-N2
Cu	39,00
Ag	6,60
Ti	26,40
O	28,30
Total (%)	100,00

Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE - SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) se observan para las muestras de los electrodos de Cu–Ag/Ti-N2 antes y después de ser empleado. Cu–Ag/Ti-N2 después de ser empleado corresponde en 8 reacciones de evaluación de REN de 5 horas cada prueba, sometido a un total de 40 horas de reacción. En la Figura 3 A, correspondiente al electrodo Cu–Ag/Ti-N2 sin utilizar, se puede observar deformaciones como cavidades que corresponderían al pre-tratamiento de la placa de Titanio para formar más superficie de contacto. Sobre estas superficies estarían dispersadas las nanopartículas en el electrodo Cu–Ag-N2 preparado, que se puede observar de forma tenue en ligeras protuberancias como gránulos deformes. Estas presentan un tamaño promedio de 15.23nm, que guarda relación con el tamaño obtenido de 7,32 por DLS (Tabla1), correspondientes a las nanopartículas Cu–Ag-N2 antes de ser impregnadas en la placa de Titanio. En la Figura 3B, se observa también las deformaciones y cavidades correspondientes al pre-

tratamiento de la placa de Titanio, lo cual implica estas formaciones han resistido después de haberse sido sometido a la aplicación. Mientras sobre estas aún persisten en menor cantidad los gránulos deformes en un tamaño promedio de 17.25 nm. Probablemente una parte mínima de estas nanopartículas impregnadas han podido ser desprendidas del electrodo durante el uso.

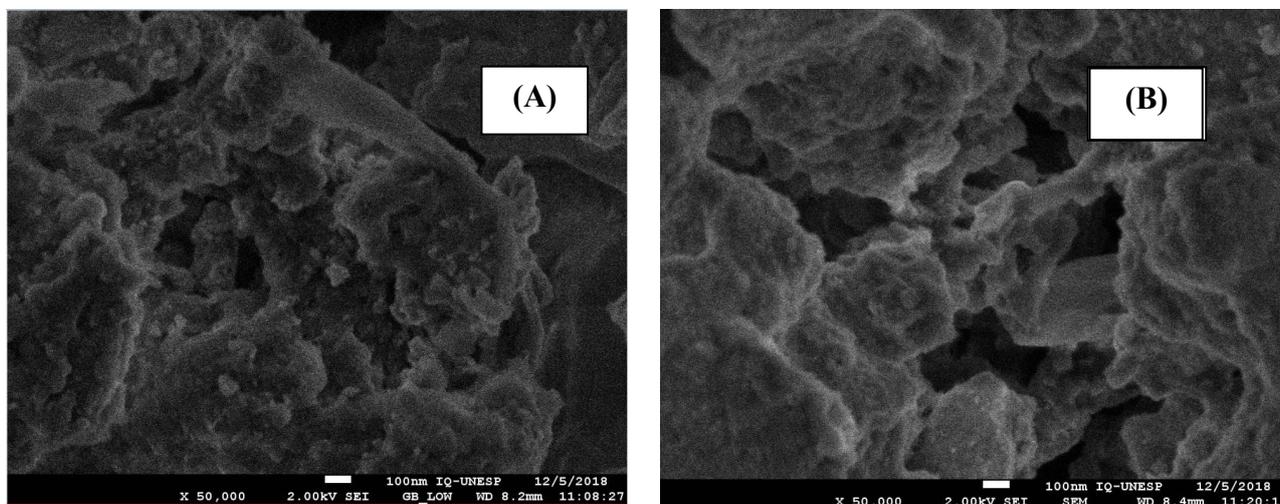


Figura. 3. (A) Imágenes FE-SEM para los electrodos . Cu–Ag/Ti-N2 sin emplear en REN y (B) Cu–Ag/Ti-N2 después de ser empleado con 40 horas reacción REN.

Caracterización Electroquímica

Los análisis por voltametría se realizaron para los electrodos: placa de Titanio (Ti blanco), nanopartículas de Cu sobre Titanio (Cu/ Ti), nanopartículas de Ag sobre Titanio (Ag/Ti) y nanopartículas de Cu-Ag sobre Titanio (Cu-Ag/Ti N1-N2) en solución blanco y con presencia de nitrato. La solución sintética del blanco presenta solo electrolito de soporte 0,03 M Na₂SO₄, mientras con presencia de nitrato está compuesta de 100 mg L⁻¹ de NO₃⁻-N y electrolito de soporte 0,03 M Na₂SO₄. Todos los análisis fueron realizados con burbujeo de nitrógeno previo por 5 minutos en gas nitrógeno y se empleó con un contraelectrodo de IrOx/Ti y electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M). El electrodo de trabajo se cicló tres veces entre -0,4 y -2,0 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ antes de tomar datos experimentales estables¹⁷. Se trabajó en una celda de vidrio convencional a un volumen de celda 20 mL, área de los electrodos de 3 cm² de área (3 x 1 cm).

En la Figura 4-A, se realizó por voltametría cíclica para los electrodos: Ti blanco (línea negra), Cu/ Ti (línea azul) y Ag/Ti (línea gris) en solución blanco en una ventana de potencial de -2 a -0 V, con velocidad de barrido de 50 m V s⁻¹, con un contraelectrodo de IrOx/Ti y como electrodo de Referencia Ag/AgCl (3 M). Donde no se observa una señal significativa antes de -1.2 V de bandas de reacción, mientras que después hacía los valores de -2 V se ve que se incrementa la reacción de correspondería a la reacción de Reducción de Hidrógeno (HER que es una reacción de competencia¹⁷).

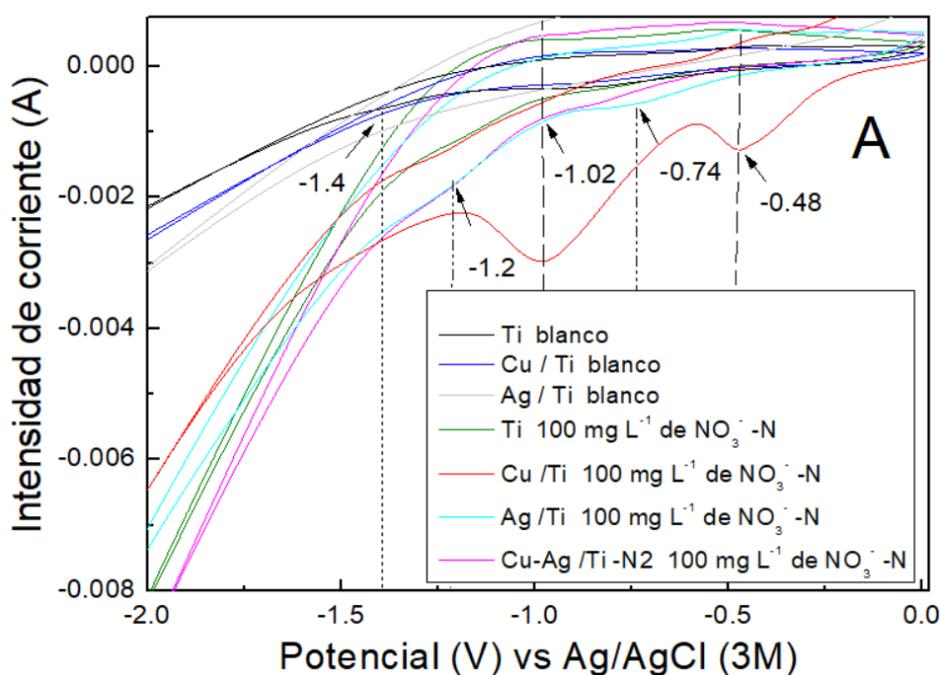
En la Figura 4-A los análisis por voltametría cíclica para los electrodos: Ti blanco (línea verde), Cu/ Ti (línea roja), Ag/Ti (línea celeste) y Cu-Ag /Ti-N2 (Línea violeta) en

solución con presencia de nitrato en una ventana de potencial de -2 a -0 V, con velocidad de barrido de 50 m V s^{-1} , con un contraelectrodo de IrOx/Ti y como electrodo de Referencia Ag/AgCl (3 M). En donde para los electrodos Ag/Ti (línea celeste) y Cu-Ag /Ti-N2 (Línea violeta) se observan bandas de reacción antes de -1.4 V, una señal significativa antes de -1,2 V y la otra de -1,4 V a diferencia de las muestras con solución sin presencia de nitrato. Por lo cual corresponderían a bandas de señal para reducción del nitrato así como se reportan bandas en valores menores de -1 V para esta reacción¹⁷.

En tanto, el electrodo Cu-Ag /Ti (Figura 4-A, línea roja) en presencia de nitrato presenta dos bandas muy significativas antes de -0,6 V y -1,2 V que se relaciona con la presencia de nanopartículas que son altamente reactivas para REN¹⁷. Respecto al electrodo Ti (línea verde) en presencia de nitratos presenta la menor señal para reducciones de nitratos respecto a los otros electrodos. Además, para todas las reacciones con los electrodos en presencia de nitratos después de -1,2 V se incrementa la señal para HER como las observadas en las reacciones sin nitratos. Donde se da la electrolisis de agua y se observó formación de burbujeo sobre los electros durante los experimentos.

En la Figura 4-B se comparan los electrodos Cu-Ag /Ti (N1-N2) en presencia de nitratos (Línea verde y violeta) y sin presencia de nitrato (línea azul). Se observa que hubo una mayor área de reducción para Cu-Ag/Ti - N2, respecto a Cu-Ag/Ti - N1, en las bandas entre -0,35V a -0,88 y -1,0 a -1,4 V.

Finalmente, en la Figura 5 se analizó por el análisis voltametría lineal (LV) realizado con solución sintética de 100 mg L^{-1} de NO_3^- electrolito de soporte $0,03 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, electrodo de Referencia Ag/AgCl (3 M) una velocidad de barrido de 10 m V s^{-1} . Se presenta una mejora del electrodo de Ag-Cu/Ti N2 respecto a N1 al presentar una señal que empieza a $-0,74 \text{ V}$ antes que $-0,88 \text{ V}$, Lo cual indica menor empleo de intensidad de corriente para la REN.



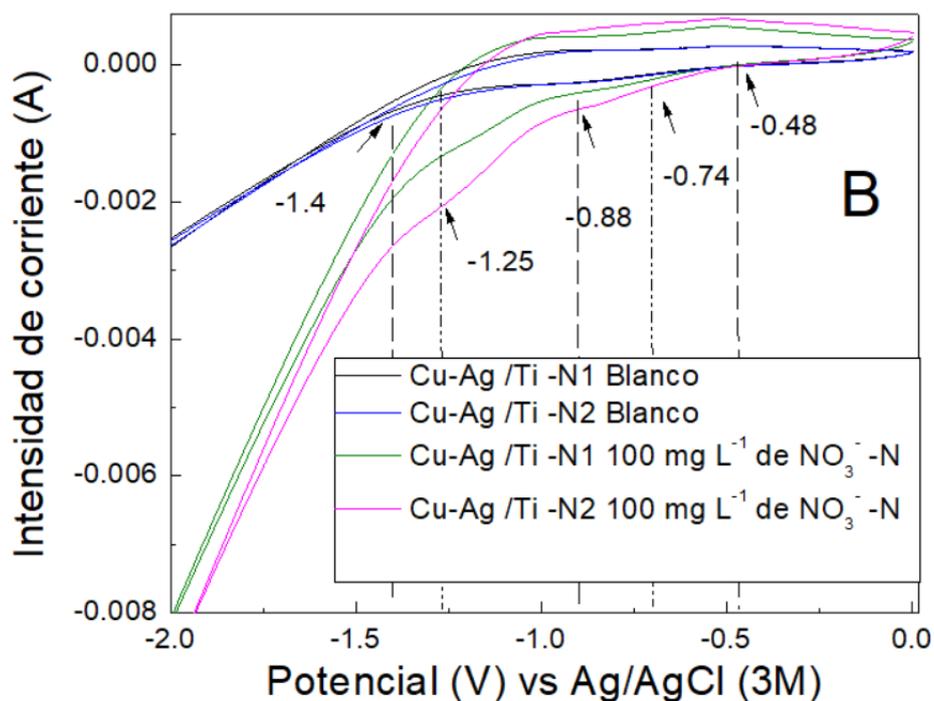


Figura. 4. Voltamograma cíclico. (A) Para la muestra de placa de Titanio (Ti), nanopartículas de Cu sobre Titanio (Cu/Ti), nanopartículas de Ag sobre Titanio (Ag/Ti) y nanopartículas impregnadas sobre Titanio (Cu-Ag /Ti-N2) en solución blanco y solución con nitrato con presencia de nitrato (línea azul) sin presencia de nitrato (línea negra). Ag-Cu/Ti - N2 en solución. (B) Comparación de las muestras Ag-Cu/Ti (N1 y N2) (línea verde y violeta) en presencia de nitrato y solución blanco (línea negra y azul), obtenidos en solución a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

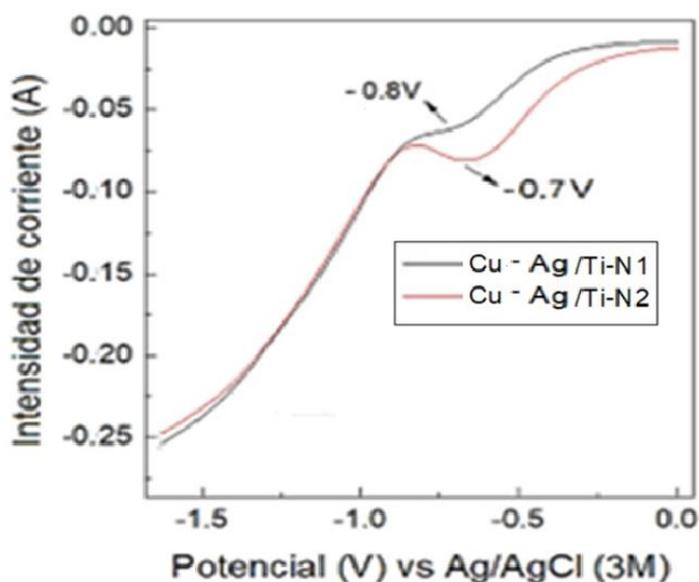


Figura. 5. Voltametría Lineal en presencia de en solución $0,03 \text{ M}$ de Na_2SO_4 a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

Efecto del tiempo de cronopotenciometría.

Para los estudios de reducción electroquímica por cronopotenciometría, se empleó como electrodos de trabajo: placa de Ti (Ti), Nanopartículas de Cu sobre placa de Ti (Cu/Ti) Y NPs Ag-Cu sobre placa de Ti (Ag-Cu/Ti-N2). Como contraelectrodo el ánodo preparado IrOx/Ti, electrodo de Referencia Ag/AgCl (3 M) a una densidad de corriente 20 mA cm^{-2} . Como pretratamiento, todas las soluciones estudiadas se burbujearon con N_2 gas durante 10 minutos antes. Se trabajó con solución sintética de 100 mg L^{-1} de NO_3^- -N, en un tiempo de reacción de 300 minutos. Los resultados fueron graficados en la Figura 5 mostrando una mayor reducción para el electrodo preparado Ag-Cu/Ti-N2 (línea Azul) respecto a Cu/ Ti (línea negra) y Ti (línea roja). A pesar de que las nanopartículas Cu impregnadas en la placa de titanio presentan más reactividad según las voltametrías (Figura 4-A, línea roja), donde el nano-composito Cu-Ag mejora la conductividad, a nivel de nanoescala. Entonces los cátodos: Ti, Cu/Ti y Ag-Cu/Ti presentaron una reducción de $\% \text{NO}_3^-$ -N en 71,65, 77,63 y 87,37 respectivamente.

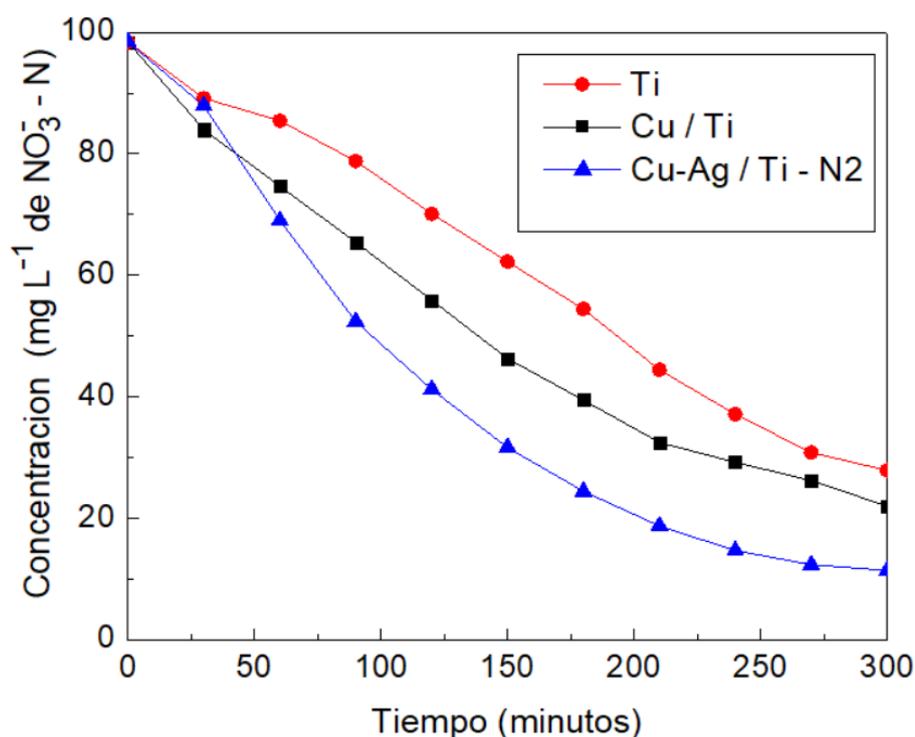


Figura 6. Reducción del nitrato utilizando electrodos Ti, Cu/Ti y Ag-Cu/Ti durante 300 minutos, volumen 20 mL, densidad de corriente 20 mA cm^{-2}

Aplicación de los Cátodos

Se estudió la reducción electroquímica de nitrato, comparando los cátodos: placa de Titanio (Ti), nanopartículas de cobre sobre placa de Ti (Cu/Ti), nanopartículas Ag/Cu tipo N1 (1:2) sobre placa de Ti (Ag-Cu /Ti-N1) y nanopartículas Ag/Cu (1:6) sobre placa de Ti (Ag-Cu/Ti-N2). Esto correspondió a 4 experiencias en condiciones de: como ánodo preparado IrOx/Ti, distancia ánodo-cátodo de los electrodos a 1 cm de distancia, la

densidad de corriente fue de 40 mA cm^{-2} , conectados a una fuente de suministro de corriente continua con solución sintética de 100 mg L^{-1} de NO_3^- -N, como concentración inicial y electrolito de soporte de $0,03 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ por un tiempo de reacción de 210 minutos en temperatura ambiente.

Se observa en la Figura 6, donde el resultado con la concentración final en mg L^{-1} de NO_3^- -N fue de 77,37, 71,49, 62,92 y 52,38 para los cátodos. Siendo, su porcentaje reducido en mg L^{-1} de NO_3^- -N de 22,62; 28,28; 38,58 y 47,61 respectivamente.

En la Figura 6 donde la pendiente de mayor reducción de nitrato es para el Ag-Cu /Ti-N2 (línea negra), teniendo el material propuesto una ventaja sobre la aplicación respecto a los materiales Cu/Ti (línea naranja) y al blanco la placa de Ti (línea azul). Comparando los cátodos preparados de Ag-Cu /Ti (N1-N2) (línea verde y negra), se presenta una eficiencia superior el Ag-Cu /Ti-N2 que guarda relación a las caracterizaciones voltamétricas y análisis morfológicos de menor tamaño¹⁷.

Para la Comparación de materiales catódicos para la reacción evaluando con una densidad de corriente de 40 mA cm^{-2} se pudo observar que la HER se puede estar dando durante la formación de un burbujeo intenso y saturación de la superficie activa para la REN, la mayor reducción del nitrato en el material propuesto se llevó a cabo en la primera hora. En los siguientes minutos se saturaría la superficie a la vez que la reacción de competencia se da con intensidad, dificultando el transporte de masa sobre la superficie del electrodo.

17.

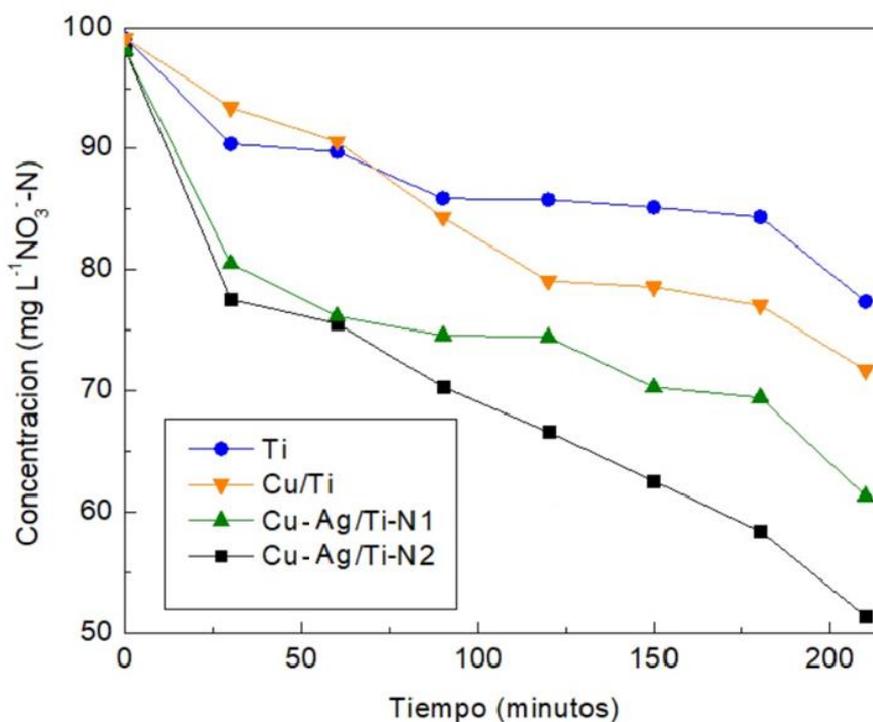


Figura 7. Reducción de nitratos empleando diferentes materiales Titanio (línea azul), cobre titanio (línea naranja), Ag-Cu/Ti-N1 (línea verde) y Ag-Cu/Ti-N2 (línea negra) con densidad de corriente 40 mA cm^{-2} durante 210 minutos.

CONCLUSIONES

Se logró la preparación de nanopartículas por el método de *desplazamiento galvánico*, caracterizadas por espectroscopía UV-Vis. Los diferentes picos de señal SPR observados corresponden a nanopartículas de Ag, Cu y composites Cu-Ag (Figura 1). Además, las nanopartículas sintetizadas recubiertas sobre un sustrato de placa de Titanio se analizaron por FE-SEM Y EDS (Figura 3 y Tabla 2). Las imágenes FE-SEM muestran una morfología amorfa y granulada de las nanopartículas. Por medio de EDS se confirmó la relación molar de Ag y Cu presente respecto a la teórica de 6 a 1.

Se emplearon electrodos fabricados a partir de las nanopartículas y composites analizados: de placa de Titanio (Ti), nanopartículas de Cu sobre Titanio (Cu/Ti), nanopartículas de Ag sobre Titanio (Ag/Ti) y nanopartículas impregnadas sobre Titanio (Cu-Ag /Ti (N1-N2)). Estos se probaron en solución control y solución con nitrato a una velocidad de 50 mV^{-1} . (Figura 4-A). Se seleccionó el cátodo Cu-Ag /Ti-N2 por presentar mejores características en tamaño, relación molar de Cu:Ag (6:1) y respecto a las voltametrías lineales (Figura 5), con una velocidad de 10 mV^{-1} .

En la electrolisis, se observó una mayor eficiencia del material propuesto Cu-Ag/Ti, evidenciada por la concentración final de nitrato (Figura 6). Se compararon los cátodos: placa de Titanio (Ti), nanopartículas de cobre sobre placa de Ti (Cu/Ti), nanopartículas Ag/Cu tipo N1 (1:2) sobre sobre placa de Ti (Ag-Cu /Ti-N1) y nanopartículas Ag/Cu (1:6) sobre sobre placa de Ti (Ag-Cu/Ti-N2). Los experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones: como ánodo preparado IrOx/Ti, distancia ánodo-cátodo de los electrodos a 1 cm de distancia, la densidad de corriente será de 40 mA cm^{-2} con solución sintética de 100 mg L^{-1} de NO_3^- -N, como concentración inicial, electrolito de soporte de $0,03\text{M Na}_2\text{SO}_4$ a un pH inicial de 6 en un tiempo de reacción de 210 minutos a temperatura ambiente.

Los resultados para los cátodos correspondientes a la evaluación por REN (Figura 7) empleó diferentes materiales Titanio (línea azul), cobre titanio (línea naranja), Ag-Cu/Ti-N1 (línea verde) y Ag-Cu/Ti-N2(línea negra) con densidad de corriente 40 mA cm^{-2} durante 210 minutos, fue de porcentaje reducido en mg L^{-1} de NO_3^- -N de 22,62; 28,28; 38,58 y 47,61 respectivamente. El cátodo Ag-Cu/Ti-N2 demostró ser el más eficiente, con una reducción de nitrato del 47,61 %, respecto al 28,28 % Cu/Ti, resaltando así la significativa mejora del material propuesto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de PROCENCIA a través del convenio (BECA N° 237-2015-FONDECYT) de Becas doctorales y al programa ECOS NORD (Perú-Francia) PROCENCIA N° 005-2020. Agradecimiento especial al Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) CNRS-Francia.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Cerrón-Calle GA, Senftle TP, Garcia-Segura S. Strategic tailored design of electrocatalysts for environmental remediation based on density functional theory (DFT) and microkinetic modeling. *Curr Opin Electrochem.* 2022;35:101062. doi: 10.1016/j.coelec.2022.101062.
2. Fajardo AS, Westerhoff P, Sanchez-Sanchez CM, Garcia-Segura S. Earth-abundant elements a sustainable solution for electrocatalytic reduction of nitrate. *Appl Catal B Environ.* 2021;281:119465. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119465
3. Garcia-Segura S, Lanzarini-Lopes M, Hristovski K, Westerhoff P. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Appl Catal B Environ.* 2018;236:546–68.
4. Shen Z, Liu D, Peng G, Ma Y, Li J, Shi J, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate in water using Cu/Pd modified Ni foam cathode: High nitrate removal efficiency and N₂-selectivity. *Sep Purif Technol.* 2020;241:116743. doi: 10.1016/j.seppur.2020.116743.
5. Malinovic BN, Pavlovic MG, Halilovic N. Electrochemical removal of nitrate from wastewater using copper cathode. *J Environ Prot Ecol.* 2015;16(4):1273–81.
6. Zeng Y, Priest C, Wang G, Wu G. Restoring the Nitrogen Cycle by Electrochemical Reduction of Nitrate: Progress and Prospects. *Small Methods.* 2020;4(12):2000672. doi: 10.1002/smt.202000672.
7. Michaud T, Nobre SS, Baffie T, Pelissier N, Simonato JP. High-temperature stability of copper nanoparticles through Cu@Ag nanostructures. *J Nanoparticle Res.* 2019;21(6):116. doi: 10.1007/s11051-019-4567-5.
8. Liu H, Park J, Chen Y, Qiu Y, Cheng Y, Srivastava K, et al. Electrocatalytic Nitrate Reduction on Oxide-Derived Silver with Tunable Selectivity to Nitrite and Ammonia. *ACS Catal.* 2021;11(14):8431–42.
9. Muzikansky A, Nanikashvili P, Grinblat J, Zitoun D. Ag Dewetting in Cu@Ag Monodisperse Core–Shell Nanoparticles. *J Phys Chem C.* 2013;117(6):3093–100.
10. Wang S, Yu H. Preparation of Cu@Ag Nanoparticles for Conductive Ink. *J Mater Sci Chem Eng.* 2021;9(9):1–10.
11. Bhandari R, Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electro-plating conditions and their effect on the deposits morphology. *J Membr Sci.* 2009; 334(1):50–63.
12. Yin H, Zhao X, Xiong S, Peng Y, Chen Z, Wang R, et al. New insight on electroreduction of nitrate to ammonia driven by oxygen vacancies-induced strong interface interactions. *J Catal.* 2022;406:39–47.
13. Jia R, Wang Y, Wang C, Ling Y, Yu Y, Zhang B. Boosting Selective Nitrate Electroreduction to Ammonium by Constructing Oxygen Vacancies in TiO₂. *ACS Catal.* 2020;10(6):3533–40.
14. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *J Controlled Release.* 2016;235:337–51.
15. Dzido G, Markowski P, Małachowska-Jutysz A, Prusik K, Jarzębski AB. Rapid continuous microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles to achieve very high productivity and full yield: from mechanistic study to optimal fabrication strategy. *J Nanoparticle Res.* 2015;17(1):27. doi: 10.1007/s11051-014-2843-y.
16. Liu MJ, Guo J, Hoffman AS, Stenlid JH, Tang MT, Corson ER, et al. Catalytic Performance and Near-Surface X-ray Characterization of Titanium Hydride

- Electrodes for the Electrochemical Nitrate Reduction Reaction. *J Am Chem Soc.* 2022;144(13):5739–44.
17. Li M, Feng C, Zhang Z, Sugiura N. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes. *Electrochim Acta.* 2009;54(20):4600–6.

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS MACROMONOMEROS DE 2-OXAZOLINAS OBTENIDOS POR EL METODO DEL TERMINADOR

Juan Carlos Rueda^a, Sehila Jiménez Mayanga^a

RESUMEN

Se sintetizaron nuevos macromonómeros de 2-oxazolininas a partir de la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-etil-2-oxazolinina o de la 2-metoxicarboniletil-2-oxazolinina obteniéndose los macromonómeros M1 y M2, respectivamente. La polimerización se llevó a cabo en acetonitrilo a 78°C y fue iniciada por el triflato de metilo y terminada por la N-(4-vinilbencil)-piperazina (método del terminador).

Los macromonómeros fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de protones (¹H-RMN), espectrometría infrarroja y ultravioleta/visible. Se determinó mediante el análisis cuantitativo de los espectros ¹H-RMN que los grados de polimerización de los macromonómeros M1 y M2 fueron de 14 (peso molecular 1605 g/mol) y 12 unidades (peso molecular 2100 g/mol), respectivamente, concordando muy bien estos valores experimentales con los valores teóricos (15 y 12). Este hecho fue evidencia de que la polimerización fue de carácter “vivo” y que transcurrió sin reacciones secundarias tales como reacciones de terminación o de transferencia de cadena.

Palabras clave: 2-etil-2-oxazolinina, 2-metoxicarboniletil-2-oxazolinina, macromonómeros, polimerización “viva”.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW 2- OXAZOLINE MACROMONOMERS BY THE TERMINATOR METHOD

ABSTRACT

New macromonomers of 2-oxazolines were synthesized from the cationic ring-opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline or 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline, obtaining the macromonomers M1 and M2, respectively. Polymerization was carried out in acetonitrile at 78°C and was initiated by methyl triflate and terminated by N-(4-vinylbenzyl)-piperazine (“terminator” method).

The macromonomers were characterized by proton nuclear magnetic resonance (NMR), infrared (FTIR) and ultraviolet/visible spectrometry (UV/Vis). It was determined by quantitative analysis of the ¹H NMR spectra that the degrees of polymerization of the macromonomers M1 and M2 were 14 (molecular weight 1605 g/mol) and 12 units (2100 g/mol), respectively, agreeing these experimental values very well with the theoretical values (15 and 12). This fact was evidence that the polymerization was of “living”

^a Sección Física, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima, Perú,
*jrueda@pucc.edu.pe

character and occurred without secondary reactions such as termination or chain transfer reactions.

Keywords: 2-ethyl-2-oxazolina, 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazolina, macromonomers, “living” polymerization.

INTRODUCCIÓN

Las 2-oxazolinas son sustancias heterocíclicas que pueden ser polimerizadas vía polimerización catiónica por apertura de anillo produciendo polímeros lineales. Esta polimerización puede ser iniciada por grupos electrofílicos como, por ejemplo, tosilato y triflato de metilo, 1,4-*trans*-dibromobuteno, iodometilestireno, entre otros^{1,2}. Una característica muy importante de la polimerización de las 2-oxazolinas es que esta reacción transcurre de forma “viva”, esto quiere decir que estos monómeros polimerizan sin reacciones secundarias tales como las reacciones de terminación o de transferencia de cadena y en consecuencia se pueden obtener polímeros con un grado de polimerización o peso molecular previamente fijados o calculados así como también se puede definir desde el inicio la funcionalidad de estos polímeros²⁻⁶. La polimerización de las 2-oxazolinas por su carácter “vivo” permite elaborar diferentes arquitecturas poliméricas tales como, por ejemplo, macromonómeros, polímeros telequéricos, copolímeros en bloque e injertados, hidrogeles, entre otros⁴⁻⁶.

En particular, los macromonómeros pueden ser sintetizados, por ejemplo, vía el método del iniciador o del terminador⁷. En el primer método, se introduce el grupo vinilo en el polímero mediante la reacción del iniciador (que conlleva este grupo) con la primera molécula de monómero y en el segundo método, el doble enlace se introduce mediante la reacción del extremo final de la cadena propagante con la sustancia química que actúa como agente “terminador”, la cual contiene un grupo vinilo. El método del terminador tiene la ventaja, frente al método del iniciador, de que el grupo vinilo solo se introduce a la cadena polimérica al final de la polimerización y a temperatura ambiente, evitándose entonces exponer el grupo vinilo a temperaturas relativamente altas durante la polimerización y de esa forma se evita al máximo su posible polimerización prematura⁷. Para la aplicación de ambos métodos se debe usar una polimerización de tipo “viva” o sea donde solo existan las reacciones de iniciación y propagación.

Los macromonómeros posteriormente permiten sintetizar, por ejemplo, copolímeros de injerto e hidrogeles y posibilitan la introducción de grupos funcionalizados en forma controlada en este tipo de polímeros para formar polímeros para aplicaciones especiales tales como, por ejemplo, los hidrogeles para liberación controlada de medicamentos y fertilizantes⁸.

La Oficina de Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los Estados Unidos considera a la polimetiloxazolina y la polietiloxazolina como polímeros biocompatibles y por esta razón existe un gran interés de los grupos de investigación en el mundo en este tipo de polímeros para encontrar aplicaciones en el campo de los biomateriales⁹.

En esta oportunidad presentamos la síntesis de macromonómeros de 2-etil- y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, con peso molecular controlado y funcionalizado, el segundo, con grupos ésteres.

PARTE EXPERIMENTAL

- Materiales

Las sustancias usadas en esta investigación fueron usadas como recibidas o purificadas según métodos descritos en la literatura¹⁰⁻¹². Los monómeros 2-etil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina y la N-(4-vinilbencil)-piperazina fueron sintetizados en el laboratorio mediante métodos descritos en la literatura¹⁰⁻¹².

- Equipos

Se usaron los equipos: Bruker, Ascend, 500 MHz (RMN), Perkin Elmer (FTIR), y Thermo Electron Corporation (UV/Vis). Los análisis espectrométricos de RMN, FTIR, UV/Vis de las sustancias de esta investigación se realizaron mediante métodos estándar de la literatura¹¹⁻¹⁴.

- Métodos

- Síntesis de la 2-Etil-2-oxazolina (EtOxa)

A un balón de tres bocas, equipado con un condensador, y bajo corriente de nitrógeno, se agregó 19 gramos (0,07 mol) de acetato de cadmio dihidratado (catalizador), 193,3 g de propionitrilo (3,51 moles), y se calentó la mezcla a 130 °C hasta disolución de la sal. Luego se agregó, gota a gota, 165 g de etanolamina (2,70 moles). La reacción transcurrió por un periodo de 18 horas, luego la mezcla se enfrió y se obtuvo el producto de reacción vía destilación. Se obtuvo 232 g de 2-etil-2-oxazolina (EtOxa), con un rendimiento del 87%. Posteriormente la EtOxa fue secada con hidruro de calcio y purificada mediante destilación (p. eb. 128°C). Este procedimiento de purificación se repitió tres veces. Se caracterizó la EtOxa mediante resonancia magnética nuclear¹⁰.

¹H-RMN (en CDCl₃) δ: 0,92 (–CH₃); 2,03 (–CH₂–); 3,55 (–N–CH₂–); 3,97(–OCH₂).

- Síntesis de 2-Metoxicarboniletil-2-oxazolina (EsterOxa)

Esta síntesis se realizó en dos pasos. En la primera etapa, se sintetizó el 7-cloro-4 oxo-5-azaheptanoato de metilo y a partir de este compuesto, en la segunda etapa, se sintetizó la 2-(2-metoxicarboniletil)-2-oxazolina¹¹.

Etapla 1.- Síntesis de 7-cloro-4 oxo-5-azaheptanoato de metilo („intermediario“): En un balón de 1000 mL fueron colocados 150 mL de diclorometano. Se enfrió el diclorometano a 0°C y se agregó, 24 gramos (0,16 mol) de cloruro de succinilo metílico y 18,6 gramos (0,16 mol) de hidrocloreuro de 2-cloroetilamonio. Luego manteniendo la temperatura de 0°C, se agregó a esta mezcla 38 gramos de trietilamina (0,30 mol) en un periodo de una hora. La mezcla de reacción fue permitida a calentarse hasta temperatura ambiente y entonces fue agitada durante 14 horas. Después de este tiempo, se agregó 45 mL de agua destilada a la mezcla y la fase orgánica fue lavada tres veces con agua destilada y una vez con una solución saturada de cloruro de sodio. Luego, la fase orgánica fue secada con sulfato de magnesio, filtrada y el solvente fue removido en un evaporador rotatorio y se obtuvo finalmente 23 gramos (rendimiento 78%) de un aceite amarillo-rojizo (7-cloro-4 oxo-5-azaheptanoato de metilo).

Etapa 2.- Síntesis de 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (EsterOxa): Se colocaron en un balón de 100 mL, 23 gramos (0,119 mol) de 7-chloro-4-oxo-5-azaheptanoato de metilo y 9.2 gramos (0,087 mol) de carbonato de sodio anhidro. A 25°C se aplicó a esta mezcla un vacío de 0,5 mmHg durante 45 minutos. Se formó finalmente un líquido transparente (EsterOxa), el cual fue posteriormente purificado y secado vía destilación fraccionada al vacío sobre hidruro de calcio. Se obtuvo 12 gramos (65% de rendimiento).

$^1\text{H-RMN}$ (en DMSO) δ : 2,44 ($-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CO}-$); 2,58 ($\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}$); 3,67 ($\underline{\text{CH}}_3\text{OCO}$); 3,71 ($\underline{\text{CH}}_2-\text{N}=\text{C}$); 4,17 ($\underline{\text{CH}}_2-\text{O}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (en DMSO- d_6) δ : 22,5 ($-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CO}-$); 29,6 ($-\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CO}$); 51,4 ($\underline{\text{CH}}_3\text{OCO}$); 53,8 ($\underline{\text{CH}}_2-\text{N}=\text{C}$); 66,9 ($\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-\text{C}$); 165,9 ($\text{N}=\underline{\text{C}}-\text{O}$); 172,3 ($\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$).

- Síntesis de N-(4-vinilbencil)piperazina (agente „Terminador“)

Se realizó la síntesis del compuesto denominado agente „Terminador“ según el procedimiento descrito en la literatura¹². En un balón y bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron 39,6 g (0,46 moles) de piperazina seca en 250 ml de cloroformo seco. Se enfrió esta mezcla a 0°C, con una mezcla de hielo y agua, y se adicionó lentamente 4,6 g (0,03 mol) de clorometilbenceno y trazas (25 mg) de hidroquinona (estabilizador). Luego de 12 horas de agitación a temperatura ambiente, el hidrocloreto de piperazinio formado fue separado por filtración. La fase orgánica fue lavada 5 veces con 200 ml de agua destilada hasta neutralidad. Luego fue secada sobre sulfato de magnesio, filtrada y el solvente fue eliminado con un evaporador rotatorio y se obtuvo finalmente 5,7 gramos (95% rendimiento) de un líquido amarillo rojizo (terminador).

$^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ : 1,51 (NH); 2,40 (NCH_2); 2,83 (NHCH_2); 3,46 (ar-CH_2); 5,20, 5,70, 6,70 ($\underline{\text{CH}}_2=\underline{\text{CH}}$); 7,30 (protones aromáticos).

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3390, 3274 (NH), 3085-3000 (CH, alifático), 2940, 2810 (CH, alifático), 1628, 1510, 1460 (C=C).

- Síntesis de los macromonómeros de 2-oxazolininas.

Procedimiento típico (ej. Macromonómero 2): En un balón de reacción de 100 mL, y bajo atmósfera de nitrógeno seco, se disolvieron 4,03 g (25,6 mmol) de EsterOXA en 12 ml de acetonitrilo. A esta solución se le adicionó 0,35 g (2,12 mmol) de triflato de metilo. Esta mezcla se calentó a 78°C por 7 horas bajo agitación constante. Al término de este tiempo de reacción, se enfrió la mezcla reaccionante a 25°C y para terminar la polimerización, se añadió, bajo nitrógeno, 0,94 g (4,7 mmol) del terminador N-(4-vinilbencil) piperazina) disueltos en 4 ml de acetonitrilo y se agitó la mezcla por 18 horas a temperatura ambiente. El polímero obtenido fue purificado vía tres precipitaciones en éter dietílico y luego fue secado en un evaporador rotatorio. El producto fue denominado macromonómero M2 y fue guardado en un desecador sobre sílica gel. Se obtuvo un rendimiento del 81%. Los macromonómeros fueron caracterizados estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($^1\text{H-RMN}$) y FTIR.

Macromonómero M1: $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ : 1,1 (CH_3), 2,2-2,5 ($-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$); 3,08 ($-\text{CH}_2-\text{N}$); 3,30 ($-\text{N}-\text{CH}_3$); 3,4-3,7 ($-\text{NCH}_2\text{CH}_2$); 5,25 y 5,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 6,65 ($=\text{CH}-\text{Ar}$); 7,2-7,4 (H_{AR}). Macromonómero M2: $^1\text{H-RMN}$ (en CDCl_3) δ : 2,54- 2,74 ($-\text{COCH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$); 3,07 ($-\text{CH}_2-\text{N}$); 3,30 ($-\text{N}-\text{CH}_3$); 3,4-3,7 ($-\text{NCH}_2-\text{CH}_2-/\text{O}-\text{CH}_3$); 5,24 y 5,78 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 6,65 ($=\text{CH}-\text{Ar}$); 7,18-7,43 (H_{AR}).

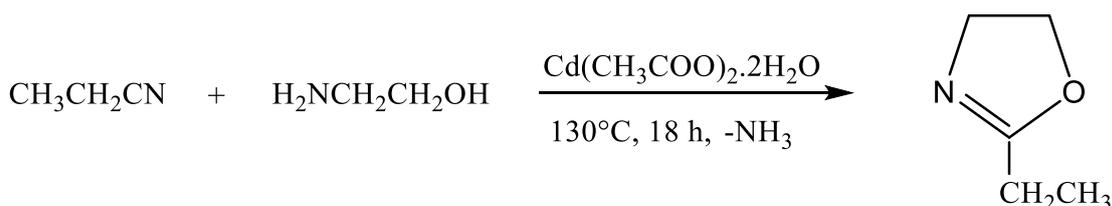
FTIR (ATR) cm^{-1} : 1434 (C-N), 1635 (C=O, amida), 1730 (C=O, éster), 2951 (C-H alifático), 3005 (C-H, aromático), 3500 (OH) (humedad absorbida).

El espectro FTIR del M1 es similar pero no existe la señal del grupo carbonilo del éster (C=O, a 1730 cm^{-1}).

RESULTADOS Y DISCUSION

- Síntesis de la 2-Etil-2-oxazolina (EtOxa).

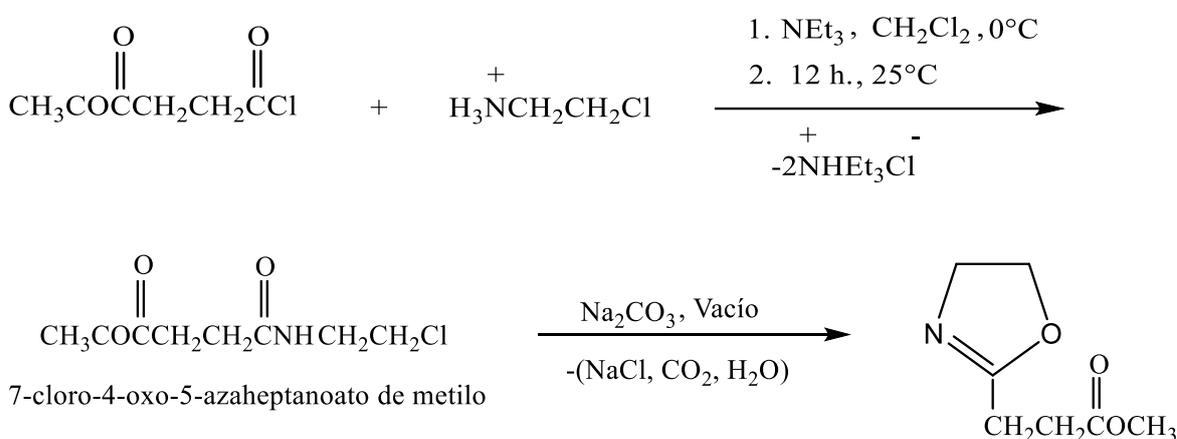
La síntesis de la 2-etil-2-oxazolina fue realizada mediante la reacción de la etanolamina y el acetonitrilo¹⁰ catalizada por el acetato de cadmio dihidratado a 130°C . A partir de la reacción se obtuvo 2-etil-2-oxazolina, con un rendimiento del 87%, y amoníaco como subproducto. La estructura de la EtOxa fue confirmada por ^1H RMN.



Esquema 1.- Síntesis de 2-etil-2-oxazolina.

- Síntesis de la 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina (EsterOxa).

Se aplicó el método descrito de Zarka y colaboradores para la síntesis de EsterOxa¹¹. En la primera etapa, se realizó la reacción de condensación de 2-cloroetilenamina con el cloruro de succinilo metílico en presencia de la trietilamina 0°C obteniéndose el 7-cloro-4-oxo-5-azaheptanoato de metilo (rendimiento 79%). Seguidamente este compuesto, denominado “intermediario”, fue ciclado, con vacío de 0,5 mm Hg, en presencia del carbonato de sodio anhidro para producir la deshidrolalogenación del mismo. Se obtuvo finalmente la EsterOxa con un rendimiento del 65%. La estructura química de la EsterOXA fue confirmada por ^1H RMN (Fig. 1) y C^{13} .



Esquema 2.- Síntesis de 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina.

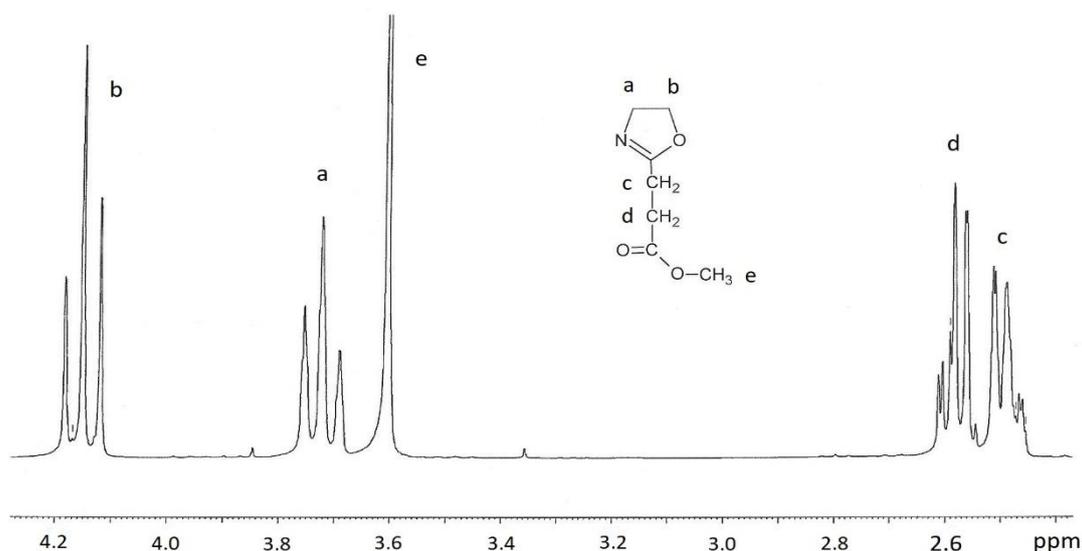
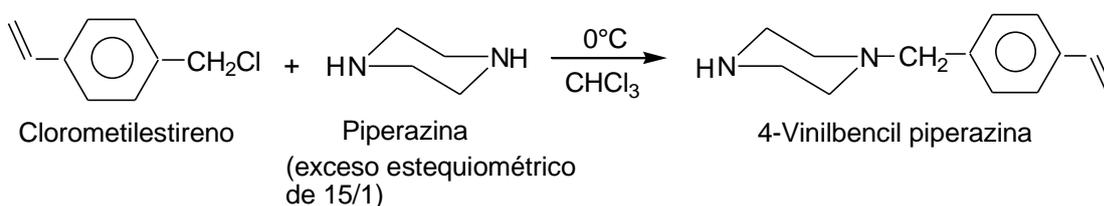


Figura 1.- Espectro ^1H -RMN de de 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina en cloroformo deuterado a 25°C .

- **Síntesis de la N-(4-vinilbencil)-piperazina (agente „Terminador“)**

La N-(4-vinilbencil)-piperazina (agente “Terminador”) se sintetizó mediante la reacción de condensación del clorometilestireno y la piperazina utilizando un exceso estequiométrico de 15/1 de esta última¹². Esto se hizo así, con el fin de que estadísticamente solo sea atacado un grupo amino de la piperazina por el clorometilestireno y se preserve el otro grupo amino para la reacción de terminación de la polimerización de las 2-oxazolin.



Esquema 3.- Síntesis de la N-(4-vinilbencil)-piperazina (agente „Terminador“).

El agente “terminador” fue caracterizado mediante ^1H RMN, confirmándose su estructura química (Figura 2).

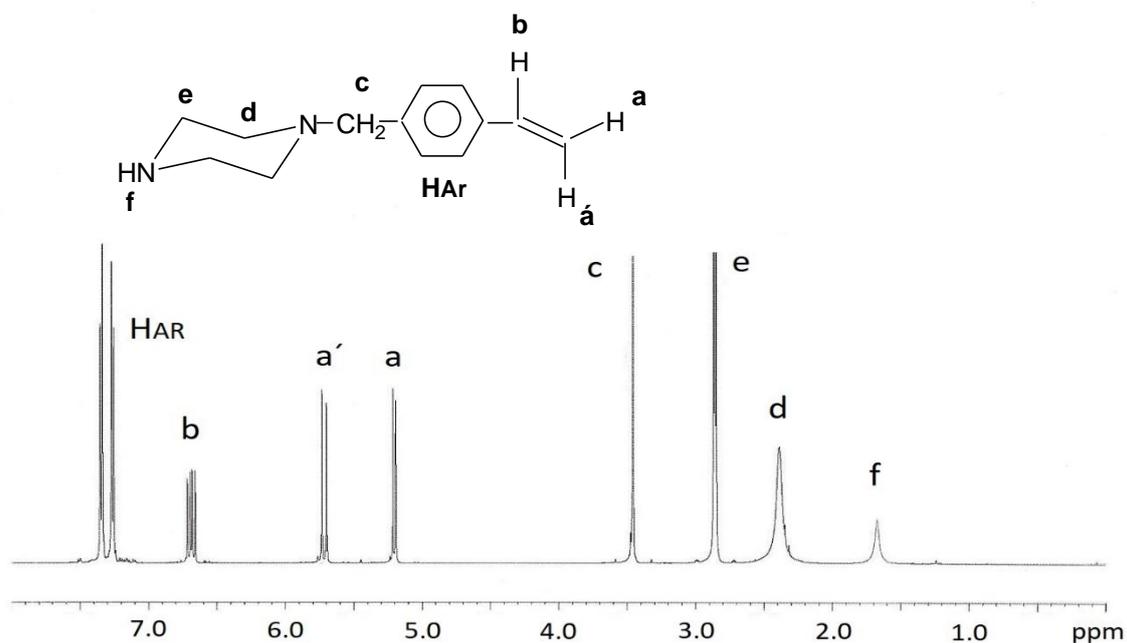


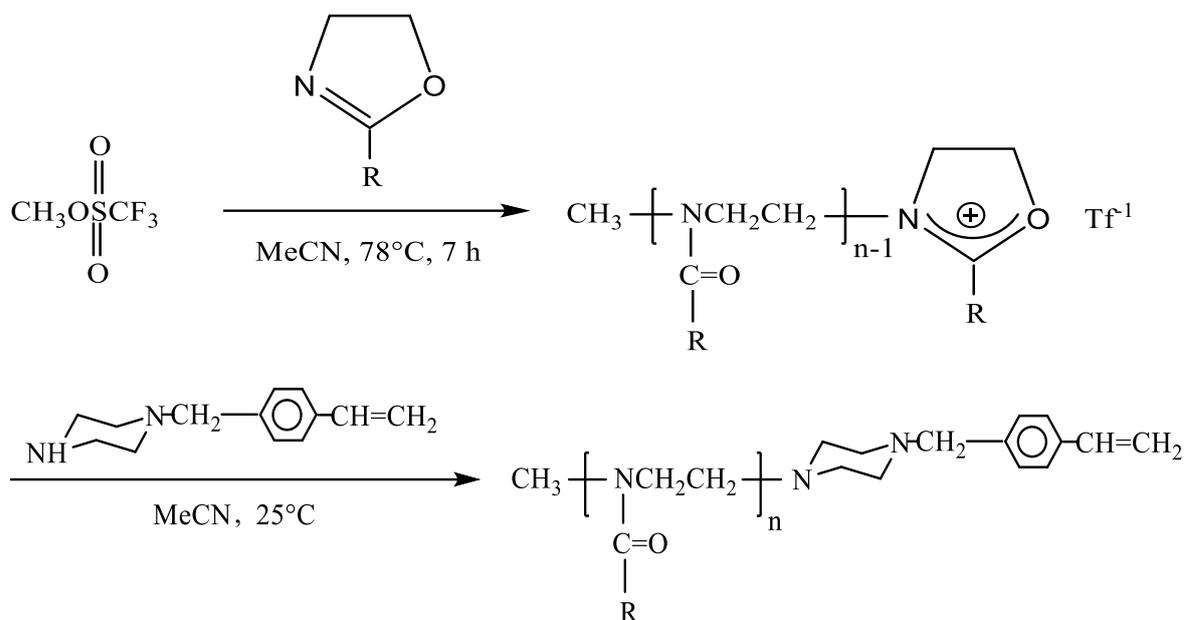
Figura 2.- Espectro ^1H -RMN de N-(4-vinilbencil)-piperazina en cloroformo deuterado a 25°C .

- Síntesis de los Macromonómeros

Se realizó la síntesis de los macromonómeros mediante la polimerización catódica por apertura de anillo de la EtilOxa (Macromonómero M1) o la EsterOXA (Macromonómero M2). La polimerización se llevó a cabo a 78°C en acetonitrilo y fue iniciada por el triflato de metilo y terminada por la N-(4-vinil-bencil)-piperazina (Esquema 4). Se obtuvieron rendimientos de 84% y 91% para los macromonómeros M1 y M2, respectivamente.

Mediante el análisis cuantitativo de los espectros de ^1H RMN de M1 y M2 se determinaron los grados de polimerización de estos macromonómeros (Figuras 3 y 4). Para esto, en el caso de M1 se compararon las integrales de la señal del grupo metilo (señal “e”) de la unidad química de repetición (“mero”) del macromonómero con la suma de las integrales de las señales del grupo vinilo (señales “a, a’ y b”) y se obtuvo un grado de polimerización de 14 que está en concordancia con el valor teórico de 15 (la razón molar inicial entre el monómero y el iniciador). En el caso del M2 se compararon las señales de los dos grupos metilenos (señal “f”) con las señales del grupo vinilo del macromonómero, en forma similar al caso anterior, y se obtuvo un grado de polimerización de 12 que es igual al valor teórico de 12. Estos resultados indican que los macromonómeros M1 y M2 prácticamente fueron obtenidos tal como fueron planificados y la polimerización transcurrió sin interferencias como sería esperado para la polimerización de las 2-oxazolininas.

Sumando el peso del resto del iniciador y del terminador al grado de polimerización de M1 y M2 se pudo calcular el peso molecular de 1605 y 2100 gramos/ mol para M1 y M2, respectivamente.



Donde: R = $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ para M1 y R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ para M2

Esquema 4.- Síntesis de los macromonómeros M1 y M2

En la Tabla 1 se muestran las condiciones experimentales de síntesis de los macromonómeros y los resultados de la misma.

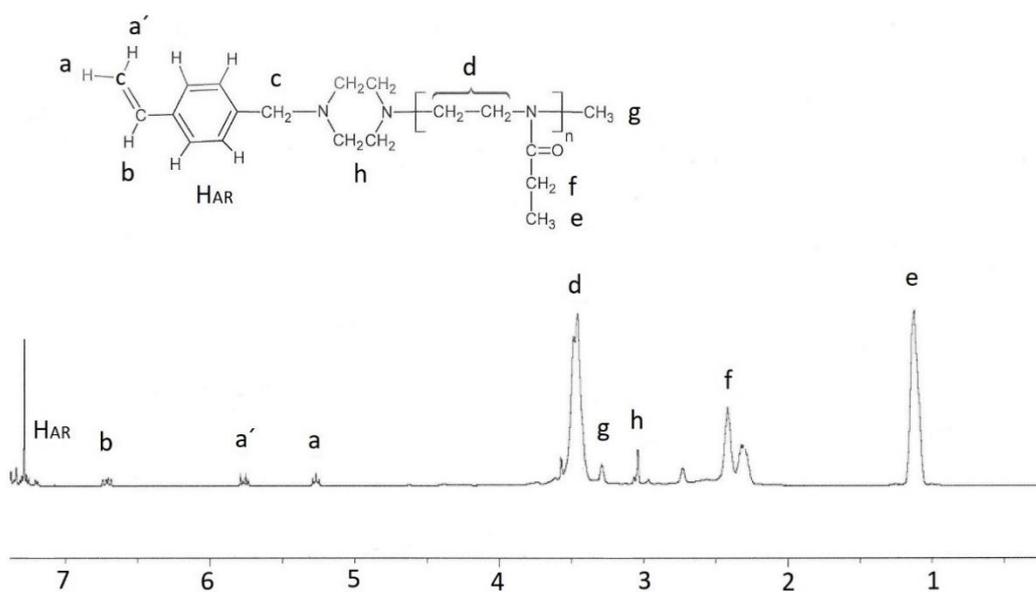


Figura. 3.- Espectro ^1H -RMN del macromonómero M1 en cloroformo deuterado a 25°C

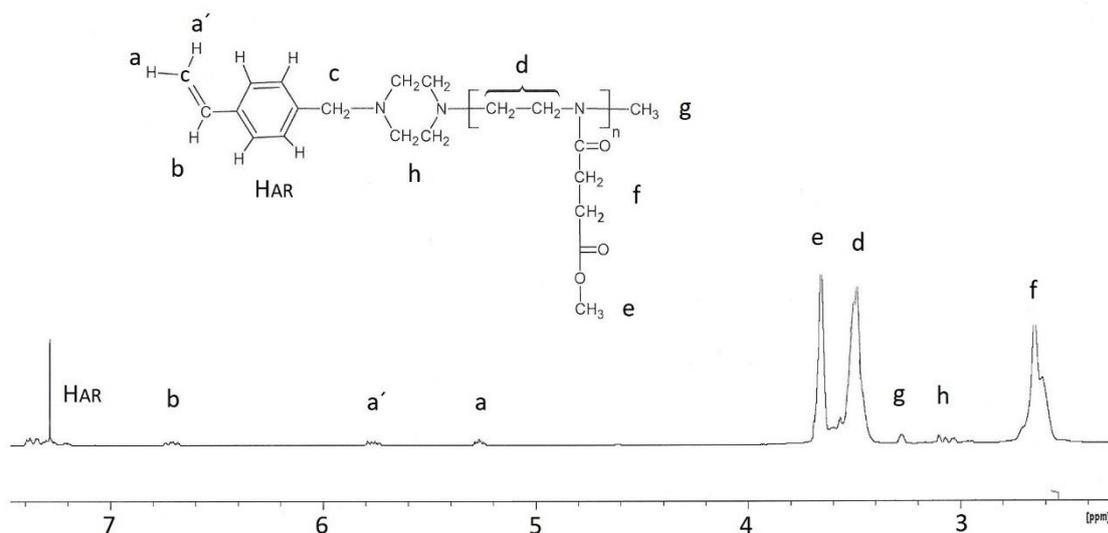


Figura. 4.- Espectro $^1\text{H-RMN}$ del macromonomero M2 en cloroformo deuterado a 25°C

Tabla 1. Síntesis de los macromonomeros. Condiciones de reacción y resultados.

MM ^a	MeTf ^b (mmol)	Monómero ^c (mmol)	Term ^d (mmol)	Mon./MeTf ^e	R ^f
M1	2,65	39,6	5,9	15	14
M2	2,12	25,6	4,7	12	12

a) Denominación del macromonomero, b) Triflato de metilo, c) Monómero usado: EtOXA para M1 y ÉsterOxa para M2, d) N-(4-vinilbencil)-piperazina, e) Relación molar inicial de Monómero/Iniciador: (EtOxa o ÉsterOxa)/Triflato de metilo en la alimentación al reactor d) Relación molar final de Monómero/grupo vinilo en el macromonomero determinada mediante $^1\text{H-RMN}$, f) Rendimiento de la polimerización para M1 y M2 fue de 74 y 81%, respectivamente. El rendimiento es igual a la relación entre el peso de macromonomero obtenido (luego de su triple purificación en éter dietílico) versus la suma del peso inicial de iniciador (MeTf), monómero (EtOxa (M1) o EsterOxa (M2)) y el terminador, h) En los dos experimentos: se usó 12 mL de acetonitrilo y una temperatura y tiempo de reacción de 78°C y 7 horas, respectivamente y para terminar la polimerización se usó 0,94 gramos (4,7 mmol) de N-(4-vinilbencil)-piperazina disueltos en 4 mL de acetonitrilo.

Estos resultados se podrían explicar de la siguiente manera: es conocido de la literatura^{1,2} que si se usa el triflato de metilo como iniciador se obtiene una polimerización catiónica por apertura de anillo de las 2-oxazolininas de tipo “vivo” que procede en forma rápida mediante un mecanismo de tipo iónico, no ocurriendo reacciones de interferencia o reacciones secundarias (reacciones de terminación o de transferencia de cadena)² y eso se debe a que el contraión triflato producido por el iniciador es menos nucleofílico que el monómero, sea este EtOxa o la EsterOxa, y por consiguiente el monómero se adiciona de preferencia a la cadena polimérica reaccionando con el catión oxazolínico propagante. El número de moles de las cadenas propagantes “vivas” generadas es igual al número de moles de iniciador utilizados y una vez que se agota la cantidad de monómero adicionado las cadenas propagantes permanecen “vivas” y entonces pudieron ser terminadas cuantitativamente con la N-(4-vinilbencil)-piperazina mediante la reacción de los grupos amina de este compuesto con los cationes oxazolínicos de los extremos de las cadenas propagantes incorporándose de esta manera prácticamente al 100% los grupos vinilo al extremo de la polioxazolina.

Al momento de terminar la polimerización se agregó doble cantidad de moles de terminador con respecto a la cantidad teórica necesaria (cantidad de moles de iniciador utilizada) por dos razones. Primero, para aumentar la probabilidad de que acontezca la reacción de terminación con la N-(4-vinilbencil)-piperazina y segundo, para desprotonar el extremo de las cadenas de polioxazolina una vez que hayan reaccionado con el terminador.

Cabe mencionar que luego de tres procesos de purificación, donde se pierde una parte del polímero, se pudo conseguir rendimientos de 74 y 81% para M1 y M2, respectivamente. Se debe mencionar que los macromonómeros también se caracterizaron cualitativamente mediante la espectroscopia FTIR y UV/Vis. Mediante los espectros FTIR (Fig. 5a y 5b) se determinó la presencia de los grupos amida (1635 cm^{-1}) para M1 y de amida y éster (1730 cm^{-1}) para M2. Las señales de los grupos vinilo de M1 y M2, que teóricamente deberían ocurrir a 1630 y 3100 cm^{-1} aproximadamente¹³, quedaron traslapadas por las señales del carbonilo de la amida y de los C-H aromáticos y no se pudieron observar en el espectro FTIR¹³. En el espectro UV/Vis se observó claramente la señal de los grupos aromáticos del „terminador“ en los macromonómeros M1 y M2 aproximadamente entre 220 a 300 nm (transición $\pi-\pi^*$).

Se probó la solubilidad de los macromonómeros en diferentes solventes tales como agua, metanol, cloroformo y tolueno. Se observó que los macromonómeros son solubles en solventes polares tales como, metanol, cloroformo y agua e insolubles en solventes no polares tales como, hexano y tolueno. Esto se debe a la hidrofiliidad global de los macromonómeros donde predomina la característica hidrofílica de la cadena polar de polietoxa o poliésteroxa sobre la propiedad hidrofóbica del anillo bencénico.

Los macromonómeros sintetizados podrían ser utilizados posteriormente para la elaboración de hidrogeles termo-conmutables y pH-Sensitivos para la liberación controlada de medicamentos. Esto se puede lograr mediante la copolimerización vía radicales libres con N-isopropilacrilamida y posterior eliminación de los grupos ésteres con una hidrólisis básica método que nuestro grupo de investigación ha aplicado en publicaciones anteriores^{3,4,6}.

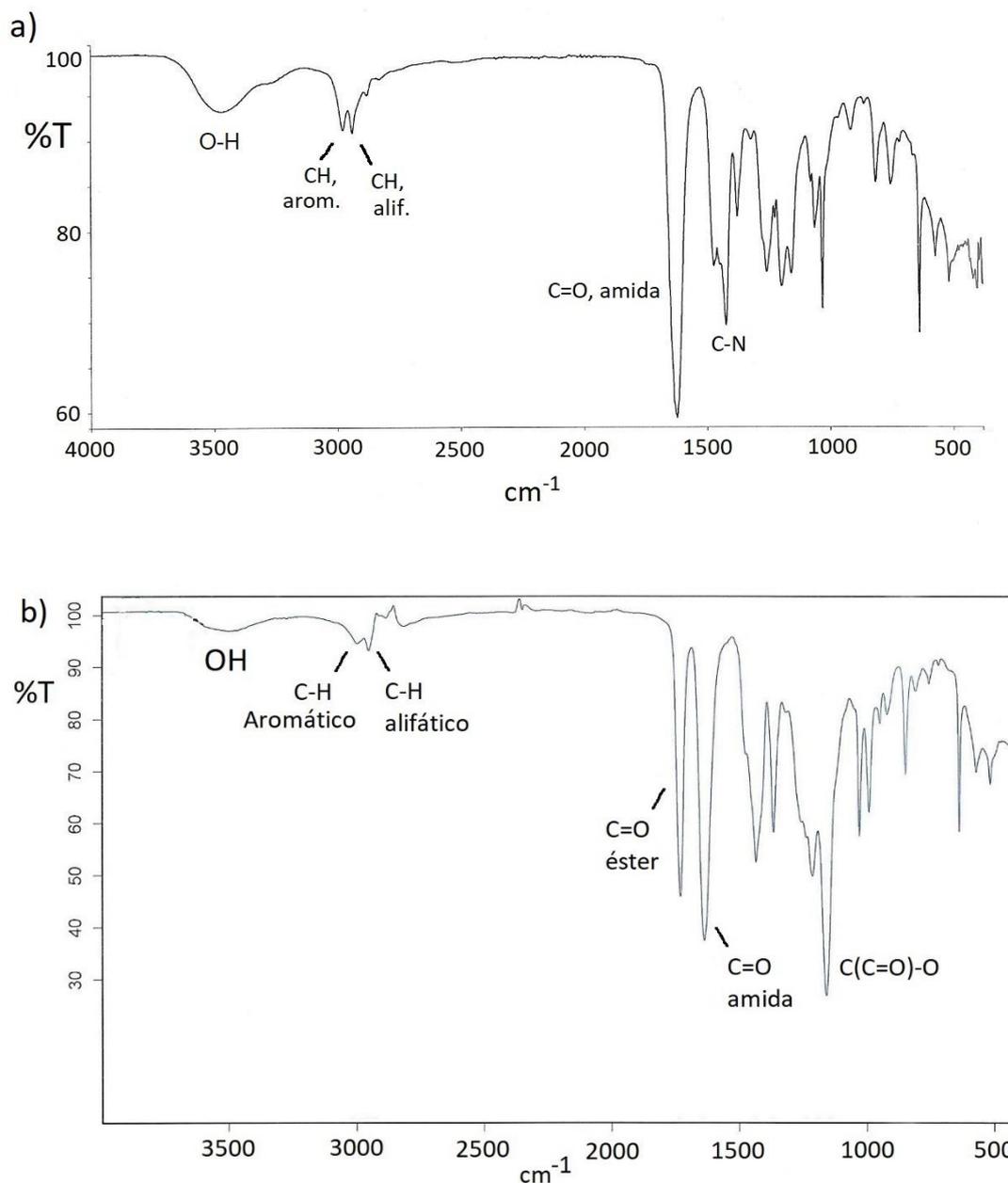


Figura. 5a y 5b.- Espectros FTIR (ATR) de a) macromonómero M1 y b) macromonómero M2, respectivamente a 25°C.

CONCLUSIONES

Es factible la síntesis de macromonómeros de 2-etil-2-oxazolona y de 2-metoxicarboniletil-2-oxazolona mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de estos monómeros, iniciada por el triflato de metilo y terminada por la N-(4-vinilbencil) piperazina.

La estructura química de los macromonómeros fue confirmada mediante la espectrometría de resonancia magnética nuclear de protones y la espectroscopia

infrarroja. Mediante el análisis cuantitativo del espectro ^1H -RMN de los macromonómeros M1 y M2 se determinó que tuvieron grados de polimerización de 14 y 12, respectivamente. Estos valores estuvieron en muy buena concordancia con los valores teóricos de 15 y 12, respectivamente. A partir de los grados de polimerización de M1 y M2 se calculó los pesos moleculares de 1605 y 2100 para M1 y M2, respectivamente

AGRADECIMIENTOS

A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por el financiamiento de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jana S, Uchman M. Poly(2-oxazoline)-based stimulus-responsive (co)polymers: An overview of their design, solution properties, surface-chemistries and applications. *Prog Polym Sci.* 2020; 106: 101252. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101252.
2. Lava K, Verbraeken B, Hoogenboom R. Poly(2-oxazoline)s and click chemistry: A versatile toolbox toward multi-functional polymers. *Eur Polym J.* 2015; 65: 98-111.
3. Rueda JC, Santillán F, Komber H, Voit B. Synthesis and characterization of stiff, self-crosslinked thermoresponsive DMAA hydrogels. *Polymers.* 2020; 12: 1401. doi: 10.3390/polym12061401.
4. Rengifo J, Zschoche S, Voit B, Rueda JC. Synthesis and characterization of new interpenetrated hydrogels from N-isopropylacrylamide, 2-oxazoline macromonomer and acrylamide. *Eur Polym J.* 2022; 177: 111456. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111456.
5. Rueda JC, Suárez C, Komber H, Zschoche S, Voit B. Synthesis and characterization of pH- and thermo-responsive hydrogels based on poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline) macromonomer, sodium acrylate, and acrylamide. *Polym Bull.* 2020; 77: 5553-5565.
6. Zschoche S, Rueda JC, Binner M, Komber H, Janke A, Arndt KF, et al. Reversibly switchable pH- and thermoresponsive core-shell nanogels based on poly(NiPAAm)-graft-poly(2-carboxyethyl-2-oxazoline)s. *Macromol Chem Phys.* 2012; 213: 215-226.
7. Yamashita Y. *Chemistry and industry of macromonomers.* First Edition. Heidelberg, Germany: Huethig and Wepf; 1993.
8. Pizzi D, Humphries J, Morrow JP, Fletcher NL, Bell CA, Kempe K. Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures. *Eur Polym J.* 2019; 121: 109258. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109258.

9. Luxenhofer R, Jordan R, Lorson T. Poly(2-oxazoline)s based biomaterials: A comprehensive and critical update. *Biomaterials* 2018; 178: 204-280.
10. Witte H, Seeliger W. Formation of cyclic imidic esters by reaction of nitriles with amino alcohols. *Annalen der Chemie-Justus Liebig*. 1974; 996-1009.
11. Zarka MT, Nuyken O, Weberskirch R. Amphiphilic polymer supports for the asymmetric hydrogenation of amino acid precursors in water. *Chem - Eur J*. 2003; 9: 3228-3234.
12. Gross A, Maier G, Nuyken O. Synthesis and copolymerization of macromonomers based on 2-nonyl- and 2-phenyl-2-oxazoline. *Macromol Chem Phys*. 1996; 197: 2811-2826.
13. Guenzler H, Gremlich HU. *IR Spectroscopy*. First Edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; 2002.

