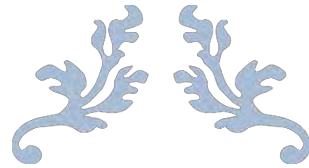


# FÍSICA EXPERIMENTAL 2025

**HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA**  
**FERMÍN CASTILLO MEJÍA**  
**OSVALDO FLORES CEDILLO**  
**BERNARDO CAMPILLO ILLANES**  
**PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO**  
**JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ**  
**ISABEL GAMBOA DE BUEN**

**EDITORES**





---

# XIII ESCUELA DE FÍSICA EXPERIMENTAL

---

2025



ISBN: 978-968-9724-21-6

<https://doi.org/1056162/transdigitalbc11>

UNAM – DGAPA – PAPIME – PE102225

## ***XIII Escuela de Física Experimental***

*Hotel Puerta Paraíso, Cuernavaca, Morelos, México.*

*4 al 9 de agosto de 2025*

*El objetivo de la XIII Escuela de Física Experimental es promover la discusión en torno a trabajos de investigación en el campo de la Física, especialmente en áreas como plasma, física atómica y molecular, vibraciones, láseres e ingeniería de superficies, así como en el estudio de la espectroscopia y diagnóstico de plasmas con aplicaciones tecnológicas. Además, busca incentivar a la comunidad estudiantil y académica del país a establecer nuevas colaboraciones interinstitucionales y a consolidar las ya existentes.*

***El contenido de los artículos es responsabilidad de los autores y no refleja el punto de vista de los árbitros, del Editor o de la UNAM. Se autoriza la reproducción total o parcial de los textos aquí publicados siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.***

# ***XIII ESCUELA DE FÍSICA EXPERIMENTAL***

4 al 9 de agosto de 2025

Hotel Puerta Paraíso, Cuernavaca, Morelos, México  
Av. Domingo Diez 1099, Col. El Empleado, 777 313 2444

## ***Editores:***

Dr. Horacio Martínez Valencia	ICF-UNAM
Dra. Isabel Gamboa de Buen	ICN-UNAM
Dr. Bernardo Campillo Illanes	FQ/ICF-UNAM
Dr. Fermín Castillo Mejía	ICF-UNAM
Dr. Pedro Guillermo Reyes Romero	FC-UAEMex
Dra. Josefina Vergara Sánchez	EESX-UAEMor
Dr. Osvaldo Flores Cedillo	ICF-UNAM

## **XIII ESCUELA DE FÍSICA EXPERIMENTAL**

*Este libro corresponde a la XIII Escuela de Física Experimental realizada en el Hotel Puerta Paraíso del 4 al 9 de agosto de 2025 en Cuernavaca, Morelos, México.*

*Los organizadores agradecen el apoyo recibido a través del proyecto:*

*DGAPA-PAPIME-PE102225*

***Responsable:*** Dr. Horacio Martínez Valencia  
***Co-responsable:*** Dr. Bernardo Campillo Illanes.  
***Editorial:*** Trans digital Editorial

***ISBN:*** 978-968-9724-21-6

<https://doi.org/10.56162/transdigitalbc11>

## Introducción

El presente libro muestra los trabajos presentados en la XII Escuela de Física Experimental, teniendo como objetivo principal incentivar a los estudiantes de todo el país a contribuir al desarrollo de la física experimental en todas sus ramas.

Los trabajos presentados tanto en conferencias como en cursos cortos abordan diferentes temas en física teórica que funciona como la base en el desarrollo de experimentos y en física aplicada cuyos resultados contribuyen al entendimiento y sus posibles aplicaciones en la resolución de problemas sociales, como, Ciencia de Materiales, Aplicación de Materiales, Física Atómica y Molecular, Física de Radiaciones, Nanopartículas, Biofísica, Física del Espacio, Óptica Experimental, Física Nuclear, Energías Renovables, Polímeros y Biopolímeros, Espectroscopia, Elasticidad y Vibraciones. Como es del conocimiento general el agua es un recurso vital que día a día escasea en su forma de agua potable para consumo humano y animal, el entendimiento y aplicación de métodos físicos para degradar contaminantes en el agua es un problema que contribuirá al desarrollo más justo de la sociedad, la física de plasmas aplicada a mostrado ser una excelente herramienta para alcanzar el objetivo de contar con mejores condiciones en el agua, este libro trata este tema desde la experiencia de diferentes autores con reconocimiento nacional e internacional.

La EFX se ha llevado a cabo desde 2012 en la Ciudad de Cuernavaca Morelos, México, a partir de 2021 también se manera virtual, extendiendo la posible de participar a más estudiantes nacionales e internacionales. Este trabajo lo ha encabezado el Dr. Horacio Martínez Valencia, investigador nacional con más de 40 años de experiencia en física experimental a logrando que a través de estos años muchos estudiantes de diferentes áreas del conocimiento encuentren un campo propicio para desarrollar sus ideas en el campo de la física experimental.

Transmitir el conocimiento es primordial para que este trascienda de un trabajo escrito en alguna revista reconocida, al acercamiento que ocurre con las pláticas y cursos cortos de la Escuela, los cuales favorecen la interacción entre los expositores y los participantes, esto resulta vital para lograr despertar e incrementar el interés en la física experimental fundamental y aplicada.

Quienes colaboramos en la organización de la EFX XII, queremos agradecer a todos los investigadores nacionales que han mostrado interés en participar en la Escuela, ya sea impartiendo una plática, curso o en la exposición de sus trabajos en la visita que se realiza al Instituto de Ciencias Física, UNAM, campus Cuernavaca. Así mismo reconocemos a los estudiantes que participan de manera presencial y a distancia por el interés en la EFX, que cada edición es mayor el número de solicitudes presentadas.

En particular a las Instituciones que apoyan financieramente la Escuela, además de facilitar la infraestructura adecuada para la trasmisión en línea. Instituto de Ciencias Físicas, Instituto de Ciencias Nucleares, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología y al Consejo Técnico de la Investigación Científica de la UNAM.

## INDICE

Síntesis Verde de Nanomateriales: Mejora de la Calidad Cristalina y Modulación de la Conductividad tipo-n y tipo-p en Semiconductores ZnO. Antonio Culebro, Minerva Gamboa, C. K. Zagal Padilla, C. Diaz Gomez, Sergio A. Gamboa*	... 11
Traditional to advanced tactics for the detection and removal of heavy metals in aquatic ecosystems. Josue Abraham Lara Zavala, Yetzin Rodriguez Mejia and Naveen Kumar Reddy Bogireddy*.	... 27
Espumas metálicas base aluminio Producción, caracterización y determinación del mecanismo generador del poro. Ignacio A Figueroa*, Rodolfo E. López, Ismeli A. López, Gonzalo González, José M. Hernández-Soto.	... 45
Determinación de especies iónicas negativas en los experimentos de enjambres. Olmo González Magaña.	... 61
Ingeniería de biopolímeros microbianos: Diseño de bioplásticos amigables con el ambiente. Carlos F. Peña Malacara y Claudia Aguirre Zapata.	... 69
Espectrometría de Masas con Aceleradores: aplicaciones ambientales. Corina Solís Rosales.	... 77
Física experimental al extremo: la temperatura más baja del universo. Fernando Ballesteros Flores, Juan Pablo Lemus Saldivar, José Luis Lugo Castillo, Natalia Roxzih Rivera Ramírez, Ernesto Enoe Hernández Enríquez, Carlos Alberto Gardea Flores, Freddy Jackson Poveda Cuevas y Jorge Amin Seman Harutinian.	... 87
Espectroscopia de reflectancia difusa resuelta espacialmente. José Manuel de la Rosa Vázquez y Jorge Evelio Azcuy Breto.	... 99
Estudios de dimerización, actividad citotóxica y antimicótica de derivados heterocíclicos de Anfotericina B. Lucero Díaz-Peralta, Arturo Galván-Hernández, Lourdes Rodríguez-Fragoso, Iván Ortega-Blake	... 109
Fabricación de nanopartículas metálicas mediante irradiación con pulsos láser. Citlali Sánchez Aké.	... 121
Nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones. J. F. Barrón, E. F Pinzón Escobar, H. Montiel.	... 127
Plasmas a presión atmosférica. H. Martínez, B. Campillo, F. Castillo, O. Flores	... 139
Simulación de ambientes planetarios utilizando plasmas fríos. Sandra I. Ramírez Jiménez.	... 165
Polímeros semiconductores orgánicos aplicados a dispositivos optoelectrónicos. M. Judith Percino, Enrique Pérez-Gutiérrez.	... 175

Uniones semiconductoras en película delgada y su poder para eliminar contaminantes. Alberto Bernal-Díaz, Monserrat Bizarro Sordo*.	... 183
Espectrometría de masas tándem (EM/EM) aplicada para la identificación inequívoca de compuestos orgánicos emergentes en matrices de interés ambiental. Murillo-Tovar Mario Alfonso, José Gustavo Ronderos Lara, Blanca Yessica Carreón Garabito, Berenice Gómez Montes, Diana Camila Peñate, Khirbet López Velásquez, Josefina Vergara Sánchez, Hugo Saldarriaga Noreña, Brenda Valle-Hernández, Violeta Múgica Álvarez.	... 195
Degradación de contaminantes en medio acuoso por el Proceso Avanzado de Oxidación Fenton. Torres-Álvarez A. A., Vergara-Sánchez J.*, Murillo-Tovar M. A., Saldarriaga-Noreña H. A., Torres-Segundo C., Reyes-Romero P. G., Gómez-Díaz A., Martínez-Valencia H.	... 209



# Síntesis Verde de Nanomateriales: Mejora de la Calidad Cristalina y Modulación de la Conductividad tipo-n y tipo-p en Semiconductores ZnO. Antonio Culebro<sup>1</sup>, Minerva Gamboa<sup>1</sup>, C. K. Zagal Padilla<sup>2</sup>, C. Diaz Gomez<sup>3</sup>, Sergio A. Gamboa<sup>3\*</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Politécnica de Chiapas, Carretera Tuxtla Gutiérrez. - Portillo Zaragoza Km 21+500, Col. Las Brisas; CP.29150. Suchiapa, Chiapas. <sup>2</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa Cuernavaca Morelos C.P. 62209. <sup>3</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Privada Xochicalco S/N, Centro. 62580. Temixco, Morelos, México. \* Autor de correspondencia (Sergio A. Gamboa): sags@ier.unam.mx.

## Resumen

La presente investigación destaca el uso de técnicas ecológicas para la obtención de nanomateriales de ZnO. Para la síntesis, se emplearon extractos naturales de cálices de jamaica y frutos de capulín como alternativas sostenibles a los reductores químicos convencionales. La metodología, desarrollada en dos etapas, incluyó un tratamiento térmico que mejoró la estructura de los materiales, reduciendo sus imperfecciones. Se obtuvieron semiconductores tipo-n y tipo-p, los cuales fueron analizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y efecto Seebeck.

## Introducción

En la actualidad, la nanociencia se ha posicionado como una de las ramas científicas más importantes de nuestro entorno. La capacidad de manipular distintos materiales cuando se sintetizan en la escala nanométrica permite promover la mejora de sus propiedades fisicoquímicas, resultando en nanomateriales novedosos y multifuncionales.

Para satisfacer las demandas tecnológicas actuales, se han considerado las propiedades de los materiales semiconductores, ampliamente explorados en campos como la conversión energética, el tratamiento de agua y la biomedicina [1]. Además, constituyen la base para el desarrollo de energías renovables, como la energía solar. No obstante, los procedimientos de síntesis de estos materiales han generado controversia debido al uso de compuestos químicos peligrosos, la alta demanda energética y los elevados costos involucrados en el proceso. Esto ha impulsado la búsqueda de técnicas sustentables para producir semiconductores versátiles, capaces de adaptarse a aplicaciones prácticas. El propósito de ello es obtener nuevos materiales que sean menos tóxicos, económicos y tan eficientes como aquellos obtenidos mediante técnicas convencionales de síntesis.

Actualmente, los enfoques sostenibles de síntesis están ganando terreno en la producción de diversos nanomateriales. Estas metodologías siguen los principios de la química verde, generando gran interés en múltiples disciplinas científicas, ya que se argumenta que estos métodos ecológicos son eficientes y menos costosos. Además, a diferencia de los métodos

convencionales, las rutas verdes emplean procedimientos más sencillos, reactivos menos tóxicos y recursos naturales como algas, microorganismos y plantas [2].

El óxido de zinc (ZnO) destaca entre los semiconductores por su relevancia en el ámbito de la optoelectrónica, debido a sus numerosas aplicaciones [3]. Las propiedades de este semiconductor lo posicionan como un material versátil [4]. Las investigaciones actuales se enfocan en la optimización de las características fisicoquímicas del ZnO para adaptarlas a distintos contextos. A partir de ello, se han abierto nuevas posibilidades en el área de la nanotecnología, gracias al desarrollo de diversas morfologías nanométricas de ZnO, como las de una, dos y tres dimensiones [5].

Uno de los principales retos es obtener ZnO tipo-p, dado que este semiconductor tiene una conductividad intrínseca tipo-n. La dificultad radica en controlar los defectos estructurales del material para ajustar la concentración de sus portadores de carga. Sin embargo, se ha demostrado que las condiciones de síntesis pueden influir en la estructura de los materiales. La organización y disposición de los átomos determinan el control de sus propiedades fisicoquímicas, eléctricas y optoelectrónicas. Hoy en día, es posible modificar la naturaleza eléctrica del ZnO introduciendo impurezas en su estructura cristalina [6], lo cual abre nuevas posibilidades para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas.

## Fundamentos teóricos

En esta sección se presentan algunos conceptos clave necesarios para comprender el desarrollo del tema.

## Nanomateriales

Los nanomateriales se caracterizan por tener al menos una dimensión en el rango de 1 a 100 nanómetros, lo que equivale a una milmillonésima parte de un metro [7]. Estos materiales generan gran interés debido a que, en esta escala, sus propiedades químicas, biológicas y físicas pueden diferir notablemente de las que presentan en dimensiones mayores.

## Métodos de síntesis convencionales

Los métodos empleados para la síntesis de nanomateriales varían según las propiedades y aplicaciones deseadas para el producto final. No obstante, los procesos de fabricación se dividen en dos enfoques principales: *top-down* y *bottom-up*. El enfoque descendente (*top-down*) consiste en reducir progresivamente el material a granel hasta obtener partículas de tamaño nanométrico, mientras que el enfoque ascendente (*bottom-up*) permite construir nanomateriales a partir de sus componentes básicos, es decir, desde átomos o moléculas hasta formar estructuras a escala nanométrica [8].

Las metodologías de síntesis convencionales utilizadas hoy en día, como el método sol-gel, la deposición química de vapor (CVD) y el método hidrotermal, por mencionar algunas de

las indicadas por Huston et al. [8], presentan varias desventajas. Por ejemplo, en la metodología sol-gel, a pesar de su viabilidad a nivel industrial, persisten inconvenientes debido al uso de ciertos disolventes orgánicos que pueden ser nocivos para el ambiente y la salud humana. En el caso de CVD, se requieren altas demandas energéticas para calentar atmósferas de vacío. El método hidrotermal, aunque es una técnica más limpia, presenta la desventaja de generar emisiones significativas por cada kilogramo de material producido, como se observó en la producción de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>S [9].

## Química verde

La química verde se centra en el diseño de procesos y sustancias que reducen o eliminan el uso y la generación de compuestos nocivos, promoviendo la creación de productos más eficientes y con menos residuos. Este enfoque busca minimizar los impactos negativos en la salud y el medio ambiente. Adoptada por diversas industrias, la química verde tiene como objetivo fomentar la sostenibilidad molecular y promover una mayor armonía ambiental. Un punto clave es que los productos diseñados sean igual de eficientes que los tradicionales, pero con menor toxicidad. El uso de recursos renovables y la creación de productos que se degraden después de su uso también son pilares fundamentales de esta filosofía. Asimismo, la producción de diferentes sustancias biodegradables previene su acumulación en el entorno, evitando consecuencias negativas [10].

## Síntesis verde

Como se mencionó anteriormente, los métodos tradicionales de síntesis presentan varios problemas, lo que ha llevado a la búsqueda de enfoques más ecológicos para la obtención de nanomateriales, alineados con los principios de la química verde. El uso de procesos rentables, seguros y respetuosos con el medio ambiente es parte de la “síntesis verde”. Diversos organismos biológicos, como plantas, algas, hongos, levaduras y microorganismos, pueden aprovecharse en la producción de materiales. Las moléculas activas presentes en estos organismos funcionan como agentes estabilizadores y reductores de las sales precursoras. La sencillez de esta metodología, junto con la ausencia de reactivos químicos nocivos, permite la producción de materiales en nanoescala más seguros, ideales para su uso en aplicaciones biomédicas [8]. La ventaja de los nuevos enfoques de síntesis radica en que no generan productos tóxicos ni requieren grandes cantidades de energía, lo que los convierte en opciones más económicas y amigables con el medio ambiente [2].

Entre las diversas especies biológicas utilizadas en la síntesis verde, las plantas son las más empleadas debido a su bajo costo, fácil accesibilidad y naturaleza renovable. Los extractos de plantas pueden obtenerse de semillas, raíces y otras partes aéreas [11]. La presencia de compuestos biológicos en distintas concentraciones, junto con las sales precursoras, influye tanto en el tamaño como en la morfología de los nanomateriales. La elección de extractos

vegetales para la síntesis se justifica por el valor añadido que aporta el material biológico [12].

El proceso de formación de nanomateriales está influenciado por el perfil fitoquímico de los extractos de plantas, que contienen compuestos como fenoles, flavonoides, hidratos de carbono, alcaloides, taninos, saponinas, entre otros [2,13]. Se ha sugerido que los antioxidantes presentes en estos compuestos juegan un papel crucial en la síntesis verde de nanomateriales. Por lo tanto, los antioxidantes son los principales responsables de estabilizar las partículas nanométricas, reducir y quelar iones metálicos [2]. Aunque se conocen bien las propiedades fitoquímicas de los antioxidantes, los extractos vegetales están compuestos por una amplia gama de estos compuestos en diversas concentraciones.

Se han planteado dos rutas principales para la formación de nanomateriales, una de las cuales se basa en las propiedades químicas de los antioxidantes, como los compuestos fenólicos presentes en las cáscaras de frutas. En el caso de los nanomateriales de ZnO, se considera que los antioxidantes de las plantas quelan los iones de zinc (II) y forman complejos metálicos coordinados. Estos complejos, al ser sometidos a tratamiento térmico, se descomponen para generar óxido de zinc en escala nanométrica [14]. Por otro lado, el segundo mecanismo sugiere que, al mezclar extractos vegetales con sales precursoras, se desencadena una biorreducción de nanopartículas de forma instantánea. Este proceso puede identificarse visualmente por una modificación en el color de la solución durante la síntesis [11].

### Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es un semiconductor notable por su versatilidad, ya que posee propiedades que lo hacen adecuado para diversas aplicaciones. Entre sus características más destacadas se encuentra su amplia brecha de banda de 3.37 eV a temperatura ambiente. Este material se utiliza en diversas aplicaciones, como emisores de luz, varistores, detectores de gases, y en el campo biomédico [15]. Además, se ha documentado su uso en fotocatalisis, celdas energéticas, sensores, y como agente antimicrobiano [2], así como su potencial en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que operan en el espectro UV y otros dispositivos ópticos [16].

El ZnO puede adoptar diferentes estructuras cristalinas, como sal de roca, wurtzita y zincblenda. La fase zincblenda requiere el uso de sustratos con estructura cúbica para su formación [15], mientras que la estructura de sal de roca se obtiene bajo presiones cercanas a 9 GPa [17]. No obstante, la estructura predominante es la hexagonal tipo wurtzita [15].

Una característica importante del ZnO es la reactividad de sus iones, lo que facilita su uso en la fabricación de materiales. Este semiconductor tiende a precipitarse en soluciones y, dependiendo de las condiciones de reacción, puede adoptar diversas formas, como

nanopartículas, puntos cuánticos, nanoflores, nanocables, nanofibras y arquitecturas tridimensionales complejas [18].

### Impurezas de síntesis y dislocaciones

Los extractos naturales de plantas contienen numerosos compuestos fitoquímicos que son los responsables de la síntesis del ZnO. Sin embargo, durante el proceso de formación del material, es posible que ciertos subproductos de la reacción formen impurezas y se incorporen en el sólido. Las impurezas son elementos ajenos a la estructura y composición del producto deseado, en este caso, el óxido de zinc. Estas impurezas pueden causar cambios en la red cristalina del material.

Además de las impurezas, otros defectos cristalinos, como antisitios, vacancias e intersticiales, ya sean de zinc u oxígeno, pueden deformar la estructura cristalina del semiconductor. La calidad cristalina del material puede evaluarse mediante la densidad de dislocaciones, que representa las líneas de átomos desalineados [19]. Estas imperfecciones en los sólidos podrían desempeñar un papel clave en las propiedades eléctricas y optoelectrónicas de los materiales sinterizados.

### Semiconductores tipo-n, tipo-p

Los defectos nativos en la estructura del ZnO son suficientes para ser decisivos en su tipo de conductividad. Se ha demostrado que predomina la conductividad tipo-n cuando los defectos principales son vacancias de oxígeno e intersticiales de zinc. Por el contrario, cuando en la estructura prevalecen intersticiales de oxígeno y vacancias de zinc, el material adquiere una conductividad tipo-p [6].

En otras palabras, un material tipo-n contiene una mayor cantidad de defectos y agentes que actúan como donantes de electrones, mientras que en un material tipo-p predominan los agentes que se comportan como aceptores de electrones, generando huecos. La conductividad del sólido está influenciada por los defectos e impurezas presentes y depende directamente de la concentración de los portadores de carga, ya sean electrones o huecos.

### Metodología para la elaboración de nanomateriales de ZnO

La síntesis de nanomateriales de óxido de zinc se realizó en dos fases. La primera etapa consistió en la preparación de extractos naturales a partir de cálices secos de jamaica y frutos frescos de capulín, que fueron empleados como agentes biológicos, respectivamente.

Para el proceso, se pesaron seis gramos de cálices de jamaica y se mezclaron con 100 mililitros de agua desionizada. La mezcla se calentó hasta alcanzar los 60 °C y, una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo a reflujo durante una hora, con agitación continua. En el caso de los frutos de capulín, se tomaron 20 gramos, extrayendo su contenido; los componentes utilizados para el procedimiento fueron las cáscaras, pulpa y semillas.

Posteriormente, se continuó con el mismo procedimiento que para los cálices de jamaica. Al finalizar el proceso, los extractos fueron filtrados y almacenados en refrigeración para su uso posterior.

En la segunda etapa, destinada a la síntesis de ZnO, se calentaron 20 mililitros del extracto natural a 60 °C. Al alcanzar esta temperatura, se añadieron dos gramos de la sal precursora (nitrato de zinc hexahidratado). La mezcla se mantuvo durante 20 minutos y luego se aumentó la temperatura para evaporar la solución hasta que se produjo la reacción de precipitación. Los extractos naturales de ambos materiales biogénicos contienen múltiples compuestos fitoquímicos, como antioxidantes, que son clave para la reducción y quelación de los iones metálicos de zinc. Una vez obtenido el precipitado, se realizó un secado rápido para eliminar la humedad del material y degradar las impurezas orgánicas presentes. Finalmente, para evaluar el comportamiento estructural de las muestras, se realizó un tratamiento térmico a 400 °C durante dos horas.

### Técnicas experimentales de caracterización

Una vez obtenidos los materiales sintetizados con y sin tratamiento térmico, se evaluaron sus características estructurales, morfológicas y eléctricas. Para ello, se empleó la técnica de difracción de rayos X (XRD) para determinar la fase cristalina del material, su cristalinidad, tamaño de cristal y densidad de dislocaciones, así como para analizar la influencia del tratamiento térmico en las muestras. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de emisión de campo, se examinó la morfología, tamaño y topografía de las muestras sintetizadas. Finalmente, a través del efecto Seebeck, se determinó el tipo de conductividad de los semiconductores, con el fin de conocer su comportamiento eléctrico.

## Resultados

### Difracción de Rayos X

Los materiales sintetizados se sometieron a estudios cristalográficos para obtener información detallada sobre su comportamiento y características estructurales. Los semiconductores también se analizaron tras el tratamiento térmico, con el fin de evaluar la influencia del calentamiento a 400 °C en la estructura del ZnO. Las muestras obtenidas se compararon con la tarjeta cristalográfica 00-036-1451, que coincide con el patrón de difracción del ZnO comercial [20].

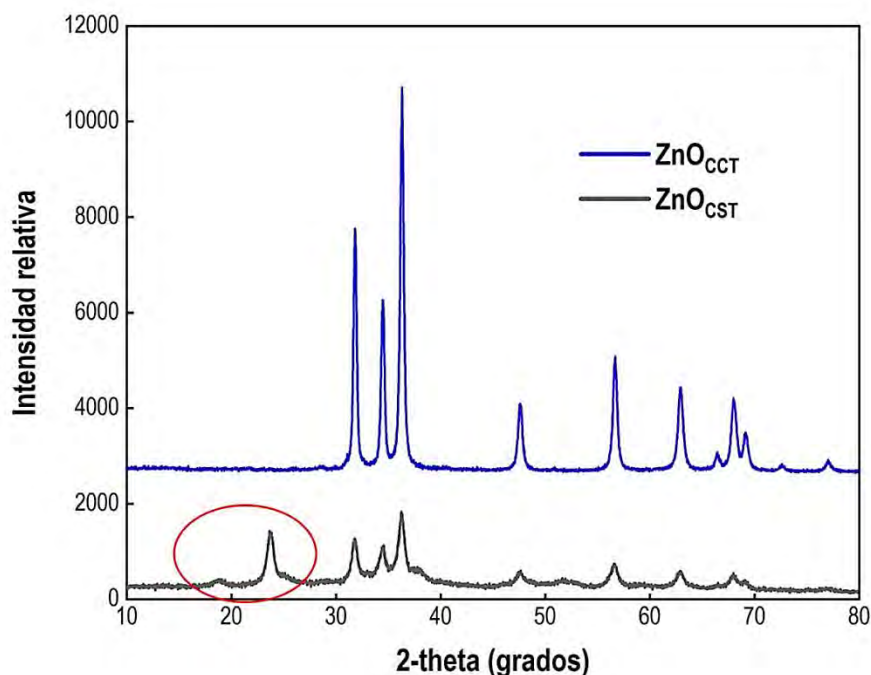
### Síntesis de ZnO mediante extractos de capulín

Las etiquetas de ambos materiales corresponden a ZnO<sub>CST</sub> para las muestras sin tratamiento y ZnO<sub>CCT</sub> para las que son tratadas térmicamente. En la síntesis de ZnO<sub>CST</sub> se identificaron ocho picos de difracción, correspondientes a los siguientes ángulos  $2\theta^\circ$ : 31.75°, 34.42°,

36.25°, 47.46°, 56.53°, 62.84°, 67.73° y 76.9°, los cuales se indexaron a los planos: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (202), respectivamente.

Para el semiconductor tratado se detectaron los once picos característicos del ZnO, correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202), asignados a los ángulos de difracción 31.80°, 34.47°, 36.28°, 47.58°, 56.65°, 62.79°, 66.48°, 67.92°, 69.06°, 72.60° y 77.80°. Ambas muestras, confirmadas con la estructura hexagonal tipo wurtzita, se ilustran en los difractogramas de la Figura 1.

Con base en la figura anterior, es posible comparar los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X. El patrón de difracción derivado de ZnO<sub>CST</sub> refleja un material con baja cristalinidad en comparación con el material tratado térmicamente. La intensidad y agudeza de las señales difractadas son indicadores del grado de cristalinidad de las muestras, es decir, representan el orden atómico repetitivo del material.



**Figura 1.** Comparación de los patrones de difracción para ZnO<sub>CST</sub> y ZnO<sub>CCT</sub>.

Además, en la Figura 1 se observan picos ajenos a la estructura reportada del semiconductor, señalados por el círculo rojo. Estas impurezas podrían asociarse a residuos del proceso de síntesis, dado que los extractos son ricos en múltiples moléculas orgánicas. Durante las etapas de síntesis verde, se generan varias reacciones entre distintos compuestos, produciendo sustancias orgánicas residuales que pueden incorporarse a la estructura del ZnO. Los ocho picos detectados indican una baja calidad cristalina del material, influenciada por las impurezas orgánicas derivadas del proceso de síntesis.

Cuando el semiconductor se somete a un tratamiento térmico, experimenta un proceso de reorganización efectiva en su estructura cristalina, aumentando el orden periódico de los átomos. Lo anterior es coherente con la reducción de impurezas orgánicas que influían en la calidad cristalina de la muestra. La mayor intensidad, y la detección de los once picos característicos del ZnO son representativos de un material altamente cristalino.

A través de los resultados obtenidos por el difractograma de rayos X, es posible calcular diversos parámetros estructurales de interés del material. A continuación, en la Tabla 1 se presenta el volumen de la celda cristalina del semiconductor, el tamaño del cristalito ( $D$ ) y la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ). Tanto para  $D$  y  $\delta$  se obtuvieron los valores promedio de los tres planos principales de la estructura del ZnO, correspondientes a (100), (002), (101) [20], los cuales son los más intensos y representativos. La tabla proporciona información relevante sobre los cambios estructurales del material debido a la influencia del tratamiento térmico. La celda del ZnO posee inicialmente un volumen de  $47.6595 \text{ \AA}^3$ , el cual se reduce tras someterse a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas. Esto indica que las impurezas orgánicas incorporadas a la red estructural del material expandieron el volumen de la celda. Después de la exposición a altas temperaturas, los compuestos orgánicos se degradan, lo que provoca una disminución en el volumen de la celda.

**Tabla 1.** Parámetros estructurales de ZnO, sintetizado mediante extractos de frutos de capulín.

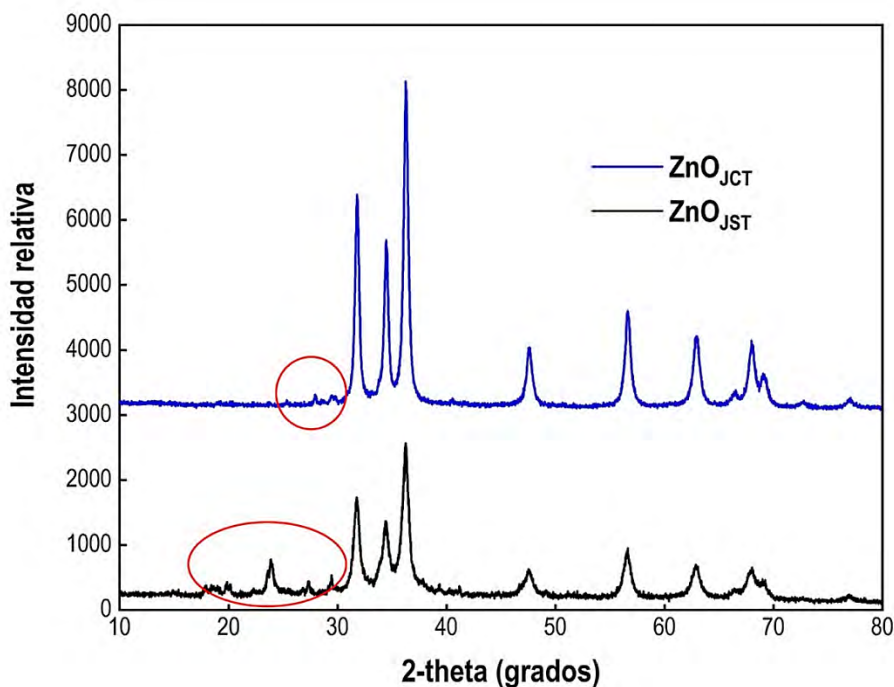
Muestras	Volumen de la celda, ( $\text{\AA}^3$ )	Tamaño de cristalito (nm)	Densidad de dislocaciones ( $\text{nm}^{-2}$ )
ZnO <sub>CST</sub>	47.6595	13.703	$5.357 \times 10^{-3}$
ZnO <sub>CCT</sub>	47.4647	22.838	$1.931 \times 10^{-3}$

En cuanto al tamaño del cristalito, se observa un aumento en ZnO<sub>CCT</sub>, mientras que la densidad de dislocaciones disminuye considerablemente. Esto indica que, después del tratamiento, el semiconductor experimentó un proceso de recristalización, en el cual los cristalitos del material se reorganizaron formando cristales más grandes, reduciendo la cantidad de líneas desalineadas de átomos. La densidad de dislocaciones podría estar influenciada por la incorporación de agentes orgánicos en la estructura del ZnO, lo que expande el volumen de la celda. Tras el tratamiento, el material se reorganiza de forma eficiente, reduciendo la cantidad de defectos y aumentando su cristalinidad. Los valores numéricos presentados en la Tabla 1 están respaldados por los patrones de difracción de las muestras sintetizadas.

### Síntesis de ZnO mediante extractos de cálices de jamaica

El semiconductor obtenido después del proceso de síntesis se etiquetó como ZnO<sub>JST</sub> y ZnO<sub>JCT</sub> cuando las muestras son tratadas térmicamente. En ambas muestras se confirmó la estructura hexagonal wurtzita de ZnO, obteniéndose los once picos característicos del

material. Los ángulos de difracción para ZnO<sub>JST</sub> son: 31.74°, 34.37°, 36.22°, 47.48°, 56.55°, 62.77°, 66.32°, 67.88°, 69.02°, 72.44°, y 76.88°. Para ZnO<sub>JCT</sub>, los rayos X difractaron en: 31.79°, 34.45°, 36.24°, 47.46°, 56.67°, 62.84°, 66.22°, 67.89°, 68.94°, 72.67°, y 76.98°. La comparación de los planos de difracción de ambos semiconductores se ilustra en la Figura 2.



**Figura 2.** Comparación de los patrones de difracción para ZnO<sub>JST</sub> y ZnO<sub>JCT</sub>.

En la Figura 2 se observa un aumento en la cristalinidad de la muestra después del tratamiento térmico. Sin embargo, a pesar de la reducción de las impurezas de síntesis, aún quedan algunos remanentes. Esto sugiere que se requieren temperaturas de tratamiento más elevadas para lograr una remoción total de los agentes ajenos al ZnO. Para comprender con mayor detalle los cambios en el material, en la Tabla 2 se presentan algunas características estructurales.

**Tabla 2.** Parámetros estructurales de ZnO, sintetizado mediante extractos de cálices de jamaica.

Muestras	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	Tamaño de cristalito (nm)	Densidad de dislocaciones (nm <sup>-2</sup> )
ZnO <sub>JST</sub>	47.7572	13.241	5.714 x 10 <sup>-3</sup>
ZnO <sub>JCT</sub>	47.5208	18.291	3.037 x 10 <sup>-3</sup>

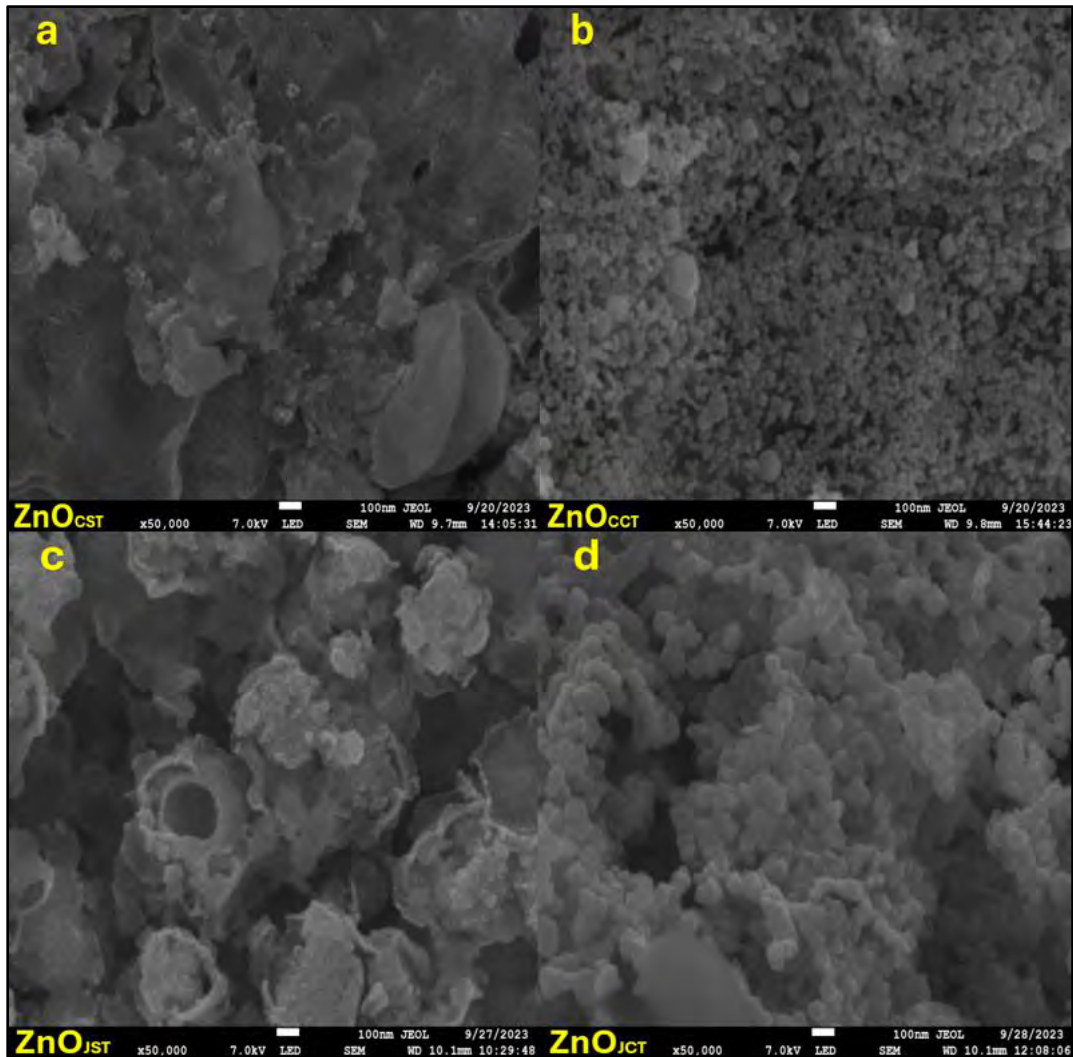
Los resultados anteriores muestran un comportamiento similar al de las muestras sintetizadas con extracto de capulín. Cuando los semiconductores  $ZnO_{JST}$  son tratados térmicamente, se produce una recrystalización de la muestra, lo que aumenta el tamaño promedio de los cristalitas y disminuye la densidad de dislocaciones. Esto es coherente ya que, al someter el material a temperaturas elevadas, los compuestos orgánicos incorporados en su estructura se degradan y volatilizan, promoviendo una mejor organización de los cristales y la reducción de sus defectos. La degradación parcial de estas impurezas también se refleja en la reducción del volumen de la celda del  $ZnO$ .

### Microscopía electrónica de barrido

Los semiconductores analizados mediante SEM se ilustran en la Figura 3. En ella se comparan las muestras obtenidas con tratamiento térmico y sin la influencia de este. Las micrografías presentan escalas a 100 nm y una magnificación de 50,000X.

La Figura 3a evidencia un comportamiento morfológico irregular de  $ZnO_{CST}$ , donde se aprecian múltiples partículas en escala nanométrica. Sin embargo, también se visualizan zonas rodeadas por elementos poco nítidos, de apariencia gelatinosa. Cuando el material es tratado térmicamente, estos elementos se remueven. Esto podría sugerir que estos agentes externos representan las impurezas orgánicas incorporadas en el semiconductor y que tras el tratamiento son eliminadas. Esta evidencia se comprueba con el patrón de difracción presentado en la Figura 1. El material  $ZnO_{CCT}$  presenta morfologías regulares de distintos tamaños, con partículas poligonales más nítidas. El tamaño de los cristalitas y la escala de las micrografías corrobora la obtención de nanomateriales basados en  $ZnO$  mediante síntesis verde.

La imagen c, de la Figura 3 presenta la morfología irregular de  $ZnO_{JST}$ . Similarmente a las muestras obtenidas por frutos de capulín, cuando los materiales son llevados a una temperatura de 400 °C experimentan un proceso de recrystalización, donde los cristales se vuelen más grandes, se reducen las impurezas orgánicas y se obtiene un material más cristalino. La Figura 3d es el resultado final de la morfología de  $ZnO_{JCT}$ . No obstante, es posible ver una impureza en la micrografía, lo cual corresponde a la reducción parcial de los elementos orgánicos, ilustrado en el difractograma de rayos X (Figura 2).



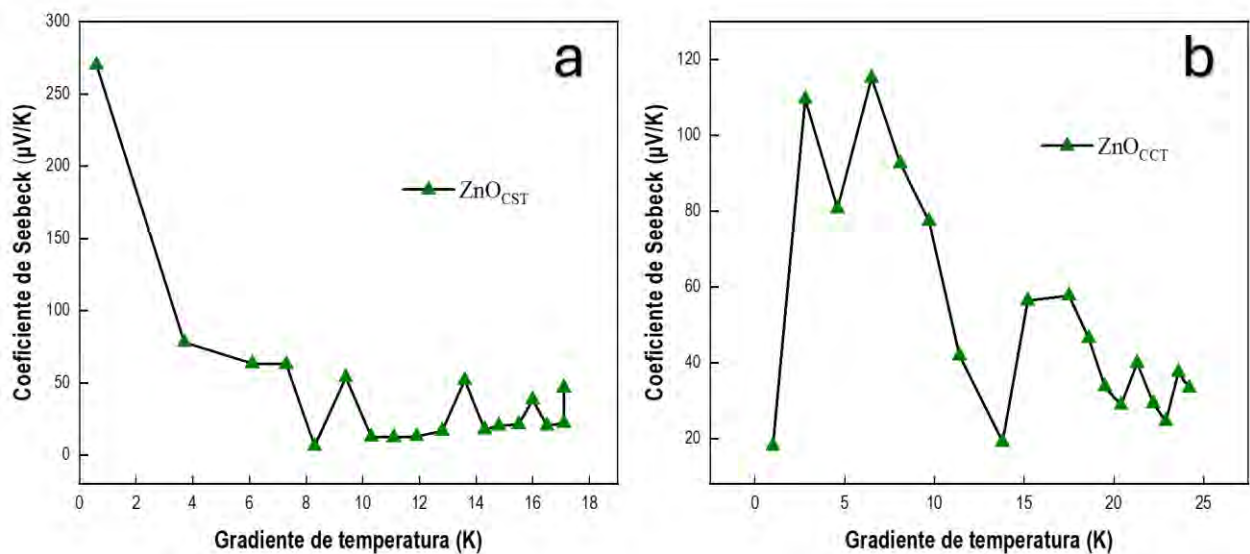
**Figura 3.** Micrografías de los semiconductores sintetizados con extractos de capulín (a, b) y cálices de jamaica (c, d).

## Caracterización por efecto Seebeck

### Semiconductores sintetizados por extracto de frutos de capulín

Para evaluar la conductividad de los materiales, se utilizó el efecto Seebeck como método de análisis. En los extremos del semiconductor se aplicaron electrodos de plata, y se indujo un gradiente térmico al elevar la temperatura en uno de los lados de la muestra. Esta diferencia de temperatura provocó que un extremo permaneciera más frío que el otro. Como resultado, la generación de un diferencial de temperatura permite que los portadores de carga predominantes migren al borde más frío. Esta difusión produce un voltaje, y el coeficiente de Seebeck ( $S$ ) medido en  $\mu\text{V/K}$  es fundamental para conocer el comportamiento conductivo de las muestras. En semiconductores, cuando  $S$  es negativo, indica que el material es de tipo-n, y tipo-p, cuando el  $S$  es positivo [21].

En la Figura 4a se aprecia que  $S$  inicia con un valor máximo positivo y a medida que transcurre el experimento, este valor decrece. Sin embargo, el promedio de este coeficiente para  $ZnO_{CST}$  indica que los huecos son los portadores de carga más abundantes en el material. Después de realizar un tratamiento térmico a  $400^{\circ}C$ , el material mantiene la conductividad tipo- $p$  (Figura 4b). Esto sugiere que los semiconductores presentan predominantemente defectos como intersticiales de oxígeno y vacancias de zinc, lo que genera una mayor cantidad de huecos.



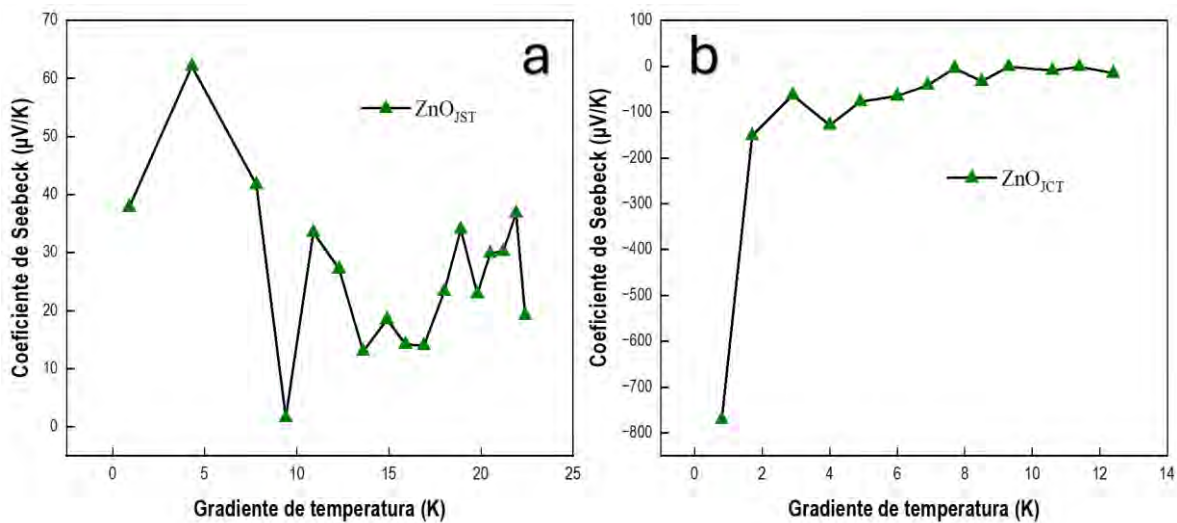
**Figura 4.** Determinación del coeficiente de Seebeck para  $ZnO_{CST}$  (a) y  $ZnO_{CCT}$  (b).

### Semiconductores sintetizados por extracto de cálices de Jamaica

La Figura 5a ilustra un comportamiento positivo del coeficiente de Seebeck, indicando que el material tiene características propias de un semiconductor tipo- $p$ . Después de que la muestra fue sometida a un tratamiento térmico (Figura 5b), se observa una modificación notable en su conducta, reflejado en la aparición de valores negativos. Esto sugiere que, tras el tratamiento, los electrones se convierten en los principales portadores de carga, tal como lo revela el coeficiente de Seebeck negativo.

El cambio de conductividad del material se debe a la disposición atómica, influenciada por las impurezas orgánicas presentes, que conduce a la formación de ciertos defectos estructurales. El tratamiento térmico permitió reducir varios defectos y eliminar elementos que actúan como aceptores de electrones, facilitando a su vez la formación de vacantes de oxígeno e intersticiales de zinc. De este modo, la transición a conductividad tipo- $n$  en el

semiconductor se atribuye a la mayor presencia de agentes donadores de electrones, los cuales superan la cantidad de huecos.



**Figura 5.** Determinación del coeficiente de Seebeck para ZnO<sub>JST</sub> (a) y ZnO<sub>JCT</sub> (b).

Algunas impurezas en la estructura del ZnO pueden influir en la conductividad del material, como examinan Saw et al. [22], quienes sugieren que los carbonatos o bicarbonatos podrían contribuir al tipo de conductividad del semiconductor. En el caso de ZnO<sub>JST</sub>, incluso después del tratamiento térmico a 400 °C, persisten ciertas impurezas en el material (Figura 2), las cuales podrían afectar el comportamiento eléctrico del material.

Para todas las muestras sintetizadas, la fluctuación entre algunos puntos experimentales del coeficiente de Seebeck representa varios fenómenos físicos. Cuando se acumula algún tipo de carga predominante en el extremo frío, el material intenta restablecer un equilibrio en la distribución de sus cargas, provocando movimientos de arrastre de los portadores en sentido contrario a su difusión. Otros efectos posibles son la aniquilación electrónica de los portadores de carga y los fenómenos de dispersión debido al movimiento vibracional de distintos átomos. La tendencia a cero en las representaciones visuales podría explicarse por el intento del sistema de reequilibrar sus cargas.

## Conclusión

Los resultados de este estudio corroboran la eficacia de las técnicas ecológicas de síntesis en la obtención de semiconductores de ZnO. La síntesis verde proporcionó una metodología simple, en la que se empleó como único reactivo la sal precursora del material, además del extracto de plantas. El uso de elementos renovables, como las plantas, promueve el empleo de agentes estabilizadores, reductores y quelantes naturales, sustituyendo los reactivos químicos tradicionales que presentan inconvenientes para el medio ambiente.

Las muestras de ZnO<sub>CST</sub> y ZnO<sub>JST</sub> poseen una mayor cantidad de dislocaciones e impurezas que influyen en la conductividad tipo-*p*. En el caso de ZnO<sub>JST</sub>, un tratamiento térmico a 400 °C no fue suficiente para la remoción total de las impurezas orgánicas, aunque promovió el cambio de conductividad hacia tipo-*n* en el semiconductor (ZnO<sub>JCT</sub>).

En ambos materiales, el tratamiento a elevadas temperaturas mejoró notablemente la calidad estructural, disminuyendo la cantidad de las dislocaciones. Esta mejora fue observable en la formación de partículas poligonales más definidas, en escala nanométrica.

La producción de ZnO tipo-*p* genera múltiples posibilidades en el diseño de dispositivos avanzados que requieran la unión de materiales tipo-*n* y tipo-*p*. El enfoque de síntesis propuesto con extractos naturales demuestra que es posible modular el tipo de conductividad en los nanomateriales sintetizados.

### Agradecimientos

Al Proyecto DGAPA-PAPIIT IN110825, “Estudio de foto-catalizadores basados en láminas bidimensionales de óxidos metálicos en reacciones redox para la conversión y almacenamiento de energía”, por el apoyo económico para la realización de la presente investigación.

Al Dr. Joel Pantoja Enríquez, al Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño y a la Mtra. Berenice Arroyo Serena, investigadores de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por su apoyo en la caracterización por difracción de rayos X.

A la Mtra. Edith Ponce Recinos de la Universidad Politécnica de Chiapas, por los estudios de microscopía electrónica de barrido.

A la Dra. Enue Barrios Salgado de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo en la realización del estudio de efecto Seebeck.

### Referencias

- [1] N. Hossain *et al.*, “Advances and significances of nanoparticles in semiconductor applications – A review”, *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101347, sep. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101347.
- [2] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-Ely, D. M. Devine, y J. da Silva Crespo, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: A review of the synthesis methodology and mechanism of formation”, *Sustain Chem Pharm*, vol. 15, p. 100223, mar. 2020, doi: 10.1016/J.SCP.2020.100223.
- [3] A. B. Djurišić, A. M. C. Ng, y X. Y. Chen, “ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications”, *Prog Quantum Electron*, vol. 34, núm. 4, pp. 191–259, jul. 2010, doi: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001.

- [4] D. K. Sharma, S. Shukla, K. K. Sharma, y V. Kumar, “A review on ZnO: Fundamental properties and applications”, *Mater Today Proc*, vol. 49, pp. 3028–3035, ene. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.10.238.
- [5] A. Kolodziejczak-Radzimska y T. Jesionowski, “Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review”, *Materials 2014, Vol. 7, Pages 2833-2881*, vol. 7, núm. 4, pp. 2833–2881, abr. 2014, doi: 10.3390/MA7042833.
- [6] C. K. Zagal-Padilla, J. García-Sandoval, y S. A. Gamboa, “A feasible and low-cost green route to prepare ZnO with n or p-type conductivity by changing the parsley extract concentration”, *J Alloys Compd*, vol. 891, p. 162087, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162087.
- [7] B. Mekuye y B. Abera, “Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications”, *Nano Select*, vol. 4, núm. 8, pp. 486–501, ago. 2023, doi: 10.1002/NANO.202300038.
- [8] M. Huston, M. DeBella, M. DiBella, y A. Gupta, “Green Synthesis of Nanomaterials”, *Nanomaterials*, vol. 11, núm. 8, p. 2130, Agust 2021, doi: 10.3390/nano11082130.
- [9] P. Caramazana, P. Dunne, M. Gimeno-Fabra, J. McKechnie, y E. Lester, “A review of the environmental impact of nanomaterial synthesis using continuous flow hydrothermal synthesis”, *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 12, pp. 57–62, ago. 2018, doi: 10.1016/j.cogsc.2018.06.016.
- [10] P. Anastas y N. Eghbali, “Green Chemistry: Principles and Practice”, *Chem Soc Rev*, vol. 39, núm. 1, pp. 301–312, December 2009, doi: 10.1039/B918763B.
- [11] S. Sajjad, S. Leghari, N. Ryma, y S. Farooqi, “Green Synthesis of Metal-Based Nanoparticles and Their Applications”, en *Green Metal Nanoparticles*, Fist., S. Kanchi y S. Ahmed, Eds., USA: Scrivener Publishing LLC, 2018, 2, pp. 23–47.
- [12] I. Hussain, N. B. Singh, A. Singh, H. Singh, y S. C. Singh, “Green synthesis of nanoparticles and its potential application”, el 1 de abril de 2016, *Springer Netherlands*. doi: 10.1007/s10529-015-2026-7.
- [13] R. Chokkareddy y G. G. Redhi, “Green Synthesis of Metal Nanoparticles and its Reaction Mechanisms”, en *Green Metal Nanoparticles*, First., S. Kanchi y S. Ahmed, Eds., USA: Scrivener Publishing LLC, 2018, 4, pp. 113–134. doi: 10.1002/9781119418900.ch4.
- [14] R. Yuvakkumar, J. Suresh, A. J. Nathanael, M. Sundrarajan, y S. I. Hong, “Novel green synthetic strategy to prepare ZnO nanocrystals using rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) peel extract and its antibacterial applications”, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 41, pp. 17–27, ago. 2014, doi: 10.1016/J.MSEC.2014.04.025.
- [15] X. W. Sun y Y. Yang, *ZnO Nanostructures and Their Applications*. CRC Press, 2012.
- [16] G. Wisz, I. Virt, P. Sagan, P. Potera, y R. Yavorskyi, “Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method”, *Nanoscale Res Lett*, vol. 12, núm. 1, dic. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2033-9.

- [17] J. Leitner, M. Kamrádek, y D. Sedmidubský, “Thermodynamic properties of rock-salt ZnO”, *Thermochim Acta*, vol. 572, pp. 1–5, nov. 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.08.004.
- [18] M. A. Borysiewicz, “ZnO as a Functional Material, a Review”, *Crystals (Basel)*, vol. 9, núm. 10, p. 505, sep. 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [19] W. D. Callister Jr., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, 1st ed. Barcelona: Editorial Reverté, 2020.
- [20] C. K. Zagal-Padilla y S. A. Gamboa, “Role of native defects on the opto-electronic properties of p-type ZnO synthesized during the most straightforward method: only water”, *Applied Physics A*, vol. 129, núm. 3, p. 183, mar. 2023, doi: 10.1007/s00339-023-06456-w.
- [21] A. I. Hofmann, R. Kroon, y C. Müller, “Doping and processing of organic semiconductors for plastic thermoelectrics”, en *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*, Elsevier, 2019, 13, pp. 429–449. doi: 10.1016/B978-0-08-102284-9.00013-9.
- [22] K. G. Saw, K. Ibrahim, Y. T. Lim, y M. K. Chai, “Self-compensation in ZnO thin films: An insight from X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy analyses”, *Thin Solid Films*, vol. 515, núm. 5, pp. 2879–2884, January 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.08.047.

Traditional to advanced tactics for the detection and removal of heavy metals in aquatic ecosystems. Josue Abraham Lara Zavala<sup>1</sup>, Yetzin Rodriguez Mejia<sup>2</sup> and Naveen Kumar Reddy Bogireddy<sup>1\*</sup>. <sup>1</sup>Instituto de Ciencias Físicas, National Autonomous University of Mexico (UNAM), Mexico C. P. 04510, Mexico. <sup>2</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Cuernavaca 62209, Mexico. \*Corresponding Author: Dr. N. K. R. Bogireddy (naveen@icf.unam.mx)

## Abstract

This chapter addresses the most relevant aspects of detecting and removing metals and metalloids (commonly called heavy metals) in contaminated water. It highlights their significance in environmental and public health. The chapter aims to provide readers with concise and accessible knowledge about the key aspects surrounding this environmental issue, currently available technological solutions, and those with potential for the near future. Furthermore, it seeks to underscore the crucial importance of integrating multidisciplinary approaches to develop sustainable solutions that prevent and mitigate the impacts caused by these pollutants.

**Keywords:** *Heavy metal, Contamination, Detection, Removal, Environmental pollution.*

## Introducción

Water contamination by certain elements such as mercury (Hg) (1), lead (Pb) (2), chromium (Cr) (3), cadmium (Cd) (4), and arsenic (As) (5) represents a serious threat to human health and ecosystems due to their toxicity, bioaccumulation, and biomagnification within trophic networks (6,7). These metals and metalloids, originating from various anthropogenic sources such as mining, industrial discharges, and pesticide use, as well as natural processes like mineral erosion (8), can be present in drinking water, leading to harmful effects on multiple organs and systems, including neurological disorders, kidney failure, and cancer (9,10).

Furthermore, their presence in water bodies such as rivers and lakes severely disrupt the balance of aquatic ecosystems (11). Mitigating this issue, which is a global concern, requires the implementation of strict regulations, developing advanced water treatment technologies, and greater awareness of the associated risks, particularly in regions with inadequate environmental management. There is significant concern regarding the availability of safe drinking water, as over 40% of the global population faces this

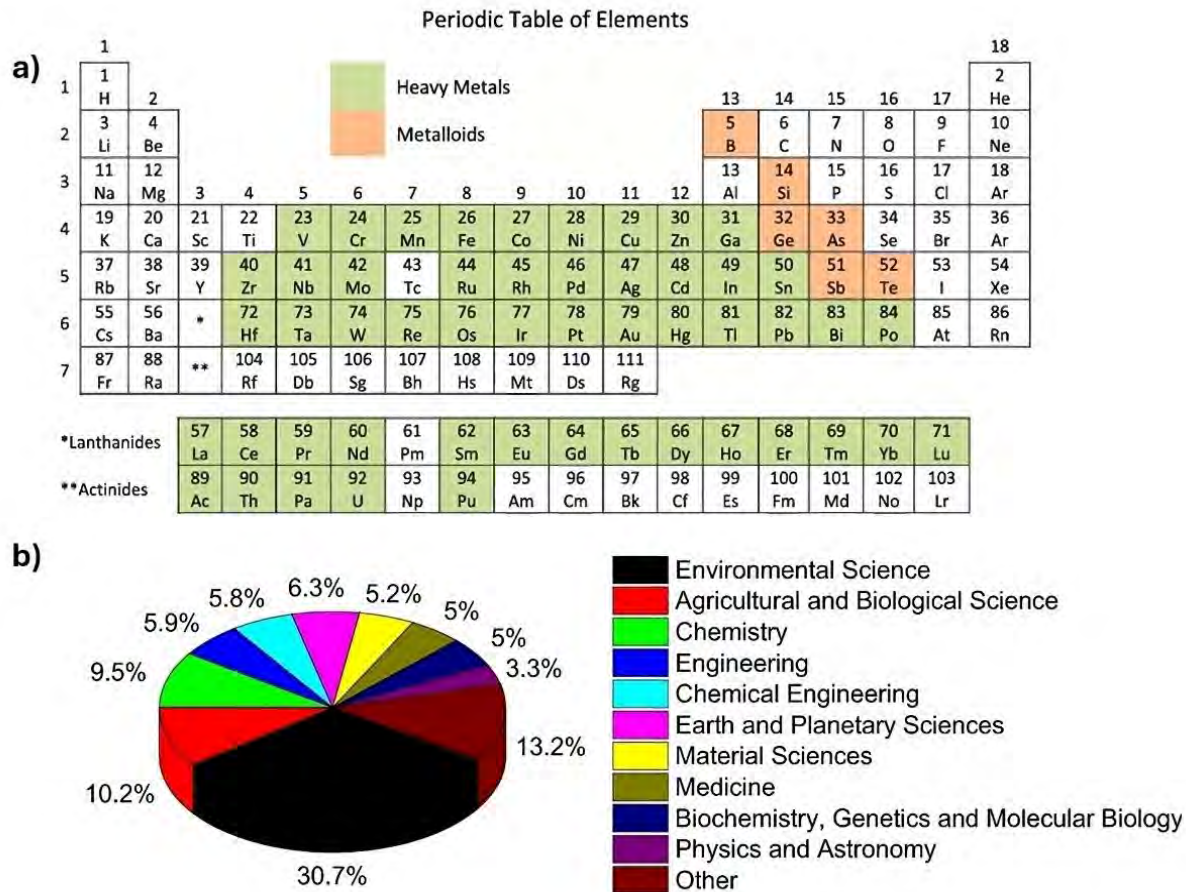
challenge (12). Ensuring universal access to safe drinking water has become one of the primary sustainable development goals of the United Nations' 2030 Agenda (13), specifically Goal 6.3, which focuses on improving water quality by reducing and eliminating hazardous chemicals and materials (14).

In this context, this chapter aims to provide readers with a concise, comprehensive understanding of heavy metals, their environmental impacts, and the available solutions for their detection and removal in aqueous media.

### Heavy metals: The concept behind the term

In recent decades, the term 'heavy metals' has been widely used to associate a group of metals and metalloids with pollution and toxicity to humans and ecosystems (15). However, this term is misleading, as it does not reflect a coherent understanding of the chemical basis that leads to toxicity. It is often based on categorization by density, a property that, in most cases, lacks biological relevance. Other criteria include the relative atomic mass or atomic number (16). It is crucial to understand the chemical basis of toxicity to avoid such misconceptions. Furthermore, the concept assumes that pure metals and their various compounds possess the same physical, chemical, biological, and toxicological properties, which is incorrect (17). The idea behind the term 'heavy metals' is generally associated with elements that exhibit a significant degree of toxicity and bioaccumulation in organisms, even at very low concentrations, typically in the range of micrograms per liter ( $\mu\text{g/L}$ ) or nanograms per liter ( $\text{ng/L}$ ), meaning values requiring highly sensitive and specific analytical methods to be reliably identified. There is no clear definition for 'heavy metals'; however, the term continues to be widely used in the scientific literature (18,19). Figure 1 presents a comprehensive definition of the term '*heavy metals*' (16), along with the proportion of publications by research areas in 2020 (19).

Currently, some of the elements of greatest interest for detection and removal in aqueous media whether in their ionic, complexed, particulate, or non-dissolved forms—are lead ( $\text{Pb}^{2+}$ ), arsenic ( $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ), mercury ( $\text{Hg}^{2+}$ ), cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ), and chromium ( $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ) (14). These elements are particularly significant because international regulations, such as those from the World Health Organization (WHO), establish maximum permissible limits in drinking water based on public health, environmental safety, and regulatory policies (20). The research and findings in this area directly impact public health and environmental safety. It is acknowledged that no level of exposure can be considered safe. For instance, arsenic (21,22) and lead (23) are highly hazardous at concentrations below the established limits.



**Figure 1.** a) A comprehensive definition of "heavy metals" is presented; note that metalloids are not included in this term (16). b) A graph or table detailing the distribution of publications by research areas in 2020 that includes the term "heavy metal\*" in their title. The information is based on data retrieved from Scopus on February 24, 2021 (19).

The continuous monitoring and removal of these elements are crucial to ensure water quality and protect public health. Prolonged exposure to significant concentrations can cause multiple, often irreversible, damage to human organs and systems (24). Such is the case of lead ( $Pb^{2+}$ ), where continuous exposure has jeopardized the development of future generations for decades (25).

### Detection Methods for Heavy Metals in aqueous media

Analytical methods capable of accurately detecting the presence of contaminants, such as toxic metals and metalloids, in water bodies have been essential for preventing and controlling risks to human health and the environment. These technologies can be broadly divided into two categories: standard technologies (20) and emerging technologies, which

aim to provide more cost-effective and rapid alternatives for real-time, *in-situ* detection of these contaminants (26).

Developing more affordable options for monitoring these and other contaminants is critical to enabling society to take timely actions, leveraging these analytical tools to ensure the long-term sustainability of water resources. The following sections will briefly describe the most used methods based on current regulations and emerging analytical technologies reported by the scientific community. The analytical methods recommended by the World Health Organization (WHO) (20) for detecting metals and metalloids in water can be divided into field and laboratory methods. Each type has specific applications depending on the required accuracy, available resources, and the analysis context.

### Field Methods

These methods, designed to be rapid, portable, and relatively simple, are particularly practical for *in-situ* detection, analysis, and monitoring in remote areas and emergencies. While field methods generally offer lower accuracy than laboratory methods, their simplicity makes them easy to use for preliminary detection and crucial in preventive and control actions. For instance, colorimetric methods often utilize spectrophotometers in this context. These methods are particularly useful for analyzing metals and metalloids that form typically colored complexes, which absorb light in the ultraviolet-visible (UV-Vis) spectral region. Colorimetry is based on analyzing the intensity of color in a chemical compound or the product resulting from a reaction (27).

The concentration of the analyte present is calculated from a calibration curve created with known concentrations, allowing for comparison. For example, the color changes with a standard scale. The market has several colorimetric kits, all of which have proven effective for the rapid *in-situ* detection of metals such as Pb, Hg, Cd, and As (metalloid). This effectiveness instills confidence in the tools used by professionals in the field.

### Laboratory Methods

Laboratory analytical methods, the gold standard in the field, are known for their precision, sensitivity, and reliability. These methods, while costly and less accessible, provide an unmatched level of accuracy. They require infrastructure, more specialized personnel, and more time for analysis.

The division between field and laboratory methods is a strategic response to balance mobility and speed with accuracy and analytical depth. Field methods are particularly useful for initial detection or routine monitoring, showcasing their practicality and efficiency. Meanwhile, laboratory methods are essential for conducting thorough analyses, meeting regulatory requirements, and making informed decisions based on reliable data. This balanced approach ensures comprehensive management of the risks associated with water contaminants.

Currently, there are different techniques for determining these contaminants, with two (and their various variants) standing out for the detection of metals and metalloids in water, namely:

#### *Atomic Absorption Spectroscopy (AAS):*

This technique determines metals based on light absorption by atoms in the vapor state, with characteristic wavelengths specific to each element. The element concentration in the water sample is obtained from the measured absorbance through Beer Lamberts Law (28). The main advantage of this technique is its high sensitivity, which allows detecting metals at extremely low concentrations, even in the parts per billion (ppb) range. This makes it ideal for analyzing samples with trace amounts of heavy metals in water, soils, and complex matrices. On the other hand, the main disadvantage of this method is its limitation in the ability to analyze multiple elements simultaneously, as it typically requires individual measurements for each metal. However, its efficiency in providing accurate results compensates for this drawback, making it a practical choice when analyzing many elements in a single sample.

This technique also has two important variants: FAAS (Flame Atomic Absorption Spectrometry) (29) and EAAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) (20,30). FAAS uses a flame as a heat source to atomize the sample. It is most used for analyzing metals at relatively high concentrations. It is suitable for most routine applications, such as testing the metal content in industrial waste or monitoring soil levels for agricultural purposes.

On the other hand, EAAS uses a graphite furnace to atomize the sample, allowing for smaller sample volumes and higher sensitivity, particularly for detecting metals. Atomization converts the sample into a fine spray of particles, which is then introduced into the flame or furnace. It also provides greater accuracy in quantifying elements at very low concentrations. Both techniques are based on the principle of atomic absorption, but they differ in how the sample is atomized, affecting their applicability and sensitivity.

#### *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) uses an argon plasma ionized by radio frequency to excite atoms in the sample, generating ionic emission spectra. A monochromator separates the characteristic wavelengths of each element, and a detector measures the intensity of the radiation (31,32). It offers low chemical interference, low detection limits, and a wide dynamic detection range, allowing for simultaneous or sequential multi-element analysis without prior sample treatment. Its sensitivity is comparable to that of FAAS or EAAS. The main advantage of ICP-AES is its ability to perform rapid multi-element analyses with high sensitivity and a wide dynamic range, reducing chemical interferences and achieving low detection limits without needing prior treatments. Its major advantage is its cost-effectiveness, despite the high cost of the

equipment and its maintenance, in addition to requiring skilled personnel. In contrast, its variant, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (33–35), combines the ICP plasma with a mass analyzer, providing even greater sensitivity and ultra-low detection limits, ideal for trace metals. However, it is also significantly more expensive and complex, making ICP-AES more economical and user-friendly.

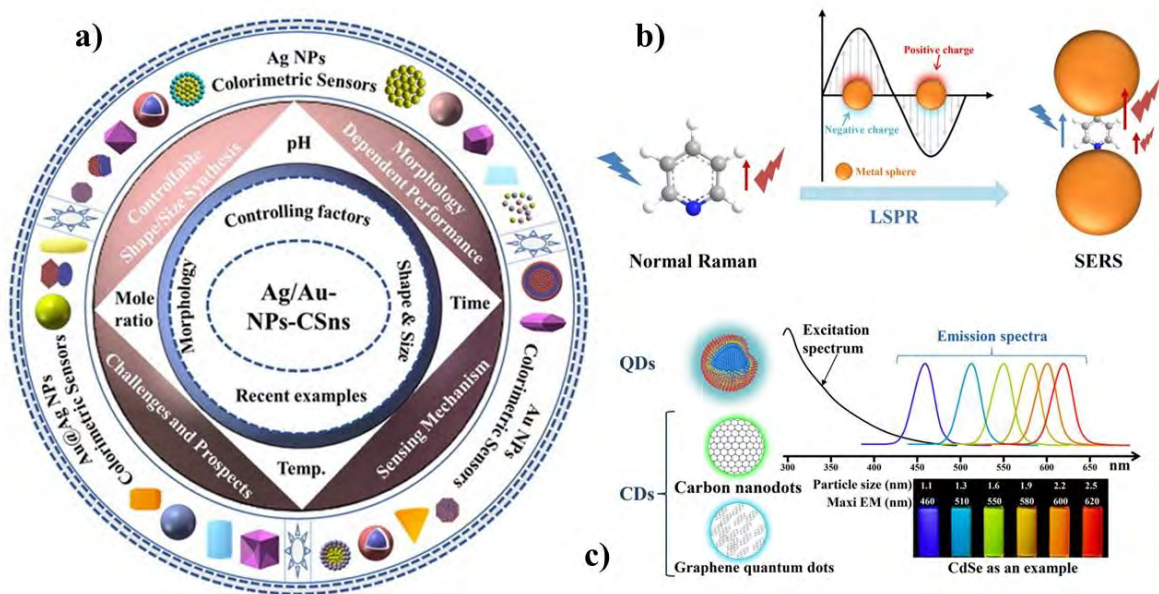
### Emerging Methods

In this field, methods generally rely on advanced and innovative technologies that aim to transform traditional field approaches, developing more portable and cost-effective devices to enhance accessibility. This would contribute actively to the prevention and monitoring of contaminants. Additionally, considerable effort is dedicated to designing new materials that can improve the selectivity and sensitivity of these devices.

While research and development share common goals, advancements in this field have taken multiple directions and span various sectors (36). In practical terms, these emerging technologies can generally be classified into three main groups: 1) Biomaterial-based (37–39), 2) Nanomaterials-based electrochemical (40,41), and 3) Nanomaterials-based optical-chemical systems (42,43).

Some of the most notable sensors use techniques based on SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) (44,45). It is an analytical technique that amplifies Raman signals from molecules near or adsorbed to a nanostructured metallic surface, such as gold, silver, or copper. SERS is widely used in chemistry, biology, pollutant detection, forensic analysis, biomedical diagnostics and can detect trace substances with high precision. Other important emerging technologies are based on localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomena (46–48) and fluorescence phenomena (49–51).

Currently, these technologies face significant challenges, such as interference phenomena, high costs, scalability, and, in some cases, reproducibility issues. However, due to their high specificity, speed, and sensitivity, they remain the subject of ongoing research to improve their stability and increase their applicability in field conditions. Figure 2 shows some of the literature's most studied emerging detection techniques.



**Figure 2.** a) Colorimetric sensors based on gold and silver metal nanoparticles and their key factors in their application for the detection of heavy metals in water (48). b) General idea of SERS in the heavy metal detection process and c) Fluorescent nanomaterials most used in the detection of these contaminants (43).

### Methods for Removal of Heavy Metals

Heavy metal contamination in aquatic environments presents a significant challenge to human health and ecosystems due to these elements' toxicity, persistence, and bioaccumulation. Various methods have been developed for their removal, including physical, chemical, and biological approaches and advanced technologies. This chapter describes the main methods used, their underlying principles, advantages, and limitations.

### Standard Methods

The methods for removing heavy metals in aquatic environments are divided into two: those approved by the World Health Organization (WHO) and emerging methods. Among the approved methods are

- (1) Chemical precipitation transforms metals into insoluble compounds that can be easily separated, though it generates secondary sludge.
- (2) Chemical coagulation, a physicochemical process that destabilizes colloidal particles (small and charged) suspended in water, promoting their agglomeration into larger particles (flocs) for easier sedimentation or filtration (20).
- (3) Membrane filtration, such as reverse osmosis and nanofiltration (52–54), is highly effective but costly and susceptible to fouling.

(4) Ion exchange (55) uses resins to capture metal ions with high selectivity, ensuring precise removal of contaminants.

(5) Adsorption employs materials like activated carbon or zeolites (56) to retain contaminants, although it faces challenges related to the regeneration of adsorbents.

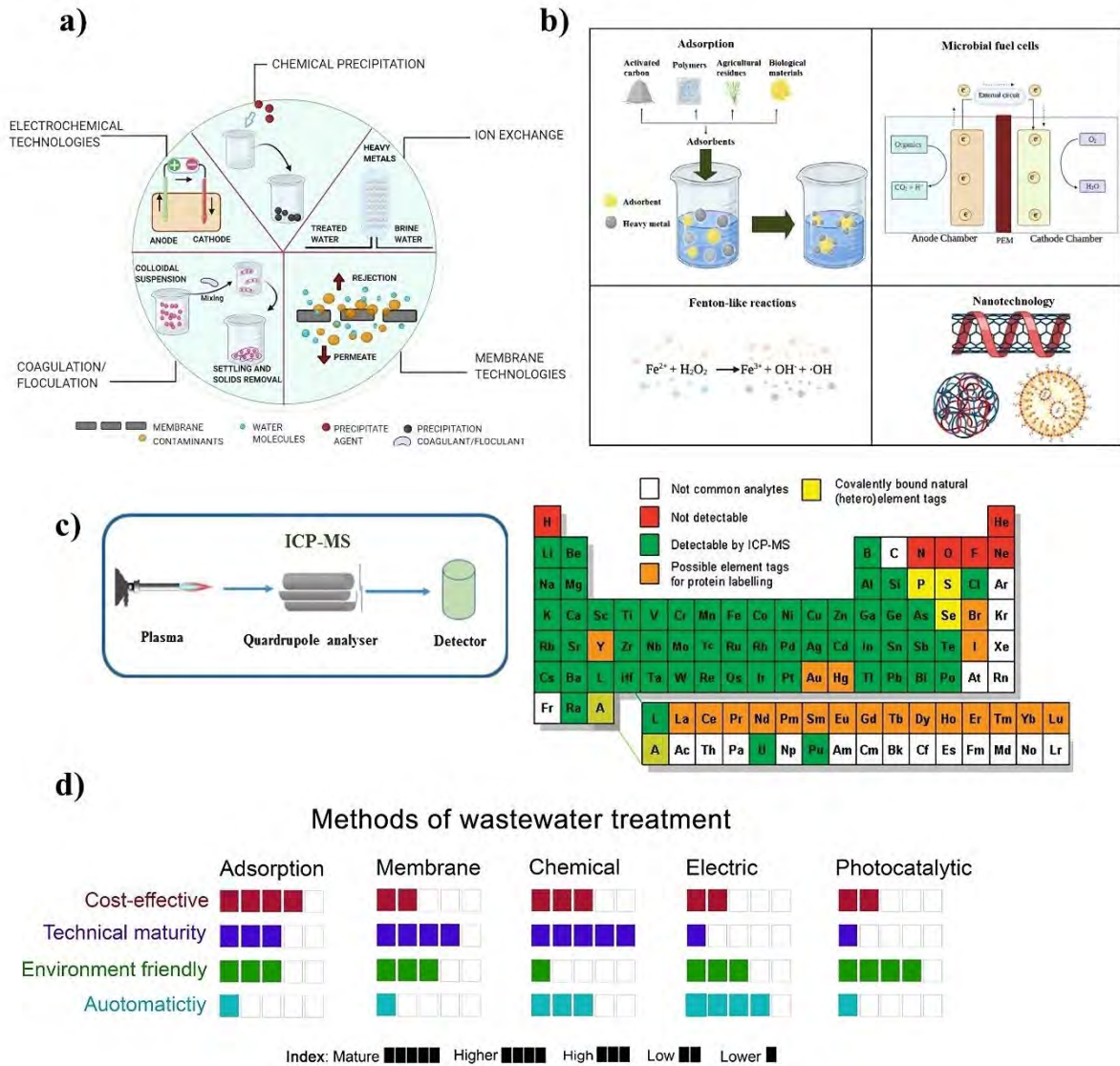
### **Emerging Methods for the Removal of Heavy Metals**

Emerging methods primarily rely on nanotechnology and hold great promise for the future. They utilize nanoparticles for highly specific removal, offering a potential solution to the challenges of heavy metal removal. However, they come with high costs and potential environmental risks, such as nanoparticles (metal oxides, graphene) with high surface area and chemical affinity for capturing metals. Other techniques, like photocatalysis, which use light-activated catalysts to oxidize metals with high efficiency, also carry associated technological costs. Some more sustainable methods, like biosorption, use biomass such as algae or bacteria to capture metals (57), transforming them into insoluble forms like metal sulfides.

However, their effectiveness is limited in high-concentration conditions. Functionalized membranes, which are chemically modified to retain heavy metals through adsorption or ion exchange (58), are also employed. Promising techniques in this field include electrocoagulation, which uses electrodes to generate coagulants *in-situ* that precipitate or capture metals (59–61).

Other interesting examples for removing heavy metals are based on advanced oxidation processes, which hold significant potential for effective removal. These processes combine oxidizing agents such as hydrogen peroxide with UV light or ozone to achieve effective removal. However, they are limited by energy costs (62,63). Another area of great interest involves the development of advanced adsorbents, such as MOFs (metal-organic frameworks) with active sites for selectively capturing metals. However, these materials are expensive, maybe unstable in aqueous environments, and are difficult to regenerate on a large scale (64,65).

The selection of the most suitable method for heavy metal removal is a complex decision, influenced by factors such as the concentration of contaminants, operational costs, and specific treatment objectives. It is often beneficial to combine approaches, leveraging the strengths of each method to optimize results. To provide a visual aid, Figure 3 below illustrates the various conventional and emerging methods for removing heavy metals from water:



**Figure 3.** a) and b) Conventional and emerging methods for the detection of heavy metals in water (57), c) Diagram of ICP-MS and its application for detecting various elements from the periodic table (35,66,67) y d) Comparison of methods based on adsorption, membranes, chemical processes, electrical techniques, and photocatalysis, considering cost, technical maturity, environmental impact, and automation, based on the previous discussion and scientific literature (58).

As a summary, Table 1 presents provisional guideline values, prevalence, detection limits, and treatment performance for Pb, As, Cr, Cd, and Hg in drinking water.

**Table 1. Metals and Metalloids in Drinking Water: Provisional Guideline Value, Prevalence, Limit of Detection, and Treatment performance**

Element	Provisional guideline value in micrograms per liter ( $\mu\text{L}$ )	Occurrence	Limit of detection	Treatment performance
Arsenic (As) (68)	10 (A, T)	Levels in natural waters generally range between 1 and 2 $\mu\text{g/L}$ , although concentrations may be elevated (up to 12 $\text{mg/L}$ ) in areas containing natural sources	0.1 $\mu\text{g/L}$ by ICP-MS; 2 $\mu\text{g/L}$ by hydride generation AAS or flame AAS	It is technically feasible to achieve arsenic concentrations of 5 $\mu\text{g/L}$ or lower using several possible treatment methods. A more reasonable expectation is that 10 $\mu\text{g/L}$ should be achievable by conventional treatment (e.g. coagulation).
Cadmium (Cd) (69)	3	Levels in drinking water are usually less than 1 $\mu\text{g/L}$	0.01 $\mu\text{g/L}$ by ICP-MS; 2 $\mu\text{g/L}$ by flame AAS	0.002 $\text{mg/L}$ should be achievable using coagulation or precipitation softening.
Lead (Pb) (70)	10 (A, T)	Concentrations in drinking water are generally below 5 $\mu\text{g/L}$ , although much higher concentrations (above 100 $\mu\text{g/L}$ ) have been measured. Lead concentrations can also vary according to the period in which the water has been in contact with the lead-containing materials	1 $\mu\text{g/L}$ by AAS; practical quantification limit in the region of 1–10 $\mu\text{g/L}$	Not a raw water contaminant; treatment not applicable.
Mercury (Hg) (71)	6	Mercury is present in the inorganic form in surface water and groundwater at concentrations usually below 0.5 $\mu\text{g/L}$ , although local mineral deposits may produce higher levels in groundwater	0.05 $\mu\text{g/L}$ by cold vapor AAS; 0.6 $\mu\text{g/L}$ by ICP; 5 $\mu\text{g/L}$ by flame AAS	It should be possible to achieve a concentration below 1 $\mu\text{g/L}$ by treatment of raw waters that are not grossly contaminated with mercury using methods that include coagulation/sedimentation/filtration, PAC and ion exchange.
Chromium (Cr) (72)	30	Detected in surface waters in the USA, usually at concentrations below 0.1 $\mu\text{g/L}$ ; also detected in groundwater in less than 1% of the wells tested, usually at concentrations below 0.01 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$ by GC using ECD or flame photometric detection	No data available; should be amenable to treatment by coagulation (10– 20% removal), activated carbon adsorption and ozonation

**(A, T): Indicates the type of justification for the limit:**

- *A: Based on adverse health effects (health-based).*
- *T: The limit is influenced by the available technology for its detection and removal*

## Challenges and Future Perspectives in the Detection and Removal of Heavy Metals in Water

The detection and removal of heavy metals in aquatic environments remains a significant challenge, primarily due to the complexity of these pollutants and their multiple chemical forms, which complicate their monitoring and efficient elimination. On the other hand, many conventional detection methods still require expensive technologies, specialized infrastructure, and time, limiting their applicability in regions with limited resources or in emergencies.

In terms of removal, while methods approved by international regulations, such as chemical precipitation and membrane filtration, have proven effective, they present limitations regarding operational costs, generation of secondary by-products, and issues related to the regeneration of adsorbent materials. Emerging technologies, such as nanotechnology and photocatalysis, offer promising, faster, and more specific solutions but face obstacles such as scalability, high costs, and long-term stability.

Future perspectives in this field focus on developing more accessible, cost-effective, and sustainable technologies that combine the advantages of conventional methods with advances from emerging methods. The integration of advanced sensors, biotechnologies, and innovative materials, along with the enhancement of *in-situ* analytical capabilities, promises to offer new opportunities for continuous monitoring and more efficient removal of heavy metals. Additionally, research into more sustainable techniques with lower environmental impact will be critical to ensuring global water quality and mitigate the risks associated with these pollutants.

## Conclusions

Heavy metal contamination in aquatic environments poses a significant threat to human health and aquatic ecosystems due to the toxicity, persistence, and bioaccumulation of these pollutants. Despite the widespread use of the term "heavy metals," its lack of a clear and consistent definition complicates a precise and uniform understanding of the associated risks, thus hindering both the identification and management of these elements in the environment.

Advances in analytical methods for detecting heavy metals have enabled more precise monitoring, with those approved by international regulations, such as atomic absorption spectrometry and membrane filtration, standing out. However, implementing these methods is limited by cost, accessibility, and time considerations, restricting their use in contexts with limited resources or in emergencies. In response to these limitations, emerging technologies, including sensors based on biomaterials and nanotechnology, are gaining relevance. These technologies are not just new, they are exciting, with their potential to offer rapid, cost-effective, and highly specific solutions for *in-situ* detection.

When it comes to removal methods, conventional techniques such as chemical precipitation and adsorption are effective but present challenges related to operational costs, the generation of secondary waste, and the regeneration of adsorbent materials. In contrast, emerging technologies offer a promising horizon to not just to improve, but to optimize the efficiency of the removal

process. This potential for enhanced efficiency could significantly reduce operational costs and waste generation, making these technologies a compelling option for heavy metal removal.

The ongoing development and integration of advanced technologies, combined with a multidisciplinary approach, will be crucial to improving heavy metals' detection and removal capabilities in water. Only through these advancements can we ensure the protection of human health and the preservation of aquatic ecosystems, ensuring proper water resource management for future generations.

## References

1. Pavithra KG, SundarRajan P, Kumar PS, Rangasamy G. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. *Chemosphere*. 2023 Jan;312:137314.
2. Kumar V, Dwivedi SK, Oh S. A critical review on lead removal from industrial wastewater: Recent advances and future outlook. *Journal of Water Process Engineering*. 2022 Feb;45:102518.
3. Irshad MA, Sattar S, Nawaz R, Al-Hussain SA, Rizwan M, Bukhari A, et al. Enhancing chromium removal and recovery from industrial wastewater using sustainable and efficient nanomaterial: A review. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2023 Sep;263:115231.
4. Monika Mahajan, Gupta PK, Singh A, Vaish B, Singh P, Kothari R, et al. A comprehensive study on aquatic chemistry, health risk and remediation techniques of cadmium in groundwater. *Science of The Total Environment*. 2022 Apr;818:151784.
5. Rathi BS, Kumar PS. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *J Hazard Mater*. 2021 Sep;418:126299.
6. Zaynab M, Al-Yahyai R, Ameen A, Sharif Y, Ali L, Fatima M, et al. Health and environmental effects of heavy metals. *J King Saud Univ Sci*. 2022 Jan;34(1):101653.
7. Scutarașu EC, Trincă LC. Heavy Metals in Foods and Beverages: Global Situation, Health Risks and Reduction Methods. *Foods*. 2023 Sep 6;12(18):3340.
8. Kapoor D, Singh MP. Heavy metal contamination in water and its possible sources. In: *Heavy Metals in the Environment*. Elsevier; 2021. p. 179–89.
9. Parida L, Patel TN. Systemic impact of heavy metals and their role in cancer development: a review. *Environ Monit Assess*. 2023 Jun 30;195(6):766.
10. Jomova K, Makova M, Alomar SY, Alwasel SH, Nepovimova E, Kuca K, et al. Essential metals in health and disease. *Chem Biol Interact*. 2022 Nov;367:110173.
11. Abd Elnabi MK, Elkaliny NE, Elyazied MM, Azab SH, Elkhalfifa SA, Elmasry S, et al. Toxicity of Heavy Metals and Recent Advances in Their Removal: A Review. *Toxics*. 2023 Jul 3;11(7):580.

12. United Nations (UN). <https://www.undp.org/sustainable-development-goals/clean-water-and-sanitation>. 2024. Goal 6 Clean water and sanitation .
13. The Sustainable Development Goals Report 2023.
14. United Nations (UN). <https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/>. 2024. Goal 6: Ensure access to water and sanitation for all.
15. Fulke AB, Ratanpal S, Sonker S. Understanding heavy metal toxicity: Implications on human health, marine ecosystems and bioremediation strategies. *Mar Pollut Bull*. 2024 Sep;206:116707.
16. Ali H, Khan E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. *Toxicol Environ Chem*. 2018 Jan 2;100(1):6–19.
17. Jhon H. Duffus. “Heavy metals”- A meaningless term? ( IUPAC Technical Report). Scotland, United Kingdom; 2002.
18. Ali H, Khan E. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. *Toxicol Environ Chem*. 2018 Jan 2;100(1):6–19.
19. Pourret O, Bollinger JC, Hursthouse A. Heavy metal: a misused term? *Acta Geochimica*. 2021 Jun 25;40(3):466–71.
20. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality, Fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: ISBN 978-92-4-004506-4; 2022.
21. Ng J (Jack), Gomez-Caminero A, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals., International Program on Chemical Safety. Arsenic and arsenic compounds. World Health Organization; 2001. 521 p.
22. Surenbaatar U, Lee S, Kwon JY, Lim H, Kim JJ, Kim YH, et al. Bioaccumulation of Lead, Cadmium, and Arsenic in a Mining Area and Its Associated Health Effects. *Toxics*. 2023 Jun 9;11(6):519.
23. Hettiarachchi GM, Betts AR, Chandima Wekumbura WG, Lake L, Mayer MM, Scheckel KG, et al. Lead: The most extensively spread toxic environmental contaminant. In: *Inorganic Contaminants and Radionuclides*. Elsevier; 2024. p. 113–50.
24. Fuller R, Landrigan PJ, Balakrishnan K, Bathan G, Bose-O’Reilly S, Brauer M, et al. Pollution and health: a progress update. *Lancet Planet Health*. 2022 Jun;6(6):e535–47.
25. Rees N toxic truth C exposure to lead pollution undermines a generation of future potential, Fuller R, Narasimhan G, Solomon A, Design AB, Shangning V, et al. The toxic truth Children’s exposure to lead pollution undermines a generation of future potential [Internet]. 2020 [cited 2023 Dec 18]. Available from: <https://www.unicef.org/reports/toxic-truth-childrens-exposure-to-lead-pollution-2020>
26. Venkateswara Raju C, Hwan Cho C, Mohana Rani G, Manju V, Umapathi R, Suk Huh Y, et al. Emerging insights into the use of carbon-based nanomaterials for the electrochemical detection of heavy metal ions. *Coord Chem Rev*. 2023 Feb;476:214920.

27. World Health Organization (WHO). Colorimetric methods. In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva ; 2022. p. 529–529.
28. Ferreira SLC, Bezerra MA, Santos AS, dos Santos WNL, Novaes CG, de Oliveira OMC, et al. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2018 Mar;100:1–6.
29. World Health Organization. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva: World Health Organization; 2022; 2022. p. 528–9.
30. World Health Organization. Electrothermal atomic absorption spectrometry (EAAS). In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. 2022. p. 529–30.
31. Yakimovich P V., Alekseev A V. Analysis of Wastewater by ICP-MS. Metallurgist. 2018 May 22;62(1–2):3–9.
32. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-6010d-inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectrometry-icp-oes>. 2023. SW-846 Test Method 6010D: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).
33. Van Acker T, Theiner S, Bolea-Fernandez E, Vanhaecke F, Koellensperger G. Inductively coupled plasma mass spectrometry. Nature Reviews Methods Primers. 2023 Jul 6;3(1):52.
34. World Health Organization. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In: Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva; 2022. p. 530–1.
35. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-6020b-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry>. 2023. SW-846 Test Method 6020B: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry.
36. Xu X, Yang S, Wang Y, Qian K. Nanomaterial-based sensors and strategies for heavy metal ion detection. Green Analytical Chemistry. 2022 Aug;2:100020.
37. Salek Maghsoudi A, Hassani S, Mirnia K, Abdollahi M. Recent Advances in Nanotechnology-Based Biosensors Development for Detection of Arsenic, Lead, Mercury, and Cadmium. Int J Nanomedicine. 2021 Feb;Volume 16:803–32.
38. Ullah S, Zahra Q ul ain, Mansoorianfar M, Hussain Z, Ullah I, Li W, et al. Heavy Metal Ions Detection Using Nanomaterials-Based Aptasensors. Crit Rev Anal Chem. 2024 Aug 17;54(6):1399–415.
39. Thakur A, Kumar A. Recent advances on rapid detection and remediation of environmental pollutants utilizing nanomaterials-based (bio)sensors. Science of The Total Environment. 2022 Aug;834:155219.

40. Waheed A, Mansha M, Ullah N. Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018 Aug;105:37–51.
41. Song H, Huo M, Zhou M, Chang H, Li J, Zhang Q, et al. Carbon Nanomaterials-Based Electrochemical Sensors for Heavy Metal Detection. *Crit Rev Anal Chem*. 2024 Oct 2;54(7):1987–2006.
42. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018 Mar;100:155–66.
43. Chen H, Zhang L, Hu Y, Zhou C, Lan W, Fu H, et al. Nanomaterials as optical sensors for application in rapid detection of food contaminants, quality and authenticity. *Sens Actuators B Chem*. 2021 Feb;329:129135.
44. Tian C, Zhao L, Zhu J, Zhang S. Simultaneous detection of trace Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> by SERS aptasensor based on a novel cascade amplification in environmental water. *Chemical Engineering Journal*. 2022 May;435:133879.
45. Xu G, Song P, Xia L. Examples in the detection of heavy metal ions based on surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Nanophotonics*. 2021 Dec 3;10(18):4419–45.
46. Ayodhya D. Recent progress on detection of bivalent, trivalent, and hexavalent toxic heavy metal ions in water using metallic nanoparticles: A review. *Results Chem*. 2023 Jan;5:100874.
47. Nagarajan T, Khalid M. Colorimetric detection of heavy metal ions in potable water. *Mater Today Proc*. 2023;73:366–71.
48. Ali S, Chen X, Shi W, Huang G, Yuan L ming, Meng L, et al. Recent Advances in Silver and Gold Nanoparticles-Based Colorimetric Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review. *Crit Rev Anal Chem*. 2023 Apr 3;53(3):718–50.
49. Biranje A, Azmi N, Tiwari A, Chaskar A. Quantum Dots Based Fluorescent Probe for the Selective Detection of Heavy Metal Ions. *J Fluoresc*. 2021 Sep 28;31(5):1241–50.
50. Sekar A, Yadav R, Basavaraj N. Fluorescence quenching mechanism and the application of green carbon nanodots in the detection of heavy metal ions: a review. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(5):2326–60.
51. Iftikhar R, Parveen I, Ayesha, Mazhar A, Iqbal MS, Kamal GM, et al. Small organic molecules as fluorescent sensors for the detection of highly toxic heavy metal cations in portable water. *J Environ Chem Eng*. 2023 Feb;11(1):109030.
52. Cevallos-Mendoza J, Amorim C, Rodríguez-Díaz J, Montenegro M. Removal of Contaminants from Water by Membrane Filtration: A Review. *Membranes (Basel)*. 2022 May 30;12(6):570.
53. Nilsson R. Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water. *Water Res*. 1971 Feb;5(2):51–60.

54. Al-Rashdi B, Somerfield C, Hilal N. Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques. *Separation & Purification Reviews*. 2011 Aug 16;40(3):209–59.
55. Vaaramaa K, Lehto J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. *Desalination*. 2003 Jun;155(2):157–70.
56. Ahmad K, Shah H ur R, Khan MS, Iqbal A, Potrich E, Amaral LS, et al. Lead In drinking water: Adsorption method and role of zeolitic imidazolate frameworks for its remediation: A review. *J Clean Prod*. 2022 Sep;368:133010.
57. Zamora-Ledezma C, Negrete-Bolagay D, Figueroa F, Zamora-Ledezma E, Ni M, Alexis F, et al. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environ Technol Innov*. 2021 May;22:101504.
58. Qasem NAA, Mohammed RH, Lawal DU. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *NPJ Clean Water*. 2021 Jul 8;4(1):36.
59. Ferniza-García F, Amaya-Chávez A, Roa-Morales G, Barrera-Díaz CE. Removal of Pb, Cu, Cd, and Zn Present in Aqueous Solution Using Coupled Electrocoagulation-Phytoremediation Treatment. *International Journal of Electrochemistry*. 2017;2017:1–11.
60. Ghanim AN, Al-Saadi FA. A hybrid system for lead removal of simulated battery industry Wastewater using electrocoagulation/electroflotation. *Sep Sci Technol*. 2022 Sep 22;57(14):2298–311.
61. Singh Thakur L, Baghel R, Sharma A, Sharma S, verma S, Parmar H, et al. Simultaneous removal of lead, chromium and cadmium from synthetic water by electrocoagulation: Optimization through response surface methodology. *Mater Today Proc*. 2023;72:2697–704.
62. Ratnayaka DD, Brandt MJ, Johnson KM. Specialized and Advanced Water Treatment Processes. In: *Water Supply*. Elsevier; 2009. p. 365–423.
63. Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res*. 2018 Aug;139:118–31.
64. Lei Y, Xie J, Quan W, Chen Q, Wang A. Advances in adsorption of Pb(II) by MOFs-based nanocomposites in water. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2024 Feb;34(1):122–46.
65. Aziz KHH, Mustafa FS, Hamarawf RF, Omer KM. Adsorptive removal of toxic heavy metals from aquatic environment by metal organic framework (MOF): A review. *Journal of Water Process Engineering*. 2025 Feb;70:106867.
66. Singh H, Bamrah A, Bhardwaj SK, Deep A, Khatri M, Kim KH, et al. Nanomaterial-based fluorescent sensors for the detection of lead ions. *J Hazard Mater*. 2021 Apr;407:124379.
67. Pröfrock D, Prange A. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Appl Spectrosc*. 2012 Aug 1;66(8):843–68.
68. World Health Organization. Arsenic. In: *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda*. 4th ed. Geneva ; 2022. p. 340–3.

69. World Health Organization. Cadmium. In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva ; 2022. p. 354–5.
70. World Health Organization. Lead. In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva; 2022. p. 415–8.
71. World Health Organization. Mercury. In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva ; 2022. p. 425–6.
72. World Health Organization. Chromium . In: Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. 4th ed. Geneva ; 2022. p. 367–8.



Espumas metálicas base aluminio Producción, caracterización y determinación del mecanismo generador del poro. Ignacio A Figueroa\*, Rodolfo E. López, Ismeli A. López, Gonzalo González, José M. Hernández-Soto. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, México, 04510. \*E-mail: iafigueroa@unam.mx

## Resumen

El presente trabajo tiene como finalidad la obtención de espumas metálicas base aluminio (Al), mediante la ruta “In-Situ”. Esta ruta, es un método propuesto para la fabricación de espumas metálicas auto-espumantes. En este trabajo, se estudiaron 2 aleaciones: (A1)  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , y (A2)  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ . Estos sistemas fueron seleccionados para identificar, si la fase icosaedral es la precursora de la formación de la porosidad. Finalmente, de estos análisis se concluyó que, la formación de la porosidad se favorece debido a la presencia de la fase icosaedral, y se comprobó que, el mecanismo de formación de porosidad está asociado a una reacción peritética, para este sistema ternario. Demostrándose en la aleación (A2)  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ , para un tratamiento térmico a una temperatura de 871 °C por un tiempo de 6 h y con una porosidad del 60%.

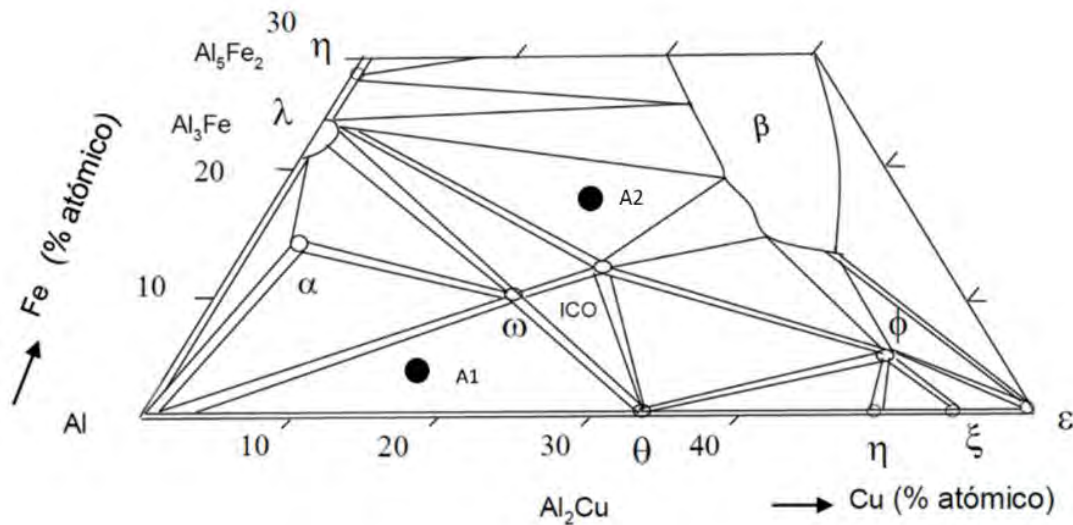
## Introducción

Las espumas metálicas son una clasificación de materiales que poseen baja densidad y un conjunto de novedosas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y acústicas [1]. Una espuma metálica se define como una estructura celular compuesta por un sólido, que contiene una gran fracción de volumen de poros llenos de gas [2]. El porcentaje de porosidad de una espuma metálica se encuentra entre los intervalos del 40 al 95% [3, 4]. Los métodos más comunes para fabricar espumas metálicas incluyen el uso de preformas, elementos espumantes, metalurgia de polvos, electrodeposición e insuflación de gases. El presente trabajo continúa con la línea de investigación de espumas metálicas auto-espumantes mediante la ruta “In-Situ” [5, 6]. El estudio del sistema de aleación Al-Cu-Fe, surgió debido a la presencia de una fase de interés, denominada como icosaedral. Originalmente la fase cuasicristalina (estructura icosaedral) fue descubierta por Shechtamn y colaboradores en 1984 [7]. Los cuasicristales son de amplio interés, debido a que sus propiedades difieren de los cristales convencionales; estas propiedades son: baja conductividad eléctrica/térmica y poseen una alta dureza a temperatura ambiente [8]. La fase icosaedral en el sistema Al-Cu-Fe, se forma a partir de una reacción peritética ternaria y de un enfriamiento considerablemente lento [9]. Este sistema, durante su fabricación, presentaba porosidad, sin embargo, solo ha sido reportada como un defecto intrínseco del material [10]. Por tanto, se busca potenciar dicho efecto y obtener porosidades superiores al 50%, así como el mecanismo de porosidad.

## Desarrollo experimental

### Fabricación de las aleaciones

Con la finalidad de estudiar el efecto de la fase icosaedral sobre la porosidad, se fabricaron 300 g de las aleaciones (A1)  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_3$  y (A2)  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{15}$ . Para esto, las aleaciones se localizaron en el diagrama ternario del sistema de aleación Al-Cu-Fe, y se realizaron los cálculos a porcentaje masa. El diagrama correspondiente se muestra en la Figura 1, donde los tres puntos negros indican las tres composiciones a estudiar.



**Figura 1.** Diagrama ternario de la aleación Al-Cu-Fe a temperatura ambiente [9].

Los elementos químicos Al, Cu y Fe de alta pureza (>99.95%) fueron fundidos en un horno de inducción Leybold – Heraeus, usando un crisol de grafito. El crisol fue recubierto con pintura de nitruro de boro. Se realizaron 3 purgas y se dejó el equipo a vacío de 1 torr. Las aleaciones se fundieron usando una atmósfera de Ar a una presión de 500 torr. Se obtuvieron 2 lingotes en forma de cono trunco de dimensiones: radio 1: 3.0 cm, radio 2: 2.3 cm, altura: 3.0 cm. La velocidad de enfriamiento del baño líquido fue medida introduciendo un termopar de tipo “K” en la mirilla del horno. La variación de temperatura respecto al tiempo fue de 0.12 °C/s.

### Tratamiento térmico

Las secciones previamente cortadas provenientes de fundición fueron introducidas dentro de un horno tubular marca CARBOLITE modelo STF 15. Se programó la mufla a una velocidad de enfriamiento de 0.02 °C /s con la finalidad de realizar el enfriamiento lo más lento posible, recordando que, la fase icosaedral, se forma durante enfriamientos lentos. Con la finalidad de obtener una muestra libre de óxidos, se acopló al horno tubular una manguera para introducir un flujo de Ar y del otro extremo una bomba de vacío. En este sistema se realizó un total de 3 purgas durante 10 min.

### Análisis de composición

Para corroborar que existe homogeneidad de la composición química dentro del bulto del material, se realizó un análisis químico elemental mediante espectrometría de fluorescencia de

rayos-X (Bruker Titan S1 XRF). Para este análisis se cortaron los bordes de la aleación de tal modo que se obtuvo un prisma rectangular de 4x4x2.5 cm. Se tomaron 12 puntos para la determinación de la composición.

#### Análisis térmico diferencial (ATD)

Las temperaturas y las transformaciones de fase se obtuvieron mediante la técnica de análisis térmico diferencial (ATD). El análisis se realizó en el calorímetro SDT Q-600 instruments TA bajo atmósfera de Ar, dentro del intervalo de temperatura de 200 a 1200 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Para este análisis, se introdujeron 50 mg de aleación en un crisol de alúmina de capacidad de 70 µL. Las temperaturas de fusión se obtuvieron con ayuda del software TA Instruments.

#### Difracción de rayos-X (DRX)

Para el análisis de Difracción de rayos-X se empleó el equipo Siemens D-5000 con lámpara de Co. Para este análisis, se cortaron 9 muestras de forma cuadrada de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de área. Las secciones previamente cortadas, fueron colocadas dentro de un portamuestras dentro del equipo. Para mejorar la intensidad, estadística y señal de los picos de difracción, se realizó un estudio de 12 h por muestra con un intervalo angular 2θ de 20 a 120°. Finalmente, con la ayuda del software “pdx12”, se identificaron las fases.

#### Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las muestras obtenidas de colada fueron preparadas metalográficamente con reactivo Kroll (5 mL de HNO<sub>3</sub>, 10 mL de HF, 85 mL de H<sub>2</sub>O). La muestra que presentó fase icosaedra no fue atacada (A2), dado a que al atacarla la muestra sufrió de picaduras por corrosión. Para este análisis se emplearon muestras de medidas de 1x1x2 cm. Se realizó un análisis puntual complementario para identificar las fases en el sistema. Se tomaron varias micrografías con la ayuda del microscopio electrónico de barrido, equipo JEOL modelo 7600 F operado a 15 kV.

#### Análisis de imagen

Para el cálculo del porcentaje de porosidad se realizó un análisis de imagen. Con ayuda del microscopio de barrido, se tomó un conjunto de 10 micrografías a bajos aumentos (20x). El análisis se realizó con la ayuda del software “ImageJ”. Mediante el software se cuantificaron las zonas correspondientes a la porosidad y al contraste producido por las fases.

## Resultados y análisis

#### Análisis de composición

Las tablas 1 y 2 muestran los valores de composición química equivalentes de porcentaje atómico a porcentaje masa. El análisis químico muestra que la composición química obtenida para las aleaciones (A1) Al<sub>80</sub>Cu<sub>17</sub>Fe<sub>3</sub>, y (A2) Al<sub>58</sub>Cu<sub>27</sub>Fe<sub>15</sub> se encuentran relativamente cercanas a los valores nominales de composición. Debido a la naturaleza de investigación, para asegurar que los resultados sean ampliamente confiables, es necesario que la composición se encuentre dentro de los intervalos o límites del diagrama.

**Tabla 3.** Composición nominal y experimental para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ .

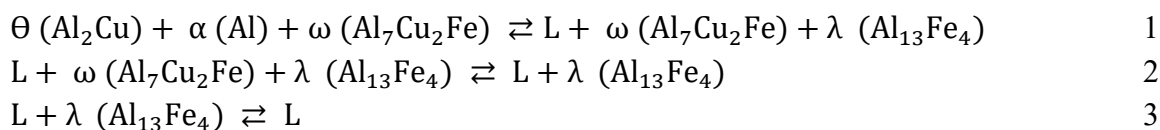
Elemento	%Atómico	%Masa	%Masa (FRX)	Desv.		Masa teo (g)	Masa exp (g)	Masa final (g)
				Est.				
Al	80.00	63.37	79.15	2.21		190.10	191.13	299.34
Cu	17.00	31.71	17.54	1.62		95.14	95.14	
Fe	3.00	4.92	3.30	1.25		14.75	14.97	
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00			300.00	301.240	

**Tabla 2.** Composición nominal y experimental para la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ .

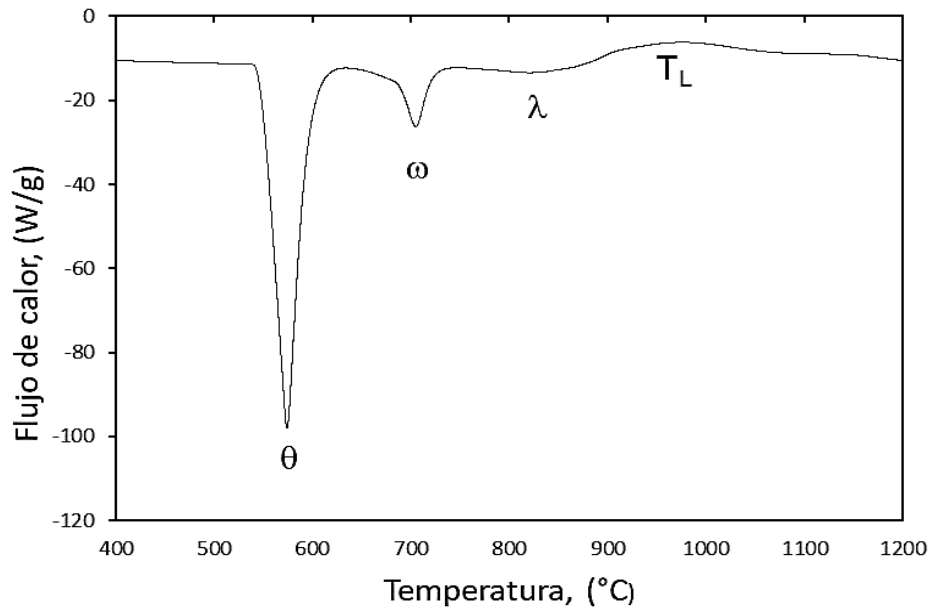
Elemento	%Atómico	%Masa	%Masa (XRF)	Desv.		Masa teo (g)	Masa exp (g)	Masa final (g)
				Est.				
Al	58.00	38.00	37.28	1.43		114.00	114.08	299.58
Cu	27.00	41.66	41.99	1.38		124.98	125.02	
Fe	15.00	20.34	20.74	0.67		61.02	61.34	
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00			300.00	301.240	

#### *Determinación de las temperaturas de tratamiento térmico*

En la Figura 2 se muestra el termograma para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$  en condición de colada. En esta Figura, pueden observarse 3 transformaciones de fase, por lo que las reacciones quedan de la siguiente forma:

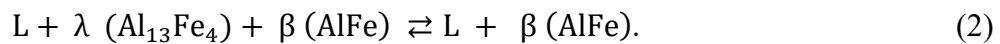
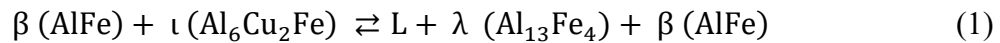


Al no haber obtenido la fase icosaedral, se propone realizar un tratamiento térmico a la temperatura de 705 °C. Esto se realizará con la finalidad de corroborar, si la formación de la fase icosaedral, es la responsable de la formación de la porosidad. Se puede observar que la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , a partir de la temperatura de *liquidus* (974 °C), se encuentra totalmente en estado líquido.

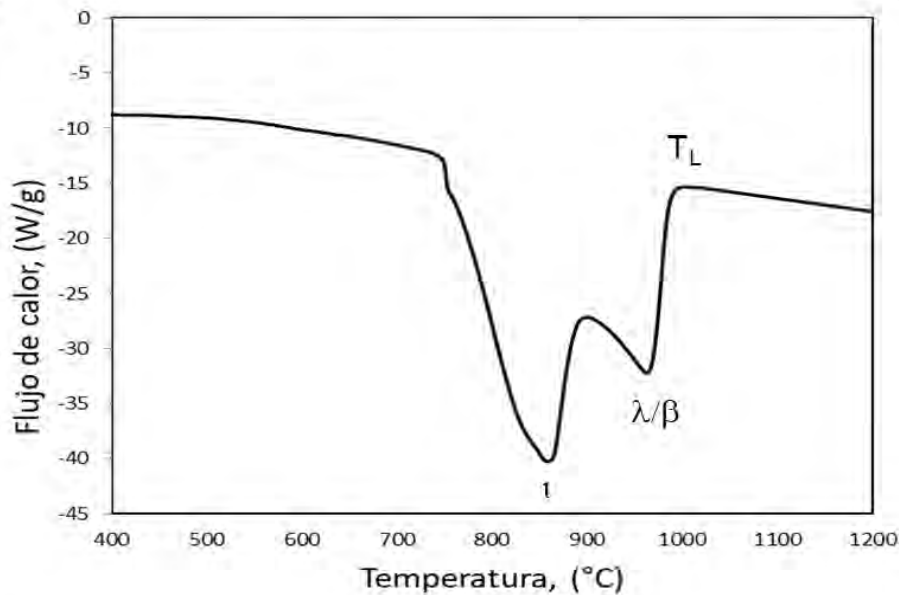


**Figura 2.** Termograma para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , proveniente de colada.

La primera transformación ocurre a una temperatura del pico (Peak Temperature) de 871 °C, la segunda transformación se llevó a una temperatura de inicio de 981 °C y finalmente la transformación 3 ocurrió a una temperatura de 1095 °C. A partir de esta temperatura se obtuvo un estado líquido total ya que no hay ningún cambio de pendiente. Por lo anterior, las reacciones serían las siguientes:



En la Figura 3 se muestra el termograma correspondiente a la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  en condiciones de colada. Para esta aleación, se obtuvieron 3 picos correspondientes a tres transformaciones.

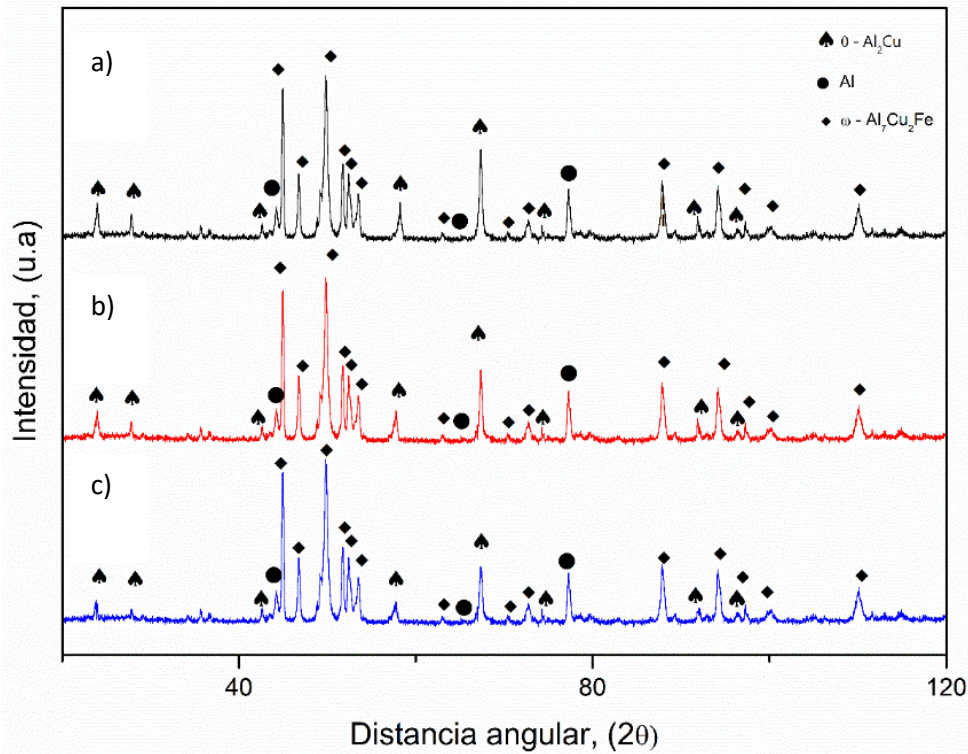


**Figura 3.** Termograma para la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  proveniente de colada.

Una vez identificados los valores de temperatura y las fases presentes en la aleación, de acuerdo con la literatura [11], se seleccionó la temperatura de tratamiento térmico. Por tanto, la temperatura de tratamiento térmico se llevará a cabo a la temperatura de 871 °C. En este punto ocurre una transformación peritética que, dará como posible resultado la formación de fase icosaedral.

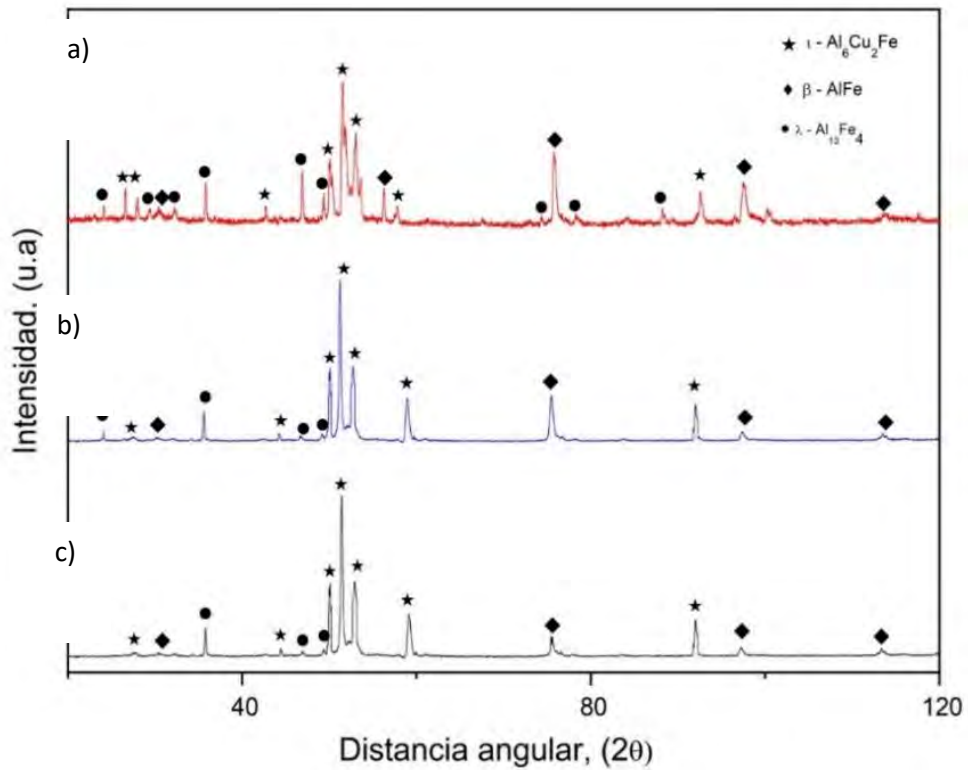
#### Difracción de rayos-X

La Figura 4 (a) muestra el patrón de difracción de la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$  sin tratamiento térmico. Esta aleación muestra la presencia de 3 fases, es decir, monoclinica  $\lambda-Al_{13}Fe_4$ , tetragonal  $\omega-Al_7Cu_2Fe$ , y tetragonal  $\theta-Al_2Cu$ . La Figura 4 (b) muestra el patrón de difracción de la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$  con tratamiento térmico a 705 °C durante 3 h. Este gráfico de rayos-X es muy similar al de la Figura 4 (a), pero con una visible caída en la intensidad del pico de la fase  $\theta-Al_2Cu$  a  $2\theta$  de 23.96°. También se observa un descenso en la intensidad del pico de  $\theta-Al_2Cu$  a 58.6° y 91.9° (Figura 4 (b) y (c)). También se puede observar que, para un tratamiento térmico más prolongado, la intensidad de  $\theta-Al_2Cu$  disminuye; esta fase, podría desaparecer para tiempos de tratamiento térmico más largos. Esto podría indicar que la fase  $\theta-Al_2Cu$ , para esta composición, no es estable a esta temperatura de tratamiento térmico; esto se corroboró con las imágenes de MEB.



**Figura 4.** Difractograma para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , a) proveniente de colada, b) 705 °C durante 3 h y c) 705 °C durante 6 h.

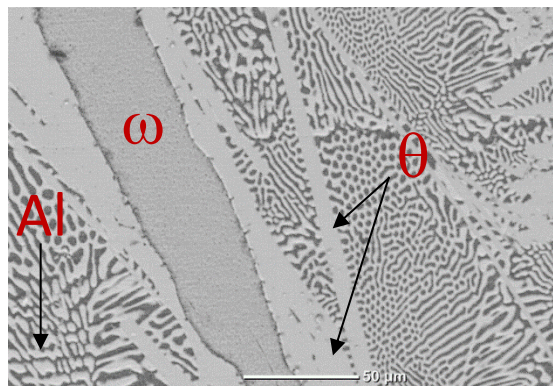
La Figura 5 muestra los resultados de difracción de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ . En el gráfico de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  sin tratamiento térmico, se detectaron 3 fases,  $\tau$ -icosaedral, tetragonal  $\beta$ -AlFe y monoclinica  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$ . El pico de mayor intensidad fue la fase icosaedral. La Figura 5b muestra el diagrama de DRX para la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ ; aquí se observó un descenso considerable en la intensidad de los picos de las fases  $\beta$ -AlFe y  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$ . Un ejemplo de esto puede observarse entre las distancias angulares de 29.43 y 32.30°. La Figura 5 muestra que la intensidad de la fase  $\tau$ -icosaedral se mantuvo constante, pero las fases  $\beta$ -AlFe y  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  mostraron una considerable caída de intensidad. Este comportamiento podría atribuirse a que las fases  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  y  $\beta$ -AlFe son las precursoras de la fase icosaedral. A esta temperatura, y según los termogramas, se favorece la reacción peritética. Por tanto, al disminuir la intensidad de ambas fases, se espera la formación de la fase icosaedral.



**Figura 5.** Difractograma para la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ : a) proveniente de colada, b) tratada térmicamente a 871 °C durante 3 h y c) tratada térmicamente a 871 °C durante 6 h.

### Análisis microestructural

Como se muestra en la Figura 6, la microestructura obtenida para esta aleación está formada por láminas de Al y  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$  y zonas dendríticas de la fase  $\theta$ - $Al_2Cu$ . El porcentaje de fase se identificó y calculó como sigue: Al (22.45%),  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$  (15.37%) y  $\theta$ - $Al_2Cu$  (62.18%). La tabla 3 muestra los resultados del análisis composicional y la fórmula estequiométrica correspondiente.

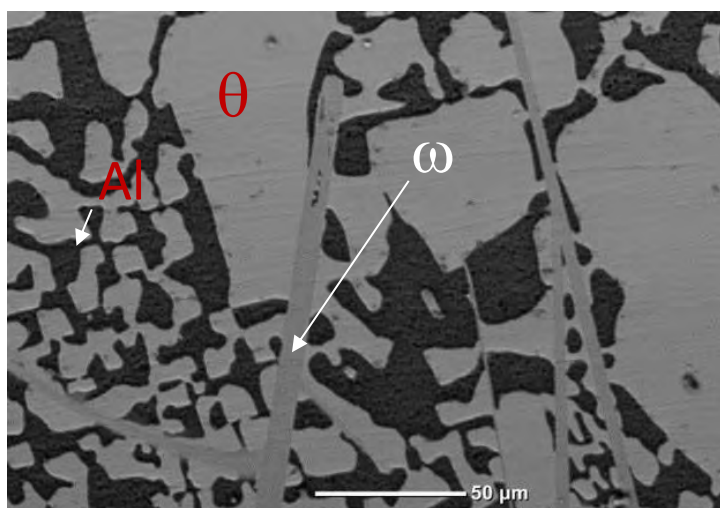


**Figura 6.** Micrografía para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , proveniente de colada.

**Tabla 3.** Composiciones puntuales para la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ .

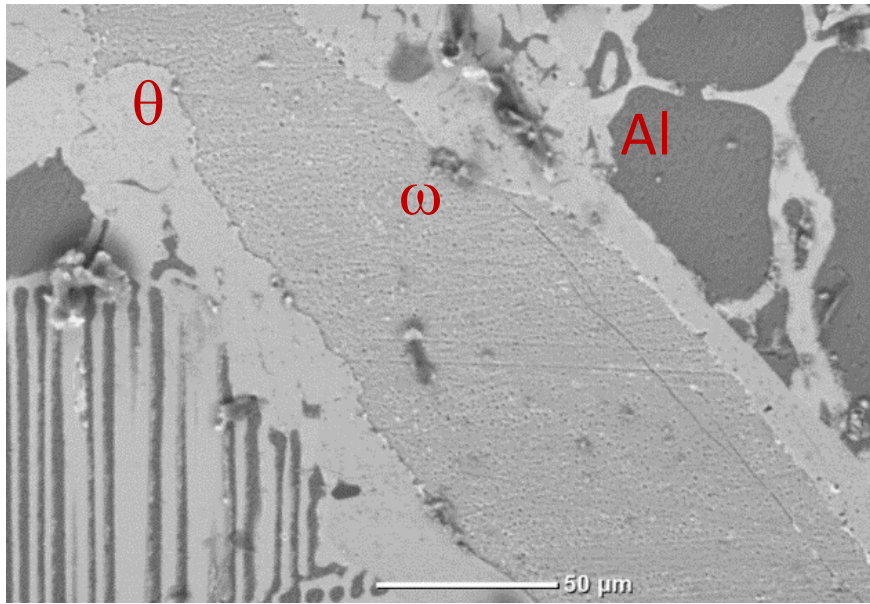
Composición (%atómico)			Fases
Al	Fe	Cu	
63.27	4.24	32.49	$\theta$ - $Al_2Cu$
72.06	9.54	18.40	$\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$
>99.86	----	----	Al

La Figura 7 muestra la micrografía de la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$ , tratada térmicamente a 705 °C durante 3 h. En esta micrografía se observa una estructura dendrítica de  $\theta$ - $Al_2Cu$  (36.48%). Además, también se detectó la presencia de una estructura laminar de fases  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$  (35.97%) y Al en solución sólida (27.58%). También se identificó un cambio en la proporción de fase de  $\theta$ - $Al_2Cu$ , atribuyéndose al hecho de que esta fase no es estable a esta temperatura, promoviendo la formación de la fase  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$ .



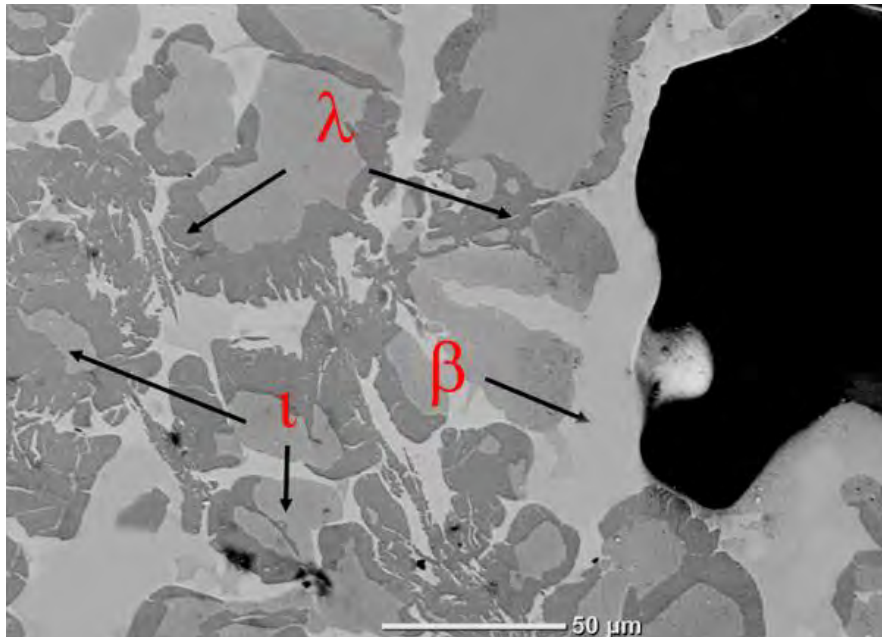
**Figura 7.** Micrografía de la aleación  $Al_{80}Cu_{17}Fe_3$ , tratada térmicamente a 705 °C durante 3 h.

La Figura 8 muestra la micrografía de la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$ , tratada térmicamente a 705 °C durante 6 h. Aquí, el análisis de EDS mostró la formación de las fases  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$ , Al en solución sólida y algo de  $\theta$ - $Al_2Cu$ . No hubo cambios de fase como en la muestra anterior; sólo se observó un cambio morfológico-microestructural, es decir, las láminas de fase  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$  son más gruesas que las observadas en la Figura 7. El porcentaje de fase calculado fue: Al (33.10%),  $\omega$ - $Al_7Cu_2Fe$  (36.43%), y  $\theta$ - $Al_2Cu$  (30.47%). En resumen, para esta aleación, las condiciones relacionadas con la cinética de las reacciones no fueron suficientes para producir un cambio de fase.



**Figura 8.** Micrografía de la aleación  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_3$ , tratada térmicamente a  $705\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h.

En cuanto a la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{15}$  sin tratamiento térmico, la Figura 9 muestra la presencia de las fases  $\tau\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$ ,  $\beta\text{-AlFe}$  y  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ . El porcentaje de las fases calculado fue:  $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$  (30.99%),  $\tau\text{-Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  (24.61%), y  $\beta\text{-AlFe}$  (44.40%). La tabla 4 muestra la composición del análisis EDS y su correspondiente fórmula estequiométrica.

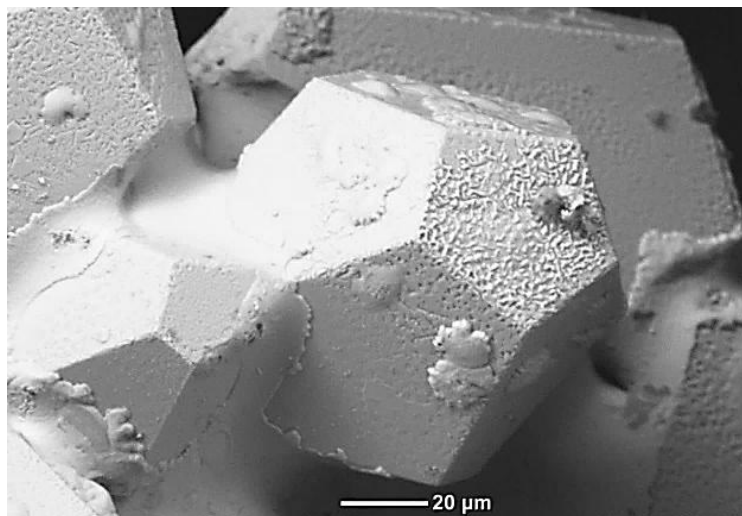


**Figura 9.** Micrografía para la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{15}$  obtenida de colada.

**Tabla 4.** Composiciones puntuales para la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ .

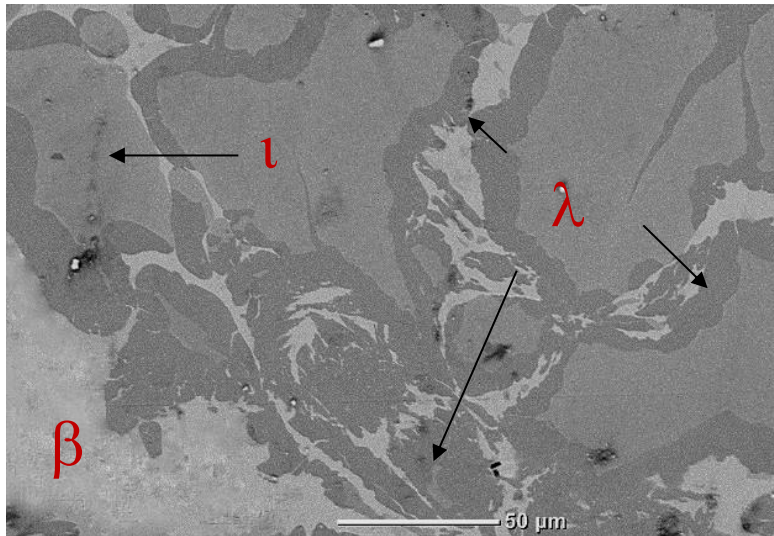
Composición (%atómico)			Fase
Al	Fe	Cu	
62.58	12.66	24.69	i- $Al_6FeCu_2$
76.20	19.03	4.71	$\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$
51.47	45.67	2.91	$\beta$ -AlFe

En la Figura 10 se observa un cuasicristal localizado en el interior de un poro, que posee una decoración superficial en las facetas. Esta decoración superficial se ha clasificado como dendrítica de tipo fractal [12]. Surowiec y colaboradores [13] concluyeron que las decoraciones pueden formarse durante la última etapa de cristalización, cuando el flujo residual cristaliza en la faceta cuasicristalina en forma de dendritas sólidas. La posible porosidad obtenida de estos cuasicristales se puede deber a la coalescencia de las vacantes presentes en las decoraciones con una morfología de tipo fractal [12, 13].



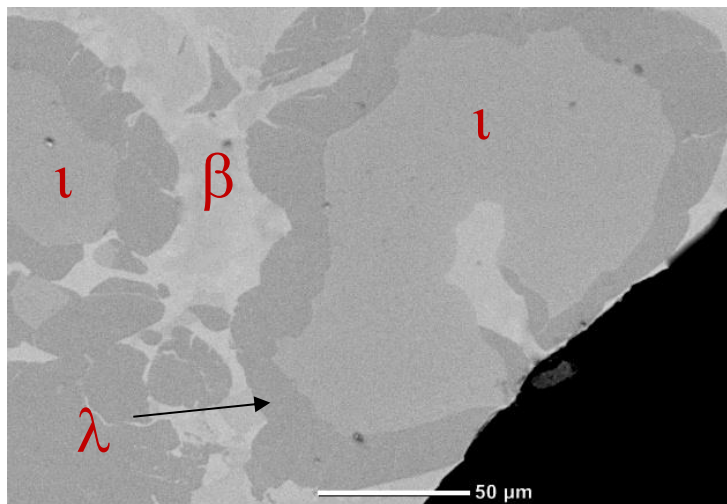
**Figura 10.** “Clusters” de cuasicristales de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  obtenidos por enfriamiento lento desde la fusión a  $0.12^{\circ}C/s$ .

La Figura 11 muestra la micrografía de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ , tratada térmicamente a  $871^{\circ}C$  durante 3h. Esta micrografía está compuesta principalmente por las fases  $\beta$ -AlFe (38.73%),  $\tau$ - $Al_6Cu_2Fe$  (29.54%) y  $\lambda$ -AlFe (31.72%). La presencia de porosidad se asoció a la formación de la fase  $\tau$ - $Al_6Cu_2Fe$ . Por lo tanto, es factible afirmar que esta fase se promueve a  $871^{\circ}C$  para tratamientos térmicos largos, ya que se observó un incremento de esta fase después del tratamiento térmico.



**Figura 11.** Micrografía de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  tratada térmicamente a  $871\text{ }^{\circ}C$  durante 3 h.

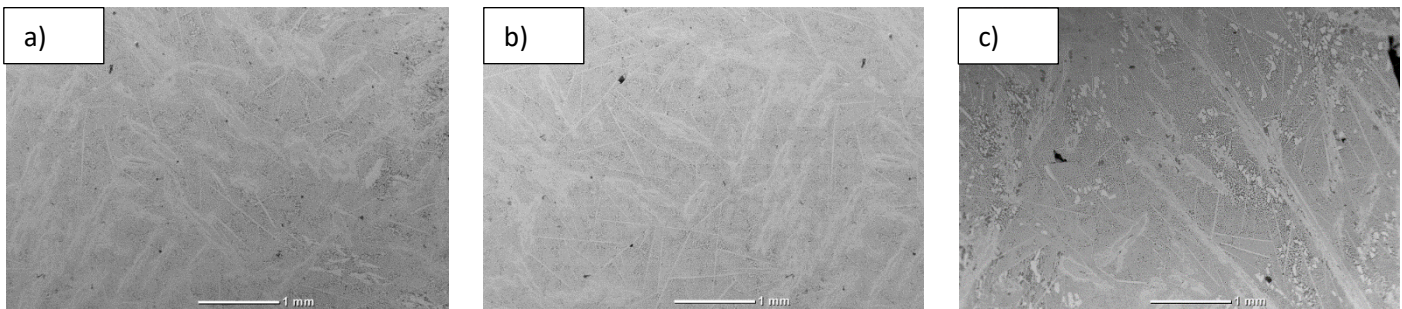
La Figura 12 muestra la micrografía de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  tratada térmicamente a  $871\text{ }^{\circ}C$  durante 6 h. Las fases identificadas en esta aleación fueron  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  (32.64%),  $\tau$ - $Al_6Cu_2Fe$  (35.64%) y  $\beta$ - $AlFe$  (31.60%). También se puede observar que la formación de la fase  $\tau$ - $Al_6Cu_2Fe$  y la fase  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  se favoreció con los tratamientos térmicos. Cabe destacar que la fase icosaedral se observó dentro de las regiones de porosidad circundantes. Este tipo de aleación sufre una mayor contracción asociada a la formación de la fase icosaedral durante la solidificación. Con este resultado, se podría afirmar que el mecanismo propuesto entre la interacción del Líquido con la fase  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  produjo una alta cantidad de fase icosaedral. Por ejemplo, para la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$ , la interacción entre el líquido y la fase  $\lambda$ - $Al_{13}Fe_4$  no produjo ninguna fase  $\tau$ - $Al_6Cu_2Fe$ ; por lo tanto, la cantidad de porosidad fue insignificante. Un punto a destacar de esta composición es que es posible producir cuasicristales estables para la condición de colada



**Figura 12.** Micrografía de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$  tratada térmicamente a  $871\text{ }^{\circ}C$  durante 6 h.

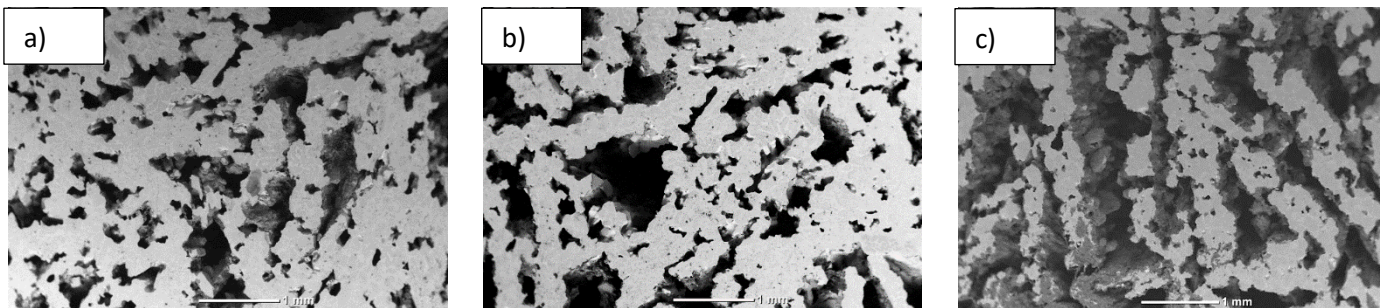
### Evaluación de la porosidad mediante análisis de imagen

Con las micrografías tomadas a bajos aumentos, se calculó el porcentaje de porosidad utilizando el software "ImageJ". La tabla 5 muestra los resultados del cálculo de la porosidad. En el caso de la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$  (Figura 13), el pequeño porcentaje de porosidad observado se asoció al típico mecanismo de contracción durante la solidificación. Además, la presencia de contracción en los poros da una clara evidencia de que la segunda fase era un líquido que se solidificó rápidamente durante el proceso de enfriamiento. El valor máximo obtenido de porosidad de acuerdo con la Tabla 4 fue de 0.57%.



**Figura 13.** Microporosidad para la aleación  $Al_{84}Fe_{10}Cu_6$ ; a) sin tratamiento térmico, b) 705°C durante 3 h, y c) 705°C durante 6 h.

En la Figura 14 se muestra el conjunto de imágenes correspondientes a la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ . Esta aleación obtuvo un porcentaje de porosidad del 60%. Se puede observar que la estructura presenta macroporosidad con morfología triangular distribuida por toda la muestra. Por otro lado, la forma de la estructura metálica porosa puede atribuirse al tamaño y morfología de las fases de la microestructura de colada, principalmente las fases icosaedrales y la fase  $\lambda-Al_{13}Fe_4$ , que solidificaron primero debido a su mayor punto de fusión.



**Figura 14.** Micrografías de la superficie de la aleación  $Al_{58}Cu_{27}Fe_{15}$ ; a) sin tratamiento térmico, b) 871 °C durante 3 h, y c) 871 °C durante 6 h.

**Tabla 5.** Porcentajes de porosidad obtenidos para cada aleación.

Aleación	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento (h)	% Porosidad promedio
Al <sub>84</sub> Fe <sub>10</sub> Cu <sub>6</sub>	De colada	0	0.13
	705	3	0.36
	705	6	0.57
Al <sub>58</sub> Cu <sub>27</sub> Fe <sub>15</sub>	De colada	0	13.77
	871	3	35.96
	871	6	60.40

## Conclusiones

En este trabajo se fabricaron con éxito espumas de metal base Al-Cu-Fe por la vía “In-Situ”. El valor de la temperatura de tratamiento térmico se determinó con un equipo ATD, obteniéndose valores de 705 °C y 871°C para las aleaciones Al<sub>84</sub>Fe<sub>10</sub>Cu<sub>6</sub> y Al<sub>58</sub>Cu<sub>27</sub>Fe<sub>15</sub>, respectivamente. Para ello, se realizó un estudio de identificación de fases a partir de las posibles transformaciones. De lo anterior se desprende, que el posible incremento del porcentaje de porosidad está asociado al tiempo de residencia y a la composición de las muestras. La fase icosaedral del sistema de aleación Al-Cu-Fe se forma durante la solidificación a través de una reacción peritética. Como resultado, la fase icosaedral no se forma directamente del líquido, sino que es el producto de una reacción de solidificación peritética. En los experimentos anteriormente mostrados, se comprobó, que la fase icosaedral, tiende a aumentar conforme se incrementa el tiempo de residencia de las muestras. Esto da como resultado una estructura porosa, con un porcentaje de porosidad de aproximadamente 60%; este resultado se obtuvo para la aleación A2. La secuencia de la generación de fases se demuestra a partir de la curva ATD. En primer lugar, la fase  $\lambda$  (generalmente mezclada con unas pocas partículas de la fase  $\beta$ ) se precipita como un grueso listón debido al bajo grado de subenfriamiento. En segundo lugar, la fase  $\tau$  nuclea sobre las capas de la fase  $\lambda$  durante un nuevo descenso de la temperatura. Finalmente, las partículas de la fase  $\tau$  crecen a través de la disminución del líquido y, la fase  $\lambda$  sólida por la reacción peritética de  $L + \lambda + \beta \rightarrow \tau$ , dando lugar a poros.

## Agradecimientos

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT “IN102422” por el financiamiento otorgado para la realización del presente proyecto. También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su ayuda durante la parte experimental del presente trabajo, sin un orden en particular los menciono a continuación: G.A. Lara, O. Novelo, A. Tejeda, A. Pompa, C. Ramos, E. Hernández, K. Reyes, L. Bazán, R. Reyes, A. Bobadilla, F. García, y J. Romero.

## Referencias bibliográficas

- [1] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, L.J. Gibson. (2000). *Metal Foams: A Design Guide*. 1<sup>st</sup> Edition Butterworth-Heinemann. USA.
- [2] Y. Oshida, (2012). *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials* Second Edition. Elsevier. USA.
- [3] J.A. Gutiérrez-Vázquez, J. Oñoro. (2008). Espumas de aluminio. Fabricación, propiedades y aplicaciones. *Revista de metalurgia*, 44(5), 457 – 476.
- [4] G.J. Davies, S. Zhen. (1983). *Metallic foams: their production, properties and applications*. *Journal of material science*, 18(7), 1899 - 1911.
- [5] M.A. Suarez, I.A. Figueroa, G. Gonzalez, G.A. Lara-Rodriguez, O. Novelo-Peralta, I. Alfonso, I.J. Calvo, (2014). Production of Al-Cu-Fe metallic foams without foaming agents or space holders. *Journal of Alloys and Compounds*, 585(1), 318 – 324.
- [6] J.M. Hernández Soto, (2018). *Producción de espumas metálicas base Al-Fe-Cu por tratamiento térmico* (Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México).
- [https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/QQCKH3M9P2LH6K1X1MNEDNVYKP7CDH38DMV3KSJ2ADK3VD4N6F-51219?func=full-set-set&set\\_number=694337&set\\_entry=000002&format=999](https://tesiunam.dgb.unam.mx/F/QQCKH3M9P2LH6K1X1MNEDNVYKP7CDH38DMV3KSJ2ADK3VD4N6F-51219?func=full-set-set&set_number=694337&set_entry=000002&format=999)
- [7] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. (1984). Metallic phase with long-range orientational order and no transitional symmetry. *Physical Review Letters*, 53, pp. 1951-1953.
- [8] M. Göğebakan, B. Avar, O. Uzun, (2009), Quasicrystalline phase formation in the conventionally solidified Al-Cu-Fe system. *Materials Science-Poland*, 27(3), 919 – 926.
- [9] C. Dong, Boissieu de M. J.M. Dubois, J. Pannetier, Ch, Janot, (1990). Neutron diffraction study of the peritectic growth of the Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> icosahedral quasi-crystal. *Journal Physics: Condensed Matter*, 8(1), 6339–6360.
- [10] J.M. Dubois. (2012). Properties and applications of quasicrystals and complex metallic Alloys. *Chemical Society Reviews*, 41(1), 6760 – 6777.
- [11] H.R. Trebin. (2003) *Quasicrystals: Structure and Physical Properties*, Rev. ed. Weinheim, Alemania. Wiley – VCH.
- [12] C. Beeli, H.-U. Nissen. (1993). Growth morphology of icosahedral Al–Mn–Pd single quasicrystals *Philos Mag. B*, 68, p. 487,
- [13] W. Surowieca, J. Bogdanowicza, M. Krawczyka, M. Sozańskab. (2014). Surface Decorations of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Co Single Quasicrystals M. *Acta Physica Polonica A*. 126. 597- 598.



# Determinación de especies iónicas negativas en los experimentos de enjambres. Olmo González Magaña. Instituto de Ciencias Físicas, UNAM.

## Resumen

En esta charla se da una breve introducción a la física de plasmas de baja temperatura y sus aplicaciones. Se presentan y discuten diversos experimentos para el estudio de los iones negativos, en particular los experimentos de fotodesprendimiento que se desarrollan actualmente en el laboratorio de Plasmas de Baja Temperatura del ICF-UNAM.

## Introducción

El estudio de los plasmas es un área muy activa de investigación debido a su utilidad en diversas industrias y aplicaciones, tales como el uso de semiconductores para la construcción de dispositivos electrónicos, generación de electricidad limpia, tratamiento de materiales, limpieza del agua residual y las aplicaciones biomédicas entre muchas más. El uso eficiente del plasma demanda un conocimiento exhaustivo y cuantitativo de sus propiedades fundamentales, es por esta razón que los métodos y herramientas de diagnóstico del plasma son ampliamente estudiados y mejorados.

## Plasmas de Baja Temperatura

El plasma es el “estado” de la materia más abundante y representa más del 99% de la materia visible “conocida”. Ha estado presente desde el inicio de nuestro universo. Todos los plasmas emiten luz y casi todo lo que emite luz es un plasma. Ejemplos cotidianos de plasmas son las auroras boreales, las descargas eléctricas y el fuego. Se componen principalmente de gases ionizados, aunque también existen plasmas generados a partir de sólidos y líquidos. Según el premio nobel de química de 1932, Irving Langmuir, *“el plasma es una colección de iones y electrones, que puede o no contener neutros en su seno, que responde al campo electromagnético, y que guarda neutralidad eléctrica macroscópica”*. Langmuir es reconocido por acuñar el término plasma.

Las principales diferencias entre gas y plasma se observan en su composición y comportamiento. Mientras el gas es neutro y ocupa todo el espacio del recipiente que lo contiene, el plasma puede ser confinado lejos de las paredes por acción de fuerzas electromagnéticas. Las partículas del gas tienen un comportamiento independiente y la transferencia de energía se da por colisiones individuales, mientras que en los plasmas el comportamiento es colectivo entre los iones y electrones debido a los campos eléctricos y magnéticos, como se ve en la Figura 1.

# Diferencia entre Gas y Plasma

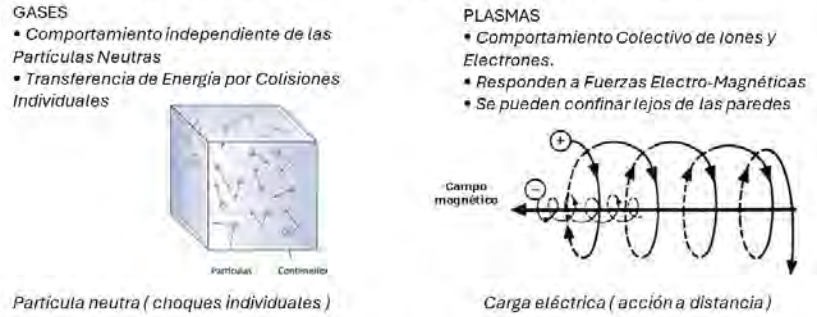


Figura 1. Diferencia entre gases y plasmas.

## Formación de Plasmas

Existen distintas maneras de generar un plasma, siendo la más usual transferir energía a las partículas componentes de un gas, que puede realizarse de forma química, eléctrica, térmica, luminosa, entre otras. La energía transferida provoca la ionización del gas que produce cargas eléctricas libres negativas y positivas que lo hacen un buen conductor eléctrico. Un ejemplo usual de la formación de plasmas se da en una descarga luminiscente, en donde dos electrodos metálicos a los cuales se les aplica una diferencia de potencial se ubican en el seno de un gas a baja presión. Las partículas cargadas presentes en el gas, por ejemplo, electrones libres producidos por radiación cósmica, son al mismo tiempo aceleradas por la acción del campo eléctrico, lo que les hace ganar energía cinética, y desaceleradas por colisiones con el medio. Los distintos procesos de colisiones que pueden ocurrir en un plasma se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Procesos involucrados en la formación de plasmas de baja temperatura.

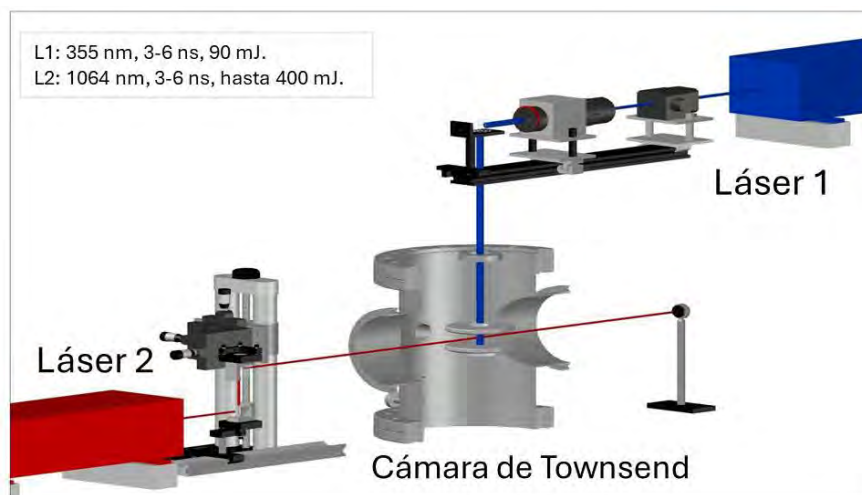
Electrones	
<b>Ionización</b>	$e+A \rightarrow A^++2e$
<b>Excitación</b>	$e+A \rightarrow A^* \rightarrow A+e+h\nu$
<b>Ionización Penning</b>	$e+A^* \rightarrow A^++2e$
<b>Dispersión elástica</b>	$e+A \rightarrow A+e$
<b>Disociación</b>	$e+AB \rightarrow A+B+e$
<b>Ionización disociativa</b>	$e+AB \rightarrow A^++B+2e$
<b>Captura electrónica resonante</b>	$e+A \rightarrow A^-$
<b>Captura electrónica disociativa</b>	$e+AB \rightarrow A^-+B$
<b>Recombinación</b>	$e+A^++B \rightarrow A^++2e$
Iones	
<b>Intercambio de carga</b>	$A^++B \rightarrow A+B^+$
<b>Dispersión elástica</b>	$A^++B \rightarrow A^++B$
<b>Ionización</b>	$A^++B \rightarrow A^++B^++e$
<b>Excitación</b>	$A^++B \rightarrow A^++B^* \rightarrow A^++B+h\nu$
<b>Disociación</b>	$A^++BC \rightarrow A^++B+C$
<b>Ionización Penning</b>	$A^*+B \rightarrow A+B^++e$
<b>Reacción ion-molécula</b>	$A+BC \rightarrow AB+C$

## Experimentos de Enjambres

Los experimentos de enjambres se utilizan para medir las propiedades de transporte e ionización de gases débilmente ionizados. Las dos técnicas más comunes es el experimento pulsado (ver por ejemplo la Ref. [1]) y el de estado estable (Steady-State en inglés), ambos de Townsend. A diferencia de los experimentos de haces en donde el haz de partículas cargadas (electrones y/o iones) está bien colimado y analizado en energía, y en donde se miden secciones eficaces diferenciales y/o totales de la interacción única de la partícula del haz al atravesar un blanco diluido en presiones del orden de mTorr ( $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ); la técnica de Townsend mide coeficientes de enjambre macroscópicos como la velocidad de arrastre, coeficientes de difusión, ionización, captura electrónica, y de reactividad iónico-molecular. En este caso el intervalo de presión es mayor (1 a 10000 Torr) y las partículas del enjambre presentan colisiones múltiples y obedecen a una distribución de energías.

### Técnica pulsada de Townsend

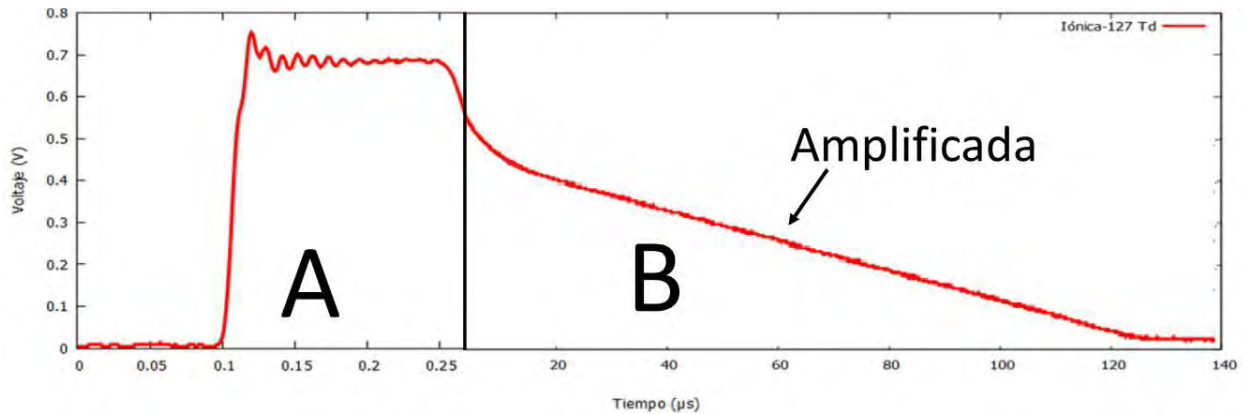
El experimento pulsado de Townsend se basa en la medición de la corriente de desplazamiento debida a los electrones e iones (positivos y/o negativos) que se desplazan y reaccionan en el seno de un gas bajo la influencia de un campo eléctrico altamente uniforme y homogéneo, generado por un condensador de placas paralelas. Los fotoelectrones que inician la avalancha de Townsend son liberados desde el cátodo por medio de un pulso láser ultravioleta (355 nm, duración de 3 ns). La corriente total, dependiente del tiempo, generada por el tránsito de las partículas cargadas en el gas dentro del capacitor, se mide con un amplificador de transimpedancia (ancho de banda 40 MHz) y se registra en un osciloscopio digital para su análisis posterior. Se proporciona un esquema de la disposición del experimento en la Figura 2.



**Figura 2.** Esquema del arreglo experimental para la técnica pulsada de Townsend.

Los transitorios electrónicos medidos son de corta duración, con tiempos típicos menores a microsegundos ( $\mu\text{s}$ ), a diferencia de la corriente iónica que puede persistir durante varios cientos

de microsegundos, como por ejemplo en el caso del vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) mostrado en la Figura 3, en donde se ilustra el perfil de la corriente total a 127 Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V}\cdot\text{cm}^2$ ). Para describir el transitorio lo separamos en dos partes: el lado A representa la corriente generada por los electrones, también conocida como transitorio electrónico; mientras que en el lado B se muestra la corriente o transitorio iónico. Es importante destacar que la intensidad de ambas avalanchas difiere significativamente, ya que la avalancha electrónica es varios órdenes de magnitud mayor que la corriente iónica, por lo que la parte B fue amplificada.



**Figura 3.** Corriente total debida al tránsito electrónico (A) e iónico (B) del vapor de agua a 127 Td y una presión de 7 Torr.

#### Validación de secciones eficaces. Caso del gas cloro ( $\text{Cl}_2$ )

Una de las aplicaciones para los resultados medidos con la técnica Pulsada de Townsend, es validar las bases de datos de secciones transversales. Para ello, el conjunto inicial de secciones se utiliza para calcular los parámetros de enjambre con ayuda de códigos Monte Carlo o al resolver la ecuación de transporte de Boltzman a dos o más términos. Los parámetros calculados se comparan con los medidos en el experimento de Townsend, y si la diferencia es satisfactoria significa que la base de datos de secciones transversales es confiable, en caso contrario, se modifican las secciones hasta lograr un buen acuerdo con el experimento.

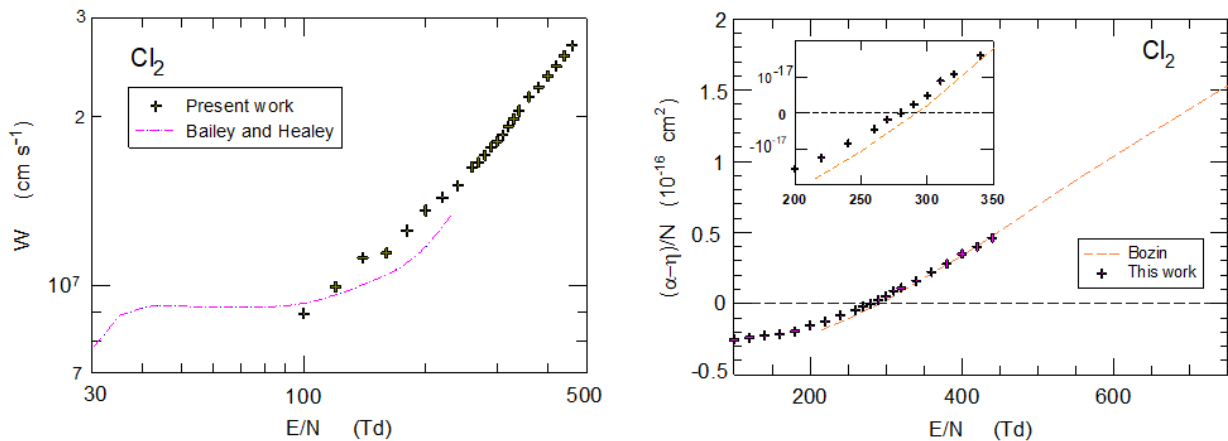
A manera de ejemplo, para el caso de la molécula de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) existen dudas razonables sobre la validez de algunas de sus secciones transversales como la de transferencia de momento que no ha sido medida, solo calculada. Además, los únicos datos disponibles de mediciones de parámetros de enjambre son la velocidad de arrastre electrónica ( $v_e$ ) medida por Bailey et al. en 1935 y de los coeficientes de Townsend medidos por Goodyear et al. en 1967.

Para resolver este problema, en el laboratorio de Plasmas de Baja Temperatura del ICF construimos una nueva cámara de Townsend para gases especiales (como el cloro) cuya fotografía se muestra en la Figura 4. Para resolver el problema de la alta corrosión del gas cloro, se construyó la cámara de vidrio. El experimento se realizó a temperatura ambiente y en intervalos de presión de 0 a 7 Torr y de E/N de 3 a 450 Td.



**Figura 4.** Nueva cámara de Townsend para el estudio de gases especiales.

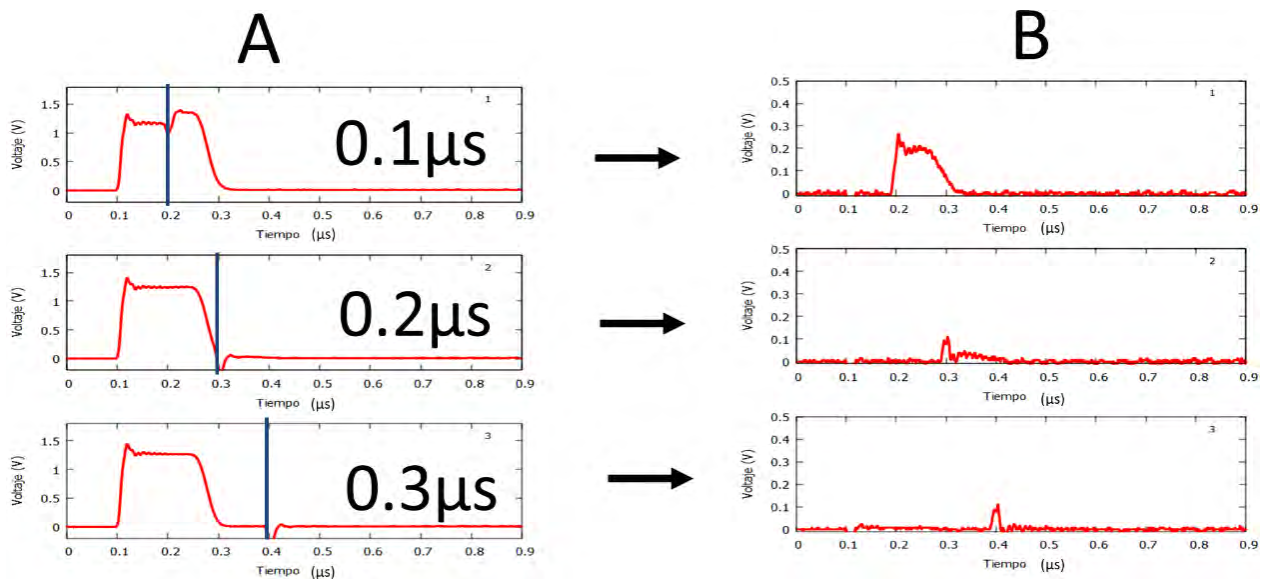
En este trabajo [2] se reportaron por primera vez ambos parámetros en el mismo experimento como se observa en la Figura 5. En la parte izquierda se muestra la velocidad de arrastre electrónica ( $v_e$ ) como función de  $E/N$  en unidades de Townsend (Td).  $E$  es la magnitud de campo eléctrico y  $N$  la densidad numérica del gas. Se compara el resultado con los obtenidos indirectamente por Bailey y Healey en 1935 [3] en mediciones con mezclas de  $Cl_2$  con He y  $CO_2$ . Mientras en la parte derecha de la Figura 5, se reporta el valor del coeficiente de ionización efectiva, que muestra un buen acuerdo con el medido por Bozin y Goodyear en 1967 [4].



**Figura 5.** Izquierda: Velocidad de arrastre electrónica en gas cloro ( $Cl_2$ ) y comparación con las mediciones indirectas de Bailey et al. [3]. Derecha: Coeficiente de ionización efectiva normalizada a la densidad comparada con las mediciones de Bozin et al. [4].

## Fotodesprendimiento de iones negativos de gases atmosféricos generados en la técnica pulsada de Townsend.

La técnica de fotodesprendimiento tiene como objetivo estudiar la presencia de iones negativos generados en la avalancha de Townsend. Se utiliza un segundo pulso láser (L2) de 1064 nm y 532 nm, dirigido transversalmente al campo eléctrico generado por los electrodos. Este pulso interactúa con los iones negativos y, si tiene la energía suficiente, puede provocar el fotodesprendimiento del electrón ligado al ion. En la Figura 6A, se observa la corriente total generada por los láseres L1+L2, en la que el primer láser inicia la avalancha y el segundo fotodesprende al ion negativo, probablemente OH<sup>-</sup>, en este caso, aunque la identidad de esta especie iónica debe confirmarse. En la parte B de la Figura 6 se muestra el resultado de restar 3 señales: (L1+L2) - L1 - L2, donde L1+L2 significa que ambos láseres se dispararon (experimento de fotodesprendimiento), L1 únicamente el primer láser se disparó (contribución de la avalancha electrónica) y, finalmente, solo el disparo de L2.



**Figura 6.** A) Ejemplos de señales de fotodesprendimiento a tiempos de retardo 0.1 ms, 0.2 ms y 0.3 ms. Observe la nueva señal sobrepuesta al transitorio electrónico. B) Únicamente se presenta la corriente debida al fotodesprendimiento.

La corriente iónica total a 127 Td dura 120 μs, lo que representa el tránsito de todas las especies iónicas positivas y negativas presentes en la avalancha. En el caso de los iones negativos, y dependiendo de las condiciones, la técnica de fotodesprendimiento permite medir la pequeña corriente que se forma por la liberación de los electrones de los iones negativos presentes a la mitad de separación de las placas y a un tiempo determinado, llamado tiempo de retardo. En este experimento solamente se detectó señal de fotodesprendimiento en las primeras decimas de microsegundos, justo después de completarse la avalancha electrónica.

## Conclusiones

En esta plática se discutieron los conceptos de plasmas de baja temperatura y sus aplicaciones y se mostraron ejemplos de la medición de parámetros de transporte en gases electronegativos débilmente ionizados para la validación de secciones eficaces de interacción. Se mostraron los resultados de una nueva técnica experimental basada en el estudio del fotodesprendimiento de iones negativos en vapor de agua. Otros usos de la técnica se están desarrollando para el estudio de fotodesprendimiento de iones negativos.

## Bibliografía

- [1] J de Urquijo et al 2024 J. Phys. D: Appl. Phys. 57 125205
- [2] O. González-Magaña and J. de Urquijo, Plasma Sources Sci Technology, 27, 06LT02 (2018)
- [3] Bailey V A and Healey R H 1935 Phil. Mag. 19 725
- [4] Božin S E and Goodyear C C 1967 Br. J. Appl. Phys. 18 49

### Bibliografía recomendada

Boris M. Smirnov, Physics of Ionized Gases, Wiley-Interscience 2001 ISBN 0-471-17594-3

Essam Nasser, Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics, Wiley-Interscience 1971 ISBN 0-471-63056-X

Makabe, T and Petrović Z, Plasma Electronics, Taylor & Francis 2006 ISBN 0-7503-0976-8



# Ingeniería de biopolímeros microbianos: Diseño de bioplásticos amigables con el ambiente. Carlos F. Peña Malacara y Claudia Aguirre Zapata. Departamento de Ingeniería Celular y Biocatálisis, Instituto de Biotecnología-UNAM.

## Resumen

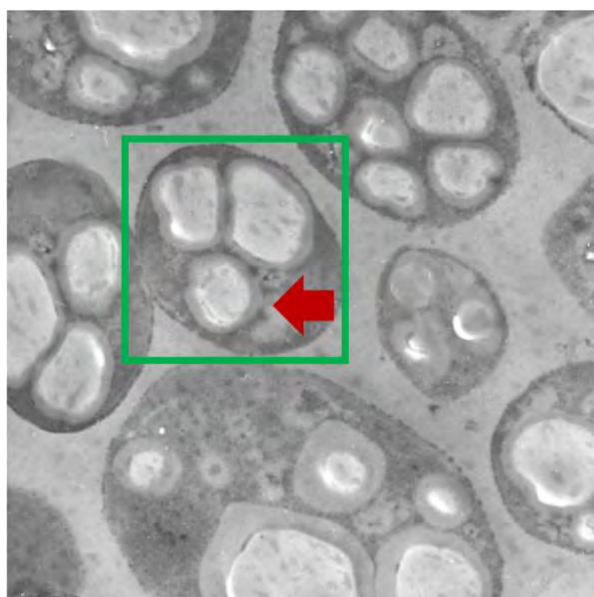
*Azotobacter vinelandii* es una bacteria de vida libre que produce de manera natural un polímero de interés comercial, el poli- $\beta$ -hidroxibutirato (PHB). Este polímero es un material termoplástico biodegradable y biocompatible, que puede ser procesado para crear una amplia variedad de plásticos, películas y fibras. *A. vinelandii* es capaz de acumular PHB hasta en un 90 % de su peso seco y de crecer en una gran variedad de sustratos.

Además, esta bacteria puede producir PHAs de alto peso molecular (hasta de 10 millones de Dalton) bajo ciertas condiciones de cultivo, y también sintetizar un copolímeros como el polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV). En nuestro grupo de investigación nos enfocamos en entender cómo las condiciones de cultivo afectan el metabolismo microbiano de diferentes cepas de *Azotobacter* para diseñar estrategias de producción de biopolímeros con composiciones monoméricas y pesos moleculares específicos, con potencial para diferentes aplicaciones. Mediante el uso de cepas modificadas, la modulación de la velocidad de transferencia de oxígeno (VTO) y la alimentación de cultivos con diversas fuentes de carbono y precursores de copolímeros, hemos logrado alcanzar concentraciones mayores a 30 g/L de PHB en cultivos lote alimentados, obtener polímeros de ultra-alto peso molecular (8000-10000 kDa), emplear cepas capaces de producir PHB con un peso molecular constante a lo largo la cinéticas, incrementar la fracción molar de 3HV en el copolímero de PHBV y diseñar andamios por impresión 3D para el cultivo de células de la piel.

## Introducción

Los polímeros microbianos son un conjunto de materiales producidos por diversos microorganismos, como las bacterias, que tienen distintas características y propiedades fisicoquímicas y termomecánicas que los convierten en opciones biotecnológicas por sus diversas aplicaciones (Rosenberg, 1993).

Los *polihidroxicanoatos* (PHAs) son poliésteres que se sintetizan en una gran variedad de bacterias como un mecanismo de reserva energética bajo diferentes condiciones de estrés nutricional, como la limitación de nitrógeno, azufre y oxígeno, estrés térmico y estrés oxidativo (Castro-Sowinski et al., 2010). *Azotobacter vinelandii* es una bacteria de vida libre (lo cual significa que no requiere coexistir con otro organismo para llevar a cabo su metabolismo), que puede encontrarse en aguas continentales, como lagos, en suelos continentales, como la tierra de un bosque, o la hojarasca debajo de un árbol (Noar et al., 2018). *A. vinelandii* es un modelo productor del PHA más abundante, el *polihidroxibutirato* (PHB), y es una bacteria interesante puesto que, en su interior, puede almacenar una gran cantidad de polímero, alcanzando valores que rondan el 90 % con base en el peso seco de las células (figura 1) (Gómez-Hernández et al., 2021)

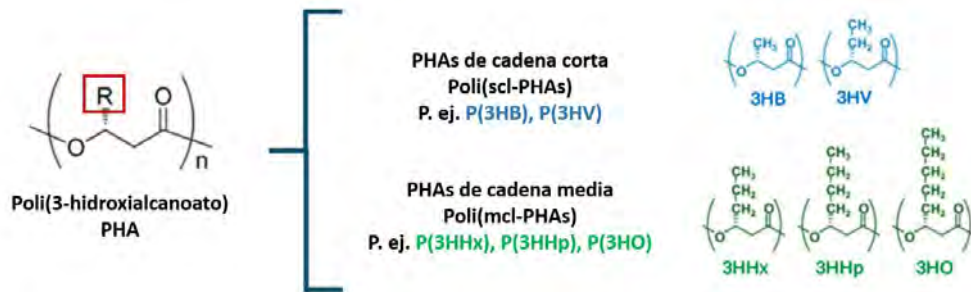


**Figura 1.** Micrografía de transmisión electrónica de *A. vinelandii*. En el recuadro verde se marca una bacteria de *A. vinelandii* individual con gránulos de PHB contenidos en su interior, indicado con la flecha roja (imagen tomada y modificada de Peña et al., 2014).

Adicionalmente, al ser quimioorganotrofa, se pueden emplear diferentes fuentes de carbono para alimentar los cultivos de *A. vinelandii* y producir PHB con diferentes características; incluso, se pueden realizar arreglos genéticos para que *A. vinelandii* produzca otros tipos de PHAs, como el polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) o bien, el polihidroxibutirato-co-hidroxihexanoato (PHBHx), que tienen propiedades físicas diferentes al PHB (Anderl et al., 2023; García et al., 2024).

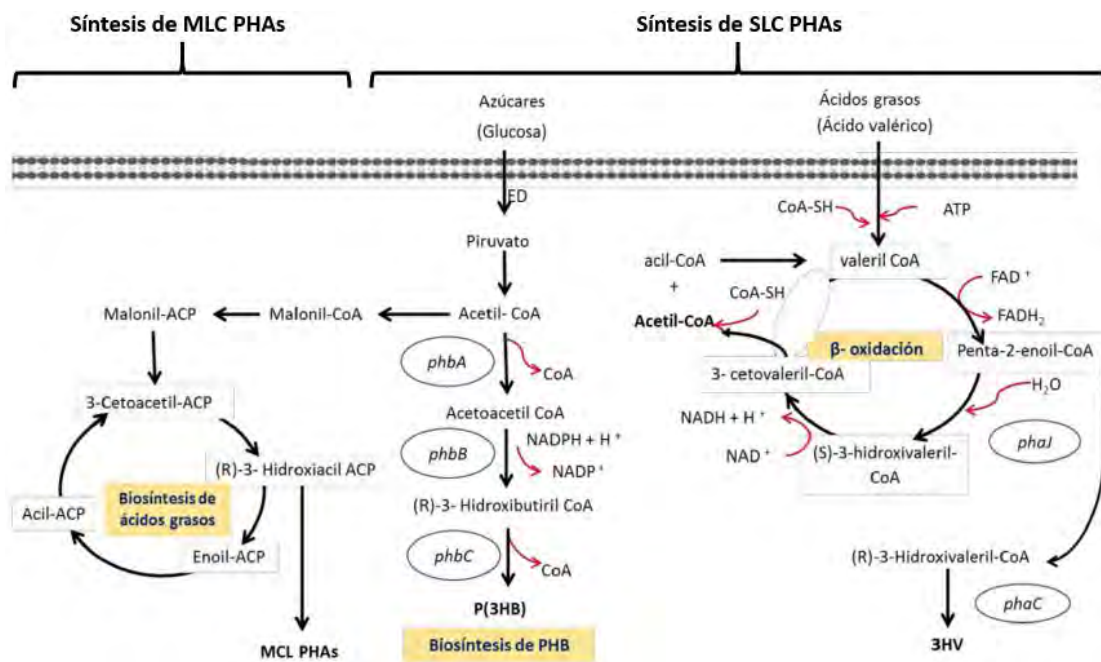
### Diversidad de PHAs como producto de la copolimerización

La palabra polímero se compone de dos raíces, poli, del griego *polys*, que significa muchos, y *mers*, del griego, que significa parte. En este caso, los polímeros de PHA pueden estar conformados por la unión de muchas partes iguales (homopolímeros), como es el caso del PHB, en donde toda la cadena está conformada por unidades de 3-hidroxibutirato. Pero también pueden estar estructurados por partes de moléculas diferentes (copolímeros), como el polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato PHBV, que se conforma por unidades de 3-hidroxibutirato (3HB) y de 3-hidroxivalerato (3HV). Este copolímero es un ejemplo de los PHAs que pueden formarse a partir de unidades de cadena corta, o scl (del inglés “short chain length”), puesto que tienen un esqueleto de 4 a 5 carbonos. Sin embargo, los PHAs también pueden estar conformados por unidades de un tamaño más grande que puede contener de 6 a 14 carbonos; a estas unidades, se les consideran de cadena media o mcl (del inglés “medium chain length”), como el caso del 3-hidroxihexanoato (3HHx) o el 3-hidroxihexanoato (3HHp) (figura 2).



**Figura 2.** Variedad de unidades monómero de PHAs de cadena corta y media que generan productos de copolimerización (imagen tomada y modificada de García et al., 2024).

Recordemos que la formación de los PHAs ocurre en sistemas vivos, por lo tanto, la variedad de PHAs que se pueden diseñar, depende de la maquinaria celular con la que cuenta una bacteria. Las PHA sintasas, que son las enzimas encargadas de sintetizar los PHAs, tienen afinidad a las diferentes unidades monoméricas que pueden darle variedad de composición a estos polímeros. En *A. vinelandii*, la PHA sintasa (PhaC) es capaz de incorporar el monómero 3HB, principalmente, a partir del metabolismo de azúcares como la glucosa; por otro lado, mediante  $\beta$ -oxidación (ruta metabólica que contribuye a la generación de energía a partir de la descomposición de ácidos grasos), puede obtener e incorporar unidades de 3HV, para producir al copolímero PHBV. Sin embargo, otros microorganismos pueden generar e incorporar unidades de MCL PHAs que son generados principalmente en las vías de biosíntesis de ácidos grasos (Aldor & Keasling, 2003) (figura 3).



**Figura 3.** Vías de síntesis de polímeros de cadena corta (scl) y de cadena media (mcl). (Imagen tomada y modificada de Torres, J. 2020).

## Influencia del peso molecular en las propiedades termomecánicas de los PHAs

Además de la composición de las unidades monoméricas, el peso molecular es un factor que impacta de manera importante en las propiedades termomecánicas del polímero, principalmente en la resistencia a la tracción, la temperatura de cristalización, el módulo de Young y el porcentaje de elongación (Laycock et al., 2013). Estos parámetros determinan la manera en que los PHAs pueden moldearse para adquirir distintas formas, la resistencia que pueden presentar ante fuerzas físicas externas, la durabilidad de los materiales y también, el tiempo en que tardan en ser degradados (Volova et al., 2013). Por ejemplo, los PHAs de bajo peso molecular (<1000 kDa), tienden a ser materiales rígidos, con baja resistencia a la tracción (11.6-24.3 MPa) con bajo porcentaje de elongación (3.8-9.8 %) y con una alta temperatura de cristalización (~70 °C). Mientras que, los PHAs de peso molecular alto (1000- 5000 kDa) presentan valores más altos del porcentaje de elongación (35-56 %) y resistencia a la tracción (161-242 MPa), con una temperatura de cristalización de ~57 °C. Por último, los PHAs de ultra-alto peso molecular (> 5000 kDa), tienen cambios considerables en las propiedades de elongación (> 58 %) y la resistencia a la tracción (1320 MPa); sin embargo, en la temperatura de cristalización no hay cambios considerables (~53 °C) (García et al., 2024).

Tanto la composición monomérica de los PHAs, como el peso molecular de los mismos, son factores que deben considerarse en el diseño de estos biopolímeros, ya que las aplicaciones finales varían dependiendo de sus características y propiedades termomecánicas.

## Aplicaciones

Como se mencionó anteriormente, los PHAs son materiales biodegradables, y biocompatibles. Esto significa que en la naturaleza, los PHAs pueden ser hidrolizados hasta convertirse en CO<sub>2</sub> y agua, principalmente por otros microorganismos que cuentan con la maquinaria necesaria para ello (las PHAs depolimerasas) y emplear este material como una fuente de carbono. Además, se considera biocompatible porque los productos de su degradación pueden incorporarse a vías como la  $\beta$ -oxidación, sin alterar el metabolismo de los organismos a los que se expone. Esto resulta en que este material tenga una amplia gama de aplicaciones. Por ejemplo, los PHAs pueden ser empleados para la formación de películas empleadas en el empaque de alimentos, así como para el diseño de productos desechables como: platos, vasos, cubiertos; además se pueden usar en la fabricación de envases; los PHAs pueden emplearse para la fabricación de tuberías para la distribución de agua e insumos en el sector agrícola; la formación de hilados y filamentos de PHAs pueden ser empleados para impresiones en 3D. Es importante mencionar que el enfoque actual consiste en emplearlos en el área médica y veterinaria. Actualmente, los PHAs son utilizados para la formación de resinas odontológicas, la fabricación de hilos de sutura, tornillos ortopédicos, mallas quirúrgicas y andamios para el crecimiento de tejidos óseos y epiteliales (Park et al., 2024). En investigaciones más recientes, se ha propuesto emplear a los PHAs como nanopartículas acarreadoras de fármacos, o nanopartículas que permitan la detección de anticuerpos (Kwon et al., 2014).

## Estrategias para el diseño diversos PHAs en *A. vinelandii*

En nuestro grupo de Investigación se han establecido diversas estrategias, como el diseño de cepas mutantes; así como diferentes estrategias de cultivo celular, para la obtención de PHAs de distintas características. Un ejemplo es el uso de la cepa OPNA, una cepa que tiene bloqueada la síntesis de alginato y dos reguladores negativos de la síntesis de PHB.

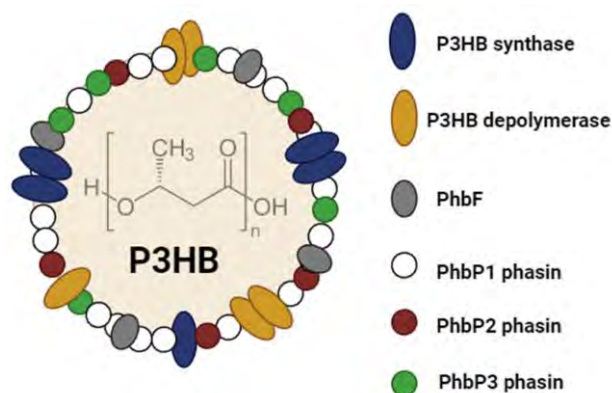
Con esta cepa se han realizado cultivos en matraces agitados y en biorreactores de 3L para la producción del copolímero P3HBV de composición definida, a partir de la manipulación de la velocidad de transferencia de oxígeno (VTO), la concentración del precursor del copolímero (ácido valérico) y el tiempo de adición del mismo. Como resultado, se observó que el incremento de la VTO de 2.91 mmol L h (baja VTO) a 5.87 mmol L h (alta VTO), en conjunto con el aumento de la concentración del precursor, resultó en un aumento de la fracción molar de 3-hidroxivalerato (% 3HV) en el copolímero P3HBV, lográndose obtener un PHA con una fracción monomérica de valerato del 28 %, lo que lo hace un material con propiedades mecánicas muy superiores a las del homopolímero PHB (Torres et al., 2021).

Por otro lado, se han realizado estudios con cepas modificadas que han permitido obtener polímeros de ultra-alto peso molecular. Para esto se ha usado la cepa *phbZ1-* de *A. vinelandii*, que tiene inactivado el gen *phbZ1* que codifica la P3HB depolimerasa principal enzima de degradación en la bacteria. El cultivo de esta cepa en condiciones de baja transferencia de oxígeno (3.7 mmol L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) permite alcanzar pesos moleculares en el rango de 10,200 a 11,000 kDa, los más altos reportados hasta ahora para PHBs generados por bacterias. Se sabe que la síntesis de polímeros de muy alto peso molecular está relacionada con la combinación de un incremento en la actividad sintasa y la ausencia de la actividad depolimerasa (Gómez et al, 2020).

## Las proteínas asociadas al gránulo como agentes en la producción de PHAs

Los gránulos de PHAs pueden ser llamados “carbonosomas” debido a la complejidad de su estructura dentro de las bacterias, puesto que estos, están recubiertos por diferentes proteínas denominadas proteínas asociadas al gránulo (PAGs) (figura 4). Estas proteínas PAGs tienen diversas funciones relacionadas con el metabolismo de los PHAs y la contención a diferentes tipos de estrés. Las PAGs más abundantes en los gránulos de PHAs, son las phasinas (nombre adaptado del término “oleína”, referido al PHA “phasina”), las cuales tienen bajo peso molecular (10 y 24 kDa) y son de carácter anfifílico (Zhao et al., 2016). Las phasinas se clasifican en cuatro familias: PF09361, PF09602, PF09650 y PF05597 (Mezzina & Pettinari, 2016).

Las phasinas de *Azotobacter* pertenecen a la familia de PF09361 y de acuerdo a Mezzina et al., (2014), las phasinas en esta bacteria están conformadas por un 38 % de estructuras alfa hélice y un 40-45 % de regiones intrínsecamente desordenadas, que fluctúa a un 23-30 % cuando estas proteínas están interactuando con otras moléculas (Mezzina et al., 2014). La función de las phasinas se ha relacionado principalmente con la síntesis, distribución y depolimerización de los PHAs dentro de las bacterias (Cai et al., 2012). Pero también con la contención a diferentes tipos de estrés celular, como los cambios de temperatura ambiental, condiciones halófilas y el estrés oxidativo.



**Figura 4.** Modelo del gránulo de P3HB en *A. vinelandii*.

En *A. vinelandii* se han reportado tres phasinas, la phasina PhbP1, la phasina PhbP2 y la phasina PhbP3. Y a partir de estudios con cepas mutantes de estas phasinas, se ha determinado que la phasina PhbP1 regula el número y tamaño de los gránulos de PHB en la célula; que la phasina PhbP2 afecta la producción de PHB; y que la phasina PhbP3 está involucrada en los eventos de despolimerización de PHB y también en la contención a estrés celular (Quiroz et al., 2024; Aguirre-Zapata et al., 2024).

### Referencias:

- Rosenberg, E. (1993). Microbial diversity as a source of useful biopolymers. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, 11(3), 131-137.
- Castro-Sowinski, S., Burdman, S., Matan, O., & Okon, Y. (2010). Natural functions of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Plastics from bacteria: natural functions and applications*, 39-61.
- Noar, J. D., & Bruno-Bárcena, J. M. (2018). *Azotobacter vinelandii*: the source of 100 years of discoveries and many more to come. *Microbiology*, 164(4), 421-436.
- Gómez-Hernández, E., Salgado-Lugo, H., Segura, D., García, A., Díaz-Barrera, A., & Peña, C. (2021). Production of poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) with ultra-high molecular weight (UHMW) by mutant strains of *Azotobacter vinelandii* under microaerophilic conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 193, 79-95.
- Andler, R., Rojas, V., Pino, V., Castro, R. I., Valdés, C., Kumar, V., ... & Díaz-Barrera, A. (2023). Efficient production of a polyhydroxyalkanoate by *Azotobacter vinelandii* OP using apple residues as promising feedstock. *International Journal of Biological Macromolecules*, 242, 124626.
- García, A., Aguirre, C., Pérez, A., Bahamonde, S. S., Urtuvia, V., Díaz-Barrera, A., & Peña, C. (2024). Recent Trends in the Production and Recovery of Bioplastics Using Polyhydroxyalkanoates Copolymers. *Microorganisms*, 12(11), 2135.

Peña, C., Castillo, T., García, A., Millán, M., & Segura, D. (2014). Biotechnological strategies to improve production of microbial poly-(3-hydroxybutyrate): a review of recent research work. *Microbial biotechnology*, 7(4), 278-293.

Torres, J. (2020) Biosíntesis de copolímeros de polihidroxialcanoatos (PHAS) mediante diferentes estrategias de cultivo de la cepa modificada de *Azotobacter vinelandii* OPNA.

Maestría en Ciencias Bioquímicas, Posgrado de Ciencias Bioquímicas, UNAM. Abril 2020.

Aldor, I. S., & Keasling, J. D. (2003). Process design for microbial plastic factories: metabolic engineering of polyhydroxyalkanoates. *Current opinion in biotechnology*, 14(5), 475-483.

Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., & Lant, P. (2013). The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates. *Progress in polymer science*, 38(3-4), 536-583.

Volova, T. G., Zhila, N. O., Shishatskaya, E. I., Mironov, P. V., Vasil' Ev, A. D., Sukovaty, A. G., & Sinskey, A. J. (2013). The physicochemical properties of polyhydroxyalkanoates with different chemical structures. *Polymer Science Series A*, 55, 427-437.

Park, H., He, H., Yan, X., Liu, X., Scrutton, N. S., & Chen, G. Q. (2024). PHA is not just a bioplastic!. *Biotechnology Advances*, 108320.

Kwon, H. S., Jung, S. G., Kim, H. Y., Parker, S. A., Batt, C. A., & Kim, Y. R. (2014). A multi-functional polyhydroxybutyrate nanoparticle for theranostic applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(25), 3965-3971.

Mezzina, M. P., & Pettinari, M. J. (2016). Phasins, multifaceted polyhydroxyalkanoate granule-associated proteins. *Applied and environmental microbiology*, 82(17), 5060-5067.



# Espectrometría de Masas con Aceleradores: aplicaciones ambientales. Corina Solís Rosales. Instituto de Física de la UNAM.

## Resumen

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS por sus siglas en inglés), es la técnica más sensible para detectar radioisótopos presentes en la naturaleza a concentraciones sumamente bajas. Con AMS es posible detectar abundancias hasta de 1 parte del radioisótopo en  $10^{15}$  partes del isótopo estable, para isótopos como el  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , entre otros. Para detectarlos no es necesario esperar a que los átomos emitan radiación, sino que se cuentan directamente. La aplicación más conocida es la determinación de la edad de muestras orgánicas de origen arqueológico mediante el análisis de su abundancia de  $^{14}\text{C}$ . Los radioisótopos pueden ser usados como cronómetros, pero también como trazadores en muchas disciplinas como las ciencias de la Tierra, Arqueología y Astrofísica.

En este capítulo se describen los detalles de la conferencia brindada en la Escuela de Física Experimental en agosto de 2024, del Instituto de Ciencia Físicas, sobre los fundamentos de la técnica de AMS y algunos ejemplos de las aplicaciones de la medida del  $^{14}\text{C}$  en Ciencias ambientales que están en curso de desarrollo en el LEMA-IFUNAM.

## Introducción

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS por sus siglas en inglés) es una técnica ultrasensible que permite el conteo individual de átomos. En LEMA es posible medir concentraciones de radioisótopos tales como:  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$  y Pu presentes en concentraciones entre  $10^{-12}$  a  $10^{-15}$ . Las aplicaciones del  $^{14}\text{C}$  (cuya vida media es de 5730 años), son las más conocidas debido a su impacto en el estudio del desarrollo del hombre. La datación de muestras arqueológicas con  $^{14}\text{C}$  fue propuesta por Willard F. Libby, quien demostró desde los años 40 que el tiempo transcurrido desde la muerte de un organismo podía ser determinado midiendo la actividad del  $^{14}\text{C}$  en sus restos (Arnold y Libby, 1949). Este hallazgo constituye uno de los descubrimientos más significativos del siglo XX, ya que pocas técnicas científicas han contribuido tanto a la comprensión del hombre. Willard F Libby recibió el premio Nobel en 1960.

Las primeras medidas del  $^{14}\text{C}$  se basaron en el conteo de su desintegración Beta que requiere que las muestras sean de alrededor de 1 g de carbono, y los tiempos de medida son del orden de horas o días por muestra. Si se considera que 1 g de carbono solo produce unas 14 desintegraciones por minuto, se requieren varios gramos de carbono para una medida en un tiempo razonable. Para muestras pequeñas de varios miligramos, la detección por esta vía es inviable.

El desarrollo de la técnica de AMS aprovechó la existencia de técnicas nucleares con aceleradores de bajas energías y permitió la medida de pequeñas muestras (del orden de 1 mg o

menos de carbón y en tiempos cortos de minutos a horas). Al inicio se emplearon aceleradores de más de 6 Millones de Voltios, pero paulatinamente estos se fueron sustituyendo por sistemas cada vez más pequeños y en la actualidad existen equipos que emplean terminales de alto voltaje de hasta 50 MV, que cumplen con los requerimientos para medir  $^{14}\text{C}$  con una precisión aceptable. Estos equipos pueden instalarse en espacios de unos pocos  $\text{m}^2$  y pueden medir varios cientos de muestras por día con una precisión de 3% (Kutschera, 2016). La Figura 1 muestra el sistema AMS del Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM. El Instituto, a iniciativa de un grupo de sus investigadores (C. Solís, E. Chávez y M. E. Ortiz entre otros), con el apoyo del director G. Monsiváis, presentó la propuesta para la creación de una instalación de AMS. El proyecto fue aprobado y con el financiamiento conjunto del CONACyT y la UNAM, se estableció en 2013 el Laboratorio de AMS LEMA (actualmente es llamado Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores) (Solís et al., 2014). El sistema de AMS adquirido se basa en un acelerador tipo tándem de 1 MV con una fuente de iones negativa multicátodo, fabricado por High Voltage Engineering Europa (HVEE).



**Figura 1.** Sistema de Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS por sus siglas en inglés) en el Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores (LEMA) del Instituto de Física de la UNAM.

### Análisis del $^{14}\text{C}$ con AMS

Para el análisis del  $^{14}\text{C}$ , las muestras son preparadas previamente para concentrar el elemento de interés. La muestra se quema a  $950^\circ\text{C}$  en un analizador elemental. El  $\text{CO}_2$  se pasa al grafitizador

con He como acarreador y el carbono de la muestra es separado del oxígeno y convertido en grafito en un equipo automatizado (AGEIII) (Figura 2)



*Figura 2. Equipo automatizado de grafitización (AGEIII de Ion Plus)*

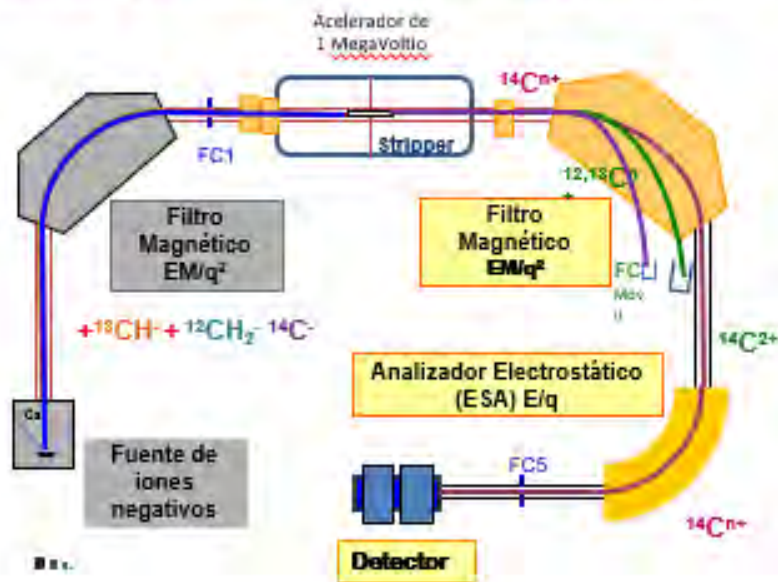
Una vez que las muestras de grafito son prensadas en cátodos de aluminio, son introducidas en el separador isotópico. Una vez dentro, los átomos y moléculas que componen la muestra son acelerados a grandes velocidades con el fin de separar, por medios electromagnéticos, los diferentes isótopos que la componen. La medida en AMS hace uso de las diferencias de masa de los isótopos de los átomos y sus especies moleculares. Los isótopos de un elemento tienen el mismo número de protones y electrones, pero difieren en el número de sus neutrones. El carbono tiene tres isótopos:  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  que son estables y el  $^{14}\text{C}$  que es inestable. En una muestra moderna el 99% del total de carbono es de  $^{12}\text{C}$ , el 1% es de  $^{13}\text{C}$  y solamente una parte en un billón ( $1/1,000,000,000,000$  ó  $1/10^{12}$ ) es de  $^{14}\text{C}$ , por lo que pertenece al grupo de los isótopos denominados raros.

#### Una medida típica de $^{14}\text{C}$ en el LEMA

En la fuente de iones las partículas de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  y moléculas con carbono se extraen del grafito y se cargan con cargas negativas. En la fuente de iones se elimina el  $^{14}\text{N}$  y constituye el primer filtrado. En la fuente de iones, los átomos de la muestra son cargados negativamente y estas partículas negativas viajan a través de voltajes positivos y campos magnéticos antes de llegar al acelerador. Al entrar al acelerador, son aceleradas a 1 millón de voltios y entran a una cavidad llena de argón (stripper) que las va a romper. De aquí ya no saldrán moléculas sino solo saldrán átomos con distintos estados de carga positiva. Cuando estos átomos solos entran al imán

del espectrómetro de masas de alta energía, van a describir trayectorias que dependen de su masa. Las más ligeras serán deflectadas mucho y serán medidas en colectores que se llaman copas de Faraday y las más pesadas, o sea el  $^{14}\text{C}$ , será deflectado a  $90^\circ$  y entrará a un deflector electrostático en el que se eliminarán los fragmentos moleculares que hayan adquirido la energía correcta para seguir la misma trayectoria que el  $^{14}\text{C}$  a través del imán analizador, mientras los átomos de  $^{14}\text{C}$  seguirán su camino hasta ser colectados en el detector de partículas. Así, la intensidad del campo magnético del imán y el voltaje de aceleración van a determinar la trayectoria de cada partícula (Figura 3). Los resultados se obtienen como cocientes  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Mediante un programa se obtiene una concentración de  $^{14}\text{C}$  (Fracción de carbono moderno  $F^{14}\text{C}$ ).

**ANÁLISIS DE  $^{14}\text{C}$  en LEMA:  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  se miden por separado**



**Figura 3.** Esquema Sistema de AMS con un acelerador tipo Tandetrón de 1MV HVEE. Los iones de diferentes masas son inyectados secuencialmente y acelerados a grandes velocidades. Las líneas muestran las trayectorias de cada haz de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{C}$  primero como iones negativos a través del espectrómetro de Baja energía, a través del acelerador y luego como átomos con cargas positivas a través del espectrómetro de Alta energía. (Modificada de Padilla 2015).

### Aplicaciones ambientales

A continuación, se presentan tres ejemplos de la aplicación en ciencias ambientales de la medida del  $^{14}\text{C}$  como trazador isotópico. En el primer ejemplo, se muestra el uso de la abundancia de  $^{14}\text{C}$  para determinar el aporte de fuentes fósiles y modernas en aerosoles atmosféricos. En el segundo se comparan las abundancias de  $^{14}\text{C}$  en anillos anuales de crecimiento de árboles en zonas limpias y urbanas. En el tercer ejemplo, el  $^{14}\text{C}$  e isótopos estables de carbono se determinan en

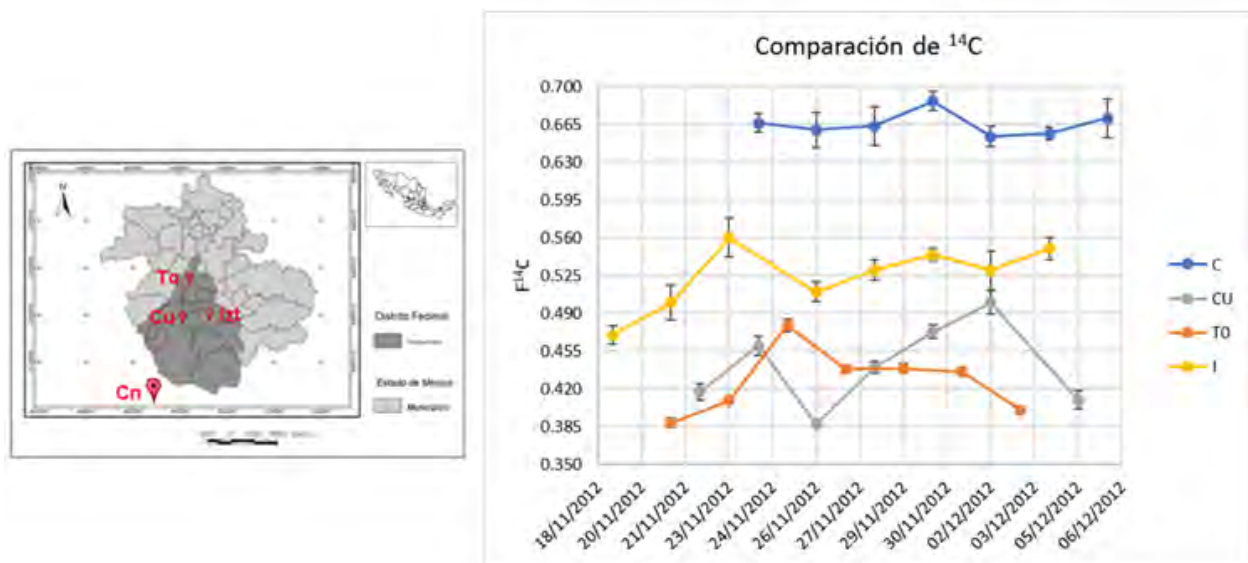
los tejidos crustáceos de cenotes de la península de Yucatán, para determinar las fuentes de alimentación de estos organismos.

#### $^{14}\text{C}$ como trazador de carbono fósil y biogénico en aerosoles atmosféricos

La quema de biomasa y de combustibles fósiles ha provocado un aumento aerosoles carbonosos desde la revolución industrial. La presencia de estos aerosoles en la atmósfera terrestre provoca cambios en la dispersión y absorción de la radiación solar entrante, afectando el balance energético radiativo de la Tierra y la calidad del aire.

El análisis del  $^{14}\text{C}$  de los aerosoles atmosféricos ha permitido dilucidar el reparto de las fuentes de carbono. La composición isotópica del radiocarbono permite diferenciar entre el carbono de origen fósil, procedente principalmente de la combustión de combustibles fósiles y el carbono moderno, asociado especialmente a la quema de biomasa. La identificación precisa de las fuentes antropogénicas y naturales de carbono de los aerosoles es esencial para establecer un marco robusto que permita evaluar su impacto en las zonas urbanas y rurales.

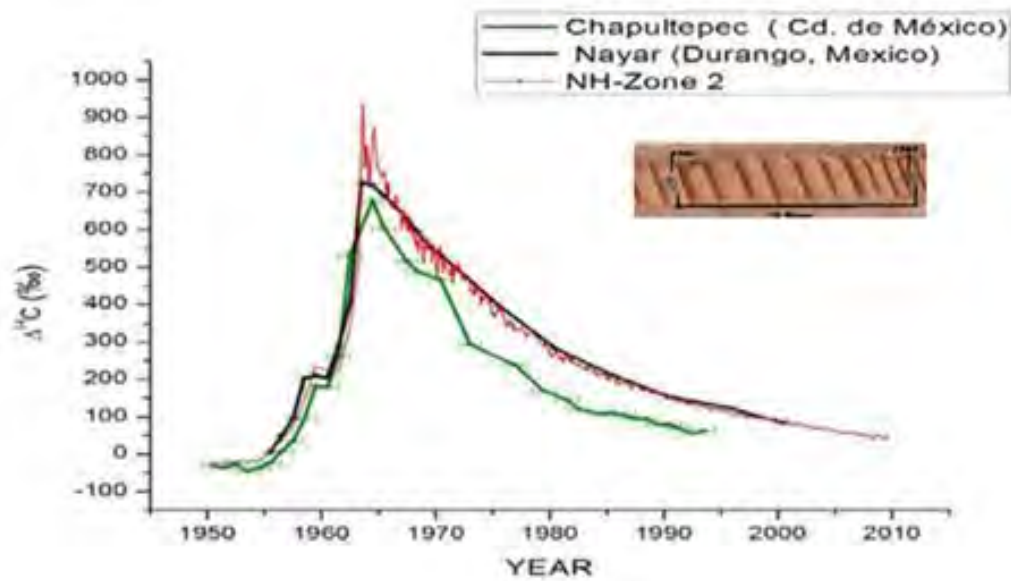
En la figura 4 se muestran las variaciones temporales de la fracción de carbono moderno ( $F^{14}\text{C}$ ) en  $\text{PM}_{10}$  (materia particulada < 10 micras) en tres zonas de la CDMX y en la ciudad de Cuernavaca. Los valores más altos de  $F^{14}\text{C}$  se obtuvieron para la ciudad de Cuernavaca, indicando que el aire está poco contaminado. El aire de la delegación Iztapalapa, mostró una contribución semejante de fuentes biogénicas y fósiles. En esta zona, los habitantes suelen utilizar leña para la elaboración de alimentos, lo que explicaría el aumento significativo de la contribución de fuentes de carbono biogénicas. Los valores más bajos de  $F^{14}\text{C}$  fueron para el centro de la CDMX (T0) y la UNAM(CU), indicando una mayor contaminación por combustibles fósiles (Solís et al, 2017).



**Figura 4.** Fracción de carbono moderno Porcentaje de carbono moderno ( $F^{14}\text{C}$ ) en la ciudad de Cuernavaca y tres sitios de la CDMX. Las incertidumbres oscilaron entre el 1,2% y el 4,5%.

$^{14}\text{C}$  como trazador de  $\text{CO}_2$  atmosférico en anillos anuales de crecimiento de árboles durante el pico de la bomba.

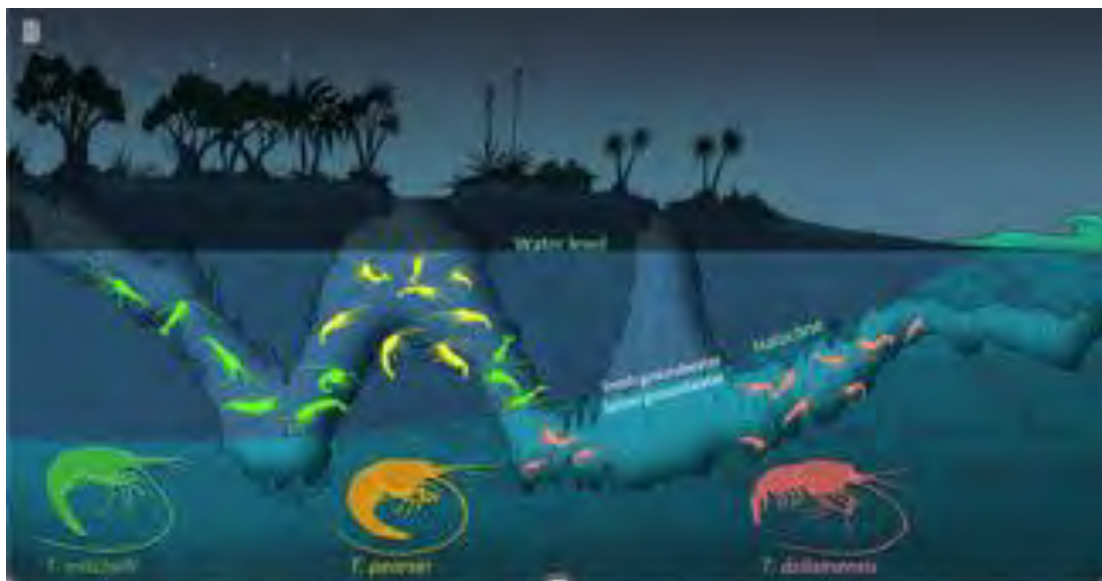
Los anillos anuales de crecimiento de los árboles aportan información sobre las condiciones ambientales en las que los árboles crecen y las respuestas de éstos a los cambios del medio ambiente en el que se desarrollaron. Los anillos de árboles registran los cambios climáticos aún en períodos en los que no se cuentan con registros. Después del desarrollo de la bomba nuclear, las detonaciones de bombas nucleares desde 1955 provocaron un rápido aumento del  $^{14}\text{C}$  en el  $\text{CO}_2$  atmosférico que alcanzó su punto máximo en 1963, seguido de una paulatina disminución, tras el Tratado de Prohibición de Pruebas Nucleares (Hua et al., 2022). En la actualidad los niveles atmosféricos de  $^{14}\text{CO}_2$  han regresado a los niveles de 1950. Este exceso de  $^{14}\text{C}$  se denomina “pico de la bomba” y proporciona una indicación del cambio de  $^{14}\text{C}$  atmosférico en los últimos  $\sim 70$  años (Levin et al., 2022). La figura 5 muestra el  $^{14}\text{C}$  durante el pico de la bomba en anillos anuales de crecimiento: la primera corresponde a la curva del pico de la bomba característica de una zona limpia del hemisferio norte Zona 2 (monte Jungfraujoeh, Suiza). La segunda se obtuvo de los anillos de un árbol de la especie *Pseudotsuga menziesii* proveniente de la Sierra del Nayar en Durango, México (una zona con aire limpio). La tercera proviene de un árbol de la especie *Taxodium mucronatum* creciendo en el bosque Chapultepec, en la CDMX (Flores et al., 2017). La concentración de  $^{14}\text{C}$  en el árbol de la CDMX es menor a la mostrada por los árboles que crecen en bosques de Nayarit y de Suiza. Esto es debido a que siendo la CDMX una de las ciudades más grandes del mundo, tiene una intensa actividad industrial, con millones de vehículos que generan la emisión de emisiones fósiles. Esto genera una dilución del  $^{14}\text{C}$  por la emisión de  $\text{CO}_2$  que no contiene  $^{14}\text{C}$ , mostrando valores empobrecido con respecto a los obtenidos para arboles creciendo en zonas limpias. De estos resultados es posible determinar la cantidad en exceso de  $\text{CO}_2$  que se ha emitido a la atmósfera en la CDMX con relación a una zona con aire limpio.



**Figura 5.** Abundancia de  $^{14}\text{C}$  ( $D^{14}\text{C}$ ) anillos anuales de crecimiento de árboles. Aplicaciones del  $^{14}\text{C}$  como trazador del carbono en cadenas tróficas en cenotes de la Península de Yucatán.

La Península de Yucatán se caracteriza por tener una de las mayores redes acuíferas kársticas del mundo, con una superficie de 165 000 km<sup>2</sup> de caliza permeable. El agua de lluvia disuelve lentamente el carbonato de calcio formando una red de aguas subterráneas. Un cenote se forma cuando la costra de piedra caliza colapsa. En toda la península de Yucatán hay más de 2,000 cenotes. En un cenote puede haber una zona de agua dulce y otra zona de agua marina, separadas por una haloclina (Figura 6)

El objetivo de este proyecto fue el establecimiento de las fuentes de carbono en las *Typhlatas*, camarones ciegos que viven en las aguas subterráneas de las cuevas que se extienden en toda la península. Estos organismos son los más comunes en estos ecosistemas y se encuentran en el agua dulce, salobre y marina de las cuevas subterráneas. Se alimentan de bacterias y materia orgánica (Chávez-Solís et al., 2020). El <sup>14</sup>C junto con sus isótopos estables <sup>12</sup>C y <sup>13</sup>C se empleó para identificar el origen, flujo y transformación de compuestos químicos en las cadenas de alimentación de estos organismos.

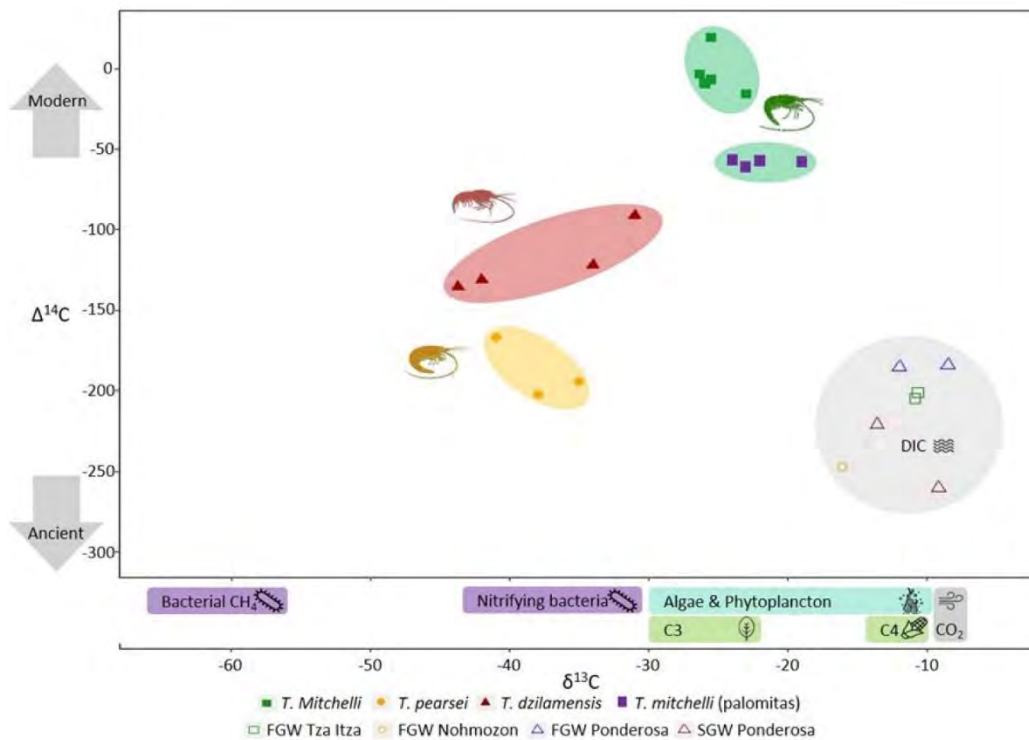


**Figura 6.** *T. mitchelli* habita en agua dulce, caverna, *T. pearsei* en agua dulce (cenote y haloclina), *T. dzilamensis* (agua marina) (Chávez-Solís et al. 2020).

Cada zona tiene distinta salinidad, pH y temperatura. Estos ecosistemas se consideran extremos ya que la falta de luz provoca la falta de alimento y falta de oxígeno. Se estudiaron las abundancias de <sup>14</sup>C e isótopos estables en tres especies de *Typhlatyas*. Se muestrearon dos especies de agua dulce y una de agua salada (Figura 6): *T. Mitchelli* (TM) habita en agua dulce, caverna, *T. pearsei* (TP) en agua dulce (cenote y haloclina) y *T. dzilamensis* (TD) habita en agua marina (Chávez-Solís et al. 2020).

Además de mostrar la distribución de las *Typhlatyas* en cada una de las zonas donde se colectaron, la figura 6 muestra es que la TM se encuentra más frecuentemente en la caverna con luz escasa, la TP en la zona del cenote donde llega la luz y el TD en la zona marina completamente oscura por debajo de la haloclina.

Los análisis isotópicos (Figura 7) mostraron que cada especie refleja una huella  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\Delta^{14}\text{C}$  particular, lo que sugiere que los camarones ciegos de aguas dulces y salinas en cenotes se alimentan en proporciones diferentes de las fuentes de carbono disponibles y reflejan una contribución mixta de fuentes fotosintéticas y quimiosintéticas, así como de carbono moderno y antiguo.



**Figura 7.** Análisis isotópico del carbono indicando la composición de  $\Delta^{14}\text{C}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de *T. mitchelli* (muestreado en Tza Itza), *T. pearsei* (muestreado en Nohmozon) y *T. dzilamensis* (muestreado en Ponderosa), y DIC contenido en agua subterránea dulce (FGW) y agua subterránea salina (SGW), según corresponda. Los valores  $\delta^{13}\text{C}$  de las fuentes potenciales de carbono se indican como rangos (Chávez-Solís et al. 2020).

## Conclusiones

Los ejemplos descritos son una pequeña muestra de las aplicaciones de la medida del  $^{14}\text{C}$  por AMS que ilustran la potencialidad de la técnica en estudios ambientales. La técnica de AMS en México es ultrasensible y versátil que ofrece grandes oportunidades de aplicaciones interdisciplinarias.

## Referencias

1. Arnold JR, Libby WF (1949). Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science* 110(2869), 678-680.
2. Chávez-Solís EM, C Solís, N Simões, M Mascaró (2020). Distribution patterns, carbon sources and niche partitioning in cave shrimps (Atyidae: Typhlatya). *Scientific reports* vol. 10, no 1, p. 1-16
3. Flores, JA, C Solís, A Huerta, ME Ortiz, MG Rodríguez-Ceja, J Villanueva, E Chávez. (2017) Historic binnacle of  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  concentration in Mexico City. *Physics Procedia* 90 2 – 9. doi: 10.1016/j.phpro.2017.09.007
4. Hua Q, JC Turnbull, GM Santos GM, AZ Rakowski, S Ancapichún, R De Pol-Holz, S Hammer, SJ Lehman, I Levin, JB Miller, JG Palmer, CS Turney (2022) Atmospheric radiocarbon for the period 1950–2019. *Radiocarbon* 64(4), 723–745.
5. Kutschera, W (2016) Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives. *Advances in Physics: X*, VOL. 1, NO. 4, 570–595
6. Levin, I., S Hammer, B Kromer, S Preunkert, R Weller, DE Worthy (2022). Radiocarbon in global tropospheric carbon dioxide. *Radiocarbon*,64(4) 781-791.
7. Padilla, S. (2015) Medidas de  $^{10}\text{Be}$  y  $^{26}\text{Al}$  en Espectrometría de Masas con Acelerador de Baja Energía en el Centro Nacional de Aceleradores. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla, España.
8. Solís, C, E Chávez-Lomelí, ME Ortiz, A Huerta, E Andrade, E Barrios (2014) A new AMS Facility in Mexico. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 331, 233-236.
9. Solís, C., V Gómez, E Ortiz , E Chávez , J Miranda, J Aragón, M A Martínez, T Castro• O Peralta (2017) AMS  $^{14}\text{C}$  and Chemical Composition of Atmospheric Aerosols from Mexico City *Radiocarbon*, 2017, p. 1–12



**Física experimental al extremo: la temperatura más baja del universo.** Fernando Ballesteros Flores<sup>1</sup>, Juan Pablo Lemus Saldivar<sup>1</sup>, José Luis Lugo Castillo<sup>1</sup>, Natalia Roxzih Rivera Ramírez<sup>1</sup>, Ernesto Enoe Hernández Enríquez<sup>1</sup>, Carlos Alberto Gardea Flores<sup>1</sup>, Freddy Jackson Poveda Cuevas<sup>2</sup> y Jorge Amin Seman Harutinian<sup>1</sup>. <sup>1</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México C.P. 04510, México. <sup>2</sup>Investigador por México, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México C.P. 04510, México

## Resumen

En este trabajo se presentan algunos resultados interesantes de la física de temperaturas extremadamente bajas. En particular, se explican los conceptos clave detrás de la condensación de Bose-Einstein: un fenómeno que ocurre a temperaturas de una fracción de grado por encima del cero absoluto y se caracteriza por la emergencia de efectos cuánticos a escala macroscópica.

También se presentan algunas de las técnicas más importantes utilizadas para lograr este régimen de temperatura en el laboratorio, así como el tipo de investigación que se lleva a cabo actualmente en el Laboratorio de Materia Ultrafría del Instituto de Física de la UNAM. Finalmente, se mencionan algunas de las aplicaciones tecnológicas más importantes de estos sistemas cuánticos ultrafríos.

## Temperatura al extremo: el cero absoluto

Para explorar algunas de las fronteras de la física, es necesario construir experimentos que nos permitan alcanzar condiciones extremas. Tal fue el caso del descubrimiento del bosón de Higgs, cuya observación requirió el impresionante acelerador de partículas LHC en el CERN [1]; o bien, la detección de las elusivas ondas gravitacionales, para lo que fue necesario construir LIGO [2], uno de los interferómetros más grandes y sofisticados del mundo.

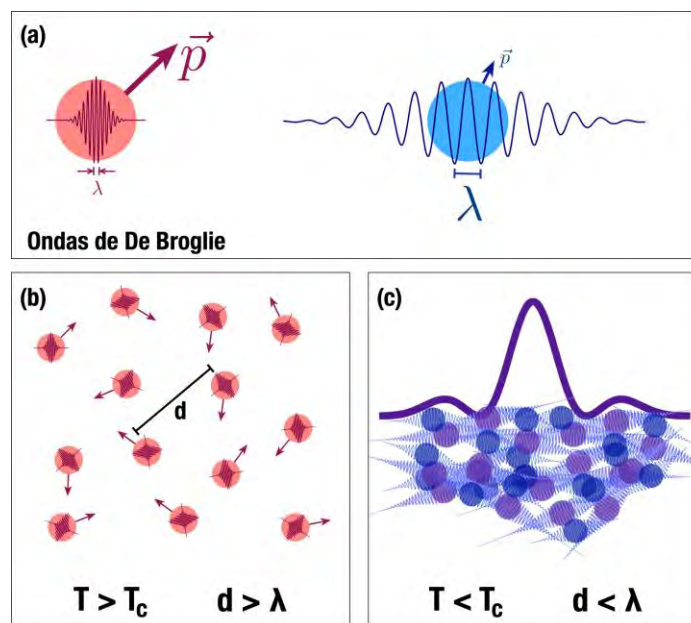
En este trabajo nos interesa explorar el extremo de la temperatura, pero en su límite inferior: el cero absoluto, la temperatura más baja permitida por las leyes de la física. Aunque la tercera ley de la termodinámica nos prohíbe alcanzar este extremo [3], es posible acercarse a este arbitrariamente. La física en este extremo ha permitido el descubrimiento y entendimiento de fenómenos fascinantes. Un ejemplo paradigmático es la superconductividad: en algunos materiales conductores, por debajo de una cierta temperatura crítica, la resistencia eléctrica del material desaparece, por lo que la corriente eléctrica puede fluir libremente. La superconductividad fue descubierta en 1911 por Kamerlingh Onnes, al enfriar una muestra de mercurio por debajo de los 4 K (-269:15 °C) [4]. Desde entonces se han descubierto una enorme variedad de materiales superconductores con un rango muy amplio de temperaturas críticas [5].

Sin embargo, el fenómeno que abordaremos en este trabajo ocurre en ciertos gases enfriados a temperaturas mucho más bajas, por debajo de los 100 nK (o bien, los 0.0000001 K) por encima del cero absoluto. En este régimen de temperaturas ocurre una transición de fase termodinámica en el gas conocida como la condensación de Bose-Einstein, en reconocimiento a Albert Einstein

y Satyendra Nath Bose que predijeron su existencia en 1924 [6, 7]. Hoy en día, existen experimentos que permiten producir condensados de Bose-Einstein a temperaturas tan bajas como los 38 pK, o bien, 0.000000000038 K por encima del cero absoluto [8], siendo éste el record de temperatura más baja alcanzada hasta la fecha. Es, de hecho, considerada la temperatura más baja conocida en todo el universo pues no se sabe de ning\_un mecanismo que ocurra en la naturaleza que permita reducir tanto la temperatura de la materia.

Para producir un condensado de Bose-Einstein (que abreviaremos “BEC” por sus siglas en inglés), se parte de un gas macroscópico que es llevado a temperaturas muy bajas. Esto es equivalente a retirar la mayor parte de la energía térmica del sistema. En consecuencia, los constituyentes fundamentales del sistema, es decir, los átomos del gas, son forzados a ocupar estados con cada vez menos energía conforme el sistema es enfriado. Por debajo de la temperatura crítica, estos constituyentes ocupan de manera simultánea el mínimo estado de energía del sistema, algo conocido como la ocupación macroscópica de un único estado cuántico de energía [9]. De esta forma, las propiedades cuánticas del sistema emergen a escala macroscópica, haciendo posible observar efectos que usualmente están restringidos a pocos átomos.

Una manera muy clara de entender esto es recordar que los átomos que constituyen al gas no son partículas puntuales, sino sistemas cuánticos descritos por una función de onda [10]. La longitud de onda del átomo está dada por  $\lambda = h / p$  en donde  $p$  es su momento y  $h$  es la constante de Planck. A  $\lambda$  se le conoce como la longitud de onda de De Broglie. Esta idea se ilustra en la Figura 1(a).



**Figura 1:** (a) Ondas de De Broglie en donde el momento de la partícula  $\vec{p}$  es inversamente proporcional a su longitud de onda  $\lambda$ . (b) Esquema del gas por encima de la temperatura crítica  $T_c$ , en este caso la separación interatómica  $d$  es mayor que  $\lambda$  y el gas se comporta clásicamente. (c) Esquema del gas por debajo de  $T_c$ , aquí  $d < \lambda$  por lo que las ondas de De Broglie pueden interferir, formando una función de onda macroscópica.

Por otro lado, la física estadística nos enseña que la energía cinética de los átomos del gas está relacionada con su temperatura  $T$  [11],

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} \quad (1)$$

en donde  $m$  es la masa de los átomos,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y los corchetes  $\langle \dots \rangle$  indican que estamos tomando el valor promedio del momento  $p$  de todos los átomos del gas. De esta forma, podemos encontrar una relación entre la temperatura del gas y la longitud de onda de De Broglie promedio de los átomos, la conocida longitud de onda térmica del gas. Puede demostrarse que ésta está dada por:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2)$$

Notemos que  $\lambda_T$  crece cuando  $T$  disminuye. En consecuencia, existe un valor de  $T$  por debajo del cual  $\lambda_T$  será mayor que la distancia promedio,  $d$ , entre los átomos. Este valor de temperatura corresponde justamente a la temperatura crítica por debajo de la cual ocurre la condensación de Bose-Einstein.

Siguiendo un tratamiento teórico riguroso, es posible demostrar que esta temperatura crítica,  $T_c$  está dada por [5, 9]:

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left( \frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (3)$$

en donde  $n$  es la densidad del gas (relacionada con la distancia promedio entre los átomos por  $n = 1/d^3$ ) y  $\zeta$  es la función Zeta de Riemann en donde  $\zeta(3/2) \approx 2.6124$ .

Así, cuando  $T > T_c$  se tiene que  $\lambda_T < d$  y la naturaleza ondulatoria del sistema no juega un papel importante en la física del sistema. Si por el contrario se tiene que  $T < T_c$ , entonces  $\lambda_T > d$  y las funciones de onda pueden interferir, dando origen a un sistema cuya naturaleza cuántica se manifiesta en todo el gas y que queda descrito por una única función de onda macroscópica. Las figuras 1(b) y (c) ilustran lo que ocurre por arriba y por debajo de la temperatura crítica, respectivamente.

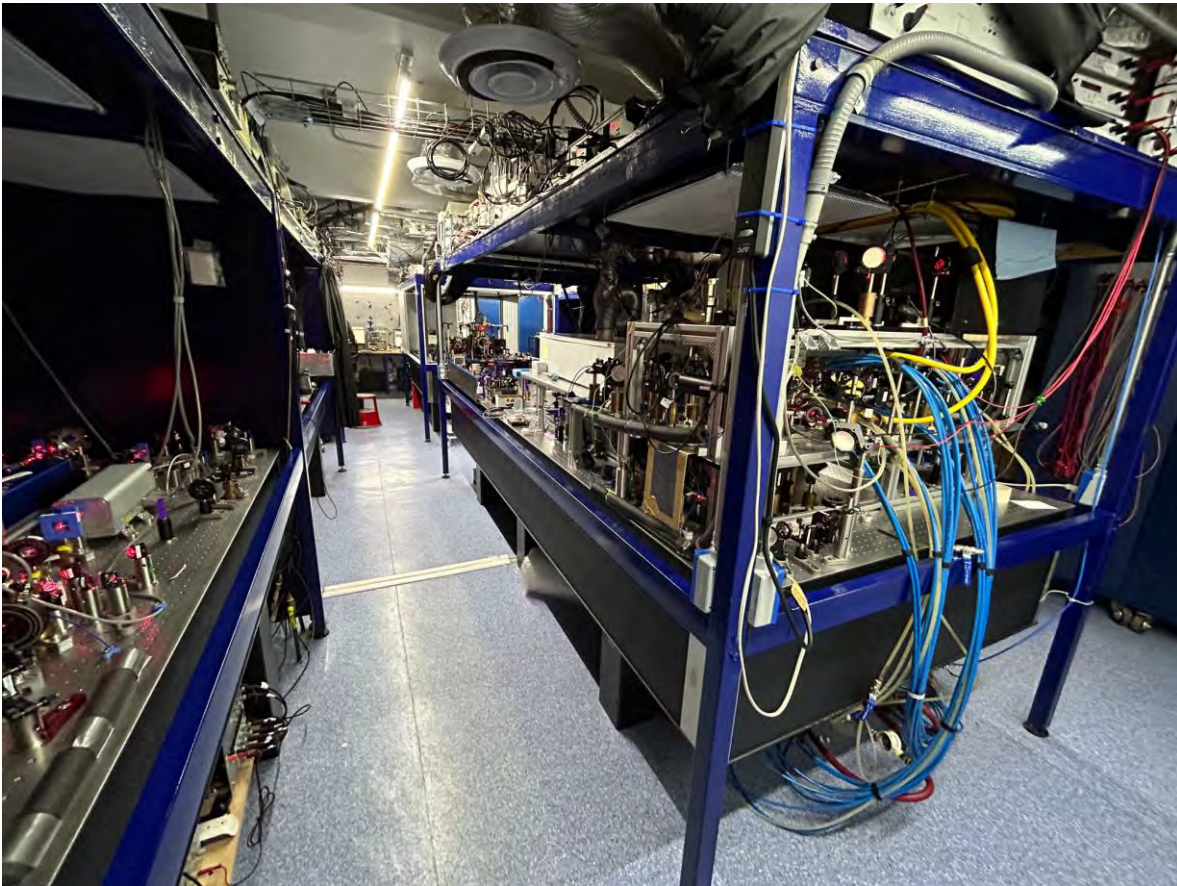
### El Laboratorio de Materia Ultrafría:

En el Laboratorio de Materia Ultrafría (LMU) del Instituto de Física de la UNAM hemos construido un sistema experimental en donde hemos logrado producir y estudiar condensados de Bose-Einstein de manera rutinaria, tratándose del primero en su tipo en nuestro país. En este laboratorio realizamos investigación de frontera en el estudio de estos sistemas cuánticos macroscópicos. En esta sección describimos los pasos y técnicas experimentales más importantes en la producción de estos sistemas, y discutimos también una de nuestras líneas de investigación.

## Técnicas experimentales

Como ya hemos explicado, los experimentos sobre condensación de Bose-Einstein alrededor del mundo permiten alcanzar las temperaturas más bajas conocidas en el universo. Alcanzar esta escala de temperatura no es tarea sencilla y se requieren técnicas muy sofisticadas y especializadas para lograrlo.

Es muy importante entender que estos experimentos no pueden ser vistos simplemente como un gran refrigerador dentro del cual cualquier objeto que se coloque pueda ser enfriado. Por el contrario, se tratan de complicados sistemas diseñados específicamente para enfriar gases compuestos por un único tipo de átomo. Por ejemplo, el experimento de nuestro laboratorio ocupa un cuarto entero, distribuido en tres grandes mesas ópticas, y está diseñado para producir condensados de Bose-Einstein a partir de un gas compuesto por uno de los isótopos del átomo de litio ( ${}^6\text{Li}$ ). No es posible enfriar ningún otro material a no ser este gas. Si se deseara enfriar otro gas, sería necesario construir un experimento diferente, diseñado específicamente para ello, este sería el caso incluso para otros isótopos del mismo átomo, como es el caso del  ${}^7\text{Li}$ . La figura 2 muestra una fotografía reciente de nuestro laboratorio.



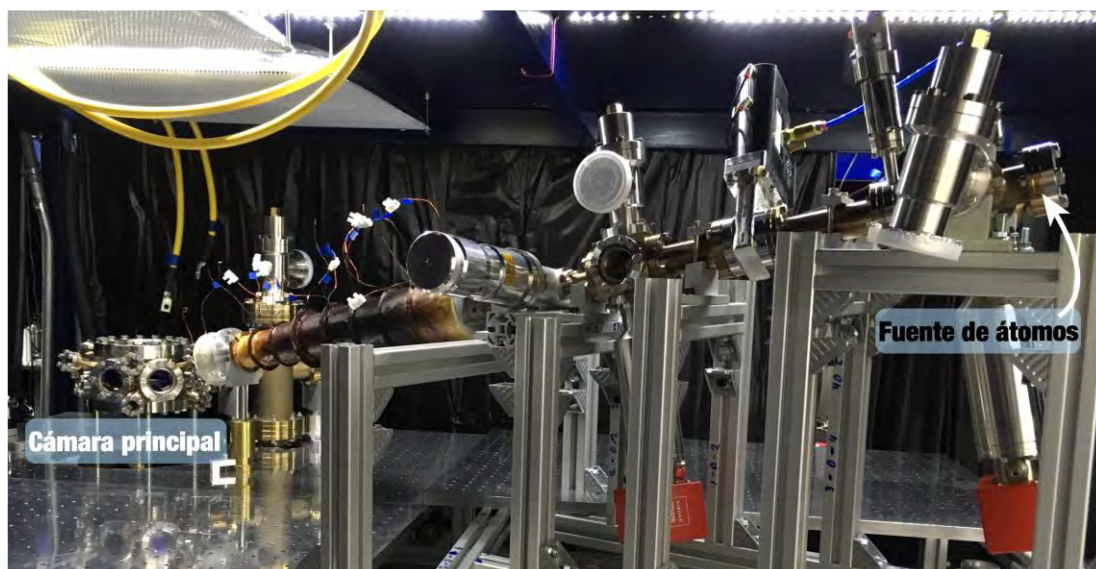
*Figura 2. Fotografía del Laboratorio de Materia Ultrafría del IFUNAM.*

En esta sección proporcionamos una breve descripción de las técnicas más importantes usadas en nuestro laboratorio. Una explicación didáctica más detallada puede verse en las referencias [12, 13], mientras que una descripción más profunda puede encontrarse en la referencia [14] o en las tesis producidas por nuestro grupo [15].

De manera general, existen tres técnicas principales que se utilizan en los experimentos de gases atómicos ultrafríos: (i) técnicas de ultra-alto vacío que permiten establecer un ambiente controlado para generar la muestra; (ii) técnicas de enfriamiento láser cruciales para alcanzar las temperaturas que se buscan, y (iii) técnicas de captura láser que son necesarias para almacenar y manipular al gas ultrafrío.

*Técnicas de ultra-alto vacío* - Para generar y estudiar el objeto más frío del universo es necesario contar con un ambiente en donde pueda aislarse de cualquier fuente externa de ruido o calor que pudiera perturbarlo o elevar su temperatura. Para ello se utilizan sistemas de ultra-alto vacío en cuyo interior la muestra ultrafría es generada y los experimentos son realizados. De manera general, nuestro sistema de vacío tiene dos partes principales: la fuente de átomos y la cámara principal. La fuente de átomos consiste en un horno efusivo de donde se obtiene el gas de  ${}^6\text{Li}$ . Este gas viaja, de manera muy controlada, a través del sistema de vacío hasta llegar a la cámara principal, en donde el gas es enfriado y los experimentos son realizados.

La presión en el interior de la cámara principal es inferior a los  $10^{-11}$  Torr (o bien,  $\sim 1.3 \times 10^{-14}$  atm) que es lo que se considera como el régimen de ultra-alto vacío [16]. Esto se logra utilizando varias etapas de bombeo que permiten evacuar casi por completo al sistema. En particular, el sistema cuenta con tres bombas iónicas que están permanentemente funcionando. La figura 3 muestra una fotografía de nuestro sistema, tomada justo después de su montaje.



**Figura 3.** Fotografía de nuestro sistema de vacío. Se indica la posición de la cámara principal y de la fuente de átomos.

*Técnicas de enfriamiento láser* - Esta es la principal técnica de enfriamiento usada en el experimento. La idea principal detrás de esta técnica es que la materia y la luz pueden intercambiar energía al interactuar. En nuestra experiencia diaria, la materia absorbe la energía de la luz, calentándose. No obstante, utilizando sistemas láseres muy controlables, cuyas frecuencias están sintonizadas con los niveles electrónicos de los átomos, es posible hacer que este intercambio ocurra en la dirección opuesta, es decir, que la luz remueva energía de la materia, reduciendo de esta forma su energía.

En el experimento se utilizan pares de haces láser contrapropagantes. Cuando los átomos interactúan con éstos, disminuyen su velocidad, lo que se traduce en una reducción de la temperatura del sistema.

Consideremos primero el caso en una dimensión en donde dos haces que se propagan en direcciones opuestas que interactúan con un átomo que se mueve con una cierta velocidad  $v$  a lo largo de la dirección de propagación de los haces. La intensidad de cada haz es  $I$  y su longitud de onda es  $\lambda_L$ . Por lo tanto su vector de onda está dado por  $k = 2\pi/\lambda_L$  y su frecuencia por  $\omega_L = 2\pi c/\lambda_L$  en donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Por otro lado, supongamos que el átomo presenta una transición atómica que puede ser excitada por la luz de los haces, sean  $\omega_0$  y  $\Gamma$  la frecuencia y el ancho de dicha transición, respectivamente. Puede demostrarse que el átomo experimentará una fuerza dada por [17, 18]:

$$F = -\alpha v \quad (4)$$

en donde  $\alpha$  está dada por:

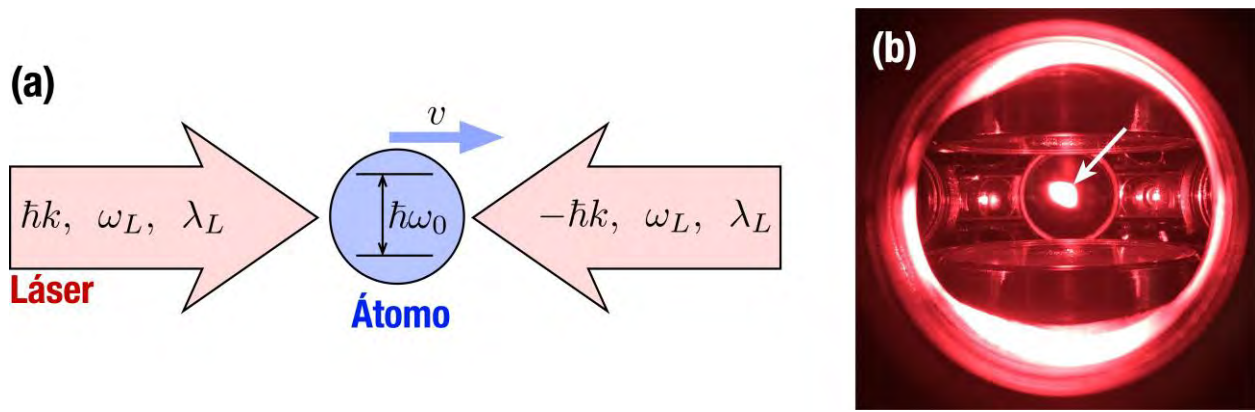
$$\alpha = 4\hbar k^2 \frac{I}{I_0} \frac{2\delta/\Gamma}{(1+(2\delta/\Gamma)^2)^2} \quad (5)$$

en donde  $\delta = \omega_0 - \omega_L$  es la desintonía entre el láser y la transición atómica, e  $I_0$  es la intensidad de saturación de la transición.

Vemos entonces que entre más rápido se mueve el átomo (y más potente es la luz de los láseres), más intensa es la fuerza que la luz ejerce en éste. Debido a que  $F$  es proporcional (y opuesta) a la velocidad de los átomos, se trata de una fuerza de frenado equivalente a la fuerza que siente un objeto que se mueve en un medio viscoso. Por ello, a esta configuración de haces láser se le conoce como *melaza óptica*.

Por supuesto, en realidad los átomos se mueven en tres dimensiones, por lo que en el laboratorio esta configuración se implementa a lo largo de tres direcciones ortogonales, lo que permite frenar a átomos provenientes de cualquier dirección.

La figura 4(a) presenta un esquema simplificado del funcionamiento de la melaza óptica, mientras que la figura 4(b) muestra una fotografía de una muestra de átomos enfriados en una melaza óptica producida en nuestro laboratorio.



**Figura 4.** (a) Esquema de funcionamiento de la melaza óptica. (b) Fotografía de una muestra de átomos enfriada usando una melaza óptica. La echa blanca indica la posición de los átomos.

Aquí solo hablamos de la melaza óptica, pero existen muchas otras técnicas de enfriamiento láser útiles en diferentes contextos y que permiten alcanzar diferentes rangos de temperaturas, pero todas ellas se basan en el mismo principio físico [17, 18]. En nuestro laboratorio, las melazas ópticas permiten alcanzar temperaturas tan bajas como algunos microkelvin [14].

*Técnicas de captura óptica* - Esta técnica hace posible capturar átomos en una cierta región del espacio y hacer experimentos con ellos. Es particularmente efectiva para capturar, por ejemplo, los átomos enfriados por medio de técnicas de enfriamiento láser y subsecuentemente producir con ellos condensados de Bose-Einstein, por lo que es una técnica ampliamente utilizada en experimentos de átomos fríos.

La idea central es que, tratándose del objeto más frío del universo, no es posible almacenar un BEC en un recipiente ordinario, pues este rápidamente calentaría la muestra, destruyéndola. En el laboratorio creamos trampas utilizando luz láser, conocidas como trampas ópticas o pinzas ópticas, que nos permiten producir y confinar al BEC dentro de un haz láser enfocado. El concepto físico que hay que entender es que la luz es un campo eléctrico que se propaga en el espacio. Si enfocamos el haz, generaremos un gradiente del campo eléctrico que apunta hacia el foco del haz. Es justamente ese gradiente quien interactúa con los átomos, induciendo en ellos un momento dipolar eléctrico. La fuerza resultante se encarga de confinar a los átomos en la región alrededor del foco.

En consecuencia, los átomos sienten un potencial confinante que está dado por [19]:

$$V(x, y, z) = -\frac{3\pi c^2 \Gamma}{2\omega_L^3 \delta} I(x, y, z) \quad (6)$$

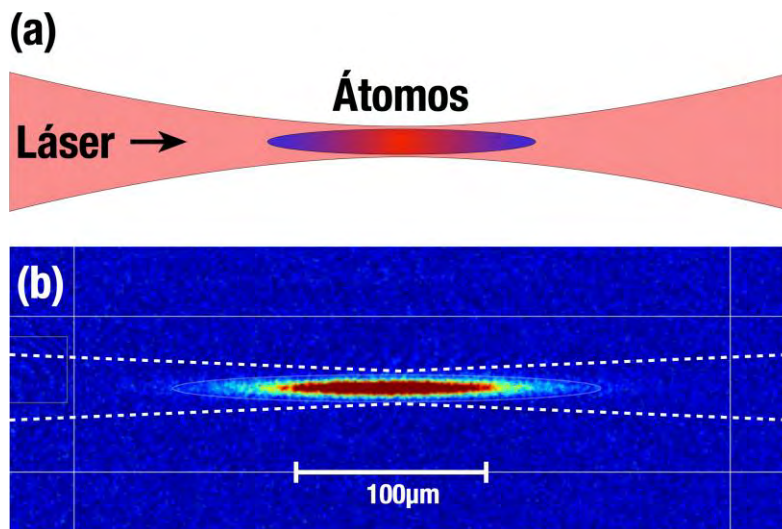
en donde las cantidades  $c$ ,  $\omega_L$ ,  $\Gamma$ ,  $\delta$  e  $I$  se definen como antes, pero referidas al láser de captura y no al de enfriamiento.

Lo que es importante notar aquí es que la profundidad del potencial  $V$  en cada punto del espacio  $(x,y,z)$  es proporcional a la intensidad del láser en esa posición,  $I(x,y,z)$ . Así, la trampa en donde capturemos a los átomos tendrá la misma forma que el haz láser que utilizemos para crearla.

En la figura 5 se muestran un esquema simplificado, panel (a), y una fotografía, panel (b), de un condensado de Bose-Einstein confinado en una trampa óptica producida con un haz enfocado.

### Líneas de investigación

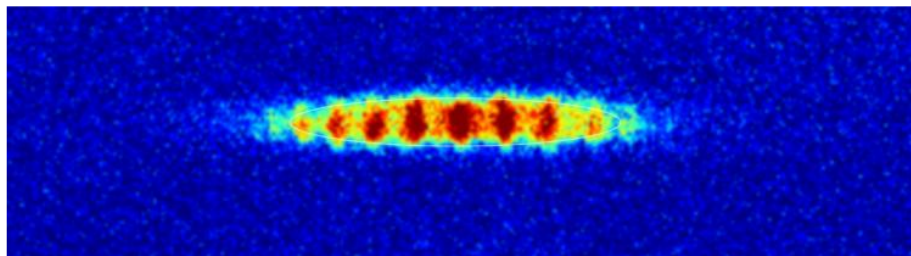
En el LMU estamos interesados en entender excitaciones colectivas en condensados de Bose-Einstein, es decir, queremos estudiar qué es lo que estos sistemas cuánticos hacen cuando se les transere energía de manera muy controlada. El estudio de excitaciones en sistemas cuánticos representa una vasta área de investigación que a lo largo de las últimas décadas ha permitido entender aspectos fundamentales de estos sistemas [20, 21].



**Figura 5.** Esquema (a) y fotografía (b) de un condensado de Bose-Einstein confinado en una trampa óptica. En (b) las líneas punteadas indican la posición estimada del haz láser usado para producir esta trampa.

Específicamente, nos interesa entender cómo es que el sonido se propaga en un condensado de Bose-Einstein, entendiendo a estas ondas sonoras como una excitación colectiva en el medio. Esencialmente, lo que se hace en el experimento es agitar de manera periódica la trampa óptica en la que el condensado se encuentra atrapado. Esto es equivalente a tener un uido dentro de un recipiente y producir ondas de sonido que viajan en el medio al golpear las paredes del recipiente. Para ello, lo que hacemos es variar periódicamente la intensidad del láser que se usa para crear la trampa óptica en donde el condensado está capturado. Esto es fácil de ver en la ecuación (6), en donde ahora la intensidad del láser es dependiente del tiempo,  $I(x,y,z) \rightarrow I(x,y,z,t) = I(x,y,z) f(t)$ , en donde  $f(t) = (I + A \text{sen}(\Omega t))$ , siendo  $A$  la amplitud de la excitación periódica y su frecuencia.

Lo que observamos es que, de manera resonante con la excitación, se forman ondas sonoras que se propagan a lo largo de una dirección específica. Estas ondas se producen de manera coherente, por lo que pueden interferir entre sí, formando una onda estacionaria que se manifiesta como un patrón periódico a lo largo del condensado [22], como se muestra en la figura 6.



*Figura 6. Fotografía de un condensado de Bose-Einstein en donde se ha generado una onda sonora.*

Uno de los resultados más importantes de este trabajo es que la producción de estos patrones nos permite medir con facilidad la velocidad con la que el sonido se propaga dentro del condensado. La velocidad del sonido en un BEC es una cantidad importante porque está conectada con propiedades fundamentales del sistema como su ecuación de estado [9]. Así, nuestro trabajo abre rutas interesantes de exploración de sistemas cuánticos macroscópicos.

### Aplicaciones importantes

El año 2025 fue proclamado Año Internacional de la Ciencia y la Tecnología Cuánticas por la Asamblea General de la ONU. Esta celebración tiene como objetivo destacar las contribuciones de la ciencia cuántica y las aplicaciones prácticas de las tecnologías cuánticas.

Los gases fríos, como es el caso de los condensados de Bose-Einstein, han jugado un papel fundamental tanto en el entendimiento y profundización de la física cuántica, como en el desarrollo de tecnología.

Por ejemplo, las técnicas de enfriamiento láser tienen muchas aplicaciones, de éstas destaca el campo de la medición de tiempo y frecuencia. Hoy en día, uno de los instrumentos de medición más precisos que existen son los relojes atómicos, que de manera rutinaria pueden medir el tiempo con una impresionante precisión de una parte en  $10^{15}$  [23]. ¡Esto es equivalente a un reloj que se no se atrasa o adelanta más de un segundo en un periodo de 25 millones de años!

El mecanismo de estos relojes consiste en una nube de átomos de cesio enfriada utilizando una *melaza óptica*. Con ésta, las mediciones de tiempo se hacen por medio de las transiciones electrónicas de estos átomos, que pueden observarse con mucha precisión gracias a que todas las perturbaciones térmicas de este gas han sido suprimidas gracias a su baja temperatura.

No solo los relojes atómicos funcionan con sistemas cuánticos fríos, existe una gran variedad de otros sensores que aprovechan las propiedades cuánticas de la materia para hacer mediciones de mucha precisión, tal es el caso de gravímetros [24], acelerómetros [25], y magnetómetros [26].

Finalmente, una de las aplicaciones más modernas e interesantes se encuentra en el campo de la computación utilizando sistemas cuánticos. Los condensados de Bose-Einstein son, de hecho, una plataforma extraordinaria para implementar simuladores cuánticos [27]. Los simuladores cuánticos son un tipo de computadora cuántica “analógica” que permite emular el comportamiento de otros sistemas físicos en los que variables importantes son difíciles (o imposibles) de controlar. De esta manera, podemos entender aspectos fundamentales de dichos sistemas utilizando una plataforma mucho más limpia y controlable.

Esto ha tenido un impacto en el entendimiento de fases exóticas de la materia, como la transición entre un conductor y un aislante de Mott [28], los aislantes topológicos [29], y también en el modelado de sistemas más complejos como los superconductores de alta temperatura [30].

### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero de los siguientes proyectos: Instituto de Física y Coordinación de la Investigación Científica de la UNAM (proyectos: LANMAC-2024 y LANMAC 2025); DGAPA-UNAMPAPIIT (proyectos: IN105724, IN109021), y SECIHTI (proyectos: Ciencia Básica A1-S-39242; Ciencia de Frontera CF 2023-I-72). F.B.F. y J.P.L.S. agradecen a la SECIHTI las becas de posgrado otorgadas, y N.R.R.R la beca de licenciatura. J.L.L.C. y E.E.H.E. agradecen a la DGAPA-UNAM-PAPIIT las becas de licenciatura otorgadas. Agradecemos a la Dra. Rocío Jáureui Renaud, al Dr. Asaf Paris Mandoki y al Dr. Giacomo Roati por las estimulantes discusiones científicas. Agradecemos también a Rodrigo Alejandro Gutiérrez Arenas por su indispensable apoyo en el desarrollo de instrumentación electrónica.

### Referencias

- [1] ATLAS collaboration. Observation of a new particle in the search for the Standard Model Higgs boson with the ATLAS detector at the LHC. *Phys. Lett. B* 716, 1 (2012).
- [2] LIGO Scientific Collaboration and Virgo Collaboration. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger. *Phys. Rev. Lett.* 116, 061102 (2016).
- [3] J. Wilks. *The Third Law of Thermodynamics*, (Oxford University Press, 1961).
- [4] H. Kamerlingh Onnes. Further experiments with liquid helium. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Proceedings of the Section of Sciences* 13, 1274 (1911).
- [5] J. F. Annett. *Superconductivity, Superfluids, and Condensates*, (Oxford University Press, 2004).
- [6] A. Einstein. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. *Königliche Preußische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte*: 261 {267 (1924).
- [7] S. N. Bose. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. *Zeitschrift für Physik* 26, 178 (1924).

- [8] C. Deppner et al. Collective-mode enhanced matter-wave optics. *Phys. Rev. Lett.* 127, 100401 (2021).
- [9] C. J. Pethick, and H. Smith. *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, 2nd edition (Cambridge University Press, 2008).
- [10] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Third edition (Cambridge University Press, 2018).
- [11] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. 4th edition (Wiley-VCH, 2016).
- [12] J. A. Seman. Superuidos atómicos ultrafríos. *Física Experimental*, Capítulo 7, pp: 85-95. Editores: Horacio Martínez Valencia, Carmen Cisneros Gudiño, et al. Editorial Morevalladolid (2022). ISBN: 978-607-424-777-0.
- [13] A. del Río-Lima, J. P. Lemus-Saldivar, F. Ballesteros-Flores, I. A. Villanueva-Reyes, F. J. Poveda-Cuevas, y J. A. Seman. *Física experimental (¡casi!) en el cero absoluto*, Memorias de la XI Escuela de Física Experimental, Págs: 50-62, Editorial: Universidad Nacional Autónoma de México, (2024). ISBN: 978-607-30-9718-5.
- [14] D. Hernández-Rajkov et al. Experimental setup for the production of ultracold strongly correlated fermionic superuids of  $6\text{Li}$ ". *Rev. Mex. Fís.* 66, 388 (2020).
- [15] Las tesis de nuestro grupo pueden consultarse en nuestra página web: [lanmac.org.mx/es/labs/lmu](http://lanmac.org.mx/es/labs/lmu)
- [16] J. M. Laerty. *Foundations of Vacuum Science and Technology*. John Wiley & Sons, 1998.
- [17] V. Letokhov. *Laser Control of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 2012.
- [18] H. J. Metcalf and P. van der Straten. *Laser Cooling and Trapping*, (Springer, 1999).
- [19] R. Grimm, M. Weidemüller, and Y. B. Ovchinnikov. Optical dipole traps for neutral atoms. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* 42, 95 (2000).
- [20] S. Stringari. Collective Excitations of a Trapped Bose-Condensed Gas. *Phys. Rev. Lett.* 77, 2360 (1996).
- [21] A. del Río-Lima, J. A. Seman, R. Jáuregui, and F. J. Poveda-Cuevas. Spatial and temporal periodic density patterns in driven Bose-Einstein condensates. *Phys. Rev. A* 110, 053318 (2024).
- [22] D. Hernández-Rajkov, J. E. Padilla-Castillo, A. del Río-Lima, A. Gutiérrez-Valdés, F. J. Poveda-Cuevas and J. A. Seman. Faraday waves in strongly interacting superuids. *New J. Phys* 23, 103038 (2021).
- [23] T. P. Heavner, E. A. Donley, F. Levi, G. Costanzo, T. E. Parker, J. H. Shirley, N. Ashby, S. Barlow, and S. R. Jeerts. First Accuracy Evaluation of NIST-F2. *Metrologia* 51, 174 (2014).
- [24] S. Abend, et al. Atom-chip fountain gravimeter. *Phys. Rev. Lett.* 117, 203003 (2016).
- [25] R. Geiger, A. Landragin, S. Merlet, and F. Pereira dos Santos. High-accuracy inertial measurements with cold-atom sensors featured. *AVS Quantum Sci.* 2, 024702 (2020).

- [26] M. Vengalattore, J. M. Higbie, S. R. Leslie, J. Guzman, L. E. Sadler, and D. M. Stamper-Kurn. High-resolution magnetometry with a spinor Bose-Einstein condensate. *Phys. Rev. Lett.* 98, 200801 (2007).
- [27] I. Bloch, J. Dalibard, and S. Nascimbéne. Quantum simulations with ultracold quantum gases. *Nature Phys.* 8, 267 (2012).
- [28] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hänsch, and I. Bloch. Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms. *Nature* 415, 39 (2002).
- [29] Qing-Xian Lv et al. Measurement of Spin Chern Numbers in Quantum Simulated Topological Insulators. *Phys. Rev. Lett.* 127, 136802 (2021).
- [30] Q. Chen, J. Stajic, S. Tan, and K. Levin. BCS-BEC crossover: From high temperature superconductors to ultracold superfluids. *Phys. Rep.* 412, 1 (2005).

# Espectroscopia de reflectancia difusa resuelta espacialmente. José Manuel de la Rosa Vázquez y Jorge Evelio Azcuay Breto. Instituto Politécnico Nacional-Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Departamento de Ingeniería Fotónica. Unidad Profesional Zacatenco, Lindavista Cd, de México 07738. mdelaros@ipn.mx

## Resumen.

Se discute la importancia que tiene el conocer como es que la luz se propaga en la piel para las aplicaciones de las tecnologías ópticas en el diagnóstico y tratamientos médicos. Se presenta además un sistema desarrollado para medir la reflectancia difusa resuelta espacialmente que permite medir los coeficientes de absorción y esparcimiento en fototipos III Y IV.

## Introducción.

Un haz de luz que incide sobre la piel, que es un material heterogeneo, experimenta fenómenos como su reflexión y refracción en la frontera entre esta y el medio ambiente debido a la diferencia entre sus índices de refracción. Ya en su interior la luz refractada puede sufrir los mismos fenómenos de reflexión y refracción localmente en la materia por donde se va propagando. La luz reflejada puede entonces propagarse en todas las direcciones y forma lo que se denomina luz esparcida. En los átomos, moléculas, o partículas de que está compuesta la piel la luz refractada puede ser absorbida. La energía de esta luz absorbida puede convertirse en calor o cambiar de longitud de onda a través de fenómenos luminiscentes emitidos en todas direcciones. Toda esto, y en función de la longitud de onda de la luz, hace que la luz en su propagación a través del material se vaya atenuando y esparciendo. La estructura de la piel, sobre todo en sus capas superiores, es diferente para cada color de piel [1, 2]. En gente de piel blanca los melanosomas (organellos responsable de la síntesis almacenamiento y transporte de melanina, que son las células productoras de pigmentos) son pequeños y contienen pocos gránulos de melanina densamente empacados, el contenido de melanina en este tipo de piel es reducido. En piel más oscura los melanosomas son de mayor tamaño y contienen gránulos de melanina de menor densidad, siendo la abundancia de melanina aún mayor [3]. Fisiológicamente, el número de melanocitos es similar en los diversos grupos humanos. Otro lado degradación de los melanosomas en los queratinocitos ocurre en una tasa mayor en pieles claras. La melanina en la piel puede ser de dos tipos, eumelanina y feomelanina, y si bien la proporción entre ambas (75%/25%) es similar en todos los colores de piel la eumelanina, de color negro o marrón oscuro, es mucho mayor en personas de color que en gente blanca.

Debido a lo anterior la luz, en función de su longitud de onda, se absorbe y esparce de manera diferente cuando se propaga en la piel de personas de diferente color [3], lo que produce profundidades y zonas de penetración diferentes [3]. La importancia de cómo se propaga la luz a través de la piel y otras estructuras biológicas más profundas es un aspecto importante que es necesario considerar en el diagnóstico y tratamiento médico cuando se usa equipo que usa luz con tales objetivos. Hoy en día el uso de este tipo de equipos es muy común en la medicina y a nivel mundial muy extendido (p. ej. En la pulsioximetría, en la termografía infrarroja, en las

terapias fototérmicas, en las terapias fotodinámicas, etc.). El mercado global de productos fotónicos en medicina se estimó en el 2023 del orden de 67 400 millones de dólares [4].

Desafortunadamente, al ser estas tecnologías desarrolladas en países con una predominancia de habitantes de tez blanca, hay pocas caracterizaciones del comportamiento de estas en gente con piel más oscura [5]. M. W. Sjoding, et. al. [6] reportan valores de saturación de oxígeno promedio medidas en gente negra (269 pacientes) con pulsioximetría en aproximadamente 3 unidades porcentuales por debajo de las obtenidas con mediciones de saturación de oxígeno arterial (medidas en muestras de sangre a través de gasometría, que es la medición que se realiza en los pacientes en atención hospitalaria). Dado que la calibración de los pulsioxímetros se realiza en gente blanca (7342 pacientes), la diferencia entre los valores obtenidos por ambas técnicas es menor a 1 unidad. La FDA en USA [7] ante estas evidencias ya discute con paneles de expertos dichas disparidades en estas mediciones con fines de regulación.

Existen muchos estudios sobre el comportamiento de la propagación de luz en piel para determinar los parámetros ópticos de esta entre longitudes de onda que van desde los 400 nm y hasta 2000 nm, la gran mayoría en gente de tez blanca, pero dados los arreglos experimentales usados y los diferentes tipos de piel analizados las diferencias en los parámetros obtenidos son muy variables [5]. L. B. Cruz, et.al. [8,9] presentan la comparación de coeficientes de absorción y esparcimiento reducido en muestras de piel humana compuesta de epidermis y dermis para seis diferentes colores de piel (clasificadas con parámetros colorimétricos ITA) con el mismo arreglo experimental. Sus resultados muestran que en el intervalo de longitudes de onda de 500 a 800 nm conforme la piel es más oscura el coeficiente de absorción aumenta, el coeficiente de esparcimiento reducido no sigue una tendencia clara, pero la profundidad de penetración disminuye conforme la piel es más oscura. Es importante mencionar que para longitudes de onda superiores a los 800 nm la absorción de luz en los diferentes colores de piel es prácticamente la misma [5].

La variación en los parámetros ópticos de la piel es un problema ha considerar no solo en los errores que proporcionan los pulsioxímetros, sino que pueden representar un problema en la aplicación de terapia fotodinámica cuando desde el exterior se desea tratar padecimientos a profundidades que no pueda alcanzar la luz por efectos de absorción que ocurren en los diferentes tipos de piel. Situación que también puede presentarse en la tomografía de coherencia óptica. Esta problemática planteada solo podrá corregirse si para cada paciente se pueden medir los parámetros ópticos de su piel que permitan personalizar su tratamiento específico haciendo uso del arreglo óptico y la luz más apropiada.

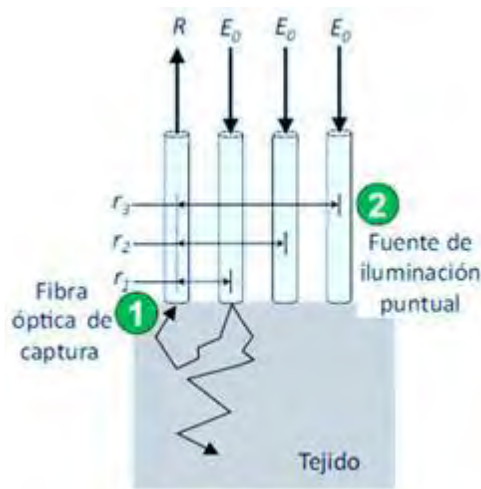
Aquí se presenta un arreglo para medir los parámetros ópticos de la piel in-vivo basados en la irradiación y captura de luz sobre su superficie usando un arreglo lineal de fibras ópticas.

## Modelo para la determinación de parámetros ópticos a partir de mediciones de RDRE.

Cuando se realiza una medición de RDRE (Reflectancia Difusa Resuelta Espacialmente) se incide luz sobre la muestra de piel mediante una fuente puntual y después la señal de la luz

reemitida por el tejido a diferentes distancias del punto de incidencia, es capturada y procesada. La luz incidente debe penetrar normal al plano de la superficie de la piel para garantizar que la señal reemitida tras los fenómenos de esparcimientos dentro del medio no tenga mayor influencia para un cierto sector alrededor del punto de entrada debido a un ángulo de incidencia. Se utilizan en este proceso acoples de fibras ópticas que transporten la luz y permitan realizar las mediciones de una forma eficientes debido a su maniobrabilidad, lo que permite llegar a cualquier zona del cuerpo.

La Figura 1 ilustra un diagrama con la disposición de las fibras ópticas sobre la piel. Se puede apreciar las fibras ópticas de iluminación (2), las cuales se usan una a la vez, y la fibra óptica de captura (1) en un arreglo lineal. La fibra óptica de captura recoge la señal de interés a la salida del tejido en ese punto para cada luz incidente proveniente de las diferentes fibras ópticas de iluminación que se encuentran a diferentes distancias ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ) de la fibra óptica de captura. De modo que se tiene para cada distancia un valor de la luz reemitida desde la muestra, mostrando una función de reflectancia respecto a la distancia  $R(r)$ .



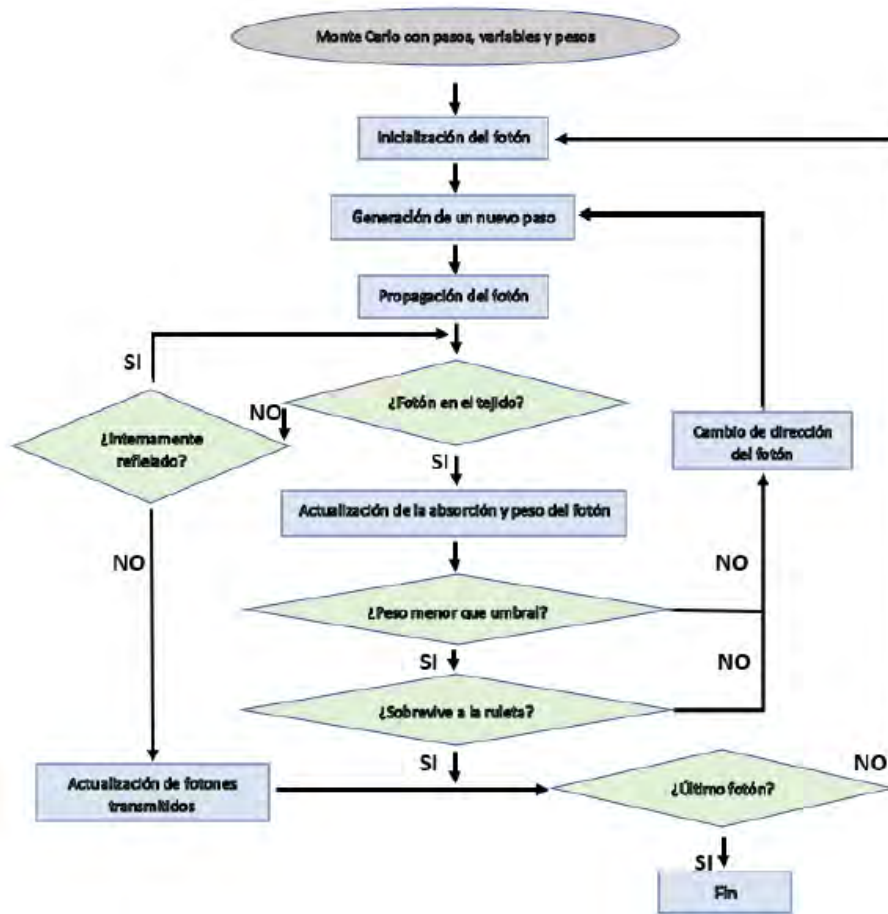
**Figura. 1** Imagen representativa de un arreglo de fibras ópticas para la técnica de RDRE. Este sistema consta de tres fibras de iluminación y una fibra óptica de captura

Ya con los valores de reflectancia puntuales medidos es necesario conocer como la luz se propaga desde un punto de vista matemático para poder obtener los parámetros ópticos de la piel. Con este fin, se utiliza para describir la propagación de fotones las simulaciones de Monte Carlo. En estas simulaciones la trayectoria de un fotón es modelada como una trayectoria aleatoria, donde la dirección de cada pequeño recorrido es consecuencia del paso previo. El método permite rastrear el transporte de fotones desde su inicio del movimiento hasta que son absorbidos y salen del medio.

En algunos de estos algoritmos (por ejemplo, Monte Carlo Multi-Layer MCML) se permite caracterizar las diferentes capas de la piel con diferentes propiedades ópticas, donde también se define el área del haz incidente y su forma, así como especificar los índices de refracción para cada capa del tejido virtual y un factor de anisotropía del medio.

Los fotones deben de cumplir un conjunto de reglas para que las simulaciones sean correctas. Estas regulan el recorrido que desarrolla cada fotón antes de una interacción. También determinan los ángulos (polar y azimutal) en los que será desviado el fotón posterior a un evento de esparcimiento y si el fotón será refractado o reflejado en la interfaz entre los medios.

Se debe también definir las propiedades ópticas del tejido como:  $\mu_a$  y  $\mu_s$  son los coeficientes de absorción y esparcimiento (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $g$  coeficiente de anisotropía,  $n_i$  y  $n_r$  son los índices de refracción. Para las simulaciones que definan varias capas de piel, los valores de las propiedades deben ser definidas para cada una, además se define el número de fotones que serán simulados en el método, así como el número de elementos diferenciales en que se divide el espacio de análisis conocidas como *grid*. La figura 3 presenta un esquema del proceso de simulación de Monte Carlo, este procedimiento es aplicado sucesivamente fotón a fotón hasta terminarlos.



**Figura 2.** Diagrama de flujo de las Simulaciones de Monte Carlo [10].

Con las simulaciones de Monte Carlo se puede describir la interacción luz tejido, pero es necesario contar con algún método que a partir de los valores de estas simulaciones se puedan obtener los valores ópticos de la piel. Para ello se usa una expresión de Reflectancia Difusa en función de la distancia para la aproximación de difusión de la teoría de transferencia radiativa [11]:

$$R_d(r) = \frac{z_0 e^{\mu_{eff} r}}{2\pi r^2} \left( \mu_{eff} + \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

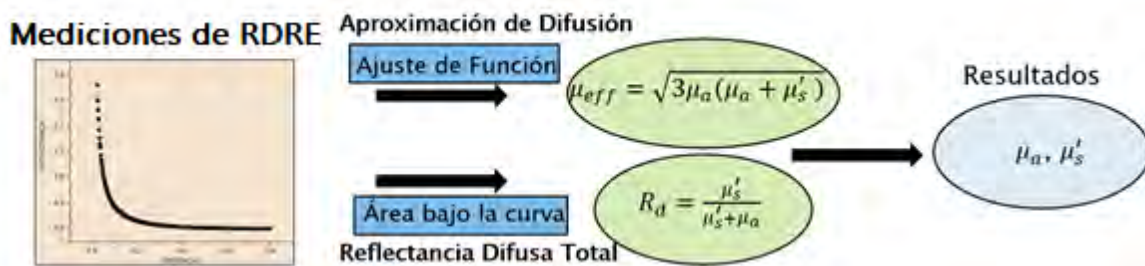
Siendo  $r$  la distancia entre el punto donde se ilumina el tejido y el punto donde se reemite la luz y  $\mu_{eff}$  el coeficiente de atenuación efectivo.

$$\mu_{eff} = \sqrt{3\mu_a(\mu_a + \mu'_s)} \quad (2)$$

Acá se aprecia como el coeficiente de atenuación efectivo depende de los parámetros ópticos que se necesitan. El coeficiente de absorción  $\mu_a$  y el coeficiente de esparcimiento reducido  $\mu'_s = (1-g)\mu_s$ . La ecuación (1) permite dado un gráfico de  $R_d$  obtener los coeficientes de atenuación efectivo resultado de un ajuste. Teniendo entonces una dependencia entre los parámetros ópticos y el coeficiente de atenuación efectivo como se ilustra en la ecuación (2). De modo que es necesario encontrar algún otro criterio matemático que también a partir del gráfico de  $R_d$  se tenga una relación correspondiente entre los parámetros ópticos de interés, y así tener un sistema de ecuaciones solucionable. El segundo criterio es el cálculo de la reflectancia difusa total, que no es más que la sumatoria de toda la reflectancia difusa alrededor del punto de incidencia de la fuente de luz y la muestra iluminada. La expresión matemática de la reflectancia total esta dada por:

$$RDT = \frac{\mu'_s}{\mu'_s + \mu_a} \quad (3)$$

Así, a partir de las simulaciones de Monte Carlo y el criterio de la  $R_d(r)$  y la  $RDT$  se plantea el siguiente algoritmo para determinar el coeficiente de absorción y el coeficiente de esparcimiento reducido de la piel.

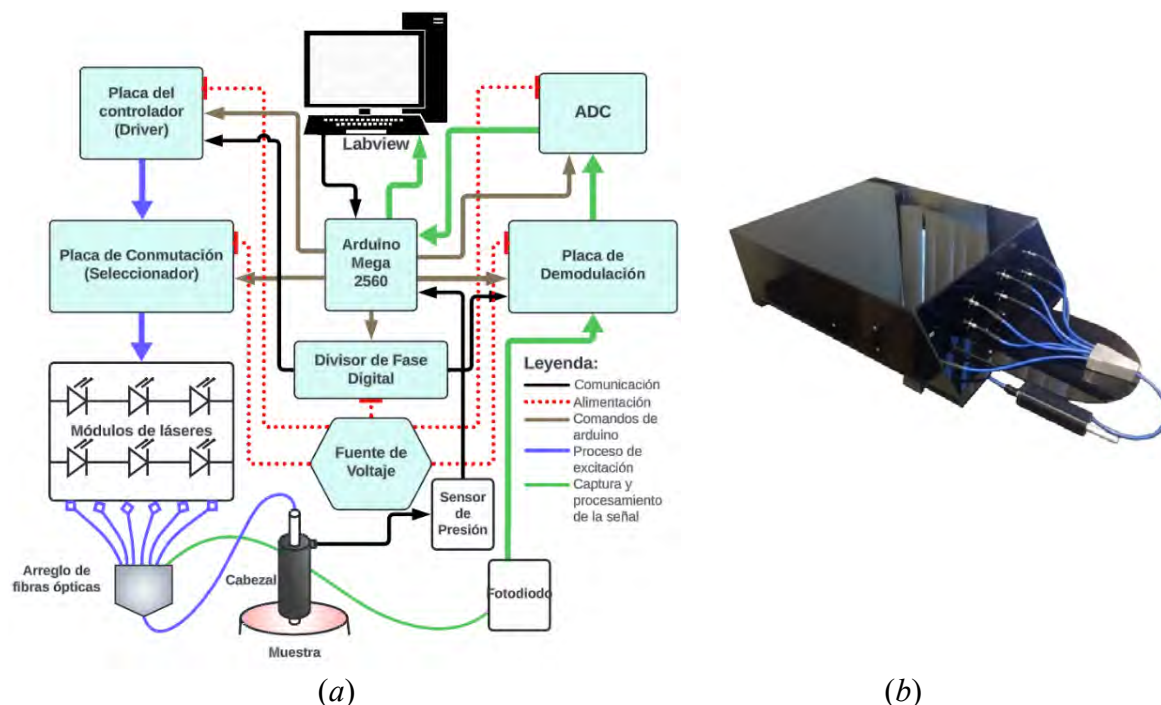


**Figura 3.** Esquema para aplicar el modelo a partir de mediciones de RDRE.

### Sistema experimental de RDRE

Las mediciones de RDRE son posibles gracias a un equipo fotónico construido para este fin que se muestra esquemáticamente en la figura 4. El sistema es opto-electrónico cuenta con seis módulos de láseres con sus propias fibras ópticas, cada uno de los módulos contiene tres láseres de diferentes longitudes de onda (658 nm, 830 nm, 980 nm) sumando 18 láseres en total. Las fibras ópticas a la salida de los módulos se agrupan en un arreglo terminando en el otro extremo en una punta de exploración dentro de un cabezal con el cual se realizarán las mediciones de RDRE. Se cuenta un arreglo de fibras ópticas, formado por seis fibras ópticas de iluminación de

100  $\mu\text{m}$  y una fibra óptica de captura de 600  $\mu\text{m}$ . Cuando se realiza una medición la señal de reflectancia difusa captada en la superficie de la muestra llega a través de la fibra óptica de captura al fotodiodo Vishay BPW34 que se encuentra en la placa de transimpedancia donde es amplificada la señal y posteriormente procesada.



**Figura 4.** Sistema Fotónico propuesto. a) Esquema del sistema b) Vista externa del equipo.

## Resultados.

### Mediciones de RDRE en cicatriz y piel.

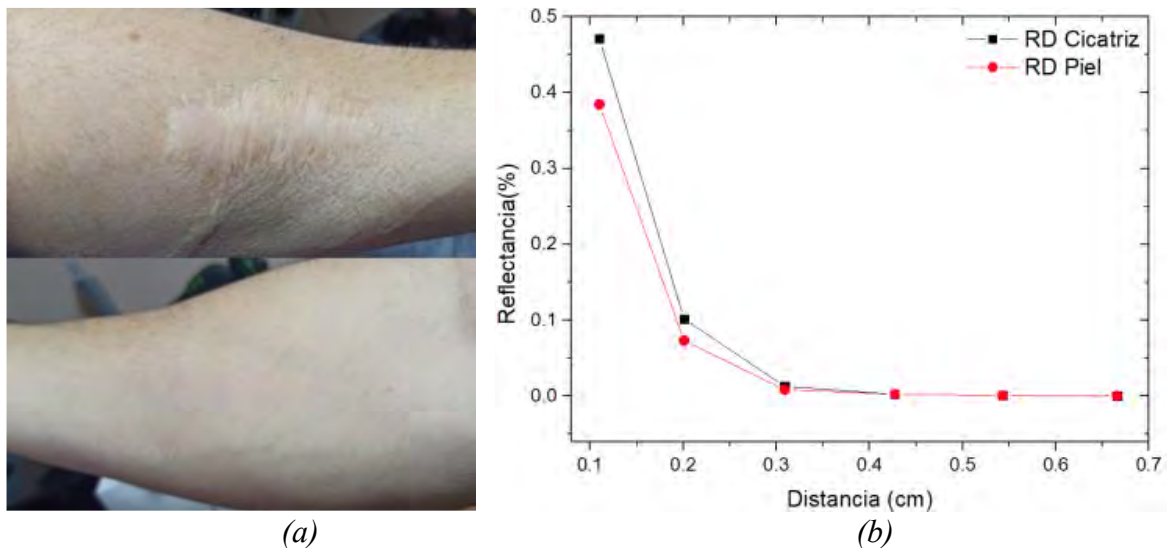
Con la finalidad de sustentar lo antes dicho, se presentan las mediciones de reflectancia en los antebrazos de un sujeto, pero con la particularidad que en uno de sus brazos presenta una cicatriz de tamaño considerable (ver Figura 5). La idea de esto es verificar si el sistema es capaz de percibir diferencias entre los dos tipos de piel (piel normal y cicatriz) de la misma persona, así como los valores de reflectancia difusa obtenidos espacialmente para cada caso.

Aplicando el modelo desarrollado al gráfico de  $R_d$  teniendo en cuenta los intervalos de validez y de ajuste, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 1 para los parámetros ópticos.

**Tabla 1.** Resultado del modelo aplicado piel y cicatriz.

	$R_{DT}$	$\mu_{eff}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_a(\text{cm}^{-1})$	$\mu_s'(\text{cm}^{-1})$
<b>Piel normal</b>	0.855	14.44	3.17	18.72
<b>Cicatriz</b>	0.893	14.87	2.81	23.43

Se evidencia la sensibilidad del sistema para distinguir entre los dos tipos de piel. La piel normal es menos dispersiva y más absorbente en comparación con la cicatriz, esto lo justifica el hecho de que la cicatriz para un tipo de piel blanca tiende a ser más clara que la piel normal (Figura 5), fenómeno conocido como hipopigmentación, debido a menos concentración de melanina, disminuyendo para la cicatriz la absorción de la luz, lo cual se puede evidenciar con los valores de  $RDT$  ( $0.893 > 0.855$ ) y el coeficiente de absorción menor para la cicatriz ( $2.81 < 3.17$ ).



**Figura 5.** a) Antebrazos de un sujeto, con Cicatriz arriba, piel normal abajo b) Mediciones de reflectancia para cicatriz y piel del mismo sujeto.

### Estudio de RDRE en grupo de sujetos con diferentes fototipos de piel.

Se realizó un estudio de mediciones de reflectancia a 22 sujetos, Tabla 2. A cada sujeto se le aplicó el test de clasificación de la escala de Fitzpatrick. Los sujetos fueron clasificados según la escala en fototipos III y IV.

**Tabla 2.** Mediciones de reflectancia para los 22 sujetos. Fototipo III (1,2,7,8,9,10,11,14,15, 17,18,19,21), Fototipo IV (3,4,5,6,12,13,16,20,22).

Valores de Reflectancia Difusa											
Fibras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0.3112	0.2893	0.3331	0.2277	0.1652	0.1504	0.3853	0.3431	0.2479	0.3282	0.4041
2	0.0417	0.0345	0.0406	0.0321	0.0217	0.0306	0.0625	0.0472	0.0516	0.0429	0.0503
3	0.0058	0.003	0.0051	0.0035	0.0032	0.003	0.0084	0.009	0.0058	0.005	0.0072
4	0.0018	0.0011	0.0011	0.0011	0.0012	0.001	0.0027	0.002	0.0018	0.0013	0.002
5	4.67E <sup>-4</sup>	4.40E <sup>-4</sup>	2.83E <sup>-4</sup>	2.70E <sup>-4</sup>	3.25E <sup>-4</sup>	2.49E <sup>-4</sup>	7.07E <sup>-4</sup>	4.98E <sup>-4</sup>	4.62E <sup>-4</sup>	3.22E <sup>-4</sup>	5.49E <sup>-4</sup>
6	1.10E <sup>-4</sup>	1.2E <sup>-4</sup>	6.37E <sup>-5</sup>	6.01E <sup>-5</sup>	9.11E <sup>-5</sup>	4.66E <sup>-5</sup>	1.83E <sup>-4</sup>	1.17E <sup>-4</sup>	1.04E <sup>-4</sup>	7.43E <sup>-5</sup>	8.25E <sup>-5</sup>
Fibras	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	0.3088	0.2890	0.3270	0.3773	0.2502	0.4041	0.3265	0.3331	0.3347	0.747	0.4023
2	0.0403	0.038	0.0409	0.0583	0.0391	0.06	0.045	0.0406	0.0345	0.0788	0.0484
3	0.0051	0.0045	0.0063	0.0072	0.0052	0.0085	0.0099	0.0051	0.007	0.0104	0.0085
4	0.0011	0.001	0.0014	0.0017	9.87E <sup>-4</sup>	0.002	0.002	0.0011	0.0021	0.0029	0.0021
5	2.72E <sup>-4</sup>	2.49E <sup>-4</sup>	3.39E <sup>-4</sup>	4.00E <sup>-4</sup>	2.54E <sup>-4</sup>	5.06E <sup>-4</sup>	0.0012	2.83E <sup>-4</sup>	6.31E <sup>-4</sup>	9.69E <sup>-4</sup>	6.19E <sup>-4</sup>
6	6.28E <sup>-5</sup>	4.66E <sup>-5</sup>	5.83E <sup>-5</sup>	6.37E <sup>-5</sup>	6.28E <sup>-5</sup>	1.11E <sup>-4</sup>	5.49E <sup>-4</sup>	6.37E <sup>-5</sup>	2.65E <sup>-4</sup>	5.09E <sup>-4</sup>	2.47E <sup>-4</sup>

En la Tabla 2 se aprecian algunos casos bajos de reflectancia (sujetos 5 y 6) correspondientes a tipos de piel con propiedades más absorbentes, con mayor concentración de melanina lo que se traduce a colores más oscuros de piel. Según el test de Fitzpatrick aparecieron cuatro casos (4, 6, 13 y 20) con clasificaciones altas, de ellos solo uno (sujeto 6) se evidencia como piel más absorbente según los valores de reflectancia obtenidos. Para el caso de valores altos de reflectancia (sujeto 21) correspondientes a pieles más claras que absorben menos la luz, el test había previsto cuatro casos (8, 17, 18 y 21) con valores bajos de puntuación, de ellos solo uno se corroboró con las mediciones de reflectancia. A las mediciones de reflectancia difusa se le aplicó un estudio estadístico de Análisis de Componentes Principales (PCA) logrando disminuir a tres componentes principales con el 99.67% de la varianza de las variables iniciales. A este resultado se le aplicó un Análisis Discriminante Lineal (LDA) y predijo que la clasificación obtenida por el Test de Fitzpatrick presenta un error de 47.01%, produciendo la clasificación incorrecta de diez sujetos según su fototipo, es decir, cinco sujetos del fototipo III no corresponden a esa clasificación y del fototipo IV el Test clasificó correctamente a cuatro sujetos de nueve posibles. Por otra parte, se aplicó el modelo para determinar parámetros ópticos y en la Tabla 3 se muestran los resultados calculados para los sujetos 6, 14 y 21. Los resultados obtenidos evidencian que el método es capaz de diferenciar numéricamente entre los sujetos, incluso para sujetos del mismo fototipo según la escala.

**Tabla 3.** Parámetros ópticos para tres sujetos a partir de RDT y  $\mu_{eff}$ .

	RDT	$\mu_{eff}$	$\mu_a(\text{cm}^{-1})$	$\mu_s'(\text{cm}^{-1})$
<b>Sujeto 6</b>	0.652	13.94	4.74	8.90
<b>Sujeto 14</b>	0.709	14.51	4.51	11.02
<b>Sujeto 21</b>	0.851	15.32	3.42	19.47

## Conclusiones

En este trabajo investigativo se desarrolló un modelo físico matemático que permite determinar los parámetros ópticos de la piel a partir de mediciones de reflectancia difusa realizadas con un sistema fotónico construido para este fin. Se realizó un estudio de reflectancia entre piel sana y piel dañada (cicatriz) de una misma persona. Presentando como resultado una mayor reflectancia para el caso de la cicatriz ( $0.893 > 0.855$ ), lo cual se tradujo en un mayor coeficiente de absorción para la piel ( $2.81 \text{ cm}^{-1} < 3.17 \text{ cm}^{-1}$ ). Los parámetros ópticos obtenidos para la piel se encuentran entre los intervalos reportados en la literatura, para el coeficiente de absorción  $\mu_a = 3.17 \text{ cm}^{-1}$  contenido en  $0.1 \leq \mu_a \leq 14.0 \text{ cm}^{-1}$  y para el coeficiente de esparcimiento reducido obtenido  $\mu_s' = 16.6 \text{ cm}^{-1}$  incluido dentro del intervalo de  $13.0 \leq \mu_s' \leq 26.0 \text{ cm}^{-1}$  reportado. Con esto se evidenció la sensibilidad del sistema para diferenciar entre tejido sano y dañado. Se realizó también un estudio de mediciones in vivo de reflectancia difusa para 22 sujetos a los cuales se le aplicó el Test de clasificación de Fitzpatrick para también conocer el fototipo de cada uno. A los valores medidos de reflectancia se le aplicó un estudio estadístico de PCA Y luego LDA dando como resultado la agrupación incorrecta del 47% de los 22 sujetos, demostrando la subjetividad del test de Fitzpatrick aplicado en dermatología. También fue aplicado el modelo a tres sujetos del test que equivalen al valor máximo, al mínimo y un valor

medio de las mediciones realizadas, para con esto tener una muestra representativa que abarque todos los valores medidos. Se obtienen valores razonables del coeficiente de absorción que van desde  $\mu_a = 4.74 \text{ cm}^{-1}$  para la piel más oscura a  $\mu_a = 3.42 \text{ cm}^{-1}$  para la más clara. En el coeficiente de esparcimiento sucede que los valores presentan una disminución con el aumento de la pigmentación que se puede explicar debido a la mayor concentración de melanina en la epidermis, los valores serían de  $\mu_s' = 8.90 \text{ cm}^{-1}$  y  $\mu_s' = 19.47 \text{ cm}^{-1}$  este último para la piel de menos pigmentada. Los parámetros ópticos obtenidos se encuentran dentro del intervalo de valores reportado por la literatura.

## Bibliografía

[1] Kamal Alhallak\*, Dima Omyran, Salem Tomi and Adel AbdulhafidSkin, “Light and their Interactions, an In-Depth Review for Modern Light-Based Skin Therapies” J Clin Dermatol Ther 7: 081. Doi. 1024966/CDT-8771/100081

[2] A. T. Araujo

“[https://www.revista.unam.mx/2021v22n6/la\\_pigmentacion\\_en\\_la\\_piel\\_humana\\_como\\_adaptacion\\_al\\_ambiente/](https://www.revista.unam.mx/2021v22n6/la_pigmentacion_en_la_piel_humana_como_adaptacion_al_ambiente/).”

[3] Sandra Del Bino, Shosuke Ito, Juliette Sok, Yukiko Nakanishi, Philippe Bastien, Kazumasa Wakamatsu and Francoise Bernerd. “Chemical analysis of constitutive pigmentation of human epidermis reveals constant eumelanin to pheomelanin ratio Pigment” Cell Melanoma Res. 28 (2015); 707–717

[4] <https://www.zionmarketresearch.com/report/biophotonics-market> (consultado 25

[5] Kerry Setchfield, Alistair Gorman, A. Hamish R. W. Simpson, Michael G. Somekh, and Amanda J. Wrighta, “Effect of skin color on optical properties and the implications for medical optical technologies: a review”. Journal of Biomedical Optics 010901-2 January 2024 • Vol. 29(1)

[6] Michael W. Sjoding, M.D. Robert P. Dickson, M.D. Theodore J. Iwashyna, M.D., Ph.D. Steven E. Gay, M.D. Thomas S. Valley, M.D. “Racial Bias in Pulse Oximetry Measurement” n engl j med 383;25 nejm.org December 17, 2020B. Cruz et. al,

[7] Review of Pulse Oximeters and Factors that can Impact their Accuracy. FDA Executive Summary. Prepared for the November 1, 2022, meeting of the Anesthesiology Devices Advisory Committee Center for Devices and Radiological Health (CDRH) United States Food and Drug Administration

[8] Luismar B. Cruz Junior, Carlos E. Girasol, Pedro S. Coltro, Rinaldo R. J. Guirro, y Luciano Bachmann. “Optical properties of human skin phototypes and their correlation con individual angle typology” Photomodulation, Photomedicine and Laser Surgery, 41, 4, 2023 DOI: 10.1089/photob.2022.0111

[9] Luismar B. Cruz Junior, Carlos E. Girasol Pedro, S. Coltro, Rinaldo R. J. Guirro, y Luciano Bachmann. “Absorption and reduced scattering coefficient estimation in pigmented human skin tissue by experimental colorimetric fitting” Journal of the Optical Society of America A Optics, Image Sensing and Vision, Vol. 40, No. 9 / September 2023 / 1690-16

[10] S. A. Prahl. *Light transport in tissue*. Tesis, The University of Texas at Austin, 1988.

[11] A. de la Cadena, J. M. de la Rosa, y S. Stolik, “A system for the obtention and analysis of diffuse reflection spectra from biological tissue”, Tesis, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de Mexico, 2012.



Dentro de los resultados obtenidos la concentración a la cual dimerizaron **AL1**, **AL2** y **AL3**, fue mayor que el fármaco de referencia AmB, es decir, disminuyó la toxicidad de las moléculas, aumentando la solubilidad y siendo más selectivas, en lo que respecta a la actividad citotóxica estos son seguros hasta concentraciones de 200  $\mu\text{M}$ , mientras que la actividad antimicótica se conservó a excepción de **AL3**; cabe señalar que ninguno de los compuestos superó al derivado promisorio **A21**.

## Antecedentes

Las patologías asociadas a hongos llamadas micosis, son una de las enfermedades que han experimentado un considerable aumento en las últimas décadas, sobre todo en pacientes inmunodeprimidos [5]. En general, la clínica de las enfermedades fúngicas es poco definitiva, el patólogo, con una metodología sencilla y rápida, puede llegar a diagnosticar algunos tipos de micosis, además, puede clasificar el tipo de micosis en superficial, cutánea, subcutánea, profunda o sistémica en virtud de la localización [6].

Es posible utilizar un número escaso de antifúngicos para combatir las micosis, muchos de ellos tienen una o más limitaciones, como efectos secundarios profundos, un espectro escaso, poca penetración en algunos tejidos y mutaciones de hongos resistentes, otros más están en fase de estudio como nuevos fármacos promisorios [7]. Entre las clases de fármacos de distribución amplia están los polienos como anfotericina B y nistatina [8], que se fijan al ergosterol de la membrana de los hongos, el ergosterol es el componente principal de la célula fúngica [9]. Los polienos son moléculas macrocíclicas con cadenas insaturadas y polihidroxiladas, al formar un complejo con ergosterol y perturbar la membrana plasmática resulta un aumento de la permeabilidad, la fuga de iones y finalmente la muerte celular. Estos se consideran fungicidas y tienen el más amplio espectro de actividad antifúngica que cualquier agente clínicamente disponible [10].

El fármaco poliénico anfotericina B es un producto natural color amarillo/naranja obtenido de una cepa de *Streptomyces nodosus* a gran escala industrial. Posee un espectro amplio y rara vez genera resistencia [11]. La síntesis total de AmB fue descrita por primera vez por Nicolaou *et al.* en 1988 [12], pero no puede competir con la producción biotecnológica debido a altos costos y bajos rendimientos. Avances recientes han mejorado el procedimiento de síntesis, pero aquí el interés principal reside en la síntesis de nuevos derivados con una mayor actividad antifúngica, mejor solubilidad en agua y sobre todo reducción considerable de toxicidad colateral [13].

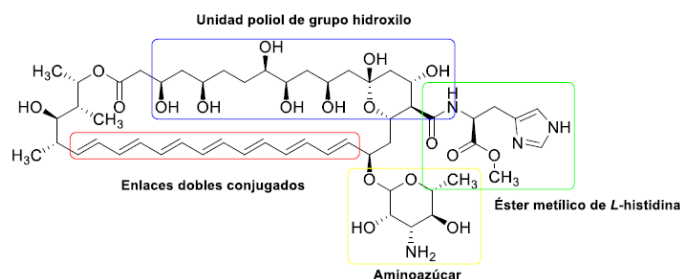
La estructura química de la AmB está compuesta por un anillo macrólido cerrado por una lactona con 37 átomos de carbono. Una parte del anillo está formado por una cadena rígida lipofílica con 7 enlaces dobles conjugados y en la parte opuesta hay un número similar de grupos hidroxilo. Por lo tanto, la molécula es anfipática y se cree que dicha característica es vital para comprender su mecanismo de acción. El macrólido contiene el aminoazúcar micosamina unido al anillo por un enlace  $\alpha$ -glicosídico [14].

La anfotericina B se fija débilmente al colesterol de las membranas de mamíferos, interacción que pudiera explicar sus efectos tóxicos [15]. Su administración se limita a la perfusión intravenosa por su menor toxicidad asociada.

AmB produce lesión renal probablemente por una variedad de mecanismos. Al principio de la terapia, hay un aumento significativo en la creatinina, seguido por efectos tóxicos directos a las arteriolas aferentes y túbulos renales, además de la vasoconstricción sistémica [16]. El daño se manifiesta como insuficiencia renal, hipocalcemia, hipomagnesemia, acidosis metabólica y poliuria secundaria a diabetes insípida [17]. Estudios en humanos han demostrado convincentemente que la administración de solución salina ya sea por vía oral o parenteral, reduce notablemente la incidencia y severidad del daño renal secundario a AmB [18].

Múltiples intentos se han hecho para mejorar las preparaciones y formas de anfotericina B. La motivación principal para el desarrollo de productos adicionales es la búsqueda de agentes que sean más eficaces, más tolerables y menos tóxicos, particularmente menos nefrotóxicos y hepatotóxicos. El entendimiento hasta ahora del mecanismo de acción ha provocado un gran número de investigaciones sobre la modificación de puntos clave en la estructura del macrólido, tales como la cadena poliénica, el grupo carboxilo o modificaciones a la estructura de la micosamina [19]. La modificación química que ha demostrado una reducción sustancial en la toxicidad es la supresión de la carga en el grupo carboxilo [20]. Algunas cepas producen análogos de AmB, donde grupos metilo sustituyen al grupo carboxilo formando ésteres, estos compuestos retienen la actividad antifúngica y reducen actividad hemolítica [21].

En nuestro grupo de investigación se ha realizado la síntesis de amidas como derivados de AmB y se ha encontrado que los formados con aminas que contienen grupos heterocíclicos nitrogenados presentan una alta actividad biológica. Este esfuerzo conjunto llevó a la síntesis del derivado denominado **A21** (Figura 2), el cual consiste en la formación de una amida entre el grupo carboxilo de la AmB con el éster metílico de la *L*-histidina, un compuesto con un menor grado de toxicidad y misma eficacia como antimicótico que AmB [22]. **A21** ha demostrado una mayor selectividad hacia las células fúngicas en comparación con las células de mamíferos. Muestra una mayor seguridad en el tratamiento de diferentes micosis (alrededor de 6 veces por vía intraperitoneal) en comparación con AmB e igual de eficaz. Otra ventaja de **A21** es su mayor solubilidad en soluciones acuosas como buffer salino de fosfatos (PBS) en comparación con AmB. Dada su igual eficacia y su mayor solubilidad y seguridad, **A21** es un candidato interesante para el tratamiento de las infecciones fúngicas sistémicas, que constituyen un riesgo sanitario creciente.



**Figura 2.** Estructura química de **A21**

Actualmente **A21** lleva doce años patentado en la Unión Europea y Canadá. Ha demostrado no solo eficacia como antifúngico si no también como antiparasitario [23], antineoplásico [24] y antiviral particularmente sobre COVID-19, este último en fase de obtención de primeros resultados.

## Objetivo

Sintetizar tres nuevos derivados heterocíclicos de AmB y evaluar su actividad antifúngica y citotóxica, así como determinar su perfil de dimerización en un medio acuoso para conocer su seguridad.

## Metodología de la investigación

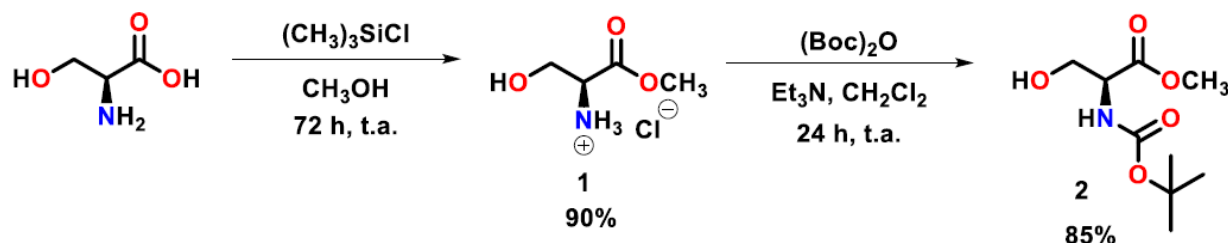
1. Llevar a cabo la síntesis de las aminas heterocíclicas derivadas del aminoácido *L*-serina y las aminas piperidina, morfolina y tiomorfolina.
2. Acoplar el fármaco *N*-Fmoc-AmB con las aminas para así obtener los derivados tipo amida que se caracterizaran tanto espectroscópica como espectrométricamente con técnicas como UV-Vis, RMN, y masas de alta resolución.
3. Determinar la concentración de dimerización para cada uno de los derivados en un medio acuoso salino como PBS (Phosphate Buffer Saline) en condiciones fisiológicas (pH 7.4), utilizando la espectroscopia UV-Vis
4. En colaboración con la Facultad de Farmacia de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos realizar la evaluación citotóxica y antimicótica de los derivados.

## Resultados

### Síntesis de los derivados AL1-3

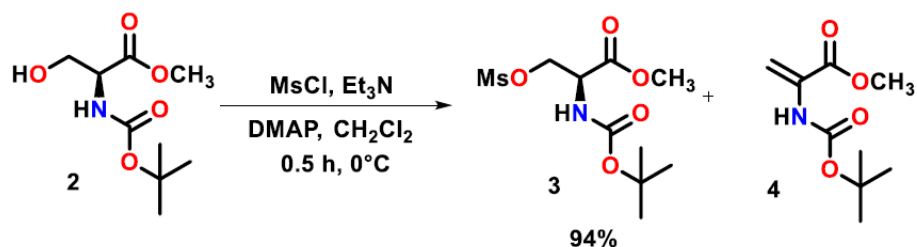
Para llevar a cabo la síntesis de las aminas heterocíclicas se usó como equivalente sintético la *L*-serina, en esta ocasión el uso del agente protector de aminas Fmoc-Osu, permite que la molécula de AmB se vuelva menos polar, con esto su manipulación y purificación adquiere mayor facilidad.

La ruta de síntesis dio inicio con la esterificación del aminoácido *L*-serina, con clorotrimetilsilano ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl) en metanol para dar la sal **1**. La sal **1** obtenida se hizo reaccionar con (Boc)<sub>2</sub>O y Et<sub>3</sub>N como base en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente, esta reacción generó al derivado *N*-Boc protegido **2** como un líquido viscoso incoloro. (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del precursor 2.

Posteriormente se continuo con la síntesis del derivado mesilado para ello el compuesto **2** se hizo reaccionar con cloruro de mesilo (MsCl) usando Et<sub>3</sub>N como base, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente, el derivado mesilado **3** se obtuvo con rendimiento del 90% y trazas del compuesto α,β-insaturado **4** (Esquema 2).



**Esquema 2.** Síntesis del derivado mesilado **3**.

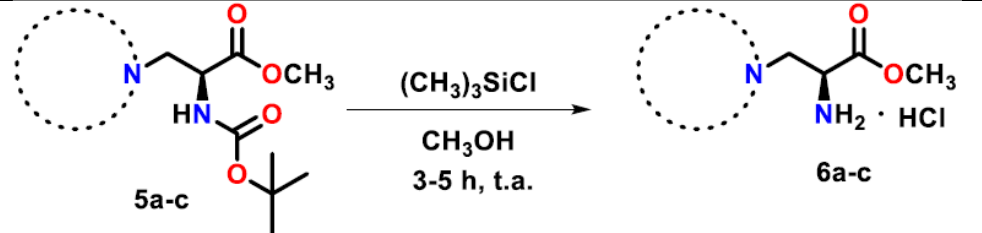
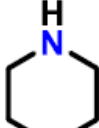
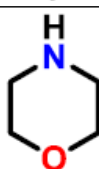
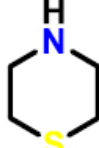
El compuesto **3** es un líquido viscoso color naranja; cabe mencionar que la mezcla de productos no se separó, por lo que el rendimiento incluye el compuesto **4**. Para fines de la siguiente reacción no es tan crítica la presencia de este en el medio. El mesilato **3** se hizo reaccionar con piperidina, morfolina y tiomorfolina, usando como base Et<sub>3</sub>N y como disolvente acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN). Las aminas correspondientes **5a-c** se obtuvieron con rendimientos moderados después de su purificación (ver tabla 1).

**Tabla 1.** Síntesis de las aminas heterocíclicas 5a-c.

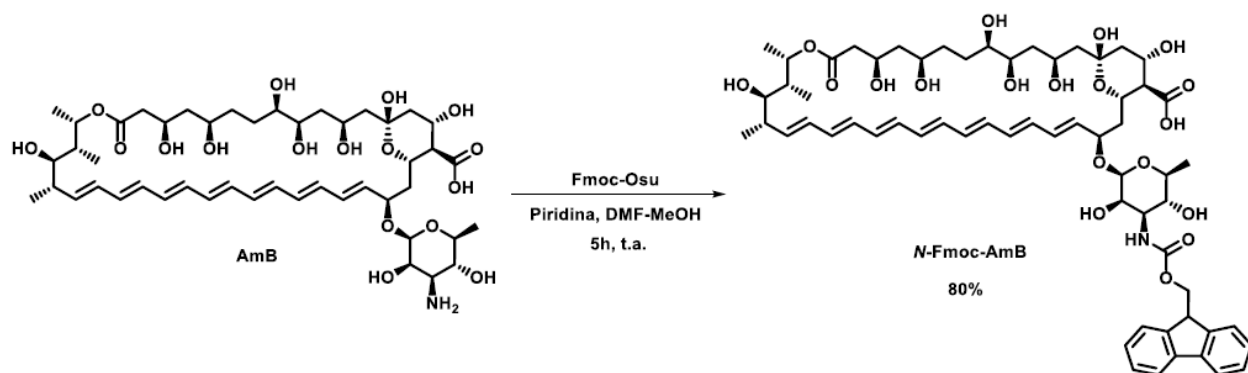
Compuesto	Amina heterocíclica	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
5a		1.5	52
5b		1.0	67
5c		0.5	18

Para desproteger las aminas **5a-c** se usaron 3.5 equivalentes de clortrimetilsilano en metanol, ver tabla 2. Los productos **6a-c** se obtuvieron como diclorhidratos con buenos rendimientos, el compuesto **6b** presentó problemas en el tratamiento por lo que no se logró determinar su rendimiento.

Tabla 2. Desprotección de las aminas **5a-c**.

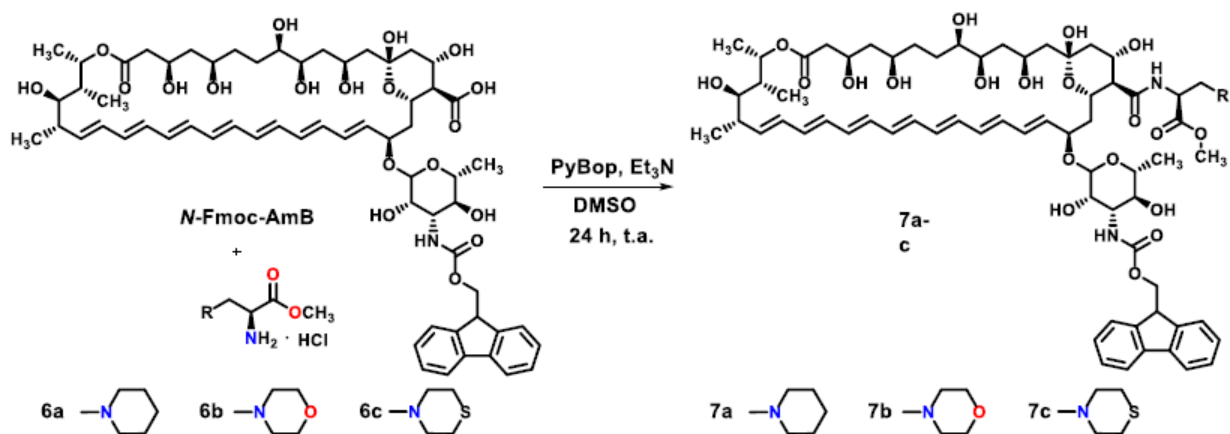
			
Compuesto	Amina heterocíclica	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
<b>6a</b>		3.0	38
<b>6b</b>		5.0	-
<b>6c</b>		4.5	77

Para obtener una AmB más pura se decidió proteger el grupo amino del anillo de micosamina con el grupo protector de aminas Fmoc-Osu, esto permitió una purificación por cromatografía en columna (Esquema 3). Este compuesto ya se encuentra reportado en la literatura [25].



Esquema 3. Síntesis de *N*-Fmoc-AmB.

La síntesis de los derivados heterocíclicos tipo amida de anfotericina B se realizó usando como materia prima la *N*-Fmoc-AmB purificada y las condiciones de reacción son las descritas en el método reportado por Preobrazhenskaya y colaboradores [26] (esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de los precursores 7a-c.

Para eliminar el grupo protector Fmoc, los derivados se trataron con piperidina, los resultados se muestran en la tabla 3.

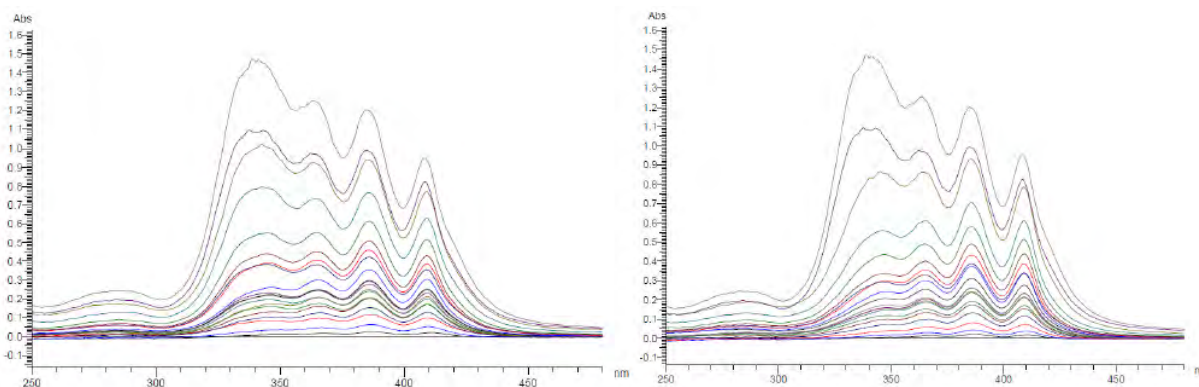
Tabla 4. Desprotección del grupo amino para la obtención de los derivados AL1-3.

Compuesto	R	Rendimiento (%)	Punto de descomposición (°C)
AL1		63	136
AL2		60	130
AL3		79	141

### Determinación del umbral de dimerización de los derivados.

Una estimación de la agregación del compuesto poliénico puede obtenerse a partir de la razón entre la absorbancia en espectroscopía UV/Vis a una longitud de onda de 347 nm y a 409 nm, la primera longitud de onda está relacionada con la agregación y la segunda con el estado monomérico [27]. Cuando la razón es constante refleja la presencia de un solo perfil, en la gráfica se presenta como una pendiente; a cierta concentración esta comienza a subir y es indicativo que la agregación comienza a aparecer. Cuando se grafica en función de la concentración es posible determinar el umbral de dimerización; si el derivado dimeriza a mayor concentración esto se relaciona con una menor toxicidad.

Los espectros correspondientes al compuesto **AL1** comparados con los de **A21** (Figura 3) muestran perfiles bastante similares, lo que en primera instancia sugiere comportamiento muy parecido.



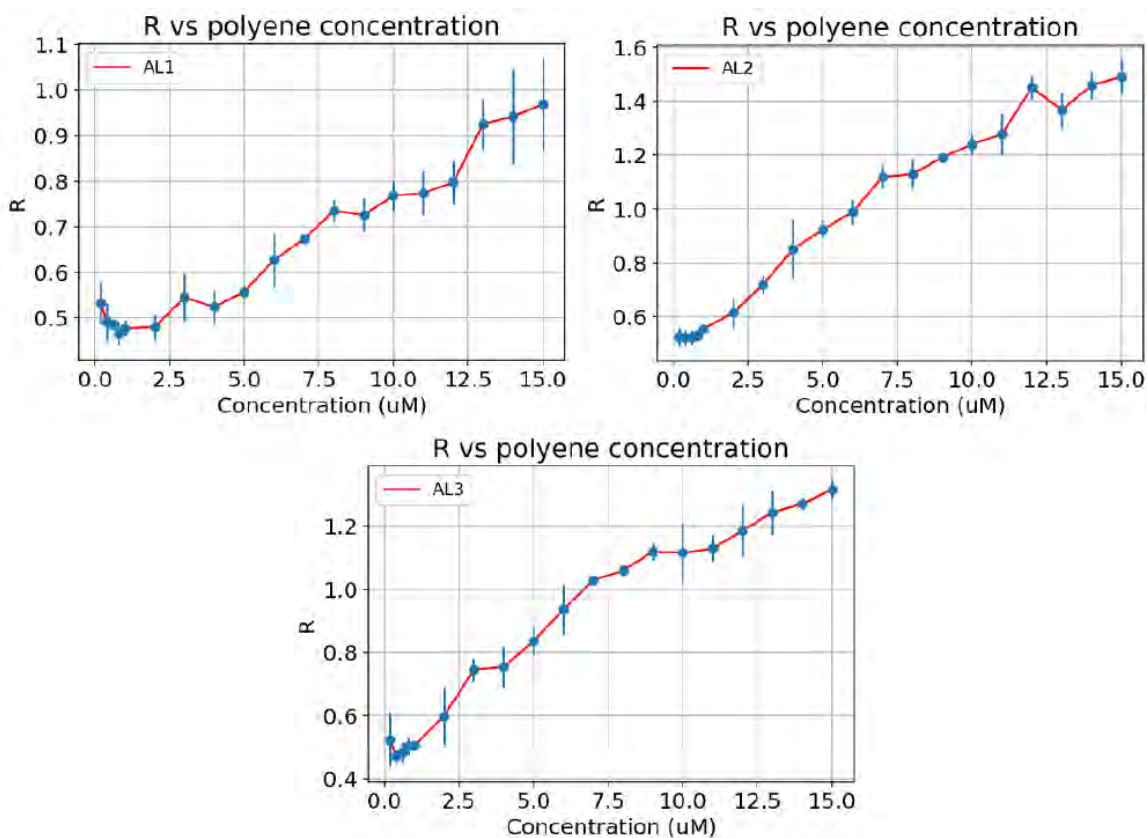
**Figura 3.** Espectros de absorción de los derivados **AL1** y **A21**. A la izquierda se presenta los espectros de **A21** a concentraciones de 1-15, 20, 25, 30, 35 y 40  $\mu\text{M}$ . A la derecha se presenta los espectros de **AL1** a las mismas concentraciones.

Con esta información se determinó la razón (R) entre el valor de la absorbancia a 347 nm y 409 nm de cada concentración en unidades micromolar ( $\mu\text{M}$ ) y esta a su vez de cada derivado, con los datos obtenidos se realizaron las siguientes gráficas donde se muestra la concentración a la cual dimeriza cada compuesto (Figura 4).

En la tabla 5 se muestran las concentraciones de dimerización de los tres derivados hererocíclicos comparadas con AmB.

**Tabla 5.** Umbral de dimerización de los derivados heterocíclicos y de AmB.

Derivado	Umbral de dimerización ( $\mu\text{M}$ )
AmB	0.2
<b>AL1</b>	2
<b>AL2</b>	0.5
<b>AL3</b>	1



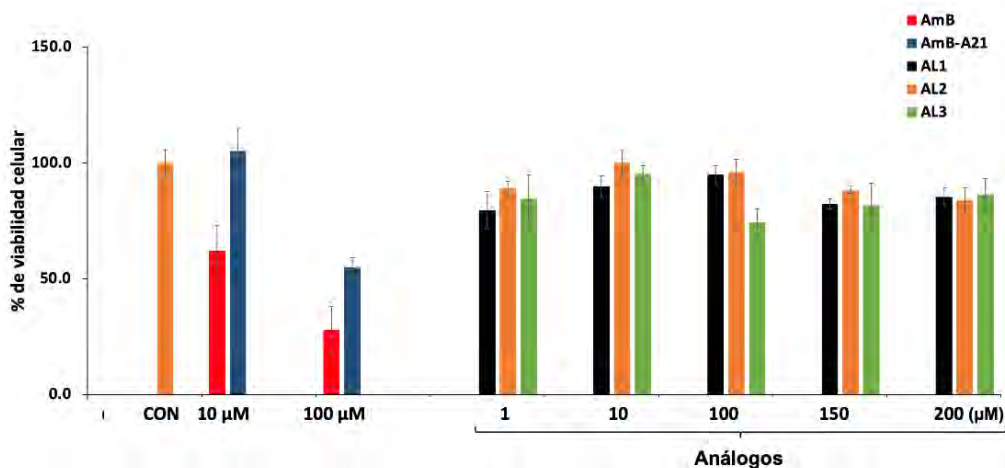
**Figura 4.** Razón entre 347 y 409 nm en función de la concentración de los derivados **AL1**, **AL2** y **AL3**.

### Evaluación de la actividad citotóxica y antimicótica de los derivados AL1-3.

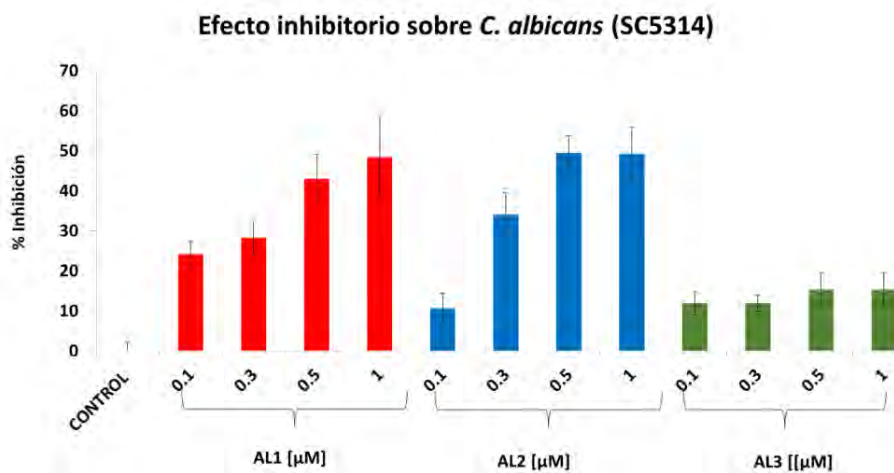
Los estudios microbiológicos de toxicidad e inhibición se llevaron a cabo en colaboración con el Laboratorio de Farmacología, Toxicología e Inmunomoduladores de la Facultad de Farmacia de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

La citotoxicidad se llevó a cabo en células renales, como control negativo se utilizó DMSO y como positivo AmB y **A21**, como puede observarse en la gráfica los compuestos son seguros a concentraciones de hasta 200 uM (Figura 5).

Para la actividad antimicótica el control utilizado fueron levaduras sin fármaco y se hicieron a 4 diferentes concentraciones, como puede observarse aún no se ha alcanzado el efecto máximo, a pesar de ello no son mejores candidatos que el derivado **A21** ya que a la misma concentración **A21** tiene inhibición prácticamente de dos veces, excepto con **AL3** donde la actividad es muy baja (Figura 6).



**Figura 5.** Actividad citotóxica de AL1-3



**Figura 6.** Actividad antimicótica de AL1-3 en *Candida albicans*.

## Conclusiones

Se obtuvieron tres nuevos derivados tipo amida de Anfotericina B **AL1-3** con incorporación de aminas heterocíclicas en su estructura, los rendimientos de las reacciones fueron considerables.

El umbral de dimerización de los derivados **AL1-3**, fue mayor que el fármaco de referencia AmB, es decir, disminuyó la toxicidad de las moléculas, aumentando la solubilidad y siendo más selectivas, la actividad antimicótica se conservó a excepción de **AL3**; cabe señalar que ninguno de los compuestos superó al derivado promisorio **A21**. La actividad citotóxica mostró que los compuestos son seguros.

Se seguirá en la búsqueda de nuevos derivados a partir de un diseño racional multidisciplinario basado en cálculos teóricos y técnicas experimentales de la biofísica como la microscopía de fuerza atómica y electrofisiología.

## Referencias

1. Gómez B.L, Escandón P. Las infecciones fúngicas: una amenaza creciente. *Biomédica*. 2023, 43, (Supl.1),11-6.
2. Cavassin, F.B.; Baú-Carneiro, J.L.; Vilas-Boas, R.R.; Queiroz-Telles, F. Sixty Years of Amphotericin B: An Overview of the Main Antifungal Agent Used to Treat Invasive Fungal Infections. *Infect. Dis. Ther.* 2021, 10, 115–147.
3. Hamill, R. J. *Drugs*, 2013, 73, 919–934.
4. Huang, W., Zhang, Z., Han, X., Tang, J., Wang, J., Dong, S., and Wang, E. *Biophys. J.* 2002, 83, 3245–3255.
5. Mayayo, E.; *Rev Iberoam Micol*, 2004, 21, 1-9.
6. Quindos, G.; *Rev Iberoam Micol*, 2002, 19, 1-4.
7. Brooks, G.; Carroll, K.; Butel, J.; Morse, S.; Mietzner, T.; *Microbiología médica*, 25<sup>ed</sup>, Mc Graw Hill, 2011, pág.:625-660.
8. Carolus H, Pierson S, Lagrou K, Van Dijck P. Amphotericin B and Other Polyenes-Discovery, Clinical Use, Mode of Action and Drug Resistance. *J Fungi*. 2020, 6, 321.
9. Choy H.L, Gaylord E.A, Doering T.L. Ergosterol distribution controls surface structure formation and fungal pathogenicity. *mBio*. 2023,14, e0135323.
10. Cuenca-Estrella, M.; *Rev Esp Quimioter*, 2010, 23(4), 169-176.
11. Cohen, B.E.; *International Journal of Pharmaceutics*, 1998, 162, 95–106.
12. Kyriacos C. Nicolaou, R. A. Daines, Y. Ogawa, and T. K. Chakraborty. *Journal of the American Chemical Society* 1988 110, 4696-470.
13. Lemke, A.; Kiderlen, A.F.; Kayser, O.; *Appl Microbiol Biotechnol*, 2005, 68, 151–162.
14. Ganis, P.; Avitabile, G.; Mechlinski, W.; Schaffner, C.P. Polyene Macrolide Antibiotic Amphotericin B. Crystal Structure of the N-Iodoacetyl Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 4560–4564.
15. Haro-Reyes, T.; Díaz-Peralta, L.; Galván-Hernández, A.; Rodríguez-López, A.; Rodríguez-Fragoso, L.; Ortega-Blake, I. Polyene Antibiotics Physical Chemistry and Their Effect on Lipid Membranes; Impacting Biological Processes and Medical Applications. *Membranes* 2022, 12, 681.
16. Sawaya, B.P.; Weihprecht, H.; Campbell, W.R.; Lorenz, J.N.; Webb, R.C.; Briggs, J.P.; Schnermann, J. Direct Vasoconstriction as a Possible Cause for Amphotericin B-Induced Nephrotoxicity in Rats. *J. Clin. Investig.* 1991, 87, 2097–2107.

17. Downes, K.J.; Hayes, M.; Fitzgerald, J.C.; Pais, G.M.; Liu, J.; Zane, N.R.; Goldstein, S.L.; Scheetz, M.H.; Zuppa, A.F. Mechanisms of Antimicrobial-Induced Nephrotoxicity in Children. *J. Antimicrob. Chemother.* 2020, 75, 1–13.
18. Olson, J.A.; Adler-Moore, J.P.; Schwartz, J.; Jensen, G.M.; Proffitt, R.T. Comparative Efficacies, Toxicities, and Tissue Concentrations of Amphotericin B Lipid Formulations in a Murine Pulmonary Aspergillosis Model. *Antimicrob. Agents Chemother.* 2006, 50, 2122–2131.
19. Flores, J.D; “Síntesis y evaluación biológica de análogos de Histidina de la anfotericina B” Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca Morelos 2009.
20. Endo, M. M., Cioffi, A. G., and Burke, M. D. Our path to less toxic Amphotericins. *Synlett.* 2016, 27, 337–354.
21. Carmody, M.; Murphy, B.; Byrne, B.; Power, P.; Rai, D.; Rawlings, B.; Caffrey, P.; *Journal of Biological Chemistry*, 2005, 280 (41), 34420- 34426. 22.
22. Antillón, A.; de Vriesf, A.; Espinosa-Caballero, M.; Falcón-González, J. M.; Flores-Romero, D.; González-Damián, J.; Jiménez-Montejo, F. E.; León-Buitimea, A.; López-Ortiz, M.; Magaña, R.; Marrinkf, S. J.; Morales-Nava, R.; Periole, X.; Reyes-Esparza, J.; Rodríguez Lozada, J.; Santiago-Angelino, T. M.; Vargas González, M. C.; Regla, I.; Carrillo-Tripp, M.; Fernández-Zertuche, M.; Rodríguez-Fragoso, L.; Ortega-Blake, I. *PLoS One* 2016, 11(9), 1-38.
23. Martínez, I.; Rivera-Santiago, L.; Rodríguez-Hernández, K.D.; Galván-Hernández, A.; Rodríguez-Fragoso, L.; Díaz-Peralta, L.; Torres-Martínez, L.; Agredano-Moreno, L.T.; Jiménez-García, L.F.; Ortega-Blake, I.; et al. A Promising Amphotericin B Derivative Induces Morphological Alterations, Mitochondrial Damage, and Oxidative Stress In Vitro and Prevents Mice from Death Produced by a Virulent Strain of *Trypanosoma cruzi*. *Microorganisms* 2024, 12, 1064.
24. Rodriguez-Fragoso, L., Zamora-Morán, E., Rodríguez-López, A., Ortega-Blake, I., Hernandez, A. G., & Diaz-Peralta, L. Amphotericin-A21 produces antiproliferative effects through modulating EGFR expression in glioblastoma multiforme cells. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.* 2024, 389, 59.
25. Anna N. Tevyashova, Elena N. Bychkova, Svetlana E. Solovieva, George V. Zatonsky, Natalia E. Grammatikova, Elena B. Isakova, Elena P. Mirchink, Ivan D. Treshchalin, Eleonora R. Pereverzeva, Evgeny E. Bykov, Svetlana S. Efimova, Olga S. Ostroumova, and Andrey E. Shchekotikhin. *ACS Infect. Dis.* 2020, 6, 2029–2044.
26. Preobrazhenskaya, M. N.; Olsufyeva, E. N.; Solovieva, S. E.; Tevyashova, A. N.; Reznikova, M. I.; Luzikov, Y. N.; Terekhova, L. P.; Trenin, A. S.; Galatenko, O. A.; Treshalin, I. D.; Mirchink, E. P.; Bukhman, V. M.; Sletta, H.; Zotchev, S. B. *J. Med. Chem.* 2009, 52, 189.
27. Starzyk J, Gruszecki M, Tutaj K, Luchowski R, Szlazak R, Wasko P, et al. Self-Association of Amphotericin B: Spontaneous Formation of Molecular Structures Responsible for the Toxic Side Effects of the Antibiotic. *J Phys Chem B.* 2014; 118, 13821-13832.

# Fabricación de nanopartículas metálicas mediante irradiación con pulsos láser. Citlali Sánchez Aké. Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM. email: citlali.sanchez@icat.unam.mx

## Resumen

Las nanopartículas metálicas poseen propiedades fisicoquímicas únicas que las hacen altamente prometedoras en aplicaciones como la optoelectrónica y la fotocatalisis. No obstante, para su aprovechamiento a gran escala, es fundamental contar con métodos de fabricación de bajo costo que permitan un control preciso sobre su forma, tamaño y composición. En este contexto, los láseres pulsados se presentan como herramientas versátiles para su producción, aunque aún existen desafíos por superar para optimizar su control.

En esta plática exploraremos dos metodologías basadas en láser pulsado para la fabricación de nanopartículas metálicas: (i) ablación láser en líquidos y (ii) irradiación de películas delgadas.

La ablación láser en líquidos consiste en evaporar un metal dentro de un medio líquido, donde la posterior agregación del material vaporizado da lugar a la formación de nanopartículas.

Por otro lado, la irradiación de películas delgadas, también conocida como *dewetting* o *retroceso*, implica exponer películas metálicas delgadas a pulsos láser de nanosegundos. La interacción del láser con el material provoca su fusión, lo que, a través de un proceso espontáneo, genera estructuras discontinuas de dimensiones nanométricas que, al solidificarse, se transforman en nanoestructuras.

Ambos métodos permiten la producción de nanopartículas de alta pureza y pueden aplicarse a prácticamente cualquier metal. Durante la plática, se describirá el uso de láseres de pulsos cortos para obtener nanopartículas metálicas, así como los mecanismos de formación y el impacto de los parámetros del láser en sus dimensiones y estructura.

## El láser como herramienta de fabricación

Hoy en día, los láseres tienen aplicaciones en una amplia variedad de campos, desde la medicina y la manufactura hasta las comunicaciones y tareas cotidianas como el almacenamiento de información, la lectura de códigos, elementos decorativos, apuntadores, el funcionamiento de los ratones ópticos, así como en procesos de soldadura y corte, entre otros.

Resulta curioso que, en 1960, cuando Theodore Maiman realizó la primera demostración de un láser en los laboratorios Hughes, en Estados Unidos, se dijera que "El láser es una solución en busca de un problema". Esta frase reflejaba que, en aquel momento, el láser era simplemente la confirmación experimental de la emisión estimulada descrita por Albert Einstein, sin una aplicación práctica definida. Con el tiempo, sin embargo, el láser se convirtió en una herramienta indispensable en múltiples ámbitos.

Las propiedades que distinguen al láser de otras fuentes de luz y que justifican su uso en diversas aplicaciones son: (i) Coherencia temporal y espacial, lo que significa que la fase de las ondas

emitidas es predecible en el tiempo y en distintos puntos del espacio. (ii) Baja divergencia, lo que permite que el haz se propague con poca dispersión. (iii) Alta densidad de potencia, que lo hace capaz de concentrar grandes cantidades de energía en áreas pequeñas. (iv) Rango espectral reducido, lo que le permite ser una fuente cuasimonocromática.

Los láseres pueden clasificarse según su potencia y sus aplicaciones. Los de baja potencia se utilizan en comunicaciones, metrología, entretenimiento, almacenamiento de información, impresoras y escáneres. Por otro lado, los de alta potencia se emplean en aplicaciones militares, espectroscopía química, procedimientos médicos (cirugías, terapias, tratamientos dermatológicos, etc.), investigación científica (fusión láser, pulsos ultracortos para el análisis de estructuras atómicas, aceleración de partículas, etc.) y procesos industriales como soldadura, recubrimiento, ablación y depósito por láser.

El uso de un láser de alta potencia sobre un material sólido permite modificar su superficie en una región muy localizada (desde micrómetros hasta milímetros) sin afectar el resto del material en bulto. Esto se debe a que la energía del haz láser ya sea continuo o pulsado, es absorbida en la superficie del sólido, donde provoca excitaciones y desexcitaciones electrónicas en lapsos extremadamente cortos. La interacción láser-materia en la región superficial alcanza tasas de calentamiento y enfriamiento extremadamente rápidas (del orden de  $10^3$ - $10^{10}$  K/s). Así, dentro del rango de densidad de energía típicamente empleado ( $0.1$ - $10$  J/cm<sup>2</sup>), solo la zona irradiada experimenta un aumento de temperatura, mientras que el resto del material permanece prácticamente inalterado.

### Ablación láser en líquidos para formar nanopartículas en solución coloidal

Una de las técnicas para producir nanopartículas mediante láseres de alta potencia es la ablación láser. El término "ablación" hace referencia a la remoción de material, y en este caso, implica eliminar pequeñas cantidades de un sólido al enfocar un haz láser sobre su superficie. Si la densidad de energía del láser es lo suficientemente alta, el material irradiado se evapora, y es precisamente este material vaporizado el que da origen a las nanopartículas. Cuando la ablación láser se realiza en un medio líquido, las nanopartículas generadas permanecen dispersas en el líquido, formando lo que se conoce como una solución coloidal. Este proceso es particularmente llamativo: al dirigir un haz láser pulsado de alta potencia sobre un fragmento de oro sumergido en agua, bastan unos pocos pulsos para que el líquido adquiera un tono rojizo. Esto ocurre porque el oro desprendido por el láser se dispersa en el agua, y las nanopartículas son las responsables de esta coloración (ver figura 1).

Este método, conocido como ablación láser en líquidos, se considera altamente seguro, ya que no genera polvo fino ni nanopartículas suspendidas en el aire, reduciendo el riesgo de inhalación para el personal del laboratorio. Además, es una técnica versátil y robusta, capaz de producir nanopartículas de una amplia variedad de materiales, simplemente sumergiéndolos en un solvente y exponiéndolos a un haz láser.



**Figura 1.** Comparación de agua tridestilada pura antes (vial de la derecha) y después (vial de la izquierda) de realizar ablación láser a un blanco de oro durante 15 min con pulsos de 8 ns de duración a una energía de 80 mJ a frecuencia de repetición de 10 Hz.

Existen dos configuraciones básicas para la fabricación de nanopartículas mediante ablación láser en líquidos, cuya diferencia radica en el tipo de blanco u objetivo del cual se obtiene el material para formar las nanopartículas: puede emplearse un blanco sólido o polvos/hojuelas.

En el caso de un blanco sólido, es necesario que este se desplace, ya sea girando o moviéndose en el plano XY, para minimizar el daño en su superficie. Este detalle es crucial, ya que el láser va erosionando el blanco, lo que altera su rugosidad y, en consecuencia, la eficiencia en la entrega de energía de los pulsos láser, afectando la reproducibilidad del experimento. Durante la irradiación, el líquido suele agitarse magnéticamente para evitar que las nanopartículas generadas permanezcan en la trayectoria del láser. De lo contrario, estas partículas pueden absorber una parte significativa de la energía del láser, reduciendo la cantidad de luz que llega al blanco y disminuyendo la eficiencia del proceso. Para mitigar este problema, algunos grupos de investigación han desarrollado sistemas en los que el líquido fluye continuamente dentro de una celda, lo que mejora la limpieza de la trayectoria del láser. Sin embargo, este enfoque requiere un mayor volumen de líquido, lo que diluye la concentración de nanopartículas en la solución final.

Cuando se utiliza polvos u hojuelas dispersos en el líquido como blanco, el proceso se conoce como fragmentación por láser. En este caso, las partículas iniciales, que suelen tener dimensiones micrométricas, se fragmentan hasta alcanzar tamaños nanométricos. Un desafío de esta técnica es que la solución resultante contiene tanto partículas micro como nanométricas, lo que requiere un paso adicional de separación. Además, durante la irradiación láser se suele agitar la solución para garantizar que la interacción del láser con el material sea uniforme.

La elección del líquido es un factor determinante, ya que no solo influye en las aplicaciones potenciales de las nanopartículas, sino también en sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, si el objetivo es producir nanopartículas de oro para aplicaciones biomédicas, es imprescindible utilizar agua ultrapura para evitar contaminaciones. En contraste, cuando se trabaja con metales propensos a la oxidación, como el cobre, se prefiere un solvente como acetona, que ayuda a reducir la oxidación. En estos casos, también pueden emplearse agentes reductores o solventes como propanol, acetona o tolueno. Sin embargo, algunos de estos solventes, como el tolueno o la

acetona, pueden favorecer la formación de una fina capa de carbono sobre la superficie de las nanopartículas, lo que puede modificar sus propiedades.

En el caso de nanopartículas bimetalicas, el líquido utilizado puede influir en si las partículas resultan en una aleación homogénea o en una configuración núcleo-coraza. Por ejemplo, si se realiza la ablación láser de un blanco sólido compuesto por una aleación de hierro y oro (Au:Fe) en un solvente inorgánico, es más probable que se formen nanopartículas con un núcleo de hierro y una coraza de oro. En cambio, si la ablación se lleva a cabo en agua, se obtiene un núcleo de oro rodeado de óxido de hierro. Estos efectos resultan de un proceso complejo donde la química del solvente y la dinámica de formación de las nanopartículas juegan un papel crucial.

### **Producción de nanopartículas mediante *dewetting* inducido por láser de películas delgadas**

Existen diversas técnicas para la fabricación de nanopartículas, cada una con sus ventajas y limitaciones. Algunas permiten que las nanopartículas permanezcan adheridas a sustratos sólidos, lo cual es esencial para aplicaciones en sensores y dispositivos. Entre ellas, las técnicas litográficas ofrecen un control preciso sobre el tamaño, la morfología y la disposición periódica de las NPs nanopartículas. Sin embargo, su alto costo y la complejidad de los procesos limitan su viabilidad para producción en masa o en áreas extensas.

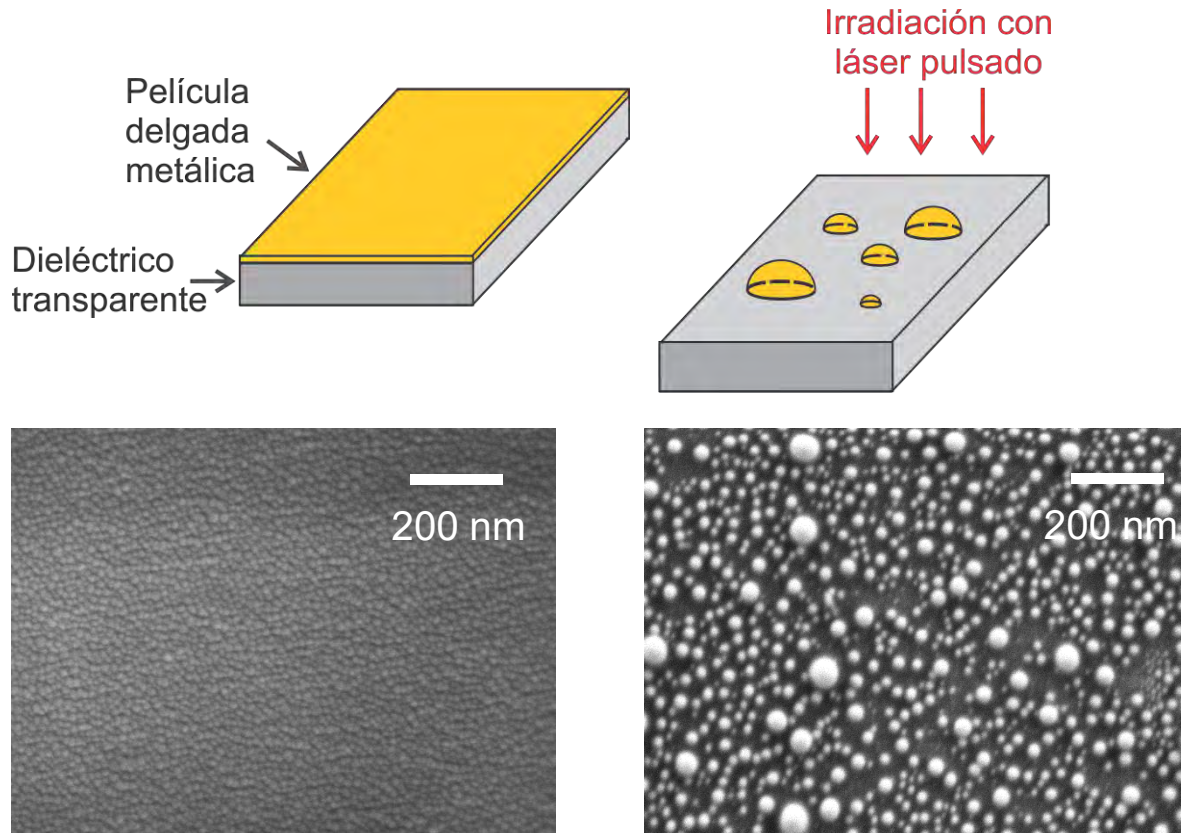
En términos de escalabilidad, una alternativa prometedora es el *dewetting* espontáneo (o *retroceso* espontáneo), un método eficaz para la fabricación de nanoestructuras fotónicas avanzadas. Este fenómeno ocurre cuando una película delgada sobre un sustrato inerte se reorganiza de manera natural, formando estructuras discontinuas como gotas, islas o morfologías irregulares. El *dewetting* puede ser inducido térmicamente mediante recocido en horno o por irradiación láser de películas metálicas delgadas. Al enfriarse y solidificarse, las gotas o nanoislas resultantes se convierten en NPs desordenadas, adheridas al sustrato. Estas estructuras han demostrado ser útiles en aplicaciones como la coloración de superficies, la fabricación de sensores, dispositivos fotovoltaicos y la conversión no lineal de frecuencias.

Cuando la película metálica se funde —ya sea por calentamiento en horno o por irradiación láser—, el metal en fase líquida puede migrar y formar islas o gotas, siempre que su interacción con el sustrato sea lo suficientemente débil. Este fenómeno se observa con facilidad en metales nobles depositados sobre vidrio, silicio o polímeros, aunque también es posible en metales no nobles, aunque requieran temperaturas más elevadas.

El uso de láser pulsado (típicamente de nanosegundos) para inducir el *dewetting* ofrece varias ventajas sobre el recocido térmico convencional:

1. Compatibilidad con materiales sensibles al calor: Permite la producción de NPs sobre sustratos con bajo punto de fusión, como materiales orgánicos y flexibles.

- Control de área de irradiación: Se puede seleccionar con precisión la zona donde ocurrirá el *dewetting*, desde regiones microscópicas (del tamaño del *spot* láser) hasta áreas más grandes mediante el escaneo del sustrato.
- Generación de estructuras periódicas: La irradiación láser con patrones de interferencia permite la formación de arreglos ordenados de NPs.



**Figura 2. Formación de nanopartículas metálicas mediante irradiación con láser de pulsos de nanosegundos.** Se muestra una película de oro de 20 nm de espesor antes y después de ser irradiada con 5 pulsos láser.

Las propiedades ópticas de las NPs obtenidas mediante *dewetting* inducido por láser dependen de múltiples parámetros experimentales, entre ellos:

- Espesor de la película metálica
- Tipo de sustrato
- Longitud de onda, duración del pulso y perfil del haz láser
- Densidad de energía del láser y número de pulsos

El coeficiente de absorción del metal influye en la profundidad de penetración óptica del láser, determinando si este alcanza o no el sustrato subyacente. Además, la difusión térmica en la zona irradiada depende de las propiedades térmicas tanto del metal como del sustrato. Dependiendo de la energía del láser y la duración del pulso, el material puede alcanzar su punto de fusión o

incluso de evaporación. Diversos modelos han sido utilizados para estimar la evolución de la temperatura en función del tiempo y la posición, con distintos niveles de complejidad y precisión.

## Bibliografía

1. Barcikowski, B., et al., Handbook of laser synthesis of colloids, e-book, DuEPublico (2019) doi.org/10.17185/duepublico/70584.
2. Laser Ablation in Liquids, Pan Stanford Publishing, Editor Guowei Yang, 2012.
3. Ye, J., D. Zuev, and S. Makarov, Dewetting mechanisms and their exploitation for the large-scale fabrication of advanced nanophotonic systems. *International Materials Reviews*, 2019. 64(8): p. 439-477.
4. Beliatas, M.J., et al., Organic solar cells with plasmonic layers formed by laser nanofabrication. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15(21): p. 8237-8244.
5. Peláez, R.J., et al., 2D plasmonic and diffractive structures with sharp features by UV laser patterning. *Nanotechnology*, 2013. 24(9): p. 095301.
6. Cardinal, M.F., et al., Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering. *Chemical Society Reviews*, 2017. 46(13): p. 3886-3903.
7. Cesca, T., et al., Bidimensional ordered plasmonic nanoarrays for nonlinear optics, nanophotonics and biosensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018.
8. Henley, S.J., J.D. Carey, and S.R.P. Silva, Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films. *Physical Review B*, 2005. 72: p. 195408-1-10.
9. Lorenz, P., et al., Laser-induced fabrication of randomly distributed nanostructures in fused silica surfaces. *Applied Physics A*, 2013. 111: p. 1025-1030.
10. Ruffino, F., et al., Towards a laser fluence dependent nanostructuring of thin Au films on Si by nanosecond laser irradiation. *Applied Surface Science*, 2012. 258(23): p. 9128-9137.
11. Favazza, C., R. Kalyanaraman, and R. Sureshkumar, Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms. *Nanotechnology*, 2006. 17: p. 4229-4234.
12. Constantinescu, C., et al., Laser processing of metal thin films using transparent microsphere arrays. *Applied Surface Science*, 2015. 336: p. 112-117.
13. Sánchez-Aké, C., et al., Buffer-layer-assisted morphological manipulation of metal nanoparticle arrays by laser irradiation. *Applied Surface Science*, 2019. 487: p. 726-733.
14. Amendola, V., et al., Formation of alloy nanoparticles by laser ablation of Au/Fe multilayer films in liquid environment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. 489: p. 18-27.

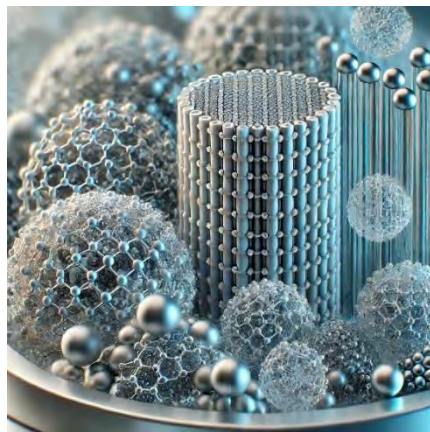
Nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones. J. F. Barrón, E. F Pinzón Escobar, H. Montiel\*. Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Micro y Nanotecnologías, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, DF 04510, México. \*herlinda.montiel@icat.unam.mx

## Resumen

El comportamiento de los materiales magnéticos depende del tamaño de partícula, por lo que es posible clasificar el tipo de magnetismo dependiendo de la dimensión del material. De tal forma es posible determinar la estructura de dominios magnéticos dependiendo de la microestructura del material, así se tendrá una estructura multidominio cuando el material presente tamaños de partícula micrométricos y se comportará como un material superparamagnético para tamaños de partículas nanométricos. La física de materiales de baja dimensionalidad es diferente a la física de sistemas macroscópicos y sobre todo cuando se refiere a sistemas magnéticos, ya que si las dimensiones de las partículas de un material son nanométricas el número de átomos que las conforman son del orden de algunas centenas y un gran porcentaje de átomos se ubicará en la superficie. Los materiales magnéticos de tamaño nanométrico son de gran interés por sus posibles aplicaciones en el área bio, existiendo un repunte en el uso de las nanopartículas magnéticas en aplicaciones médicas.

## Nanomateriales y nanotecnología.

Se consideran nanomateriales cuando al menos una de sus dimensiones se encuentra en la escala nanométrica (Figura 1), donde un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ), es comúnmente aceptado que la escala nanométrica está comprendida entre 1 nm y 100 nm, aunque este límite suele extenderse para cubrir a los materiales de dimensiones submicrométricas.



**Figura 1.** Concepción artística de una colección de nanomateriales, presentados como arreglos de nanopartículas y nanotubos. Imagen creada con DALL.E vía ChatGPT.

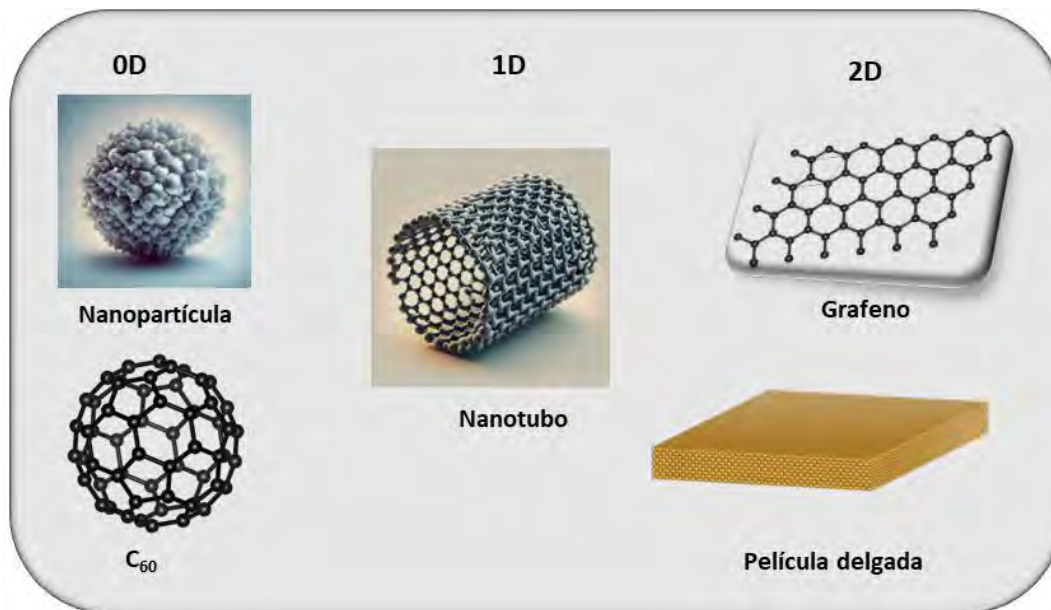
Una forma de clasificar a los nanomateriales es hacerlo en función del número de dimensiones nanométricas [1], de esta manera se tienen:

- Materiales con una dimensión nanométrica (materiales 2D): películas delgadas y recubrimientos.
- Materiales con dos dimensiones nanométricas (materiales 1D): nanotubos, nanopilares.
- Materiales con tres dimensiones nanométricas (materiales 0D): nanopartículas y puntos cuánticos.

Adicionalmente, se reconoce la existencia de nanomateriales 3D que son aquellos construidos a partir de bloques de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Estos pueden ser arreglos tridimensionales de nanopartículas o nanotubos o materiales nanocompuestos (ver Figura 2).

La escala nanométrica representa un puente entre las propiedades de los materiales a escala atómica y a escala macroscópica. A nivel nanométrico, los materiales pueden presentar propiedades físicas y químicas únicas que difieren significativamente de su contraparte macroscópica.

El desarrollo de aplicaciones basadas en nanomateriales es el campo conocido como nanotecnología, este término fue acuñado por el premio nobel Richard P. Feynman en 1959. Se considera que la nanotecnología comenzó a desarrollarse a partir de la década de 1980 con la invención del microscopio de efecto túnel y el descubrimiento de los fullerenos. Las propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas y químicas de las nanopartículas les confieren un valor elevado por sus aplicaciones tecnológicas en campos como la electrónica, sistemas energéticos, catálisis, la medicina, materiales estructurales y aplicaciones ambientales.



**Figura 2.** Ejemplos de nanomateriales de dimensionalidad 0D, 1D y 2D.

Las propiedades especiales de las nanopartículas se deben en gran medida a su gran superficie y la forma en como ésta interactúa con su ambiente. En este sentido, las nanopartículas pueden visualizarse como materiales que están compuestos por un **núcleo** o capa central cuya estructura atómica corresponde a la del material en bulto. Dicho núcleo posee una envoltura o **capa superficial**, cuya estructura difiere de la del núcleo debido a que los enlaces atómicos no están completos y obligan a una reorganización estructural de la superficie. Este rearrreglo estructural provee a la superficie de distintas propiedades de reactividad fisicoquímica, las cuales se pueden modular a través de su funcionalización con iones metálicos, surfactantes, polímeros o biomoléculas.

### Clasificación de las nanopartículas

Las nanopartículas pueden clasificarse en diferentes categorías de acuerdo con sus propiedades químicas, tamaño y morfología. En la Tabla 1 se presenta un resumen con las diferentes categorías antes mencionadas.

*Tabla 1. Clasificación de nanopartículas [2].*

<b>Clasificación de las nanopartículas</b>	<b>Categorías</b>	<b>Tipos</b>	<b>Ejemplos</b>
	Forma y dimensiones	Dimensión cero	Puntos cuánticos, núcleo-coraza
		Una dimensión	Películas y recubrimientos
		Dos dimensiones	Nanotubos, fibras, etc.
		Tres dimensiones	Partículas, puntos cuánticos, etc.
	Composición de fases	Fase simple	Partículas cristalinas y amorfas.
		Doble fase	Partículas recubiertas y compósitos.
		Multi fase	Aerogeles.
	Naturaleza del material	Metálicas puras	Fe, Au, Ag, Ni, Cu, Co, etc.
		Óxidos metálicos	ZnO, TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CrO <sub>2</sub> , CuO
		Calcógenos metálicos	PbS, ZnS, CdS, ZnSe, CdTe, HgS, CuInSe
		Bimetálicas	Co-Mo, Pt-Ni, Ag-Au, Zn-Ag
		Orgánicas	Óxido de grafeno, CNT, Fullerenos.

Otra forma común de clasificar las nanopartículas es la basada en sus propiedades fisicoquímicas y sus aplicaciones [3], [4]:

- *Nanopartículas basadas en carbono.* Se conforman principalmente por fullerenos y los nanotubos de carbono, las cuales tienen un interés comercial debido a su conductividad eléctrica, su afinidad electrónica, alta dureza, estructura y versatilidad.
- *Nanopartículas metálicas.* Están compuestas puramente de precursores metálicos y debido a sus bien conocidas resonancias de plasmónicas superficiales localizadas, poseen características optoelectrónicas únicas, que las hacen excelentes para aplicaciones ópticas avanzadas.
- *Nanopartículas cerámicas.* Son sólidos inorgánicos no metálicos, los cuales son sintetizados mediante el calentamiento y sucesivamente su enfriamiento. Sus principales aplicaciones se encuentran en la catálisis, fotocatalisis, fotodegradación de colorantes, aplicaciones de imágenes entre otras.
- *Nanopartículas semiconductoras.* Como su nombre lo indica, son materiales que poseen propiedades entre los metales y los no metales, por lo que sus principales aplicaciones se encuentran los dispositivos electrónicos, la optoelectrónica y la fotocatalisis.
- *Nanopartículas poliméricas.* Son principalmente partículas orgánicas que usualmente tienen forma de esferas o cápsulas, por lo que son ampliamente utilizadas en procesos catálisis orgánicos, la biomedicina como medios de distribución de medicamento o el tratamiento de cáncer.
- *Nanopartículas basadas en lípidos.* Como su nombre lo indica, están compuestas de un núcleo sólido de lípidos y una matriz compuesta de moléculas lipófilas solubles, por lo que sus principales aplicaciones también se encuentran en el área de la biomedicina.

### Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son partículas que están compuestas de materiales magnéticos, como el Hierro, Níquel, Cobalto, aleaciones de estos elementos y sus óxidos [5]. Estas nanopartículas pueden ser monodominio o multidominio, dependiendo del tamaño de partícula, de tal forma para un tamaño de 10 a 20 nm se pueden considerar como nanopartículas magnéticas monodominio, y partículas superparamagnéticas para tamaños menores de 50 nm, las cuales son de principal interés en diversos campos debido a sus propiedades como resultado de sus dimensiones [6].

Las nanopartículas magnéticas monodominio poseen propiedades como anisotropía magnética, baja temperatura de Curie, bajos campos coercitivos y alta eficiencia de calentamiento [6]. Este tipo de nanopartículas es interesante debido a que pueden ser detectadas y manipuladas mediante campos magnéticos externos y desmagnetizarse una vez que el campo magnético sea retirado, evitando la aglomeración de las partículas.

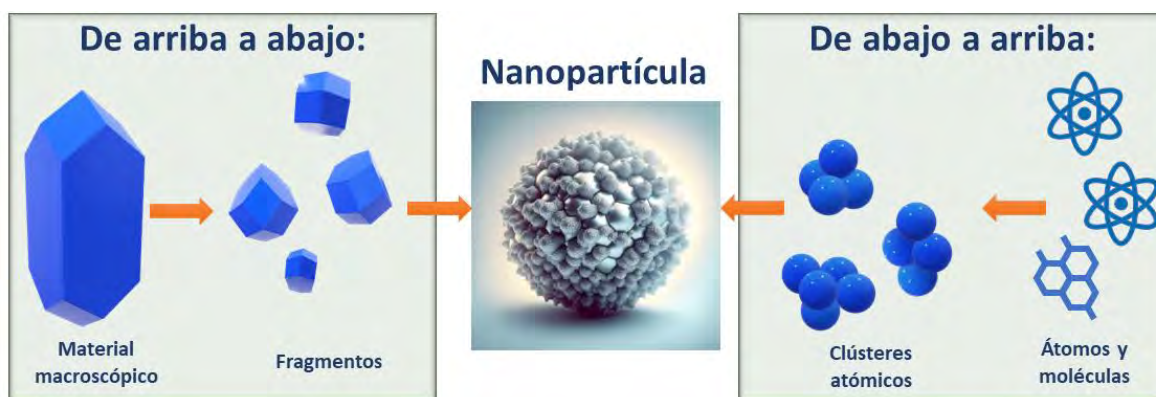
### Síntesis de nanopartículas

En general, se reconocen dos enfoques opuestos para la síntesis de estructuras nanométricas (Figura 3), siendo conocidos como de **arriba-abajo** (“*top-down*” en inglés) y de **abajo-arriba** (“*bottom-up*”, en inglés) [1], [7].

La síntesis de **arriba-abajo** cual consiste en un proceso substractivo, en el cual se parte de una pieza de material macroscópico que se fragmenta en estructuras más pequeñas. Dicha

fragmentación se lleva a cabo por medio de procesos físicos como la molienda mecánica, la litografía, la erosión catódica o la ablación láser. Este enfoque posee la ventaja de ser económicamente viable para la producción de nanomateriales en grandes cantidades, sin embargo, posee la desventaja de un pobre control sobre la distribución de tamaños y la forma de las nanopartículas obtenidas.

En el segundo enfoque, la síntesis de **abajo hacia arriba** emplea procesos aditivos que parten de grupos de átomos y moléculas que son ensamblados hasta alcanzar las dimensiones de una nanopartícula. En este tipo de procesos se utilizan métodos de síntesis química como sol-gel, coprecipitación y métodos de transporte de vapores como el depósito de vapor químico, y el depósito por haces moleculares. Estos poseen la ventaja de proporcionar un mayor nivel de control sobre la distribución de tamaño y la geometría de las nanopartículas, sin embargo, el uso de reactivos y algunos disolventes costosos y tóxicos es una de sus mayores desventajas, aunadas al requerimiento general de un posprocesamiento adicional para la separación y purificación de las nanopartículas.



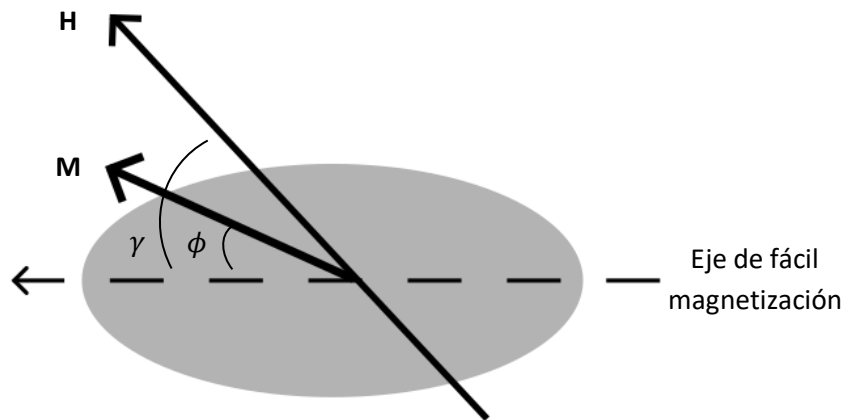
*Figura 3. Representación esquemática de los enfoques “de arriba a abajo” y “de abajo a arriba” para la síntesis de nanopartículas.*

### Modelo de Stoner-Wohlfarth

El modelo de Stoner-Wohlfarth es un modelo propuesto en 1948, que describe la magnetización de partículas o agregados monodominio con anisotropía uniaxial, la cual es resultado de la anisotropía de forma más la anisotropía magnetocristalina. Esto ocurre típicamente a tamaños de partícula menores a 100 nm, en donde las paredes de dominio no pueden existir debido al balance entre la energía de intercambio y la energía de anisotropía magnetocristalina, resultando en una partícula monodominio [8].

Este modelo se basa en el análisis energético de la magnetización en función del campo magnético aplicado, restringiendo la partícula monodominio a una geometría esférica o elipsoide prolato, con anisotropía uniaxial y magnetización uniforme (ver Figura 4), teniendo

como consecuencia directa que la partícula tenga energía de intercambio constante y que se pueda definir un eje de fácil magnetización [9].



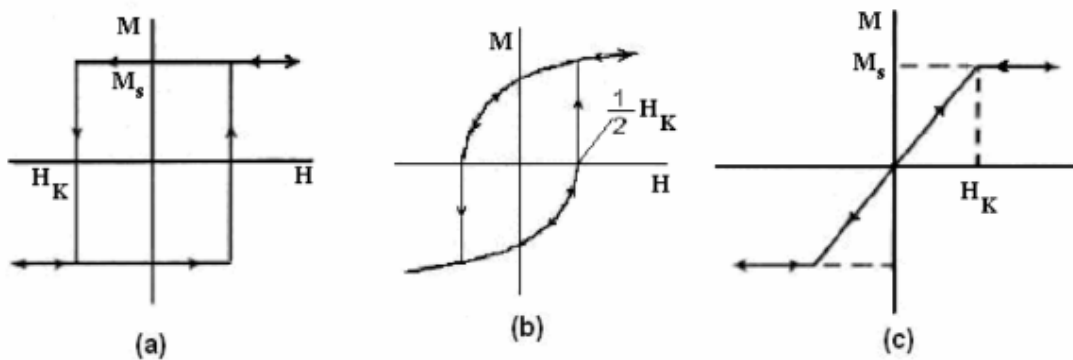
**Figura 4.** Geometría elipsoidal prolato de una partícula monodominio, uniaxial con magnetización uniforme.

Esta energía puede ser escrita de la siguiente forma [10]:

$$E = KV \text{sen}^2 \gamma - MVH \cos(\phi - \gamma)$$

En donde  $K$ , es la constante de anisotropía;  $V$  es el volumen de la partícula;  $H$  es el campo magnético aplicado;  $\gamma$  y  $\phi$  son los ángulos de  $M$  y  $H$ , respectivamente. En esta ecuación la primera componente ( $KV \text{sen}^2 \gamma$ ) representa la densidad de energía de anisotropía, mientras que la segunda componente ( $MVH \cos(\phi - \gamma)$ ) representa la densidad de energía aportada por el campo aplicado  $H$ .

El ciclo de histéresis de la magnetización puede ser encontrado numéricamente de la componente  $M \cos(\phi - \gamma)$ , en función del ángulo  $\phi$  entre el campo magnético aplicado  $H$  y el eje de fácil magnetización. En la Figura 5 se muestran los casos: (a) cuando el campo magnético  $H$  se aplica paralelo al eje de fácil magnetización ( $\phi = 0^\circ$ ), la partícula alcanza el máximo campo coercitivo, que coincide con el campo anisotropía  $H_K$  ( $H = H_K$ ), la magnetización cambia de sentido instantáneamente, b) para un ángulo  $\phi = 45^\circ$ , la partícula cambia el sentido de la magnetización a  $\frac{1}{2}$  de la fuerza  $H$  requerido cuando  $\phi = 0^\circ$ , c) por último, en el eje de difícil magnetización cuando  $\phi = 90^\circ$ , no existe una curva de histéresis, sino que la magnetización incrementa gradualmente con  $H$ , hasta llegar a la magnetización de saturación.



**Figura 5.** Ciclos de histéresis calculados con un ángulo de orientación  $\phi$  igual a (a)  $0^\circ$ , (b)  $45^\circ$  y (c)  $90^\circ$  [9].

### Superparamagnetismo (SPM) y relajación magnética

Los materiales magnéticos exhiben el fenómeno de la **relajación magnética**, el cual consiste en la fluctuación aleatoria de sus estados de magnetización como producto de la agitación térmica del medio. En una nanopartícula magnética, la energía de anisotropía ( $E_K$ ) promueve un estado de magnetización fija en una dirección, pues  $E_K$  corresponde a una barrera energética que separa a distintos estados de magnetización asociados a mínimos locales de energía. En cambio, a cualquier temperatura mayor a 0 K y menor a la temperatura de Curie del material ( $0K < T < T_C$ ), la energía térmica ( $E_\theta = k_B T$ ) promueve una distribución aleatoria en la dirección de  $M$ , en donde las fluctuaciones entre los distintos mínimos locales ocurren dentro de un *tiempo de relajación magnética* característico  $\tau_N$  [11].

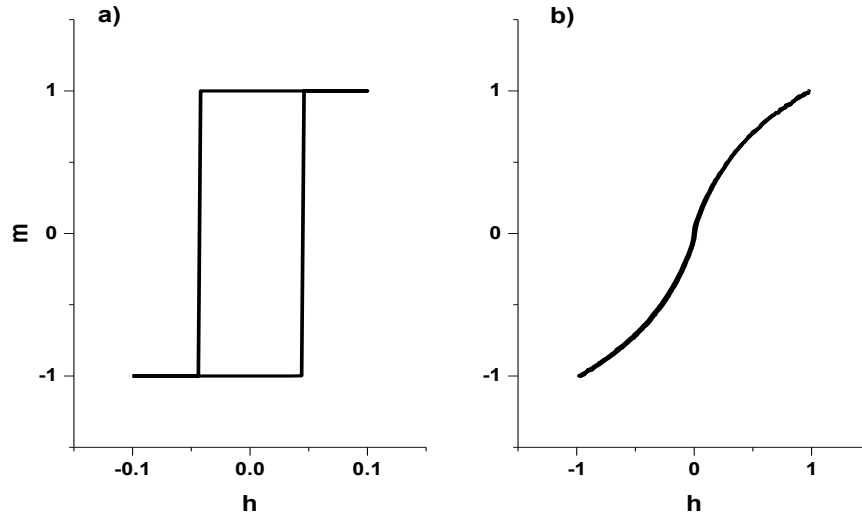
El fenómeno de relajación magnética se modela comúnmente con la ecuación de Arrhenius-Néel, en donde el tiempo de relajación magnética depende exponencialmente de la barrera de anisotropía magnética [11]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \sigma$$

En donde  $\sigma_u = KV/(k_B T)$ , es el *parámetro adimensional de la barrera energética*, siendo  $K$  la constante de anisotropía de la partícula de volumen  $V$ . El factor preexponencial  $\tau_0$  depende de la temperatura y de los parámetros del material magnético, sin embargo, es comúnmente aceptado que tiene un valor aproximado de  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  s [12].

Cuando se realiza una medición magnética dentro de un tiempo de muestreo  $t_m$ , tal que  $\tau_N > t_m$ , se observa que la magnetización de la partícula es estable y se encuentra en un *estado bloqueado*. En este caso, la medición detectará un ciclo de magnetización con histéresis (Figura 6.a). Por el contrario, cuando el tiempo de relajación es menor al tiempo de medición  $\tau_N < t_m$ , las fluctuaciones térmicas hacen que la magnetización promedio sea cero y que se pierda el comportamiento de histéresis magnética (Figura 6.b). En este caso la nanopartícula se comporta como un material paramagnético con un momento magnético muy grande, lo cual se conoce

como estado *superparamagnético* (SPM) [13], [14]. Por convención, se ha establecido un tiempo de  $t_m = 100$  s como el límite que separa a los estados bloqueado y SPM.



**Figura 6.** Ciclos de magnetización de nanopartículas magnéticas a) en el estado bloqueado y b) en el estado SPM. La magnetización  $m = M/M_s$  y el campo magnético  $h = H/H_K$  se presentan en unidades adimensionales.

A partir de ecuación de Arrhenius-Néel, se observa que existen dos vías para que una partícula magnética con una constante de anisotropía  $K$  transite al estado SPM. Una es a través del incremento en la temperatura, lo cual promueve fluctuaciones cada vez más rápidas en la magnetización. En este punto se define a la temperatura de bloqueo del material ( $T_B$ ), la cual es aquella en la cual  $\tau_N = t_m = 100$  s, y está dada por:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(100 \text{ s}/\tau_0)} \approx \frac{KV}{25k_B}$$

La otra vía, consiste en la disminución del volumen de la partícula, pues su energía de anisotropía total depende linealmente de  $V$ . De esta manera, a una temperatura fija se puede definir un volumen crítico de transición superparamagnética ( $V_{SPM}$ ), el cual se define como:

$$V_{SPM} = \frac{25k_B T}{K}$$

Si se asume una nanopartícula esférica, el radio crítico superparamagnético estará dado por  $r_{SPM} = (3V/4\pi)^{1/3}$ .

La importancia de las nanopartículas superparamagnéticas ( $NP_{SPM}$ ) radica en su capacidad para interactuar con campos magnéticos de manera controlada; pues exhiben elevados valores de magnetización ( $M$ ) y susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) mientras están expuestas a una excitación magnética, pero dichas propiedades se promedian a cero cuando se remueven los campos magnéticos.

Este comportamiento permite el desarrollo de diversas aplicaciones nanotecnológicas en campos tan diversos como: biorremediación ambiental, biomedicina y sensores.

### Aplicaciones de las nanopartículas

Las partículas que dependen de su composición tienen diversos campos de aplicación e investigación, entre las cuales se pueden destacar aplicaciones ambientales, biomedicina, agricultura, electrónica, alimentos y aplicaciones militares. A continuación, se muestran algunos ejemplos:

#### *Aplicaciones Ambientales [2], [3], [4]*

- **Biorremediación:** Las nanopartículas pueden ser utilizadas para catalizar, remover agentes tóxicos y remediación del agua y del suelo. Las nanopartículas de plata pueden degradar algunos tintes orgánicos del agua; las nanopartículas de hierro son usadas para remover solventes clorados del agua; y las nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro pueden ser usadas para absorber metales pesados como mercurio, talio, cadmio y arsénico del agua.
- **Sensores:** Las nanopartículas pueden ser utilizadas para detectar ciertos agentes tóxicos o biológicos, como metales pesados. Por ejemplo, las nanopartículas de oro se usan para detectar mercurio en agua.

#### *Biomedicina[15]*

- **Transporte de fármacos:** Las NP<sub>SPM</sub> se funcionalizan con moléculas de fármacos que se pueden guiar hacia células y tejidos específicos mediante campos magnéticos, liberando de forma precisa el fármaco donde se requiere.
- **Contraste en imagenología por resonancia magnética (MRI):** La magnetización de las NP<sub>SPM</sub> interactúa con el espín nuclear del hidrógeno (<sup>1</sup>H), lo cual crea un mayor nivel de contraste en MRI para la visualización de órganos y tejidos.
- **Terapia por hipertermia magnética (THM):** La elevada susceptibilidad de las NP<sub>SPM</sub> permite que éstas absorban calor cuando son expuestas a campos magnéticos alternos de radiofrecuencias (100 kHz -10 MHz). Dado que este calentamiento es altamente localizado, se puede emplear para el tratamiento del cáncer al promover la apoptosis de las células malignas.

#### *Agricultura [4], [6]*

- **Pesticidas y fertilizantes:** Permiten mejorar la eficiencia de los pesticidas, mediante el control y el transporte selectivo de los ingredientes que permiten controlar plagas y la nutrición de los cultivos, entre estos se destaca el uso de partículas de plata, zinc, cobre, oro, aluminio y hierro.

#### *Electrónica [4], [6]*

- **Pantallas y dispositivos de almacenamiento de energía:** Las Nanopartículas de oro y plata son investigadas y utilizadas para mejorar la conductividad de las pantallas LCD y OLED, mejorando el brillo, contraste y color de éstas. Por otra parte, las nanopartículas de Zinc, que pueden emplearse en el uso de baterías y capacitores.
- **Almacenamiento de datos:** Los materiales magnéticos como el hierro, cobalto y níquel, durante años se han utilizado como dispositivos de almacenamiento, sin embargo, el uso de nanopartículas promete incrementar su capacidad, mejorar su eficiencia energética y velocidad, algo que también es aplicable a otros dispositivos electrónicos como los procesadores.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido por la DGAPA a través del proyecto PAPIIT IN113624

## Referencias

- [1] N. Abid *et al.*, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review,” Feb. 01, 2022, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.cis.2021.102597.
- [2] N. Ranjan and R. Kumar, “Nanoparticles: Properties and its 3D printing applications,” *Mater Today Proc*, vol. 48, pp. 1316–1319, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.004.
- [3] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [4] K. A. Altammar, “A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges,” *Front Microbiol*, vol. 14, Apr. 2023, doi: 10.3389/fmicb.2023.1155622.
- [5] N. Joudeh and D. Linke, “Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists,” *J Nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, p. 262, Jun. 2022, doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
- [6] F. Eker *et al.*, “A Comprehensive Review of Nanoparticles: From Classification to Application and Toxicity,” *Molecules*, vol. 29, no. 15, p. 3482, Jul. 2024, doi: 10.3390/molecules29153482.
- [7] K. A. Altammar, “A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges,” Apr. 17, 2023, *Frontiers Media S.A.* doi: 10.3389/fmicb.2023.1155622.
- [8] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511781599.
- [9] J. F. Barrón López, “Efectos de la interaccion magnetica en las particulas de ferrita de cobalto obtenidas por el método de sol-gel,” Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, 2007.
- [10] H. C. S. Joachim Stöhr, *Magnetism*, 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. doi: 10.1007/978-3-540-30283-4.

- [11] W. T. Coffey and Y. P. Kalmykov, “Thermal fluctuations of magnetic nanoparticles: Fifty years after Brown,” *J Appl Phys*, vol. 112, no. 12, p. 121301, Dec. 2012, doi: 10.1063/1.4754272.
- [12] H. Worm, “On the superparamagnetic-stable single domain transition for magnetite, and frequency dependence of susceptibility,” *Geophys J Int*, vol. 133, no. 1, pp. 201–206, Apr. 1998, doi: 10.1046/j.1365-246X.1998.1331468.x.
- [13] A. P. Guimarães, “The Basis of Nanomagnetism,” in *Principles of Nanomagnetism*, 1st ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, ch. 1, pp. 1–20. doi: 10.1007/978-3-642-01482-6\_1.
- [14] G. Ortega and E. Reguera, “Biomedical applications of magnetite nanoparticles,” in *Materials for Biomedical Engineering*, A.-M. Holban and A. M. Grumezescu, Eds., Elsevier, 2019, pp. 397–434. doi: 10.1016/B978-0-12-816913-1.00013-1.
- [15] G. Kandasamy and D. Maity, “Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics,” *Int J Pharm*, vol. 496, no. 2, pp. 191–218, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.10.058.

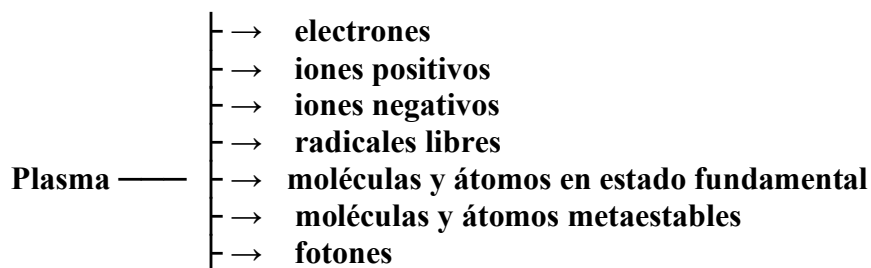


## Introducción

El plasma es considerado el cuarto estado de agregación de la materia, después de los estados sólido, líquido y gas. Representa más del 98% de la materia en el universo. El plasma se produce al ionizar total o parcialmente un gas. Se puede utilizar cualquier fuente de energía para su generación (mecánica, térmica, química, eléctrica, óptica, radiación electromagnética ionizante o una combinación de éstas), la forma de energía más utilizada son los campos eléctricos o electromagnéticos (1).

El estado de plasma se alcanza cuando buena parte de las partículas que componen el gas alcanzan tanta energía como para que sea posible su ionización liberando una alta densidad de electrones. Los electrones producidos y sus colisiones posteriores con los átomos y moléculas del gas generan las especies reactivas que interaccionarán con el entorno (2). Cuando un electrón colisiona con un átomo o molécula puede ocurrir una amplia gama de procesos físicos tales como ionización, disociación, ionización disociativa, captura electrónica disociativa, ionización por captura electrónica y excitaciones atómicas o moleculares. Las especies formadas en dichos procesos se convierten en los reactivos de la química del plasma.

Por lo tanto, el plasma está compuesto por electrones, iones positivos y negativos, radicales libres altamente reactivos, moléculas y átomos del gas en estados fundamental y excitado (metaestables), así como fotones de luz ultravioleta y visible generados por el retorno de los estados excitados electrónicamente, atómicos y moleculares, a su estado fundamental (Figura 1).

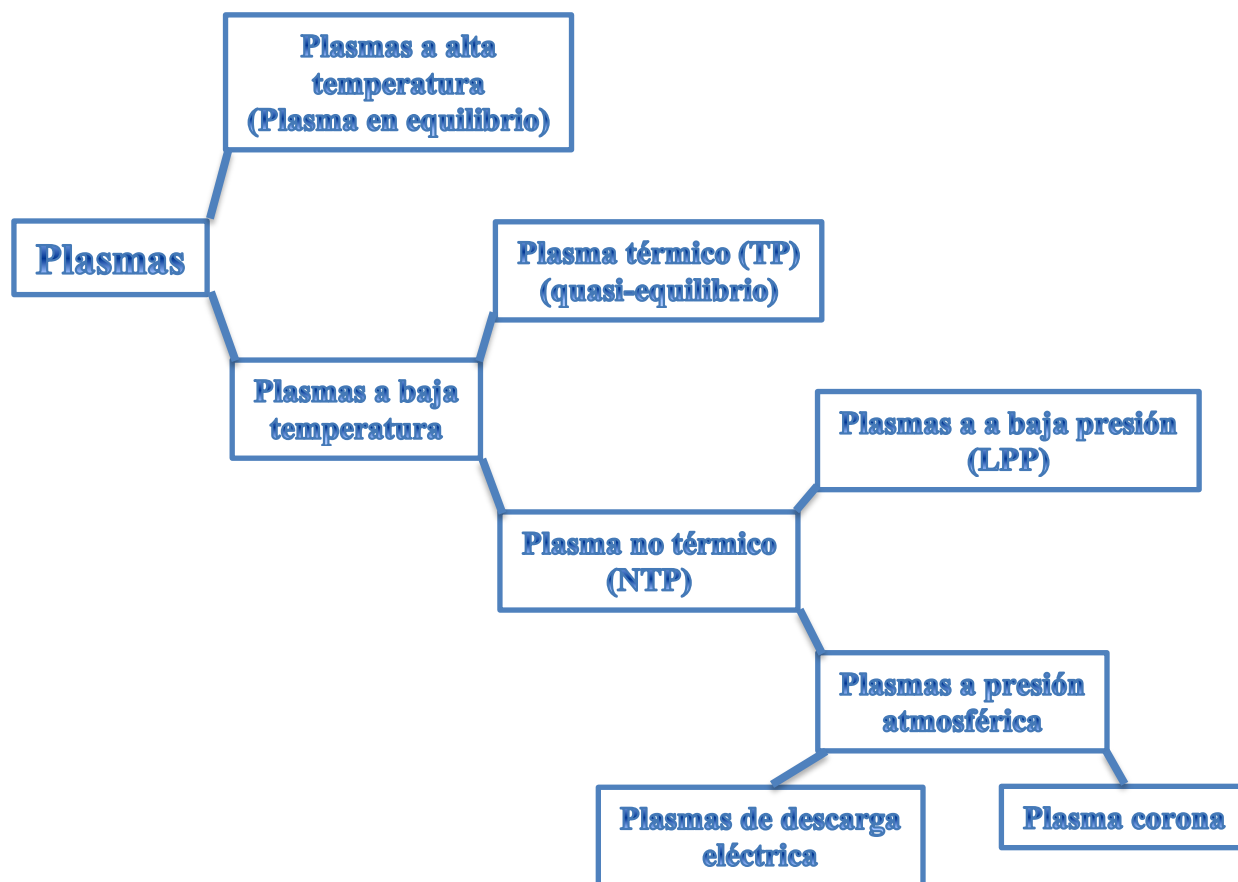


*Figura 1. Especies reactivas del plasma.*

El plasma puede existir en un rango extremadamente amplio de temperatura y presión.

## Clasificación del plasma

Una de las clasificaciones más habituales es la siguiente (3). Se pueden distinguir dos grupos principales: los plasmas a alta temperatura o temperatura de fusión y los plasmas a baja temperatura (Figura 2).



*Figura 2. Clasificación del plasma.*

### Plasmas a alta temperatura o temperatura de fusión

La alta temperatura implica que todas las especies (electrones, iones y especies neutras) se encuentran en un estado de equilibrio térmico. El plasma de fusión láser es un ejemplo. La temperatura de los electrones ( $T_e$ ) es igual a la temperatura de los iones, ( $T_i$ ) y la temperatura de las partículas neutras del gas ( $T_g$ ). La  $T_e \approx T_i \approx T_g = 10^6 - 10^8 K$  y la densidad electrónica ( $n_e$ ) es  $\geq 10^{20}/m^3$ .

### Plasmas a baja temperatura

Los plasmas de baja temperatura se pueden clasificar, según los niveles energéticos relativos de los electrones y partículas pesadas (iones y neutras), en plasma térmico o TP (por las siglas de *thermal plasma*) también llamado plasma de cuasi-equilibrio, que se encuentra en un estado de equilibrio térmico local o LTE (por las siglas en inglés de *local thermal equilibrium*), y plasma no térmico o NTP (*non thermal plasma*), también llamado plasma de no equilibrio o plasma frío.

## Plasma térmico (TP) o de cuasi-equilibrio

En el TP, la alta temperatura implica que todas las especies químicas se encuentran en estado de equilibrio termodinámico o de cuasiequilibrio. La  $T_e \approx T_i \approx T_g \leq 2 \times 10^4 \text{ K}$  y la densidad electrónica,  $n_e \geq 10^{20} / \text{m}^3$ .

Ejemplos de estos plasmas son los de arco de plasma, las antorchas de plasma y las descargas acopladas inductivamente por radiofrecuencia (RF). Estas fuentes producen un alto flujo de calor y se utilizan principalmente en áreas como el procesamiento de materiales y el tratamiento de materiales de desecho, reduciendo la contaminación ambiental.

## Plasma no térmico (NTP), plasma de no equilibrio o plasma frío

En el plasma frío, el enfriamiento de los iones y de las moléculas sin carga es más efectivo que la transferencia de energía de los electrones en las colisiones, por lo que no se alcanza el equilibrio térmico y el gas permanece a temperatura ambiente ( $T_e \gg T_i \approx T_g$ ) (4). Casi toda la energía permanece en los electrones y por lo tanto casi toda la temperatura.

La  $T_e \gg T_i \approx T_g \leq 300 \dots \dots 10^3 \text{ K}$  y la densidad electrónica ( $n_e \approx 10^{10} / \text{m}^3$ ).

Debido a que en el NTP la  $T_g$  permanece a baja temperatura ofrece la posibilidad de utilizarlo en tejidos biológicos y en el tratamiento de materiales sensibles al calor. El NTP es capaz de destruir, a temperatura ambiente, microorganismos con un daño al entorno mínimo o nulo por calor.

## Clasificación del plasma no térmico o plasma frío

Los plasma no térmicos NTPs se pueden generar en cámaras de vacío denominándose plasmas de baja presión o LPP (*low pressure plasma*) o a presión atmosférica denominados plasmas a presión atmosférica o APP (*atmospheric pressure plasma*).

En los plasmas a baja presión ( $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  kPa), la frecuencia de las colisiones de los electrones es baja por lo que no se produce el calentamiento de las partículas pesadas. El plasma no está en equilibrio térmico local (LTE) lo que significa que la temperatura de las partículas pesadas (iones y neutras) es más baja que la de los electrones. Las colisiones inelásticas entre los electrones y las partículas pesadas producen excitación y/o ionización de las especies presentes. Las colisiones inelásticas se presentan cuando la energía de los electrones es lo suficientemente alta, las colisiones modifican la estructura electrónica de las especies neutras generándose especies excitadas o iones.

Cuando la presión aumenta, las colisiones elásticas e inelásticas de los electrones se intensifican. Las colisiones elásticas se generan al interactuar un electrón incidente con una partícula pesada, resultando en una desviación de su trayectoria sin producir ninguna alteración de la estructura electrónica de las partículas pesadas. El aumento de las colisiones de los electrones producirá el calentamiento de las partículas pesadas reduciéndose la diferencia de temperatura entre éstas y los electrones. En esta situación el estado del plasma se acerca al estado de LTE (5). Por lo tanto, la potencia de la fuente de alimentación influye mucho en el estado del plasma (LTE o no). En general, una potencia alta induce plasma en LTE (por ejemplo, plasmas de arco) mientras que

una potencia baja o una potencia pulsada de la fuente de alimentación produce un plasma que no está en LTE. En este último caso, la corta duración del pulso evita que se establezca el estado de equilibrio.

### Plasma a baja presión

Los plasmas de descarga luminiscente de baja presión son de gran interés en la investigación básica, así como en la industria microelectrónica y la tecnología de materiales. Estos plasmas se producen en reactores de vacío que los hacen muy costosos. Además, la densidad de partículas activadas es relativamente baja.

Estos plasmas se producen en el interior de cámaras especiales de vacío a una presión de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  kPa ( $10^{-1}$  a  $10^{-3}$  mbar) que los hacen muy costosos. Además, la densidad de partículas activadas es relativamente baja (5).

### Plasma a presión atmosférica

Los equipos que producen este plasma trabajan a presión atmosférica lo que simplifica enormemente el equipo y abarata tanto los costos de producción como de mantenimiento, además de permitir trabajar con materiales especialmente sensibles y con tejidos vivos “*in situ*”.

### Bases de la generación del plasma frío a presión atmosférica

A diferencia de los materiales conductores, los materiales aislantes tienen electrones fuertemente ligados a sus átomos, impidiendo el flujo de electrones. La fuerza que mantiene estos electrones en su lugar no es infinita y con suficiente voltaje éstos pueden ganar suficiente energía para ser arrancados de su núcleo, convirtiéndose el material aislante en un material conductor. El voltaje necesario para iniciar una descarga eléctrica o generar un arco eléctrico en un gas entre dos electrodos es llamado voltaje umbral y se conoce como voltaje de ruptura o resistencia dieléctrica.

Aunque el aire es normalmente un excelente aislante eléctrico, si se somete a un voltaje de 30 kV entre dos electrodos separados por 1 cm (campo eléctrico de 30 kV/cm), los átomos y moléculas del aire comienzan a ionizarse, produciendo su ruptura dieléctrica haciéndolo parcialmente conductor. Si el voltaje es suficientemente alto, la ruptura producirá una chispa o un arco eléctrico conectando ambos electrodos. Por tanto, es posible crear, bajo ciertas condiciones, una descarga uniforme de tipo luminiscente sin producción de arco eléctrico que genere el plasma frío a presión atmosférica.

Cuando se aplica energía (eléctrica o electromagnética) a un gas, los electrones adquieren más energía que los iones debido a la diferencia de masas entre ellos. Si esa energía se aplica a un gas a baja presión, donde la frecuencia de colisión de los electrones es baja, sus energías permanecerán altas en comparación con las energías de los iones y de las partículas de gas), esto representa el no equilibrio en el plasma.

Por el contrario, en los generados a altas presiones, con frecuencias de colisiones más altas se generan plasmas en equilibrio térmico o plasmas calientes.

A presiones atmosféricas y más altas, la forma más factible de crear plasmas de no equilibrio térmico es “bombeando” la energía selectivamente a los electrones.

### Generación de plasma entre electrodos. Curvas de Paschen.

Las condiciones del voltaje de ruptura a diferentes presiones en los gases fueron estudiadas por primera vez por Paschen (6). Las curvas de Paschen describen el voltaje de ruptura ( $V_b$ ) en función del producto de la distancia ( $d$ ) de los electrodos y de la presión ( $p$ ) del gas.  $V_b = (p \times d)$  para un gas dado, donde el voltaje de ruptura es función del producto  $p \times d$ .

La ecuación de la Ley de Paschen es:

$$V_b = \frac{Bpd}{\left[ \ln(Apd) - \ln \left( \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_{se}} \right) \right) \right]}$$

$V_b$ : Voltaje de ruptura en Volts

$p$ : Presión del gas en pascales

$d$ : Distancia de separación en metros

$\gamma_{se}$ : Coeficiente de emisión de electrones secundario, número de ionizaciones por colisión causadas por los iones positivos generados en colisiones inelásticas.

$A$  y  $B$  son constantes que dependen del tipo de gas.

Para el aire a temperatura ambiente  $A = 15/cm \times torr$ ,  $B = 365 V/cm \times torr$  y

$\gamma_{se} = 10^{-2}$  para electrodos de cobre.

Paschen estudió el voltaje de ruptura de varios gases entre placas metálicas paralelas a medida que variaba la presión del gas y la distancia de separación de las placas ( $gap$ ).

Si tenemos en cuenta que a mayor presión del gas mayor frecuencia de colisiones, pero menor recorrido medio libre. El recorrido medio libre es la distancia promedio recorrida por una partícula en movimiento como un átomo, una molécula, un fotón entre colisiones sucesivas. Cuanto mayor es su valor mayor energía tiene la partícula antes de colisionar con otra, por lo que se puede afirmar que:

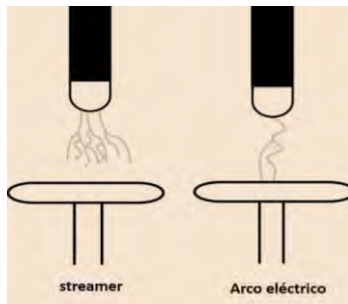
1. Si la distancia entre los electrodos es constante a mayor presión ejercida sobre el gas, mayor frecuencia de colisiones, menor recorrido medio libre y mayor el voltaje de ruptura.
2. Si la distancia entre los electrodos es constante a menor presión ejercida sobre el gas, menor frecuencia de colisiones, mayor recorrido medio libre y menor el voltaje de ruptura. A presiones muy bajas el recorrido medio libre de los electrones será mayor que el  $gap$  entre los electrodos, disminuyendo las colisiones por lo que el voltaje de ruptura aumentará.
3. Si la presión es constante, a distancias muy pequeñas entre los electrodos el recorrido medio libre de los electrones para producir ionizaciones será mayor que la distancia entre dichos electrodos disminuyendo las colisiones y aumentando el voltaje de ruptura.

4. Si la presión es constante, a distancias grandes de los electrodos se precisará de un gran voltaje de ruptura para puentear la distancia entre electrodos.

Teniendo en cuenta la ley de Paschen (6) es más fácil generar plasma frío a bajas presiones que a presión atmosférica con temperaturas de gas cercanas a la temperatura ambiente para un mismo *gap*.

A presión atmosférica, una descarga eléctrica en un gas requiere de un campo eléctrico más alto para iniciar su ruptura. En el caso de un *gap* amplio entre electrodos, el voltaje de ruptura es aún mayor. Debido a los altos voltajes de ruptura, la descarga eléctrica en el gas se convierte fácilmente en una chispa o arco eléctrico por lo que es necesario utilizar una configuración especial de los electrodos y seleccionar una fuente de energía y gas de operación adecuados.

Conseguir una descarga luminiscente homogénea a presión atmosférica es un desafío ya que lo usual es la formación de *streamers* o descargas filamentosas transitorias. Los *streamers* son regiones ionizadas, conductoras de la electricidad cerca del electrodo en forma de dedos que crecen rápidamente en la dirección del campo eléctrico (Figura 3) (7).



**Figura 3.** Diferencia entre *streamer* y arco eléctrico.

A presión atmosférica, los *streamers* tienden a evolucionar a chispa o arco eléctrico, en particular cuando la densidad de corriente es alta, lo que conduce al calentamiento del gas. Por lo tanto, es necesario evitar la transición de *streamer* a chispa eléctrica, ya sea limitando la densidad de corriente o controlando el tiempo de desarrollo de este.

Las principales formas de producir plasma frío a presión atmosférica son (7, 8):

1. Aumentar la intensidad del campo eléctrico local mediante el uso de electrodos afilados para disminuir el voltaje de ruptura y estabilizar una descarga uniforme sobre la superficie del electrodo, como en las descargas de corona.
2. Limitar la corriente de descarga al introducir barreras dieléctricas o resistivas.
3. Prevenir el alcance del equilibrio térmico mediante el uso de una fuente de alimentación pulsada.
4. Mejorar la transferencia de calor por convección forzada a través de un alto flujo de gas, utilizando un gas con gran conductividad térmica como el helio.

5. Utilizar campos eléctricos de corriente alterna (AC) de alta frecuencia como los iniciados por ondas de radio frecuencia (1 MHz a 1 GHz) o los plasmas de descargas de microondas cuyas frecuencias son mayores de 1 GHz.

Las propiedades de los plasmas, como la densidad de las partículas cargadas y sus energías, dependen de la potencia, el tipo de potencia (Corriente alterna (AC), Corriente continua (DC), modo pulsado, frecuencia modulada, etc.) y del tipo de gas.

### Descarga pulsada de alto voltaje

Como ya se ha mencionado, una forma de evitar la transición de *streamer* a chispa eléctrica es la utilización de fuentes de alimentación o voltaje pulsados (8).

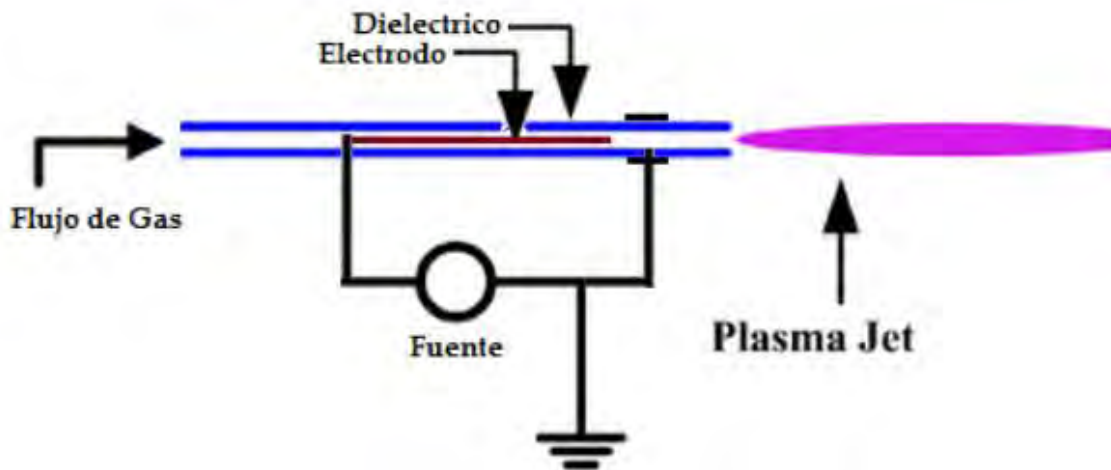
Estos generadores de energía pueden proporcionar parámetros de pulso flexibles, como son la amplitud del voltaje, el tiempo de subida, la duración, la tasa de repetición (frecuencia) y la polaridad del pulso (9,10).

Los parámetros típicos del voltaje pulsado son de 100 a 500 ns de duración de pulso (anchura a media altura), 10–100 ns de tiempo de aumento del pulso y frecuencias de hasta decenas de kHz. De esta manera se permite la aplicación de amplitudes de voltaje más altas para aportar energía a los electrones, logrando un estado de no equilibrio térmico local muy alto. Debido a que la energía aportada por pulso es muy pequeña, este modo de trabajo es más seguro que las descargas convencionales de alto voltaje de DC o las descargas de alto voltaje de baja frecuencia de AC. La mayoría de las configuraciones de descarga pueden ser impulsadas por voltajes pulsados de nanosegundos. El pulso de alto voltaje de nanosegundos y de alta frecuencia permite la creación de un plasma más uniforme en una gama más amplia de condiciones (11, 12).

Los plasmas generados por descargas de barrera dieléctrica (DBD) con pulsos de duración del orden de nanosegundos, han mostrado ventajas sobre los AC-DBD mejorando el aporte de energía, la densidad y la temperatura electrónica (8).

### Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

Inicialmente los APPJ desarrollados (15,16), consistían en dos electrodos concéntricos a través de los cuales hicieron fluir una mezcla de helio, oxígeno u otros gases. En esta configuración, el electrodo interno lo acoplaron a una fuente de alimentación de radio frecuencia de 13,56 MHz y a un voltaje entre 100 y 250 V, el electrodo externo lo acoplaron a tierra. Al aplicar la alimentación de RF, comienza la descarga y actúa sobre el gas inyectado, el cual fluye entre el electrodo cilíndrico externo conectado a tierra y el electrodo central produciendo una corriente de gran velocidad de efluente de especies químicas altamente reactivas (3). En la revisión de Winter *et al.* se ofrece una visión general de los dispositivos APPJ desde 2012 (17). En la Figura 4 se representa un esquema de un jet de plasma con una configuración de electrodos concéntricos entre los cuales fluye el gas exponiendo los microorganismos a las especies reactivas del plasma.



**Figura 4.** Jet de plasma. Configuración con dieléctrico y electrodos concéntricos (8).

En los últimos años, el interés en los jets de plasma se ha desplazado hacia los jets de plasma no térmicos a presión atmosférica o APNTPJ (*atmospheric pressure non thermal plasma jet*) (15). Los APNTPJ permiten tratar blancos alejados de la fuente de generación del plasma lanzando las especies reactivas a un entorno distante donde el campo eléctrico puede ser muy bajo (18). Se han aplicado ampliamente en el campo biomédico, para la inactivación de bacterias, la curación de heridas y el tratamiento del cáncer (19-21).

El campo eléctrico puede ser paralelo al flujo de gas o perpendicular a éste y la mayoría trabajan con gases nobles mezclados con un pequeño porcentaje de gases reactivos, como el  $O_2$  o el aire. El tamaño del jet puede ser muy flexible. El tamaño radial del chorro de plasma se puede reducir al rango de micras, lo que permite estudiar la interacción del chorro de plasma con unas pocas células biológicas, o incluso una sola célula. Para aplicaciones que requieren un área grande o tratamiento a gran escala, el jet se puede mover a lo largo de la superficie del objeto o fabricarse en forma de matriz de jets.

### Química básica del plasma

Aunque la atmósfera que nos rodea se compone casi por completo de átomos y moléculas neutras, siempre hay una pequeña densidad de iones y electrones libres presentes. Esta ionización se debe principalmente a los rayos cósmicos, que producen una densidad de partículas cargadas de aproximadamente  $10^9/m^3$  al nivel del mar (22).

En general, cuando se aplica un campo eléctrico en un gas, los electrones libres experimentan una fuerza y se aceleran. El movimiento a lo largo de la dirección del campo es interrumpido ocasionalmente por colisiones con las moléculas del gas neutro generando electrones por ionización que a su vez colisionarán produciendo una alta densidad de electrones ( $n_e = 10^{11} -$

$10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). El recorrido medio libre del electrón o distancia entre dos colisiones en un plasma a presión atmosférica es de 500 nm, lo que significa que sufre numerosas colisiones cuando viaja entre la separación típica de 1 mm entre los electrodos de un DBD. Estas colisiones pueden cambiar la dirección y la energía de los electrones, pero debido a la disparidad de masa entre éstos y las partículas pesadas, prácticamente no hay transferencia de energía en las colisiones, por lo que las partículas pesadas permanecerán cerca de la temperatura ambiente si la fuente de generación de plasma es la adecuada.

En las colisiones de los electrones con un átomo o molécula se generan las especies reactivas del plasma en una amplia gama de procesos físicos que incluyen:

1. Disociación:  $e^- + AB \rightarrow A + B$
2. Ionización:  $e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$
3. Ionización disociativa:  $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
4. Captura electrónica:  $e^- + M \rightarrow M^-$
5. Captura electrónica disociativa:  $e^- + AB \rightarrow A^- + B$
6. Excitación:  $e^- + M \rightarrow M^* + e^-$  (excitación electrónica en el caso de átomos y excitación rotacional y vibración en el caso de moléculas).

Las especies reactivas generadas son moléculas y átomos del gas en estado excitado ó metaestable (6). La mayoría de las especies excitadas tienen una vida muy corta y cuando el electrón regresa a su estado estable o de menor energía, emite un fotón. Las *especies metaestables* también son estados excitados, pero con una mayor vida útil, porque el regreso a su estado estable o de menor energía mediante la emisión de radiación se ve obstaculizada, ya que no hay transiciones permitidas que partan del estado respectivo. El regreso al estado estable o de menor energía solo puede tener lugar mediante transferencia de energía a través de colisiones. Son especies metaestables el  $O_2 (^1\Delta_g)$ ,  $O (^1D)$  (singlete D) y especies excitadas del nitrógeno atómico (N) y molecular  $N_2 (A^3 \Sigma^+_{\mu})$  (23), los iones positivos y negativos y radicales libres altamente reactivos formados tras la colisión de los electrones (24,25). A su vez estas especies reactivas colisionarán secundariamente dando lugar a nuevas especies y a tasas de reacción elevadas impulsando la química del plasma.

En fase gaseosa las principales especies reactivas primarias formadas son los radicales hidroxilos (OH.), radicales de monóxido de nitrógeno (NO.), radical dióxido de nitrógeno ( $NO_2\cdot$ ), radical anión superóxido ( $O_2^-$ ), el oxígeno atómico singlete ( $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ ), el oxígeno molecular singlete ( $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g$ ),  $-g$  el nitrógeno atómico excitado y el nitrógeno molecular excitado  $N_2 (A^3\Sigma + \mu)$ . Estas especies tienen una vida relativamente corta siendo su concentración dentro de la región de descarga muy alta.

Las colisiones secundarias de estas especies reactivas generan especies reactivas secundarias de larga vida como el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), nitritos ( $NO_2^-$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ) y ozono ( $O_3$ ).

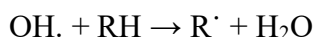
En el caso de la activación mediante plasma de una solución líquida como el medio activado por plasma o PAM (*plasma activated media*) o el agua activada por plasma o PAW (*plasma activated water*), las especies reactivas de oxígeno y nitrógeno que se generan principalmente cerca de la interfaz gas-líquido se disuelven en el medio líquido. La disolución desencadena reacciones químicas dinámicas y forma una serie de especies reactivas acuosas, algunas de las cuales son especies reactivas transitorias de corta duración. Si bien el efecto biológico total asociado con el PAM puede ser el resultado de una diversidad de especies de vida corta y larga, se ha establecido en el campo de la medicina, que el plasma del peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y peroxinitritos (ONOO<sup>-</sup>) se detectan como especies estables de larga vida jugando un importante papel biológico. En la Tabla 1 se detallan las especies reactivas del oxígeno o ROS (reactive oxygen species) y las especies reactivas de nitrógeno o RNS (reactive nitrogen species).

**Tabla 1** *Especies reactivas del oxígeno y nitrógeno*

<b>Especies reactivas del oxígeno (ROS)</b>	<b>Especies reactivas del Nitrógeno (RNS)</b>
Oxígeno atómico singlete (O( <sup>1</sup> D), O( <sup>1</sup> S))	Nitrógeno atómico excitado
Oxígeno molecular singlete ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> , <sup>1</sup> Σ <sup>-</sup> <sub>g</sub> )	Nitrógeno molecular excitado N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup> <sub>u</sub> )
Anión superóxido (O <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	Monóxido de nitrógeno (NO.)
Radical hidroxilo (OH.)	Dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> ·)
Ozono (O <sub>3</sub> )	Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Nitratos y Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Peroxinitritos (ONOO <sup>-</sup> )

**Nota:** En la colisión electrónica se producen estados excitados atómicos y moleculares. El oxígeno atómico en su estado fundamental tiene dos electrones desapareados (biradical) y se denomina como <sup>3</sup>p (*triplete p*) al tener una multiplicidad de 3 según la primera regla de Hund. Los estados excitados con multiplicidad de Hund de 1 (singletes) se denominan O(<sup>1</sup>D) (singlete D) y O (<sup>1</sup>S) (singlete S). El primer estado de excitación se corresponde con O(<sup>1</sup>D) y el segundo con O (<sup>1</sup>S). El oxígeno molecular singlete es el nombre común de un estado de oxígeno molecular excitado electrónicamente que es menos estable que el oxígeno molecular en estado fundamental (oxígeno triplete). Los dos estados metaestables derivados de la configuración del estado fundamental se representan como (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) y (<sup>1</sup>Σ<sup>-</sup>). El estado excitado de nitrógeno molecular N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup> Σ<sup>+</sup><sub>u</sub>) es una especie que contiene energía suficiente para disociar moléculas en el gas, en muchos casos, comparable o más importante que la disociación inducida por electrones.

Un ejemplo de interacción de las especies reactivas con los microorganismos es la oxidación que produce el radical hidroxilo (OH.) extrayendo un átomo de hidrógeno de una gama de compuestos orgánicos (RH) para generar radicales adicionales, R·.



Son numerosas las reacciones químicas producidas en la creación y destrucción de las especies reactivas del nitrógeno y oxígeno o RONS (*reactive nitrogen and oxygen species*) en el plasma no térmico.

La física fundamental de la descarga y el conocimiento de los parámetros básicos del plasma han sido analizados en varios estudios. El objetivo de muchos estudios ha sido el determinar la temperatura y la concentración de electrones, en particular en el área de descarga activa, sin embargo, la dinámica química del proceso se desconoce o no ha sido ampliamente estudiada.

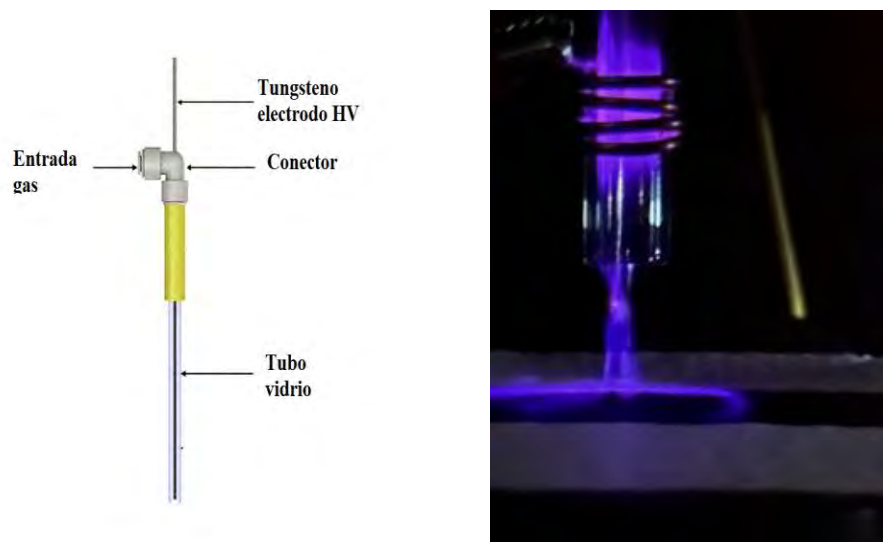
### Jet de plasma a presión atmosférica en el grupo de Espectroscopia

El montaje experimental se presenta en la Figura 5, donde se destaca el DMP y todo el sistema de soporte para la realización de los experimentos, el cual incluye el sistema de suministro de gases, la fuente de potencia con la red de igualación de impedancias y el sistema de diagnóstico óptico.

Se prepararon orificios pasantes en la base para conectar una fibra óptica (Ocean Optics TM) para el diagnóstico óptico por espectroscopia de emisión. La pieza superior también tiene un orificio para la conexión de fibra óptica. Los dos accesos ópticos son colineales, con lo cual también es posible realizar espectroscopia de absorción.

El voltaje de la descarga se midió con una sonda de alto voltaje (Fluke, US) entre los terminales de los electrodos. La corriente del plasma se determinó midiendo el voltaje a través de una resistencia tipo *shunt* conectada en serie entre un electrodo y tierra. Se utilizó un osciloscopio (Picoscope, UK) para observar las señales de voltaje y corriente.

En la figura 5 se muestra un esquema de la configuración experimental. El sistema de plasma está compuesto por un tubo de cuarzo y un único electrodo de alto voltaje (HV) que está formado por una aguja de tungsteno con un diámetro de 100  $\mu\text{m}$ , insertada en el centro del tubo de cuarzo. El diámetro interior del tubo de cuarzo es de 1 mm. La distancia entre la punta del electrodo de alto voltaje y la boquilla del tubo de cuarzo es de 15 mm. En este trabajo se utiliza helio como gas de trabajo. El caudal de gas se controla mediante un controlador de flujo másico. El electrodo HV está conectado a una fuente de alto voltaje con capacidad de hasta 20 kV y una frecuencia de 60kHz. La forma de onda del pulso de voltaje aplicado es como se muestra en nuestros estudios anteriores (26, 27). El tiempo de aumento del pulso de voltaje es cercano a 50 ns. Cuando se aplica HV y gas helio, se puede encender un chorro de plasma estable al aire libre. El diámetro de la columna de plasma es de aproximadamente 1 mm; casi igual que el diámetro interior del tubo de cuarzo.



*Figura 5. Esquema de uno de los equipos de plasma atmosférico*

Recientemente los plasmas a presión atmosférica se han convertido en un tema de gran interés para una amplia gama de aplicaciones en diferentes ramas de la industria. En estos plasmas la temperatura de los electrones es muy superior a la temperatura de las partículas pesadas (28). las colisiones elásticas de los electrones no son efectivas a diferencia de las colisiones de partículas pesadas sin embargo puede transferir energía a otros procesos como ionización, activación o disociación de moléculas esto explica el gran interés en este tipo de plasmas.

En los últimos 20 años ha habido un creciente interés en desarrollar este tipo de dispositivos, particularmente para aplicaciones biomédicas como inactivación bacteriana (29,30), cicatrización de heridas (31), blanqueamiento dental (32); los plasmas atmosféricos también son de gran interés en la industria, mejorar la adhesión de tintas, pinturas y recubrimientos son ejemplos de aplicaciones de plasma para mejorar las propiedades superficiales, los cambios en la energía superficial de cualquier material es uno de los propósitos de la aplicación de plasma (33).

#### Estudio espectroscópico del plasma atmosférico

La forma y el ancho de una línea espectral emitida por el plasma son consecuencia de los procesos que ocurren en la descarga. Además, el dispositivo óptico utilizado en el laboratorio para registrar la radiación introduce un ensanchamiento adicional en su perfil (34).

El perfil de la línea espectral se puede aproximar a una función de Voigt (perfil de Voigt) en condiciones de presión atmosférica. Esta función es el resultado de la desconvolución de una función gaussiana con una función lorentziana, siendo sus ensanchamientos  $\Delta\lambda_G$  y  $\Delta\lambda_L$ , respectivamente. La parte gaussiana del perfil se debe al efecto Doppler ( $\Delta\lambda_D$ ) y a los ensanchamientos instrumentales ( $\Delta\lambda_I$ ); la parte Lorentziana a la de Stark ( $\Delta\lambda_S$ ) y la de Van der

Waals ( $\Delta\lambda_w$ ). Para desdoblarse el perfil de Voigt en sus componentes Lorentziana y Gaussiana se debe utilizar un software adecuado (34).

También es importante considerar otros ensanchamientos que contribuyen al ancho total del perfil para determinar si puede ser despreciable o no. A continuación, se muestra una breve explicación sobre el cálculo de los parámetros del plasma utilizando los espectros generados.

### Temperatura del gas ( $T_g$ )

Esta temperatura ( $T_g$ ) corresponde a la medida de la energía adquirida por las partículas pesadas (átomos e iones) de descarga principalmente por colisiones con los electrones del plasma.

Como se muestra en la Tabla 4, la temperatura del gas puede aproximarse a la temperatura de rotación, especialmente la emitida por ciertas especies moleculares como  $N_2$ ,  $C_2$ ,  $CN$  y  $OH$ ; muchas de esas moléculas están presentes en las descargas a presión atmosférica. Existe software disponible de forma gratuita para la simulación y comparación con datos experimentales, por lo que es posible determinar la temperatura del gas midiendo la temperatura de rotación de una de estas especies y luego comparar con los datos de simulación.

En algunos casos, los espectros ro-vibratorios de las especies moleculares son demasiado débiles. Entonces, otra posibilidad es determinar la  $T_g$  directamente a partir del Doppler o de los ensanchamientos de Van der Waals a partir de las líneas espectrales emitidas por el plasma, porque cada uno de estos ensanchamientos es función de la temperatura del gas (34).

Cuando el ensanchamiento instrumental domina la componente Gaussiana de la línea espectral, el ensanchamiento Doppler no se puede utilizar para obtener el valor de la temperatura del gas (34, 35, 36).

### Temperatura de electrones ( $T_e$ )

Este valor ( $T_e$ ) corresponde a la energía de los electrones del plasma y se utiliza en los procesos de ionización y excitación que tienen lugar en la descarga. Para obtener información sobre la temperatura electrónica del plasma se puede utilizar la línea  $H_\beta$ , de la serie de Balmer del Hidrogeno (transición de niveles  $n=4$  a  $n=2$ ) la determinación experimental de las temperaturas se puede lograr ajustando los espectros experimentales con los simulados asumiendo una distribución Maxwelliana de los átomos (38).

Para calcular la temperatura es necesario utilizar la expresión del ancho gaussiano y considerar la ampliación instrumental, ver Tabla 2. A partir del ensanchamiento Doppler, es posible estimar la temperatura utilizando la siguiente ecuación:

$$T = M \left( \frac{\Delta\lambda_D}{(7.16 \times 10^{-9}) (\alpha_{1/2})} \right)^{3/2} \text{ [K]}$$

Tabla 2. Ensanchamiento debido a colisiones de partículas (37)

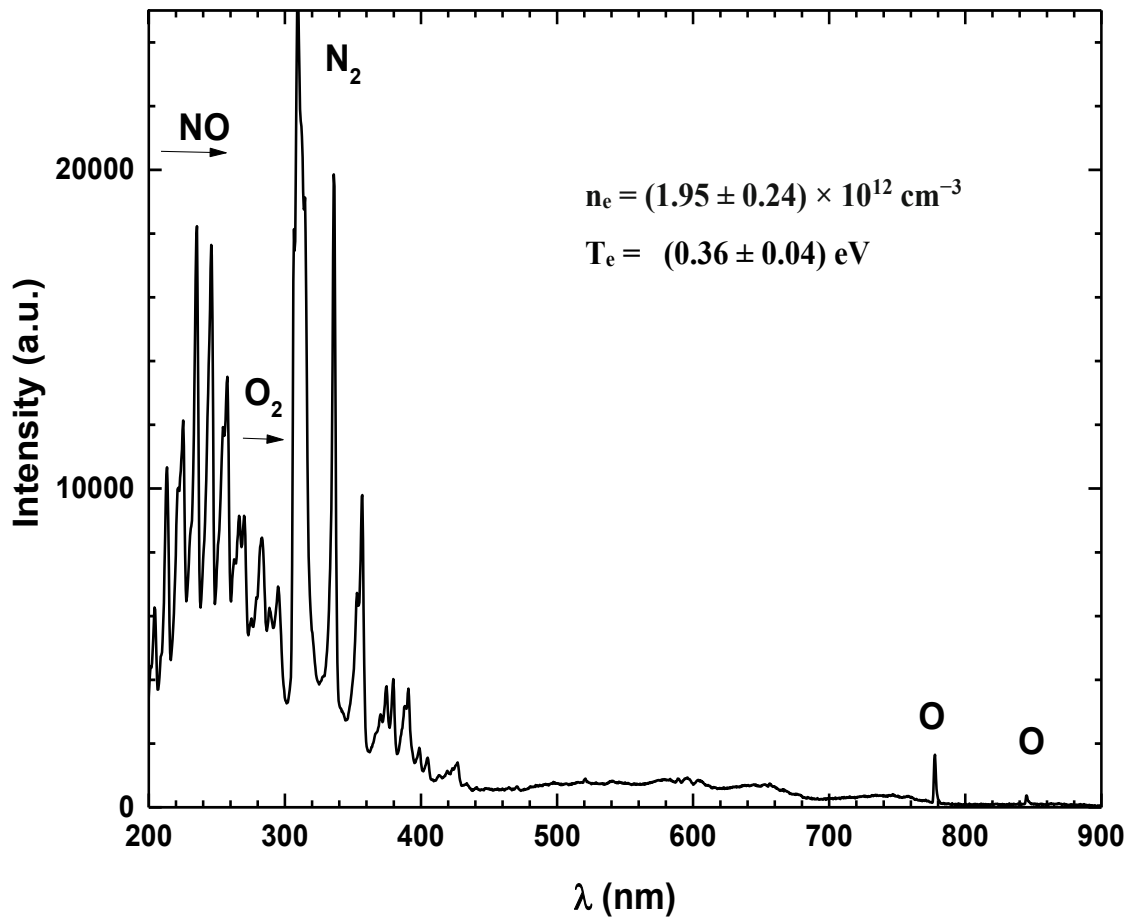
<b>Tipo de ensanchamiento:</b>	<b>Colisiones entre:</b>
Resonancia	Partículas idénticas
Van der Walls	Partículas neutras diferentes
Stark	Partículas con carga

### Caracterización óptica

Para comprender la generación de especies reactivas en el plasma, es importante medir la temperatura del electrón y la densidad del plasma. Los diagnósticos convencionales de plasma, como una sonda electrostática y un interferómetro de microondas, no son aplicables para el plasma atmosférico [36]. Se han realizado varios intentos para caracterizar el plasma de presión atmosférica usando la técnica OES (*Optical Emission Spectroscopy*) para medir la temperatura y la densidad de los electrones [39-43].

OES analiza la luz emitida por el plasma. La luz se origina en los estados excitados que se descomponen en niveles de energía más bajos en átomos y moléculas debido a varios procesos. OES se puede usar para identificar los tipos de especies excitadas presentes en el plasma. También se puede usar para estimar la temperatura de dichas especies que se obtiene del análisis de las distribuciones de energía de las partículas y su respectiva población. Las transiciones entre los niveles de energía electrónica corresponden a la longitud de onda de la luz en el rango ultravioleta a visible. Por lo tanto, se pueden emplear el monocromador y el multiplicador de fotoelectrones que son sensibles en un rango de 200-1100 nm. La resolución requerida por el monocromador depende del objetivo del diagnóstico. Normalmente, es suficiente para resolver la estructura vibratoria de los espectros de emisión de las moléculas con una resolución de aproximadamente 0.1 nm.

En la figura 6 se muestra el espectro de emisión óptica típico en el rango de 200 - 900 nm, registrado por un espectrómetro HORIBA Jobin Yvon UV-Vis, para la descarga en el aire. Su distancia focal es de 140 mm y la rejilla utilizada es de 1200 por mm. La fibra óptica con núcleo de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro y una resolución de 2.3 nm se usa para transmitir la luz desde la fuente al monocromador. El espectro se registra en la computadora a través del conector SMA.



*Figura 6. Espectro de plasma atmosférico mediante OES del plasma a presión atmosférica en el aire en el rango de 200-900 nm.*

Una descarga de corona es la cortina de plasma que se crea cuando se ioniza el aire que rodea a un conductor. Generalmente, las descargas de corona son un velo con resplandor púrpura que se usan para alterar las propiedades de adhesión de superficies. Se crean mediante la aplicación de un voltaje elevado a puntas pequeñas de electrodos. Cuando se somete una superficie a un tratamiento de corona, pasa debajo de una descarga de corona. La activación superficial del material ocurre gracias al bombardeo de los iones de plasma. Las superficies que reciben tratamiento mejoran su capacidad de adhesión. Las descargas de corona también se usan para reducir el arrastre sobre superficies planas, desinfectar el agua de albercas y eliminar sustancias orgánicas volátiles indeseadas, incluyendo pesticidas y agentes químicos del aire.

El resplandor púrpura azulado que producen las descargas de corona es un efecto secundario de la recombinación de electrones con iones positivos para formar nuevamente átomos neutros. Cuando se vuelven a formar átomos neutros se libera un fotón de luz. Los fotones ionizan más átomos, lo cual mantiene la descarga de corona. Las descargas de corona son un producto no térmico fuera de equilibrio. Se crean mediante un arco eléctrico, proceso que no libera energía suficiente para calentar el plasma. Las descargas de corona pueden ser positivas o negativas,

dependiendo de la polaridad del electrodo que se emplee en su producción. Las coronas positivas y negativas son similares, pero presentan algunas diferencias importantes. Las descargas de corona positivas tienen una densidad de electrones libres mucho menor que las coronas negativas. Sin embargo, en una descarga de corona positiva los electrones están concentrados y contienen mayor energía. Las descargas de corona negativas se ven más grandes que las positivas. Esto se debe a que los electrones libres son más abundantes y están más dispersos.

En Física, el efecto corona es un fenómeno que se logra en un plasma; este último se creó con una descarga generada entre 2 electrodos asimétricos, uno de los cuales tiene forma de pico. El campo eléctrico es de hecho más alto en el lado del pico, donde el plasma se generará con pequeños arcos crepitantes.

Esta propiedad está ilustrada por un fenómeno conocido por los navegantes como el «fuego de San Telmo». En tiempo de tormenta, un barco aislado puede ver los extremos de sus mástiles salpicados de microarcos. El mástil del barco representa el electrodo puntiagudo, el otro electrodo son las nubes cargadas eléctricamente en el cielo tormentoso. Este fenómeno también se puede ver en las alas de los aviones.

El tratamiento de superficies por plasma corona, conocido también como plasma de aire, representa una técnica de modificación superficial de vanguardia, que se distingue de otras metodologías, como la tecnología Plasma Jet, por su enfoque y aplicabilidad específicos. Mientras que ambos procesos se fundamentan en la utilización de plasma para alterar las propiedades superficiales de los materiales, el tratamiento por plasma corona se caracteriza por su capacidad para operar a baja temperatura y por su método particular de aplicación de energía a través de una descarga de corona generada al aplicar un voltaje elevado a electrodos de diámetro pequeño.

Esta descarga de corona produce una cortina de plasma visible que ioniza parcialmente el aire circundante y modifica las propiedades superficiales de los materiales al pasar por debajo de esta, incrementando su energía superficial de manera significativa. Como se ha visto anteriormente la tecnología Plasma Jet se basa en la generación de un chorro de plasma dirigido, que se aplica directamente sobre la superficie a tratar.

Aunque también es efectiva en la modificación de las propiedades superficiales, la tecnología Plasma Jet es particularmente adecuada para tratamientos localizados y de precisión, ofreciendo un control detallado sobre el área de tratamiento. Esto la hace idónea para aplicaciones que requieren una modificación superficial precisa, sin afectar las regiones adyacentes del material. En contraste, el tratamiento de corona plasma es eficaz para el tratamiento uniforme de áreas superficiales grandes, asegurando una modificación consistente y homogénea.

Esta capacidad lo hace especialmente valioso para la preparación de superficies que serán adheridas o revestidas, mejorando las propiedades de adhesión en una amplia gama de materiales como plásticos, nailon, vinilo y papel. La elección entre el tratamiento por plasma corona y la tecnología Plasma Jet dependerá en última instancia de las especificaciones del material, el alcance de la aplicación deseada y los requisitos específicos de precisión y uniformidad en la

modificación de la superficie. La diferenciación clave entre estas tecnologías subraya la importancia de seleccionar el método de tratamiento más apropiado para cada aplicación específica, teniendo en cuenta los beneficios únicos que ofrecen cada uno de los tratamientos por plasma en términos de eficacia, eficiencia y adaptabilidad para mejorar la energía superficial de una amplia diversidad de sustratos.

## Aplicaciones

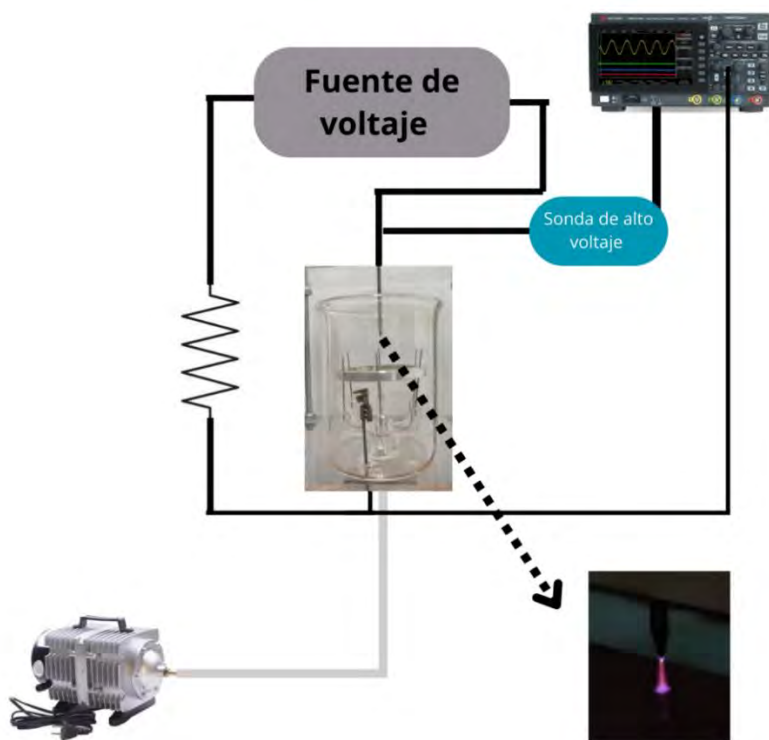
Desarrollo de dispositivos de plasma basados en descargas eléctricas a presión atmosférica para aplicaciones médicas, biológicas, de control de polución en gases y líquidos, en especial para el tratamiento de aguas contaminadas.

En conjunto, se han realizado estudios sobre tratamientos de aguas residuales, utilizando métodos avanzados de oxidación [4]. Particularmente estos esfuerzos se han enfocado en el diseño, construcción y caracterización de reactores donde se generen plasmas a presión atmosférica, basándose en la teoría de que la producción e interacción de partículas oxidantes degradan a la materia. Las partículas oxidantes de mayor incidencia son los iones hidroxilos que actúan para romper los enlaces cromóforos y auxocromos contenidos en colorantes textiles, los primeros son enlaces de la molécula del colorante que dan la propiedad de color y los segundos, también son enlaces, encargados de modificar la intensidad del color.

En años recientes los colores rojo y amarillo se han vuelto fundamentales en la vida cotidiana, especialmente en México, donde tienen un significado profundo en la cultura y festividades. Los colorantes azoicos, ampliamente utilizados en las industrias textil, alimentaria y cosmética, destacan por sus colores brillantes y duraderos, gracias a sus grupos azo ( $-N=N-$ ) (44). Representan el 60-70% de los colorantes textiles, facilitando la producción masiva de productos. Sin embargo, los colorantes azoicos plantean problemas ambientales serios, ya que sus residuos tóxicos, resistentes a la degradación, contaminan cuerpos de agua y afectan la biodiversidad. Algunos pueden descomponerse en compuestos cancerígenos, lo que representa un riesgo para la salud humana (45). El plasma a presión atmosférica surge como una solución prometedora para degradar estos colorantes, generando radicales libres que rompen los enlaces químicos ( $N=N$ ), transformando los compuestos en sustancias menos tóxicas, y proporcionando una alternativa eficiente y sostenible para el tratamiento de aguas residuales (46).

En particular nos centraremos en la utilización de una descarga eléctrica a presión atmosférica para remediar en cierta medida el impacto de la industria de producción textil, la cual es tecnológicamente una de las más complejas. Las aguas residuales han ido aumentando proporcionalmente causando un problema de contaminación mundial, los problemas ambientales más comunes están asociados a la contaminación del agua, esto es a causa de la descarga de efluentes, así como el uso de productos químicos tóxicos. La industria textil contribuye a la liberación de diversos colorantes al medio ambiente, en aproximadamente un 54 % es la que más contamina nuestros mantos acuíferos.

A continuación se describe brevemente la metodología empleada en el análisis del tratamiento con plasma de agua contaminada. Se pesa el colorante. Se prepara una solución acuosa con el colorante. La solución de los colorantes Rojo ARE-51 y Amarillo AE-18, se sumerge en un baño de ultrasonido (se sonifica) durante 1 min para una mayor disolución. Una vez preparada y sonificada la solución en un vaso de precipitado de 350 ml, se coloca sobre un sistema de generación de plasma a presión atmosférica. Se toman valores fisicoquímicos y de espectroscopia uv-vis. Se caracteriza la descarga emitida por el plasma a presión atmosférica. Como se muestra en la Figura 7



**Figura 7.** Diagrama del dispositivo experimental (47)

Durante la degradación de los colorantes azoicos como función del tiempo va disminuyendo la intensidad de su pico característico como función del tiempo del tratamiento. Este proceso muestra la ruptura de los grupos azo y la descomposición de las estructuras aromáticas asociadas. La disminución de los picos característicos de los colorantes muestra un porcentaje de degradación de aproximadamente 80 % durante un tiempo de tratamiento de 90 min.

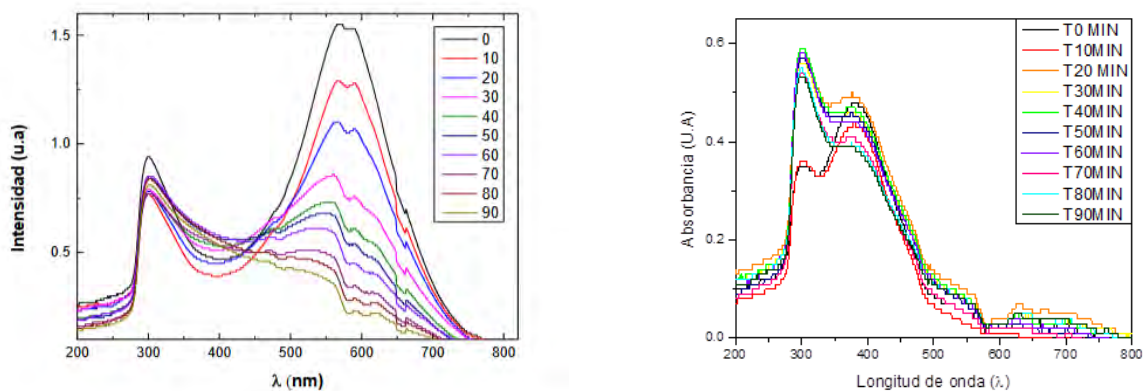
La degradación de los colorantes azoicos puede ocurrir mediante reacciones de reducción, seguidas de oxidación. La reducción inicial de los grupos azo ( $N=N$ ) libera aminas aromáticas, lo que podría explicar el aumento en conductividad (EC) y sólidos disueltos (TDS) al producirse

más compuestos iónicos en la solución. Además, el comportamiento del ORP sugiere una fase inicial de reducción, seguida de una oxidación de los productos degradados. El incremento de la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos indica la liberación de compuestos solubles durante la degradación y la disminución del potencial de oxidación-reducción (ORP). El ORP presenta un cambio en las condiciones redox del medio, lo cual es característico de la degradación de colorantes azoicos. La concentración del oxígeno disuelto sugiere un ambiente que puede favorecer la reducción inicial del colorante, compatible con la degradación de enlaces azo. La reducción de los enlaces azo puede ser catalizada por condiciones redox, lo cual está relacionada con la disminución del ORP observada durante el experimento.

Productos de degradación: A medida que el colorante se degrada, se generan productos más simples, posiblemente aminas o compuestos más simples, que no absorben a la misma longitud de onda de los colorantes. Esto explicaría la reducción de la intensidad característica de la absorbancia de los colorantes [4,48].

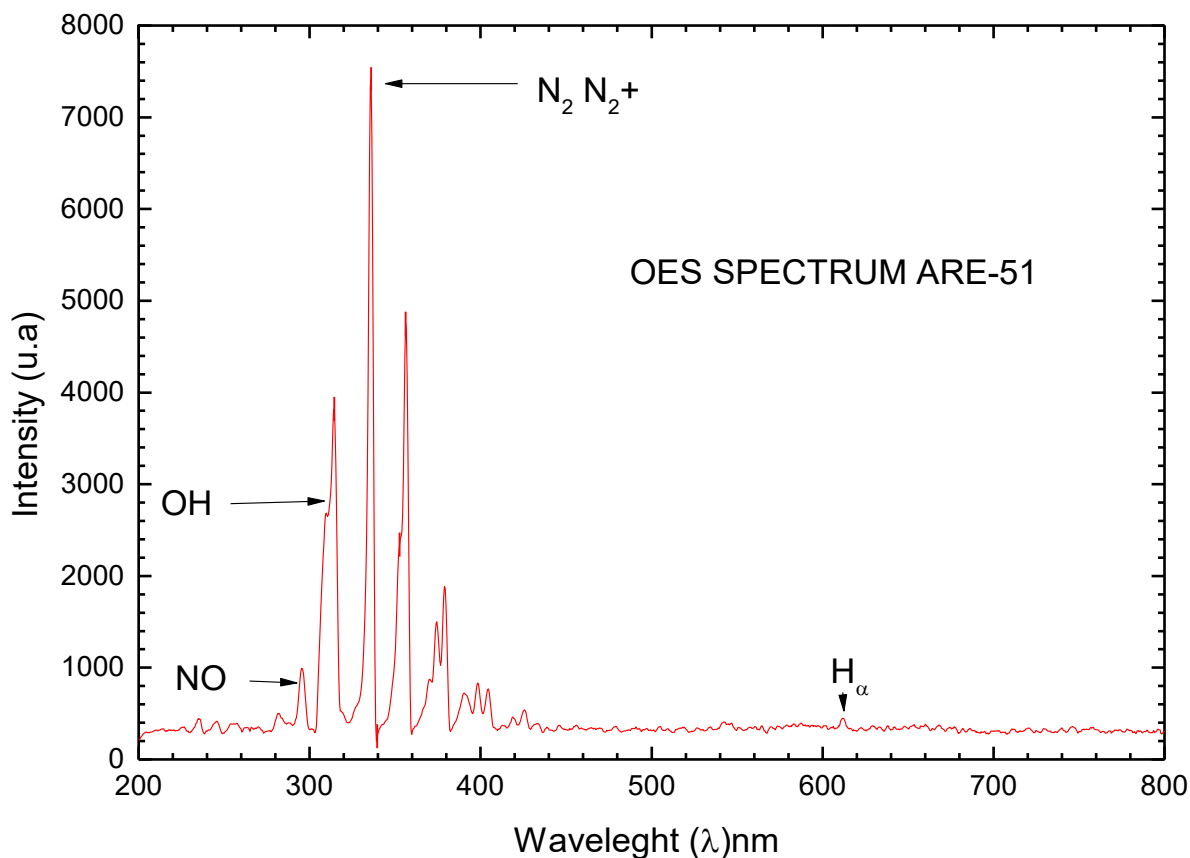
Durante la degradación de los colorantes azoicos como función del tiempo, disminuye la intensidad de su pico característico como función del tiempo de tratamiento. Este proceso muestra la ruptura de los grupos azo y la descomposición de las estructuras aromáticas asociadas. La disminución de los picos característicos de los colorantes muestra un porcentaje de degradación de aproximadamente 80% durante un tiempo de tratamiento de 90 min.

En la Figura 8 se muestra el análisis por espectroscopia OES. Los espectros presentan picos asociados a las moléculas OH y NO, estas especies son características en plasmas producidos a presión atmosférica, debido a la descomposición de agua y aire debido a su interacción con el plasma.



**Figura 8.** La degradación es de aproximadamente 80% durante un tiempo de tratamiento de 90 min.

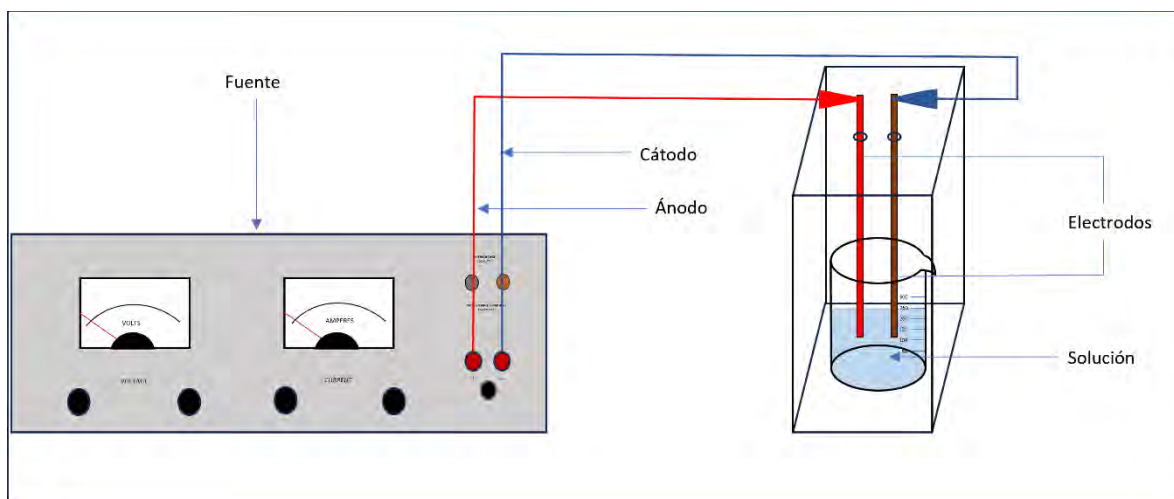
El OH suele estar relacionado con procesos de oxidación, lo cual es un indicador clave de la formación de radicales hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ ), esenciales para la degradación de compuestos orgánicos como el colorante azoico. En la Figura 9, se observa una banda amplia asociada a transiciones del nitrógeno molecular neutro ( $\text{N}_2$ ) e ionizado ( $\text{N}_2^+$ ), entre 300 y 500 nm, indicando que el plasma está interactuando con el aire (que contiene nitrógeno). Estas transiciones son típicas en plasmas de aire y son un signo de que el nitrógeno juega un papel importante en la dinámica del plasma. Así mismo se observan picos en el rango de 600-700 nm asociado a las líneas de hidrógeno ( $\text{H}\alpha$ ) y el oxígeno (O). Estas emisiones indican la presencia de estos elementos, como productos de la descomposición del agua [48].



**Figura 9.** Espectroscopia de emisión óptica de descarga en aire [48].

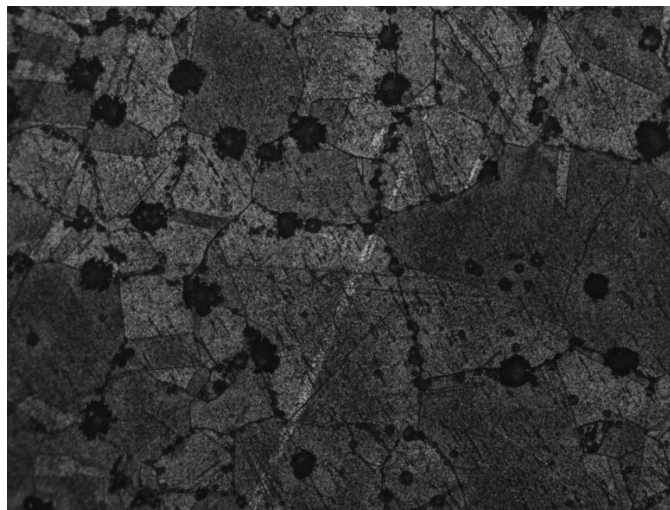
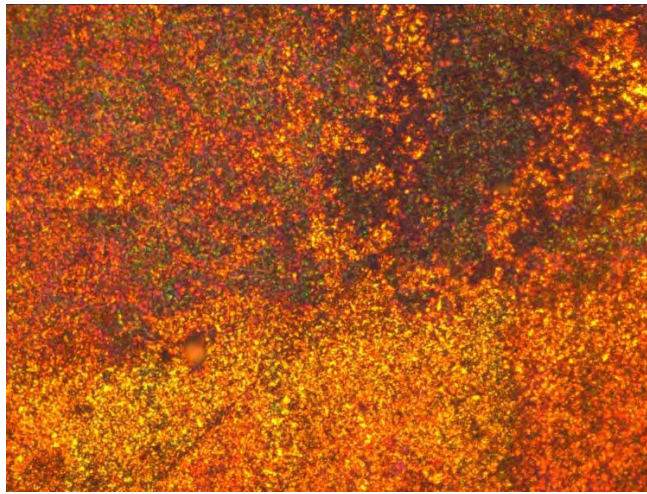
La degradación de colores azoicos rojo y amarillo mediante plasma atmosférico ha mostrado ser altamente eficaz, logrando más del 80% de degradación en solo 90 minutos. Este tipo de tratamiento se beneficia del uso de procesos de oxidación avanzada (POA), los cuales generan radicales libres que atacan y rompen las estructuras químicas de los colorantes, permitiendo una rápida eliminación de contaminantes sin la necesidad de productos químicos adicionales. Las ventajas de los POA incluyen la reducción de residuos peligrosos, la alta eficiencia en tiempos cortos, y la versatilidad para tratar distintos tipos de contaminantes en aguas residuales.

Por otro lado, se trabaja en la oxidación electrolítica por plasma para la formación de recubrimientos (49). Los electrodos de cobre son comúnmente usados en cámaras de descarga para realizar la modificación superficial de materiales, tratamiento de aguas, aplicaciones biomédicas, etc. (49). Durante cada uno de estos procesos los electrodos se van erosionando en función del tiempo de tratamiento. Sin embargo, sus propiedades pueden modificarse mediante un recubrimiento superficial, para que pueda mantener su conductividad y disminuir su erosión. El método de Oxidación electrolítica por plasma (PEO) es un método utilizado para formar recubrimientos metálicos sobre un sustrato para mejorar y cambiar sus propiedades fisicoquímicas. Este proceso requiere emplear voltajes y corrientes elevados con el fin de generar microdescargas sobre la superficie del material. Por otro lado, las nanopartículas de plata (Ag NP's) han mostrado mejorar significativamente las propiedades eléctricas y conductivas de los metales, las cuales, con el fin de reducir el uso de materiales contaminantes, se sintetizan mediante el método de síntesis verde usando café arábica como agente reductor [50]. La presencia de Ag NP's después del proceso de síntesis se realiza mediante espectroscopia UV-Vis, mientras que, para comprobar la eficiencia de los recubrimientos mediante el método PEO, se emplea microscopía óptica y espectroscopia Raman antes y después de la electrodeposición, ver Figura 10.



**Figura 10.** Electrodeposición de Ag NP's mediante el método PEO (49).

En el método PEO se empleó un voltaje de 100V y corriente de 1A durante 120 segundos y la solución de Ag NP's como solución electrolítica. Se registró también la temperatura inicial de la solución, la cual fue de 22.3 °C, mientras que después del proceso de electrodeposición registró 34.2 °C. La Figura 11 muestra la estructura del cobre después de ser sometido al proceso de PEO, se observa la formación de poros por ruptura de la capa superficial del material producto de las microdescargas.



*Figura 11. Estructura de Cu antes y después del proceso de PEO correspondiente a 10X (49).*

La técnica de PEO modificó la superficie de Cu, generando una estructura porosa por las microdescargas que se generan durante este proceso, sin embargo, aún resta analizar la

composición química de la superficie mediante espectroscopia Raman para saber la composición del recubrimiento formado. Por otro lado, el método de síntesis verde ha mostrado ser eficiente para la síntesis de Ag NP's.

Estas son algunas de las aplicaciones que se realizan en el Laboratorio de Espectroscopia del Instituto de Ciencias Físicas UNAM. Que tienen que ver con plasmas a presión atmosférica y su aplicación a distintos campos como son: Materiales, polímeros, tratamiento de aguas, etc.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a J. Romero-Vergara, Alfonso Guerrero y H. H. Hinojosa por su asistencia técnica. Así mismo a C. Mendoza-Benítez, M. Benítez-Gómez, y B. Ponciano-Leyva. Esta investigación fue financiada por la DGAPA, IN-101025, y el CONACyT, números de subvención 225991 y 268644.

## Bibliografía

1. Boyd TJM, Sanderson JJ. The Physics of Plasmas. Cambridge: Cambridge University Press; 2003.
2. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press; 2008.
3. Vijay Nehra, Ashok Kumar, H K Dwivedi. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. Int J Eng 2008; 2 (1): 53-68.
4. Scholtz V, Pazlarova J, Souskova H, Khun J, Julak J. Nonthermal plasma-A tool for decontamination and disinfection. Biotechnol Adv 2015 November 1; 33 (6 Pt 2): 1108-1119.
5. Tendero C, Tixier C, Tristant P, Desmaison J, Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2006; 61 (1): 2-30.
6. C Torres, P G Reyes, F Castillo and H Martínez. Paschen law for argon glow discharge. Journal of Physics: Conference Series **370** (2012) 012067. doi:10.1088/1742-6596/370/1/012067
7. Paschen F. Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. Ann Phys 1889; 273 (5): 69-96.
8. Lu P, Cullen PJ, Ostrikov K. Chapter 4 - Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma Sources. Cold Plasma in Food and Agriculture 2016: 83-116.
9. Chu PK. Low temperature plasma technology: methods and applications: CRC Press, London; 2014.
10. H. Akiyama, T. Sakugawa, T. Namihira, K. Takaki, Y. Minamitani, N. Shimomura. Industrial Applications of Pulsed Power Technology. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2007; 14 (5): 1051-1064.
11. W. Jiang, H. Sugiyama, A. Tokuchi. Pulsed Power Generation by Solid-State LTD. IEEE Transactions on Plasma Science 2014; 42 (11): 3603-3608.

12. Tao S, Kaihua L, Cheng Z, Ping Y, Shichang Z, Ruzheng P. Experimental study on repetitive unipolar nanosecond-pulse dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure. *J Phys D* 2008; 41 (21): 215203.
13. Walsh JL, Kong MG. 10ns pulsed atmospheric air plasma for uniform treatment of polymeric surfaces. *Appl Phys Lett* 2007; 91 (25): 251504.
14. U. Kogelschatz. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. *IEEE Transactions on Plasma Science* 2002; 30 (4): 1400-1408.
15. Roth JR. Industrial plasma engineering: Volume 2: Applications to nonthermal plasma processing. CRC press; 2001.
16. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, Jaeyoung Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science* 1998; 26 (6): 1685-1694.
17. Jeong JY, Babayan SE, Tu VJ, Park J, Henins I, Hicks RF, et al. Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998;7 (3): 282-285.
18. Winter J, Brandenburg R, Weltmann K-. Atmospheric pressure plasma jets: An overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science Technology* 2015; 24: 064001.
19. Lu X, Laroussi M, Puech V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. *Plasma Sources Sci Technol* 2012; 21 (3): 034005.
20. Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter AB, Vasilets VN, Fridman A. Applied plasma medicine. *Plasma Processes and Polymers* 2008; 5 (6): 503-533.
21. Kong MG, Kroesen G, Morfill G, Nosenko T, Shimizu T, Van Dijk J, et al. Plasma medicine: an introductory review. *new Journal of Physics* 2009; 11 (11): 115012.
22. Morfill GE, Kong MG, Zimmermann JL. Focus on plasma medicine. *New Journal of Physics* 2009; 11 (11): 115011.
23. Hulburt EO. Atmospheric Ionization by Cosmic Radiation. *Phys Rev* 1931; 37 (1): 1-8.
24. Golde MF. Reactions of N<sub>2</sub>(A<sub>3</sub>Σ). *Int J Chem Kinet* 1988; 20(1): 75-92.
25. Schröter S, Wijaikhum A, Gibson AR, West A, Davies HL, Minesi N, et. al. Chemical kinetics in an atmospheric pressure helium plasma containing humidity. *Physical chemistry chemical physics*. PCCP 2018; 20 (37): 24263-24286.
26. H. Martínez Valencia, Laboratorio de Espectroscopia, Instituto de Ciencias Físicas, UNAM Cuernavaca Morelos
27. Laboratorio de Espectroscopia, Instituto de Ciencias Física, UNAM, Cuernavaca, Morelos
28. X. Lu, M. Laroussi and V. Puech, On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets, *IOP Science 2012 Plasma Sources Sci. Technol.* 21 034005 (2012)
29. Laroussi M 2005 *Plasma Process. Polym.* 2 391
30. Deng X T, Shi J J and Kong M G 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* 34 1310

31. Fridman G, Friedman G, Gutsol A, Shekhter A B, Vasilets V N and Fridman A 2008 Plasma Process. Polym. 5 503
32. Lee H W, Kim G J, Kim J M, Park J K, Lee J K and Kim G C 2009 J. Endod. 35 587
33. B. Welt, Technical Synopsis of Plasma Surface Treatment, 2009, iopp.org
34. M.D. Calzada, Spectroscopy methods applied to the research in plasmas at atmospheric pressure, 24th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases IOP Conference Series
35. S. Walker and H. Straw, Spectroscopy Volume One. Atomic microwave and radio frequency spectroscopy. Science Paperbacks
36. Electromagnetic spectrum. 2014, December 5). In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 15:10, December 9, 2014, from [http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electromagnetic\\_spectrum&oldid=636697712](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Electromagnetic_spectrum&oldid=636697712)
37. S. Espinho. Experimental investigation of UV radiation from microwave Ar, Ar-H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> plasmas. Dissertacao para a obtencao de Grau de Mestre em Engenharia Fisica Tecnologica, November 2012, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal
38. A. Dias. Spectroscopy Lab-Method of diagnostic, Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal
39. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks; The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources IEEE Trans. on Plasma Scie., Vol. 26, No. 6, December 1998, 1685.
40. Mária Domonkos, Petra Tichá, Jan Trejbal and Pavel Demo; Applications of Cold Atmospheric Pressure Plasma Technology in Medicine, Agriculture and Food Industry Applied sciences DOI: [10.3390/app11114809](https://doi.org/10.3390/app11114809)
41. R K Gangwar, O Levasseur, N Naudé, N Gherardi, F Massines, J Margot and L Stafford; Determination of the electron temperature in plane-to-plane He dielectric barrier discharges at atmospheric pressure; Plasma Sources Sci. Technol. **25** (2016) 015011
42. Y. Hong, et al. 2009 Phys. Plasmas, 16, 123502
43. Laroussi M and Lu X 2005 Appl. Phys. Lett. 87 112902
44. J. Wang, Y. Sun, H. Jiang, J. Feng, J. Saudi Chem. Soc. 21 (2017) 545.
45. L. Xin, Y. Sun, J. Feng, J. Wang, D. He, Chemosphere 144 (2016) 855.
46. M. Hijosa-Valsero, R. Molina, H. Schikora, M. Müller, JM Bayona, J. Hazard Mater. 262 (2013) 664.
47. Diseño y construcción de un reactor de Plasma para la degradación del colorante amarillo metanilo. Benítez G. M., Reyes R. P. G., Mulia R. J., Osorio G. D., Martínez V. H. 2º Congreso de Estudiantes del Instituto de Ciencias Físicas; 9, 10 y 11 de diciembre 2024 Cuernavaca, Morelos

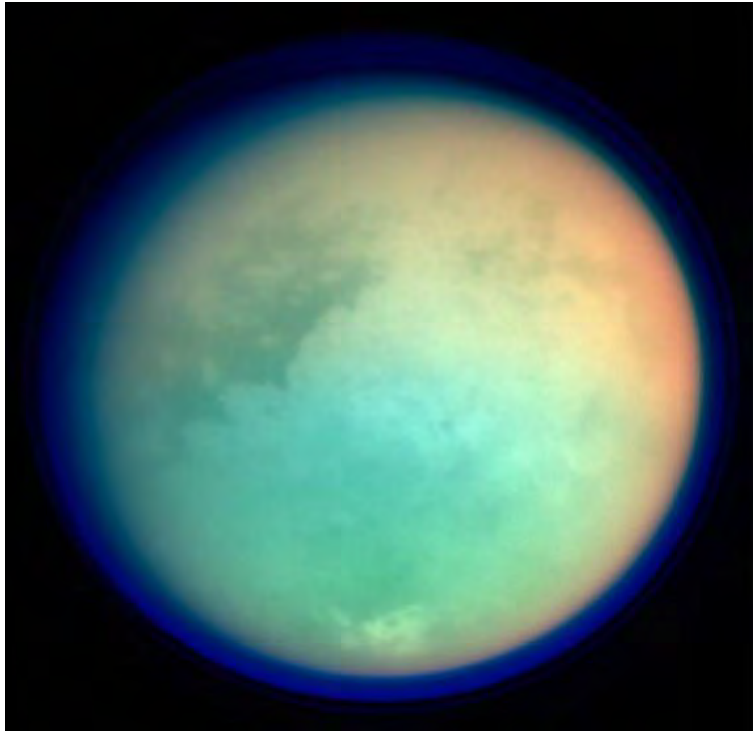
48. C. Benitez, P.G.R Reyes, A.G. Gómez, H. Martínez, F. Castillo. Degradation of red and yellow azo dyes in an aqueous medium by corona discharge. 17th Latin American Workshop on Plasma Physica LAWPP 2025, 20 al 23 de enero de 2025, Santiago, Chile
49. Ponciano L.B., Martínez V. H., Catillo M. F., Reyes R. P. G., Mulia R. J., Gómez D. A. Oxidación electrolítica por plasma para la formación de recubrimientos. 2° Congreso de Estudiantes del Instituto de Ciencias Físicas; 9, 10 y 11 de diciembre 2024 Cuernavaca, Morelos
50. Z. Yu, Y. Sun, G. Zhang, C. Zhang, Chem. Ing. J. 317 (2017) 90.
51. B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan, Q. Xue, Chem. Ing. J. 236
52. Bruggeman P J et al 2016 Plasma-liquid interactions: a review and roadmap Plasma Sources Sci. Technol. 25 053002
53. J. Wang, Y. Sun, H. Jiang, J. Feng; J. Saudi Chem. Soc. 21, 5, (2017) 545-557.
54. L. Xin, Y. Sun, J. Feng, J. Wang, D. He; Chemosphere 144 (2016) 855.
55. Bruggeman P J et al 2016 Plasma-liquid interactions: a review and roadmap; Plasma Sources Sci. Technol. 25, 2016, 053002

## Simulación de ambientes planetarios utilizando plasmas fríos. Sandra I. Ramírez Jiménez. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos

Entre los cuatro estados fundamentales de la materia se encuentra el plasma, caracterizado por la presencia de una porción significativa de partículas cargadas y reconocido como la forma más abundante de la materia ordinaria en el universo ya que se encuentra en las estrellas, en algunas regiones del espacio interestelar, así como del espacio intergaláctico. Un plasma se puede generar artificialmente al aplicar una corriente eléctrica a un gas y dependiendo de la relación entre la temperatura de los iones y los electrones que conviven en él, se puede tratar de un plasma térmico si estas temperaturas son equivalentes, o bien de un plasma no térmico o frío cuando la temperatura de los electrones es mucho mayor que la temperatura de los iones.

Los plasmas fríos se pueden aplicar a la simulación de ambientes planetarios, como es el caso de la atmósfera de Titán, uno de los 24 satélites regulares naturales del planeta Saturno y el segundo en tamaño en el sistema solar. Titán el mejor ejemplo de un objeto planetario en cuya atmósfera ocurre la continua formación abiótica, que puede iniciarse por procesos de plasmas fríos, de una amplia variedad de compuestos orgánicos a partir del hidrocarburo más sencillo, el metano ( $\text{CH}_4$ ), distribuido en una atmósfera densa y fría constituida principalmente por nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ). Titán fue descubierto en 1655 por el astrónomo holandés Christian Huygens, se han construido misiones de exploración que lo han observado de cerca y que han podido posarse sobre su superficie y, se han realizado experimentos de simulación de muy diversa índole por grupos de investigación en el mundo. Todo esto con la intención de determinar su origen y composición, de investigar el papel de las diferentes fuentes de energía en la transformación de su atmósfera, de estudiar las propiedades de sus aerosoles y de las nubes de metano detectadas, de establecer los perfiles de presión, temperatura y patrón de vientos, de determinar su equilibrio radiativo, de profundizar en los detalles de la geología de su superficie, entre muchos otros aspectos. A pesar de ello aún existen muchas interrogantes acerca de los procesos físicos, químicos y meteorológicos que ocurren en Titán. En los últimos años, gracias a la información colectada por la misión Cassini-Huygens, se han avanzado algunas respuestas, pero han surgido una amplia variedad de nuevas y diferentes interrogantes respecto a este satélite.

La característica más sobresaliente de Titán es la presencia de una atmósfera densa y muy dinámica. El primero en evidenciar su existencia fue el astrónomo español José Comas Solá quien, en 1908 reportó oscurecimientos en el borde del disco del satélite, explicables sólo si había una atmósfera. En el invierno de 1943 Gerard Peter Kuiper, astrónomo holandés, logró obtener un espectro del satélite en el que pudo apreciar las bandas de absorción en la región del infrarrojo correspondientes a metano gaseoso, demostrando así la existencia de la atmósfera y de uno de sus principales componentes, el metano (Raulin, 2007). La atmósfera de Titán ha sido caracterizada a través de telescopios instalados en la Tierra y ha sido analizada en detalle por las misiones de exploración espacial Pionero 11 en 1979, Viajero 1 en 1980, entre 2004 y 2017 por la misión Cassini-Huygens (figura 1) y a partir de 2037 por la misión Dragonfly.



*Figura 1. Titán visto el 26 de octubre del 2004 en longitudes de onda del ultravioleta e infrarrojo por el subsistema científico de imágenes a bordo del orbitador Cassini (NASA/JPL).*

En la tabla 1 se enlistan las principales características físicas y astronómicas de Titán, de las que puede deducirse que con un radio de 2,576 km y una masa promedio de  $1.345 \times 10^{21}$  kg, es el segundo satélite más grande y masivo del sistema solar después de Ganímedes y seguido de Calisto. Titán tarda casi 16 días terrestres en girar sobre su propio eje y en dar una vuelta completa alrededor de Saturno en una trayectoria ligeramente distinta a la ideal o circular, con una excentricidad de 0.0288, mientras que le toma casi 30 años terrestres dar una vuelta completa alrededor del Sol. La inclinación orbital de Titán respecto a Saturno es muy pequeña ( $0.348^\circ$ ) por lo que puede visualizarse al satélite girando sincrónicamente en el mismo plano de los anillos de Saturno. Como el ángulo de inclinación de Saturno es de  $26^\circ 7'$  entonces Titán presenta variaciones estacionales. El satélite se encuentra a 9.5 unidades astronómicas (UA<sup>1</sup>) del Sol y por ello recibe solo el 1.1% de la radiación que recibe la Tierra, esto lo convierte en un lugar muy frío con una temperatura superficial de 94 K ( $-179^\circ\text{C}$ ). Al localizarse a una distancia correspondiente a 20 radios de Saturno, Titán no interactúa con los anillos del planeta, pero se le puede ubicar en los límites de la magnetosfera planetaria por lo que llegan a él electrones y protones de alta energía que ionizan las regiones altas de su atmósfera. El satélite es un objeto poco brillante como lo indica el valor de su albedo (0.22). Su densidad promedio es baja e indicativa de que el interior del satélite contiene materiales de baja densidad como el agua (1.0 g

---

<sup>1</sup> Unidad astronómica (UA): distancia promedio entre el Sol y la Tierra equivalente a 149.6 millones de kilómetros.

cm<sup>-3</sup>) mezclados en proporciones equivalentes con materiales de alta densidad como los silicatos (3.0 g cm<sup>-3</sup>).

**Tabla 1.** Características astronómicas y físicas de Titán comparadas con las de la Tierra\*

	<b>Titán</b>	<b>Tierra</b>
Distancia media al Sol (UA)	9.546	1.0
Distancia media a Saturno	$1.226 \times 10^6$ km (~20 R <sub>Saturno</sub> )	
Periodo de rotación (día terrestre)	15.95	1.0
Periodo de traslación (año terrestre)	30	1.0
Inclinación	0.348 ° respecto al ecuador de Saturno	7.155 ° respecto al ecuador del Sol
Oblicuidad	26° 7'	23° 27'
Radio (km)	2,576	6,371
Masa (kg)	$1.345 \times 10^{23}$ (0.022 <sub>Tierra</sub> )	$5.974 \times 10^{24}$
Densidad media (g cm <sup>-3</sup> )	1.88	5.515
Proporción roca:hielos (en masa)	52:48	
Radiación solar recibida (W m <sup>-2</sup> )	3 (1.1% del valor de la Tierra)	345.5
Albedo geométrico	0.22	0.367
Presión superficial (mbar)	1,496	1,013.25
Gravedad superficial (m s <sup>-2</sup> )	1.352 (0.14 g terrestre)	9.78
Densidad atmosférica media (g cm <sup>-3</sup> )	5.43	1.225
Temperatura (K)		
Superficie	94	288
Tropopausa	73.5 (42 km)	217 (11 km)
Estratopausa	170 (200 km)	273 (50 km)
Exobase	186 ± 20 (1,600 km)	202 (100 km)

\*Hunten *et al.*, (1984)

La atmósfera de Titán es más densa que la terrestre (5.43 g cm<sup>-3</sup>), es decir, en ella existe un mayor número de moléculas por unidad de volumen. Entre estas moléculas se encuentran, además del CH<sub>4</sub> y el N<sub>2</sub>, una amplia gama de compuestos orgánicos de tipo hidrocarburo y nitrilo, producto de la evolución química de los constituyentes atmosféricos principales promovida por diversas formas de energía; así como algunas especies que contienen oxígeno (O) como el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el agua (H<sub>2</sub>O). Un resultado relevante derivado de la misión Cassini-Huygens consistió en establecer la naturaleza de la

superficie del satélite, desconocida hasta antes del descenso de la sonda Huygens. La sonda se depositó exitosamente sobre una superficie con propiedades semejantes a las de arena húmeda (Zarnecki *et al.*, 2005) a diferencia de los inmensos mares o lagos de hidrocarburos que se esperaba encontrar, aunque también se han identificado patrones muy variados y diversos de zonas oscuras, probablemente originadas por la acumulación de hidrocarburos líquidos o sólidos que precipitan desde la atmósfera y de zonas brillantes, originadas por lechos de hielo de agua con diferentes niveles de contaminantes (Porco *et al.*, 2005).

En la tabla 2 se incluyen las abundancias de las especies químicas detectadas en la atmósfera de Titán por las misiones Viajero y Cassini-Huygens, así como por las mediciones realizadas desde telescopios terrestres (Hösrt, 2017). Las abundancias son variables y la información más reciente muestra una mayor presencia de nitrilos que de hidrocarburos, un indicativo quizá del papel que tiene el  $N_2$  en la dinámica de la atmósfera. Este enriquecimiento es mayor hacia los polos del satélite (Coustenis y Bezar, 1995). Este efecto se debe a que los cambios de estación en Titán ocasionan que un hemisferio reciba radiación solar de manera mucho más eficiente que el otro, resultando en bajas temperaturas en el hemisferio que casi no recibe radiación y con ello, mayor acumulación de los hidrocarburos y nitrilos. Después del metano, los siguientes hidrocarburos más abundantes son el etano ( $CH_3CH_3$ ), el propano ( $CH_3CH_2CH_3$ ), el etino ( $CHCH$ ) y el eteno ( $CH_2CH_2$ ). También se han identificado cianuro de hidrógeno (HCN) y otros compuestos nitrogenados más complejos. Estos compuestos orgánicos descienden lentamente a capas inferiores de la atmósfera, se pueden condensar a nivel de la estratosfera (región con los valores mínimos de temperatura) y formar la característica niebla de color naranja observada por la misión Viajero 1 en 1980, con la que se identifica al satélite. Esta niebla se distribuye uniformemente hasta la superficie reduciendo de esta manera la abundancia en fase gaseosa de algunos de los componentes de la atmósfera (Cousténis *et al.*, 1995; Lebreton *et al.*, 2005).

El metano es un componente importante de la atmósfera de Titán, la cual presenta condiciones que abren la posibilidad de que este gas pueda, por algún mecanismo, condensarse y precipitar tal como lo hace el agua en la atmósfera terrestre. Debido a las bajas temperaturas detectadas en la troposfera (Tabla 1), desde hace un poco más de tres décadas se especulaba acerca de la condensación de metano y consecuentemente, sobre la existencia de nubes de este gas en el satélite (Toon *et al.*, 1988). La prueba contundente acerca de la existencia de nubes de metano condensado en la troposfera de Titán, corresponde a las observaciones realizadas por el grupo de (Griffith *et al.*, 1998) a través de las ventanas espectrales de la región del infrarrojo cercano. Los espectros de la atmósfera baja y de la superficie de Titán registrados en 1995, a través de las ventanas espectrales correspondientes a 1.3, 1.6, 2.0 y 2.9  $\mu m$  presentan niveles de reflectancia o albedo inesperadamente altos: 14, 17, 30 y 200% respectivamente. Estas observaciones constituyen un indicativo inequívoco de perturbaciones en la atmósfera baja que se justifican perfectamente cuando el modelo de la atmósfera de Titán se complementa con nubes opacas. Las nubes propuestas correlacionan muy bien con las absorciones observadas tanto para las ventanas de longitudes de onda corta (1.3, 1.6 y 2.0  $\mu m$ ) como para la ventana de 2.9  $\mu m$  demostrando que efectivamente hay nubes de metano condensado en Titán ubicadas entre los  $15 \pm 10$  km de

altitud, formadas por partículas con un tamaño 3 a 5  $\mu\text{m}$ , que cubren del 7 al 9% de la totalidad del satélite.

En 2004 el subsistema científico de imágenes (ISS; *Imaging Science Subsystem*) a bordo del transbordador Cassini realizó una secuencia de observaciones sistemáticas de Titán de tres meses de duración a través de la captación de imágenes con resoluciones desde varios cientos de kilómetros hasta varias decenas de metros (Porco *et al.*, 2005). En esas imágenes se identificaron tres tipos de nubes. Las más comunes corresponden con nubes brillantes de pequeña escala ubicadas cerca del polo sur de Titán con una morfología y evolución temporal semejantes a los cúmulos de tipo convectivo identificados en la atmósfera terrestre. Estas nubes polares pueden ubicarse hasta los 25 km de altura. Se identificaron también nubes más esporádicas y escasas que las polares, en latitudes medias del satélite (38° latitud sur). Este segundo tipo de nubes son más pequeñas y tienen tiempos de permanencia de horas, a diferencia de las nubes terrestres que pueden durar días. Se registró un desplazamiento por la acción de vientos con velocidades de hasta  $34 \pm 13 \text{ m s}^{-1}$  (Porco *et al.*, 2005). El tercer tipo de nubes corresponde a formaciones lineales alargadas y localizadas entre 36-39° y 67-72° latitud sur y hacia el oeste del disco del satélite. Este tipo de nubes alargadas se habían observado también utilizando telescopios terrestres (Roe *et al.*, 2005) y su morfología permite suponer que puede originarse por vientos súper rápidos ocurriendo en los niveles altos de la atmósfera, o bien por la interacción de los vientos locales con la topografía del satélite (Flasar *et al.*, 1981), lo que ocasionaría la formación de nubes orográficas o que pueden asociarse con emanaciones de metano provenientes de la sub-superficie de Titán. Esta interpretación proporciona información relevante para la identificación de las buscadas fuentes de reabastecimiento de metano para la atmósfera de Titán (Brown *et al.*, 2002).

Si se asume que en Titán ocurren fenómenos atmosféricos similares a los que suceden en la Tierra, debe esperarse, debido a la alta densidad electrónica de la atmósfera del satélite (Grard *et al.*, 1995), la formación y separación de cargas eléctricas dentro de las nubes de metano y a consecuencia de este hecho la presencia de fenómenos de electrificación. El dipolo eléctrico se forma cuando las partículas cargadas positivamente son transportadas por corrientes ascendentes a la cima de la nube y las partículas negativas son llevadas a la base de la nube por las corrientes descendentes (Navarro-González y Ramírez, 1997). Una vez desarrollado el dipolo dentro de la nube, las partículas cargadas eléctricamente tienden a neutralizarse ya sea al interior de la nube o bien con la superficie del satélite mediante descargas de tipo corona o bien de tipo relámpago. Si el campo eléctrico es lo suficientemente fuerte ( $> 2.4 \times 10^5 \text{ V m}^{-1}$ ) los pulsos corona desarrollan canales corona de conducción, es decir, avalanchas electrónicas formadas por los electrones adicionales o secundarios que van a su paso, ionizando a más moléculas de gas. Los canales corona son los precursores directos de las descargas de tipo relámpago (Uman, 1987).

**Tabla 2.** Fracción mol de las especies neutras identificadas en la atmósfera de Titán\*

Constituyente	Estratosfera			Mesosfera
	Desde Tierra	ISO <sup>a</sup> /Herschel	<sup>b</sup>	UVIS <sup>c</sup>
			<b>CIRS</b>	<b>Termosfera INMS<sup>d</sup></b>
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )			9.6 ± 2.4 × 10 <sup>-4</sup>	3.9 ± 0.01 × 10 <sup>-3</sup>
Argón ( <sup>40</sup> Ar)				1.1 ± 0.03 × 10 <sup>-5</sup>
Etino (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )		5.5 ± 0.5 × 10 <sup>-6</sup>	2.97 × 10 <sup>-6</sup>	3.1 ± 1.1 × 10 <sup>-4</sup>
Eteno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )		1.2 ± 0.3 × 10 <sup>-7</sup>	1.2 × 10 <sup>-7</sup>	3.1 ± 1.1 × 10 <sup>-4</sup>
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )		2.0 ± 0.8 × 10 <sup>-5</sup>	7.3 × 10 <sup>-6</sup>	7.3 ± 2.6 × 10 <sup>-5</sup>
Propino (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )		1.2 ± 0.4 × 10 <sup>-8</sup>	4.8 × 10 <sup>-9</sup>	1.4 ± 0.9 × 10 <sup>-4</sup>
Propeno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )			2.6 ± 1.6 × 10 <sup>-9</sup>	2.3 ± 0.2 × 10 <sup>-6</sup>
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	6.2 ± 1.2 × 10 <sup>-7</sup>	2.0 ± 1.0 × 10 <sup>-7</sup>	4.5 × 10 <sup>-7</sup>	< 4.8 × 10 <sup>-5</sup>
1,3-Butadino (C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> )		2.0 ± 0.5 × 10 <sup>-9</sup>	1.12 × 10 <sup>-9</sup>	7.6 ± 0.9 × 10 <sup>-7</sup>
Benceno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )		4.0 ± 3.5 × 10 <sup>-10</sup>	2.2 × 10 <sup>-10</sup>	2.3 ± 0.3 × 10 <sup>-7</sup>
Metanonitrilo (HCN)	5 × 10 <sup>-7</sup>	3.0 ± 0.5 × 10 <sup>-7</sup>	6.7 × 10 <sup>-8</sup>	1.6 ± 0.7 × 10 <sup>-5</sup>
Isocianuro de hidrógeno (HNC)	4.9 ± 0.3 × 10 <sup>-9</sup>	4.5 ± 1.2 × 10 <sup>-9</sup>		
Etanonitrilo (CH <sub>3</sub> CN)	8 × 10 <sup>-9</sup>		< 1.1 × 10 <sup>-7</sup>	3.1 ± 0.7 × 10 <sup>-5</sup>
Propanonitrilo (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN)	2.8 × 10 <sup>-10</sup>			
Propinonitrilo (HC <sub>3</sub> N)	3 × 10 <sup>-11</sup>	5.0 ± 3.5 × 10 <sup>-10</sup>	2.8 × 10 <sup>-10</sup>	2.4 ± 0.3 × 10 <sup>-6</sup>
Etanodinitrilo (C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )			9 × 10 <sup>-10</sup>	4.8 ± 0.8 × 10 <sup>-5</sup>
Amoniac (NH <sub>3</sub> )		< 1.9 × 10 <sup>-10</sup>	< 1.3 × 10 <sup>-9</sup>	2.99 ± 0.22 × 10 <sup>-5</sup>
Monóxido de carbono (CO)	5.1 ± 0.4 × 10 <sup>-5</sup>	4.0 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	4.7 ± 0.8 × 10 <sup>-5</sup>	
Agua (H <sub>2</sub> O)		8 × 10 <sup>-9</sup> / 7 × 10 <sup>-10</sup>	4.5 ± 1.5 × 10 <sup>-10</sup>	< 3.42 × 10 <sup>-6</sup>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )		2.0 ± 0.2 × 10 <sup>-8</sup>	1.1 × 10 <sup>-8</sup>	< 8.49 × 10 <sup>-7</sup>

\* Hörst, 2017 y referencias incluídas.

a) ISO = *Infrared Space Observatory*. b) CIRS = *Composite Infrared Spectrometer*. c) UVIS = *Ultraviolet Imaging Spectrograph*. d) INMS = *Ion and Neutral Mass Spectrometer*.

Observaciones realizadas con sondas espaciales indican que los relámpagos ocurren no solamente en la atmósfera de la Tierra sino también en la de Júpiter (Bar-Nun, 1975), Venus, Saturno y Urano (Borucki *et al.*, 1985). Durante el encuentro más cercano de la nave Viajero 1

con Titán, en noviembre de 1980 (Desch y Kaiser, 1990), se rastreó el 98% de la superficie del satélite en un intervalo de tiempo de 100 minutos y a una distancia de 4,394 km. Se buscaban señales de emisión, correspondientes a relámpagos, en longitudes de onda de la región de la radiofrecuencia. El instrumental estaba listo para detectar emisiones hasta 5 órdenes de magnitud más débiles que las de un relámpago terrestre. Lo que se detectó fue radiación proveniente de la aurora de Saturno confinada a frecuencias menores a los 750 kHz. Se esperaba que, en caso de encontrar emisiones de relámpagos en Titán, estas aparecerían por arriba de los 500 kHz, región transparente a la ionosfera de Titán o por encima de los 750 kHz en donde el ruido originado por la aurora de Saturno es ya extremadamente bajo.

La sonda Huygens transportaba el instrumento de altimetría, ondas y permitividad (PWA; *Permittivity, Waves and Altimetry*), diseñado para investigar las propiedades eléctricas de la atmósfera de Titán desde una altura de 140 km hasta la superficie mediante sensores de conductividad atmosférica, ondas electromagnéticas y acústicas y la permitividad de la superficie una vez que la sonda aterrizara. Estos sensores permitieron establecer la existencia de una región ionizada a una altura de 50 km, lo que confirmaba la existencia de electrones libres en la atmósfera de Titán y detectaron una señal eléctrica a una frecuencia de 36 Hz que podría corresponder con una emisión de resonancia en la cavidad ionosférica de Titán, es decir en el espacio concéntrico existente entre la ionosfera y la superficie de Titán. Esta frecuencia podría ser una señal análoga a las denominadas resonancias de Schumann, indicativos de actividad eléctrica para la cavidad ionosférica terrestre.

Los resultados obtenidos hasta la fecha no niegan la posibilidad de encontrar, en las nubes de Titán, un tipo de descargas eléctricas diferente a los relámpagos. La presencia o ausencia de actividad eléctrica en el satélite tiene consecuencias importantes en el inventario de los hidrocarburos encontrados en su atmósfera. Por ejemplo, las abundancias observadas para el metanonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), etino ( $\text{CHCH}$ ), etano ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) y propano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) están en concordancia con las abundancias calculadas a partir de modelos fotoquímicos (Yung *et al.*, 1984). A pesar de esto, la predicción en base a estos modelos para el eteno queda un orden de magnitud por debajo de la abundancia observada y no puede ajustarse a menos que se considere la existencia de actividad eléctrica en Titán (Borucki *et al.*, 1984b). Esto demuestra que en ausencia de relámpagos entonces algún otro proceso eléctrico debe estar involucrado. Desh y Kaiser (1990) proponen que las emisiones de tan baja energía y alta frecuencia que se encuentran en Titán y que no corresponden a emisiones de relámpagos, puedan ajustarse a los parámetros de algún otro tipo de actividad eléctrica. Es muy probable que los campos eléctricos originados en las nubes de Titán no sean lo suficientemente fuertes como para iniciar descargas de tipo relámpago pero bien puede suceder que esta energía se esté disipando mediante descargas de tipo corona (Navarro-González y Ramírez, 1997) como ha sido evidenciado experimentalmente. Este tipo de descargas permite justificar la formación de todos los hidrocarburos y nitrilos saturados detectados en la atmósfera del satélite, pero no así de todos los compuestos insaturados. ¿Existe actividad eléctrica en la atmósfera de Titán? Los estudios teóricos parecen ser favorables, algunas de las observaciones realizadas directamente en Titán, así como la evidencia

experimental también, pero un escrutinio detallado del conjunto de esta información y la falta de evidencia adicional parecen indicar que ésta es aún una pregunta abierta.

Titán es un satélite del sistema solar importante para la comunidad científica debido a la similitud de su actual atmósfera con lo que se creó que fue la atmósfera de la Tierra primitiva y por la esperanza de que la comprensión de la química que se desarrolla en esa atmósfera pueda aportar información acerca de la manera en que se formaron las primeras moléculas relevantes para la vida en nuestro planeta. Además de ser el único satélite natural del sistema solar que cuenta con una densa y fría atmósfera es, junto con la Tierra, un objeto planetario que exhibe líquidos estables sobre su superficie. Las mediciones y observaciones realizadas por misiones espaciales como la Pionero 11, la Viajero 1 y la Cassini-Huygens, en conjunto con la continua observación del satélite con telescopios ubicados en diferentes lugares en la Tierra, así como el avance y refinamiento de experimentos de simulación realizados en laboratorios y con ayuda de programas de modelación, han permitido identificar la ocurrencia de una química atmosférica muy intensa y compleja que transforma a moléculas sencillas en fase gaseosa en moléculas más complejas y de mayor peso molecular que llegan a condensar para formar aerosoles. Se han detectado también vientos, un ciclo de metano con nubes y lluvia de este compuesto transitando entre la atmósfera y la superficie, procesos fluviales que erosionan los suelos de Titán, la presencia de dunas que se desplazan sobre estos suelos y una superficie con características geológicas que inclusive han puesta a prueba algunas propuestas sobre la propia geología terrestre.

Las condiciones físicas y geológicas actuales del satélite no son favorables para la vida tal como la conocemos: se trata de un lugar extremadamente frío y carente de agua líquida sobre su superficie. Se ha propuesto la existencia de depósitos de agua mezclada con amoníaco en el subsuelo de Titán en donde la temperatura puede alcanzar los 300 K. Este valor de temperatura sería compatible con alguna forma de vida, pero no así los 5,000 bar de presión ni el alto valor de alcalinidad ( $\text{pH} > 11$ ) que tendría que soportar en esas regiones (Raulin, 2007). Ramírez y colaboradores estudiaron los productos de la transformación química de aerosoles sintetizados bajo las condiciones dominantes de la atmósfera de Titán, al ser expuestos a una disolución de amoníaco a los valores de temperatura de 277, 253 y 96 K emulando lo que se sería el encuentro de los aerosoles de la atmósfera de Titán con esporádicos reservorios de amoníaco provenientes del interior del satélite (Ramírez *et al.*, 2010). Se detectaron siete aminoácidos distintos entre los que se encuentran la glicina, la alanina, la valina, la leucina, la isoleucina, la prolina, la serina y un derivado nitrogenado, la urea. Lo que demuestra que aún en las condiciones de baja temperatura de la superficie del satélite es posible esperar una transformación química de los aerosoles que llegan a la superficie, resultado de la cual se pueden formar compuestos químicos biológicamente activos e interesantes. Estos resultados son de trascendental importancia para el escenario planetario de Titán, ya que ahí se almacena una gran cantidad de compuestos químicos producidos por las diversas formas de energía que han alcanzado y que ha albergado el satélite durante varios millones de años. Contrario a lo que podría pensarse, la exploración de Titán apenas ha comenzado.

## Referencias bibliográficas

- Bar-Nun, A. 1975. Thunderstorms on Jupiter. *Icarus* 24, 86-94.
- Borucki, W. J., C. P. McKay y R. C. Whitten. 1984. Possible production by lightning of aerosols and trace gases in Titan's atmosphere. *Icarus* 60, 260-273.
- Borucki, W. J., R. L. McKenzie y C. P. McKay. 1985. Spectra of simulated lightning on Venus, Jupiter, and Titan. *Icarus* 64, 221-232.
- Brown, M. E., A. H. Bouchez y C. A. Griffith. 2002. Direct detection of variable tropospheric clouds near Titan's south pole. *Nature* 420, 795-797.
- Coustenis, A. y B. Bezard. 1995. Titan's atmosphere from Voyager infrared observations, IV, Latitudinal variations of temperature and composition. *Icarus* 115, 126-140.
- Cousténis, A., E. Lellouch, J. P. Maillard y C. P. McKay. 1995. Titan's Surface: Composition and Variability from the Near-Infrared Albedo. *Icarus* 118(1), 87-104.
- Desch, M. D. y M. L. Kaiser. 1990. Upper limit set for level of lightning activity on Titan. *Nature* 345, 442-444.
- Flasar, F. M., R. E. Samuelson y B. J. Conrath. 1981. Titan's atmosphere: Temperature and dynamics. *Nature* 292, 693-698.
- Grard, R., H. Svedhem, V. Brown, P. Falkner y M. Hamelin. 1995. An experimental investigation of atmospheric electricity and lightning activity to be performed during the descent of the Huygens Probe onto Titan. *J. Atmos. Terr. Phys.* 57(5), 575-585.
- Griffith, C. A., T. Owen, G. A. Miller y T. Geballe. 1998. Transient clouds in Titan's lower atmosphere. *Nature* 395, 575-578.
- Hörst, S. M. 2017. Titan's atmosphere and climate. *J. Geophys. Res. Planets* 122: 432-482.
- Hunten, D. M., M. G. Tomasko, F. M. Flasar, R. E. Samuelson, D. F. Strobel y D. J. Stevenson. 1984. Titan. En: *Saturn*. T. Gehrels y M. S. Matthews. Tucson, University of Arizona Press, 671-759.
- Lebreton, J.-P., O. Witasse, C. Sollazzo, T. Blancquaert, P. Couzin, A.-M. Schipper, J. B. Jones y D. L. Matson. 2005. An overview of the descent and landing of the Huygens probe on Titan. *Nature* 438, 758-764.
- Navarro-González, R. y S. I. Ramírez. 1997. Corona discharge of Titan's troposphere. *Adv. Space Res.* 19(7), 1121-1133.
- Porco, C. C., E. Baker, J. Barbara, K. Beurle, A. Brahic y J. A. Burns. 2005. Imaging of Titan from the Cassini spacecraft. *Nature* 434, 159168.
- Ramírez, S. I., P. Coll, A. Buch, C. Brassé, O. Poch y F. Raulin. 2010. The fate of aerosols on the surface of Titan. *Frday Discuss.* 147, 419-427.
- Raulin, F. 2007. Astrobiology of Saturn's Moon Titan. En: *Complete Course in Astrobiology*. G. H. a. P. Rettberg. Weinheim, Alemania, Wiley-VCH, 413.

Roe, H. G. y e. al. 2005. Discovery of temperate latitude clouds on Titan. *Astrophys J.* 618, L49-L52.

Uman, M. A. 1987. *The Lightning Discharge*. Orlando, Fl. Academic Press Inc.

Yung, Y. L., M. Allen y J. P. Pinto. 1984. Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55, 465-506.

Zarnecki, J. C., M. R. Leese, B. Hathi, A. J. Ball, A. Hagermann, M. C. Towner, R. D. Lorenz y J. A. M. McDonnell. 2005. A soft solid surface on Titan as revealed by the Huygens Surface Science Package. *Nature* 438, 792-795.

# Polímeros semiconductores orgánicos aplicados a dispositivos optoelectrónicos. M. Judith Percino, Enrique Pérez-Gutiérrez. Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Val3, Eco-campus Valsequillo, Puebla, México.

## Resumen

Los polímeros semiconductores orgánicos son macromoléculas que presentan conjugación, que es la alternancia de enlaces dobles y simples. La conjugación permite la deslocalización de los electrones  $\pi$  que forman los dobles enlaces. La conductividad del poliacetileno, descubierta en la década de 1970, dio origen a una profusa investigación en polímeros conductores y semiconductores; los autores de este descubrimiento fueron galardonados con el premio Nobel en el año 2000. Heeger, Shirakawa y MacDiarmid produjeron poliacetileno conductor al doparlo con vapor de bromo o yodo. En la década de 1980 comenzaron a desarrollarse polímeros tales como polipirrol, polianilina, poli(parafenilenvinilideno), poliparafenileno, politiofeno, poli(etilendioxitiofeno), entre muchos otros. Aunque la conductividad era menor que la obtenida para poliacetileno dopado, y los sitúa como materiales semiconductores, su estabilidad en aire es mucho mayor. Además, con la adición de grupos alifáticos a la cadena principal del polímero, se obtuvo una mayor solubilidad y mejor procesabilidad que la observada para polietileno, lo cual es necesario para sus múltiples aplicaciones. Las propiedades mecánicas de los polímeros, así como su habilidad para formar películas los hacen ideales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz o celdas solares. Los OLEDs y OPVs se fabrican a partir de películas delgadas; la arquitectura de un OLED u OPV, consta de una capa activa de material semiconductor orgánico depositada entre dos capas transportadoras de carga y dos electrodos, un ánodo y un cátodo.

## Historia de los polímeros semiconductores

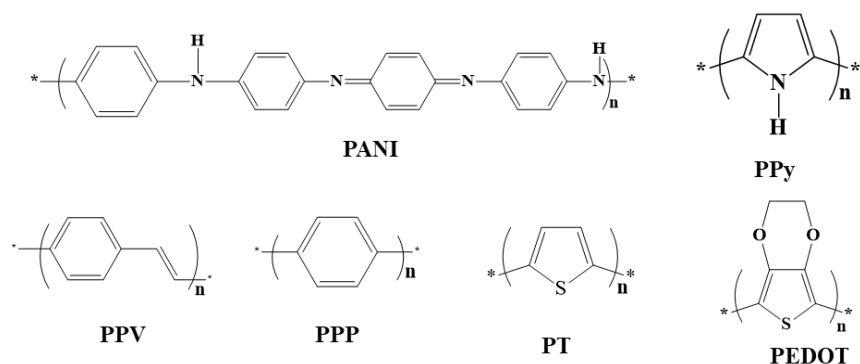
Los primeros estudios sobre polímeros semiconductores fueron realizados en la década de 1960, cuando H. A. Pohl estudio el coeficiente de Hall, el comportamiento óhmico, la fotoconductividad y la generación de fotocorriente de polímeros semiconductores orgánicos. Entre los polímeros estudiados se encontraban polímeros poliaceno-quinona, las poliquinonas, poliacetileno y el negro de anilina. [1] Pero fue a partir del trabajo de Hideki Shirakawa y colaboradores en 1977 quienes reportaron la preparación de películas “plateadas” del polímero *trans*-poliacetileno, obtenidas al exponer este material a vapores de cloro, bromo o yodo. [2] Las películas dopadas, plateadas o de color negro, presentaron un incremento en su conductividad dependiendo del grado de halogenación (más de siete órdenes de magnitud en el caso del yodo). El descubrimiento de las propiedades de conductividad eléctrica en el poliacetileno, generó que un gran número de científicos en nivel mundial se enfocaran en el estudio, diseño y síntesis de polímeros conductores y semiconductores. Cabe mencionar que gracias a este descubrimiento los

investigadores Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid fueron galardonados con el premio Nobel en el año 2000.[3–5]

En la década de 1980, se reportaron por primera vez los poliheterociclos, es decir polímeros en cuya cadena se encuentran ciclos aromáticos, como benceno, anilina o tiofeno. Se descubrió que los poliheterociclos eran mucho más estables que el poliacetileno, aunque su conductividad no era tan alta, típicamente alrededor de  $10^3$  S/cm. [6,7] Además, la procesabilidad de estos poliheterociclos mejoró al agregar grupos laterales a la cadena principal del polímero, ya que eran solubles en varios disolventes. [8] Otros grupos funcionales unidos a la cadena principal, modificaron propiedades como su color, su reactividad y propiedades como su fluorescencia. [8] Estos primeros trabajos permitieron comprender los mecanismos de transferencia de carga en los polímeros semiconductores. Todos ellos presentan un estado electrónico altamente conjugado con anillos aromáticos y heteroátomos como N o S.

### Estructura de polímeros semiconductores

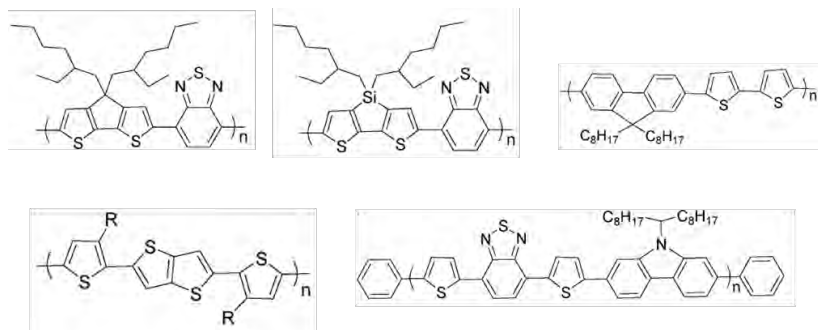
La estructura química de diferentes polímeros semiconductores se presenta en la Figura 1, entre estos polímeros se encuentran polipirrol (PPy), polianilina (PANI), poli(parafenilenvinilideno) (PPV), poliparafenileno (PPP), politiofeno (PT), poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT).



**Figura 1.** Estructura química de polímeros semiconductores.

El transporte de carga en los polímeros semiconductores se debe a la deslocalización de carga a lo largo de la cadena polimérica, debido a la superposición de orbitales  $\pi$ . [9] En general, se ha reportado que una conformación coplanar favorece el transporte de carga. Para mejorar no sólo las propiedades eléctricas, sino además las propiedades ópticas en polímeros semiconductores, se han desarrollado polímeros conjugados con grupos donadores (D) y aceptores (A) de carga. Comúnmente, el segmento donante tiene una contribución significativa al nivel HOMO (orbital molecular más alto ocupado), y la parte aceptora es más relevante para el nivel LUMO (orbital molecular más bajo desocupado). Estos polímeros con estructura D-A han sido llamados

polímeros semiconductores de tercera generación. [10] En las estructuras D-A de polímeros semiconductores, los anillos de tiofeno son comúnmente empleados como grupos donadores. Por su parte, los grupos aceptores utilizados suelen ser benzotiadiazol, piridina, o pirazina. [10–12] En la Figura 2 se presentan estructuras de polímeros semiconductores con estructura D-A.



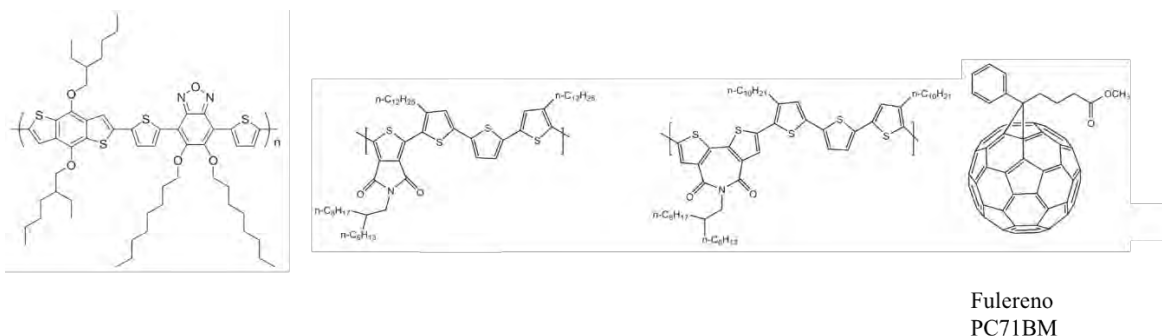
**Figura 2.** Estructura química de polímeros semiconductores con estructura D-A.

### POLEDs y OPVs

En 1989 J. H. Burroughes, y colaboradores en la Universidad de Cambridge reportaron la electroluminiscencia (EL) del poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) y su derivado Poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV). [8] Fue este el primer reporte de un diodo emisor de luz orgánico basado en un material polimérico (POLED). Los polímeros son ideales para la formación de películas delgadas a partir de una disolución, ya que una solución de polímero puede aplicarse por procesos como inyección de tinta, recubrimiento por giro (spin coating), doctor blade, etc. Estos procesos son adecuados para la fabricación de dispositivos OLED de área grande. Diversos polímeros con emisión de fluorescencia han sido reportados como materiales emisores en POLEDs, el polifenilenvinileno (PPV) [8,13], el polifluoreno (PF) [14,15] y el poli-*p*-fenileno (PPP) [16], son sólo algunos ejemplos típicos de materiales para OLED a base de polímeros conjugados. Como dispositivos, los POLED presentan alta relación de contraste, amplio ángulo de emisión, colores definidos y se puede fabricar dispositivos delgados, ligeros y flexibles.

Los polímeros semiconductores son también utilizados como capa fotoactiva en celdas solares orgánicas. La banda prohibida en estos materiales se forma entre el nivel HOMO y LUMO, y al ser expuestos a la radiación solar un electrón transita del nivel HOMO al LUMO formándose así un excitón. Un excitón es un par electrón-hueco enlazado por interacción de Coulomb. En la capa activa de una OPV, un polímero semiconductor se mezcla con un material aceptor de electrones como lo son los derivados de fullereno. Así, cuando en el polímero se forma un excitón, el electrón puede transitar del LUMO del polímero al LUMO del fullereno generándose cargas libres. Estas cargas migran a los electrodos y pueden extraerse de la OPV obteniéndose una corriente eléctrica. En la Figura 3 se presentan las estructuras químicas de polímeros

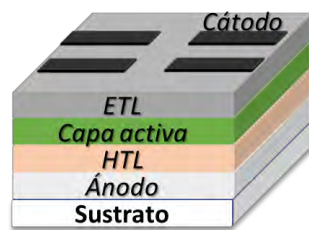
semiconductores empleados como material donador y la estructura de un derivado de fulereno empleado como aceptor, en la capa activa de celdas solares orgánicas.



**Figura 3.** Estructura química de polímeros semiconductores y de fulereno PC71BM.

La estructura de los polímeros semiconductores empleados en OPVs suele presentar grupos funcionales D-A, lo cual influye directamente en el valor de su banda prohibida. El valor ideal de la banda prohibida debe ser cercano a 1.5 eV, y así presentar absorción en todo el intervalo visible del espectro electromagnético. Además, los polímeros semiconductores suelen tener cadenas alifáticas unidas a la cadena principal, con el fin de tener mayor solubilidad y mejorar la mezcla polímero-fulereno. Los dominios polímero-fulereno deben presentar una interacción adecuada que permita disociación de excitones y a la vez el transporte de electrones y huecos.

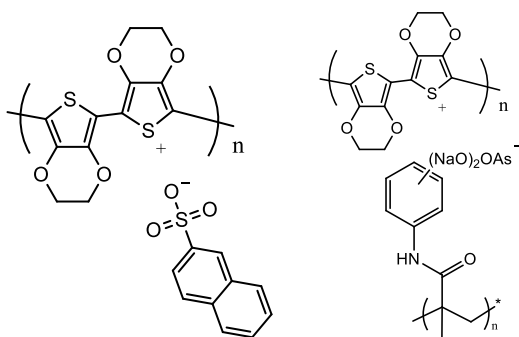
Una de las características principales de los dispositivos optoelectrónicos orgánicos es la facilidad en su fabricación, en comparación con dispositivos inorgánicos. Estos dispositivos tienen una arquitectura simple formada por películas delgadas de polímeros semiconductores y su fabricación puede ser muy sencilla, ya que estas películas se pueden depositar con un dispositivo de impresión como una impresora de inyección de tinta, lo cual no es posible con moléculas fluorescentes de bajo peso molecular. En la Figura 4 se presenta la arquitectura de un dispositivo optoelectrónico orgánico, la cual consta de una capa activa (capa emisora en el caso de un OLED, o capa generadora de carga en el caso de OPVs). La capa activa se deposita entre una capa transportadora de electrones (ETL) y una capa transportadora de huecos (HTL), ambas a base de polímeros semiconductores. Las capas orgánicas están colocadas entre dos electrodos, un ánodo y un cátodo; al menos uno de ellos debe ser transparente para permitir la emisión en un OLED, o la absorción en una OPV.



**Figura 4.** Arquitectura de un OLED y OPV

### Polímeros sintetizados por el Grupo de Polímeros BUAP

En el Grupo de Polímeros de la BUAP, se ha llevado a cabo la síntesis de polímeros derivados de etilendioxitiofeno con propiedades conductoras; algunos ejemplos de estos polímeros se presentan en la Figura 5. Se ha reportado que la conductividad en el polímero PEDOT tiene un carácter electrónico, así como una componente iónica, con el objetivo de modificar la conductividad de derivados de PEDOT, se han utilizado como contraión la sal de 2-naftalensulfonato de sodio, así como la sal de sodio del polímero *p*-metacrililoilaminofenilarosnato.

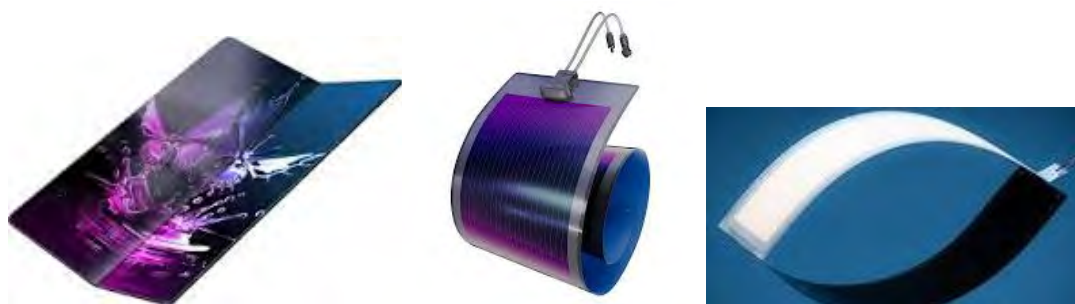


**Figura 5.** Estructuras químicas de polímeros conductores derivados de PEDOT sintetizados por el Grupo de Polímeros.

Los polímeros obtenidos presentan una buena conductividad del orden de hasta 50 S/cm. Estos materiales se han utilizado como electrodo en sistemas electroquímicos debido a su buena conductividad. Adicionalmente, los polímeros semiconductores suelen presentar biocompatibilidad y selectividad en la detección de procesos de transferencia de carga con moléculas orgánicas. La transferencia de carga desde un electrodo hacia un analito biológico genera procesos de óxido-reducción, este fenómeno permite la fabricación de sensores de analitos biológicos mediante procesos electroquímicos.

## Perspectivas y futuro

Los polímeros semiconductores representan una gran oportunidad para el desarrollo de tecnologías de dispositivos optoelectrónicos. La principal ventaja es su procesabilidad y las propiedades mecánicas inherentes a un polímero como lo son flexibilidad y ligereza. La combinación de propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas abren la posibilidad de preparar dispositivos flexibles, ligeros, reutilizables y de bajo costo. Hoy en día existen diferentes compañías tecnológicas a nivel mundial que están desarrollando prototipos de lo que se conoce como electrónica flexible, algunos ejemplos son pantallas enrollables, sensores y transistores que se utilizan en ropa o textiles, celdas solares fabricadas sobre sustratos flexibles, o bien tecnologías de iluminación en área grande (Figura 6). [17-19]



*Figura 6. Ejemplos de electrónica flexible [17-19]*

## Referencias

- [1] H.A. Pohl, E.H. Engelhardt, Synthesis and characterization of some highly conjugated semiconducting polymers, *J Phys Chem* 66 (1962) 2085–2095. <https://doi.org/10.1021/j100817a004>.
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *(CH)<sub>x</sub>*, *J Chem Soc Chem Commun* (1977) 578. <https://doi.org/10.1039/c39770000578>.
- [3] A.G. MacDiarmid, Nobel Lecture: “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers, *Rev Mod Phys* 73 (2001) 701–712. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.701>.
- [4] H. Shirakawa, Nobel Lecture: The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers, *Rev Mod Phys* 73 (2001) 713–718. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.713>.
- [5] A.J. Heeger, Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Rev Mod Phys* 73 (2001) 681–700. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.681>.
- [6] A.G. Macdiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S.-L. Mu, L.D. Nanaxakkara, S.W. Wu, S.I. Yaniger, “Polyaniline”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms,

Molecular Crystals and Liquid Crystals 121 (1985) 173–180.  
<https://doi.org/10.1080/00268948508074857>.

[7] W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 82 (1986) 2385. <https://doi.org/10.1039/f19868202385>.

[8] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* 347 (1990) 539–541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>.

[9] L. Yu, M. Chen, L.R. Dalton, Ladder polymers: recent developments in syntheses, characterization, and potential applications as electronic and optical materials, *Chemistry of Materials* 2 (1990) 649–659. <https://doi.org/10.1021/cm00012a013>.

[10] A.J. Heeger, Semiconducting polymers: the Third Generation, *Chem Soc Rev* 39 (2010) 2354. <https://doi.org/10.1039/b914956m>.

[11] X. Yan, M. Xiong, J.-T. Li, S. Zhang, Z. Ahmad, Y. Lu, Z.-Y. Wang, Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, X. Gu, T. Lei, Pyrazine-Flanked Diketopyrrolopyrrole (DPP): A New Polymer Building Block for High-Performance n-Type Organic Thermoelectrics, *J Am Chem Soc* 141 (2019) 20215–20221. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10107>.

[12] C. Yang, W. Jin, J. Wang, Y. Ding, S. Nong, K. Shi, Y. Lu, Y. Dai, F. Zhuang, T. Lei, C. Di, D. Zhu, J. Wang, J. Pei, Enhancing the n-Type Conductivity and Thermoelectric Performance of Donor–Acceptor Copolymers through Donor Engineering, *Advanced Materials* 30 (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201802850>.

[13] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, *Nature* 365 (1993) 628–630. <https://doi.org/10.1038/365628a0>.

[14] M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, L. Wujkowski, Fluorene homopolymers and copolymers, *Synth Met* 111–112 (2000) 397–401. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00382-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00382-3).

[15] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, Fluorene-based polymers-preparation and applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 11 (2000) 111–116. <https://doi.org/10.1023/A:1008917128880>.

[16] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, Realization of a blue-light-emitting device using poly(*p*-phenylene), *Advanced Materials* 4 (1992) 36–37. <https://doi.org/10.1002/adma.19920040107>.

[17] <https://oledera.samsungdisplay.com/eng/flex-oled/>

[18] <https://www.heliatek.com/de/>

[19] <https://www.lgdisplay.com/eng>



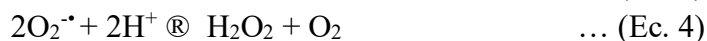
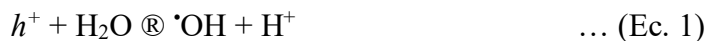
## Uniones semiconductoras en película delgada y su poder para eliminar contaminantes. Alberto Bernal-Díaz, Monserrat Bizarro Sordo\*.

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.  
monserrat@materiales.unam.mx

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico que ha cobrado gran relevancia e interés debido a su capacidad de degradar contaminantes orgánicos tanto en agua como en aire. Se considera un proceso limpio, pues al final del proceso se obtienen como residuos agua, dióxido de carbono y un mineral inocuo. Es por esto que hay un interés muy grande por obtener fotocatalizadores eficientes y que además funcionen con luz solar. En este sentido, las propuestas más prometedoras son aquellas que contemplan la unión de diferentes semiconductores para aprovechar al máximo las características positivas de cada material individual. En este texto se expondrán los tipos de heterouniones que existen así como las características fisicoquímicas que se deben cumplir para que la unión produzca un efecto sinérgico y la actividad fotocatalítica se maximice. Esto es con la finalidad de alcanzar un proceso eficiente y sustentable para la eliminación de contaminantes en el agua.

### Fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea ha adquirido mucho interés en las últimas décadas por su potencial aplicación a la degradación de contaminantes orgánicos y la generación de energía limpia para ayudar al medio ambiente. Un fotocatalizador consiste en un material semiconductor que al absorber luz promueve electrones de su banda de valencia (BV) a su banda de conducción (BC). Los electrones ( $e^-$ ) que se promueven a la BC dejan “huecos” ( $h^+$ ) en la BV que actúan como portadores de carga positivos. Estas cargas fotogeneradas (o pares  $e^- - h^+$ ) pueden migrar a la superficie del material. Si lo logran y no se recombinan, entonces entrarán en contacto con otras especies en el medio con las que pueden reaccionar [1]. Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en un medio acuoso, los electrones y los huecos interactúan directamente con las moléculas de agua y oxígeno disuelto, dando lugar a especies reactivas de oxígeno (ERO) como se muestra en las siguientes reacciones [2]:

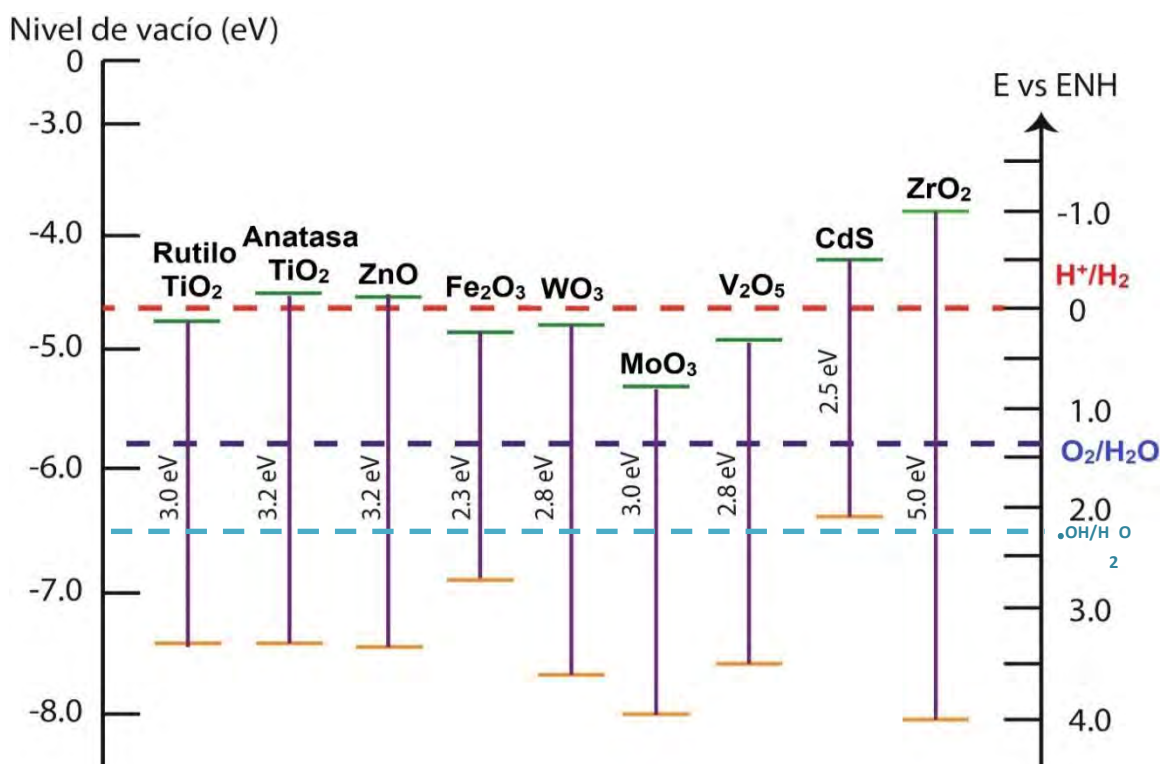


Los huecos fotogenerados al estar en contacto con moléculas de agua, producen radicales hidroxilo (Ec. 1), también los forma cuando interactúan con iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del semiconductor (Ec. 2). Por otro lado, si hay oxígeno en la superficie del semiconductor, éste captura a los electrones fotogenerados formando el anión radical superóxido (Ec. 3). Este radical superóxido, puede a su vez formar peróxido de hidrógeno (Ec. 4). El peróxido de hidrógeno se puede reducir parcialmente para formar otra vez radicales hidroxilo (Ec. 5) o se puede reducir totalmente para formar agua (Ec. 6). De todas estas especies reactivas de oxígeno, las más oxidantes son los radicales hidroxilo. Éstos pueden reaccionar con moléculas orgánicas, oxidándolas o degradándolas. Por esta razón, la generación de estos radicales es fundamental para que los materiales fotocatalíticos puedan aplicarse en la eliminación de contaminantes del agua.

### ***Consideraciones sobre los materiales fotocatalíticos***

Como se mencionó anteriormente, para que un semiconductor sea fotocatalizador, éste debe absorber luz para activarse. Esto significa que su brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) —que es la energía que separa a la BV de la BC— debe estar en el intervalo de la luz ultravioleta o visible, es decir, con valores entre 2 y 3.3 eV. Sin embargo, la brecha prohibida no es el único factor que determina la actividad de un fotocatalizador. Otro aspecto determinante es la posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y conducción respecto al potencial normal de hidrógeno, como se ilustra en la Figura 1. Este parámetro nos habla del potencial de redox, que indica la capacidad de donar o recibir electrones. Nos permite conocer si el material semiconductor puede o no formar las especies reactivas necesarias, dado que éstas se forman a valores específicos de potencial [3]. Por ejemplo el par  $O_2/H_2O$  tiene un valor de potencial de reducción de 1.23 V respecto al electrodo normal de hidrógeno. Como puede verse en la Figura 1, algunos semiconductores tienen el potencial redox adecuado para formar el radical hidroxilo y otros no. El óxido de titanio en fase anatasa y el óxido de zinc, son muy buenos fotocatalizadores porque la posición de sus bandas permiten la formación de radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y superóxido ( $O_2\bullet^-$ ). También se puede observar, que aunque la posición de la BC y la BV del óxido de zirconio permite la formación de radicales, su brecha prohibida es demasiado grande (5 eV) y requiere luz de mucha energía (en el UV lejano) para poder activarse. Estas características específicas de los diferentes semiconductores hacen que no todos sean fotocatalizadores eficientes.

Una propuesta para tratar de alcanzar mayor eficiencia en la fotocatalisis, es acoplar dos semiconductores cuyas posiciones de bandas permitan la formación de las especies radicales adecuadas. A esto se le conoce como uniones semiconductoras. Las uniones semiconductoras son muy comunes en electrónica, de hecho, todos los transistores y diodos funcionan gracias al transporte de carga que ocurre en estas uniones. A continuación se explicará en qué consisten.



**Figura 1.** Posición relativa de los bordes de las bandas de valencia y de conducción de distintos semiconductores.

### Heterouniones semiconductoras

Una heterounión se define como la interfase entre dos semiconductores distintos. La unión entre los dos materiales produce una redistribución de las cargas eléctricas debido a la diferencia que existe entre las posiciones de sus bandas y la necesidad de alcanzar un estado de equilibrio [4, 5]. La migración de carga en la interfaz generada entre los semiconductores produce un campo eléctrico que puede favorecer la separación y transporte de carga entre los materiales, mejorando la actividad fotocatalítica. Existen tres tipos de heterouniones, que se distinguen por las posiciones relativas entre sus BV y BC. A continuación se describe cada una.

#### (a) Heterounión tipo I

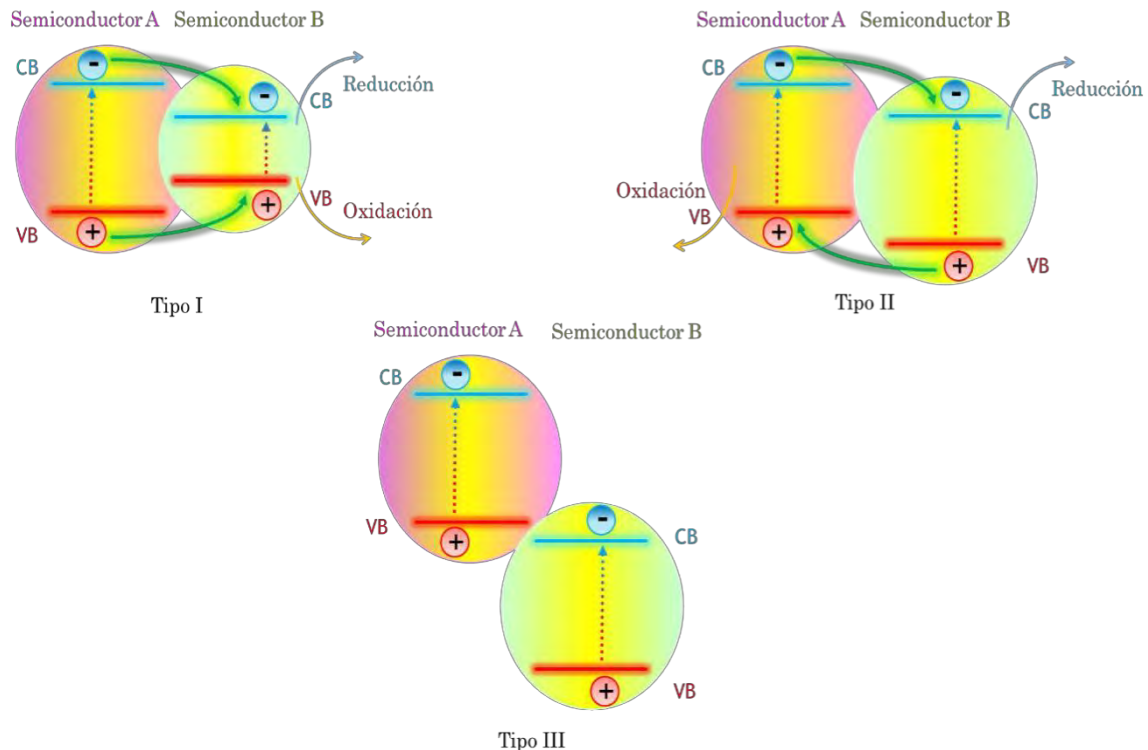
Este tipo de heterouniones también se conocen como de bandas anidadas, puesto que la banda de valencia y de conducción de uno de los semiconductores se encuentran contenidas dentro de la brecha prohibida del otro semiconductor (como se muestra en la Figura 2). En esta configuración, los electrones y los huecos que se produzcan en el semiconductor con brecha más grande, se transportarán hacia el semiconductor con brecha más pequeña, cuyo potencial redox es menor. En este caso, no se espera una mejora de la actividad fotocatalítica con la heterounión.

#### (b) Heterouniones tipo II

También se conoce como heterounión de brechas escalonadas, porque la BV y la BC de un semiconductor están desfasadas hacia un nivel energético más alto respecto al otro semiconductor (Figura 2). Los portadores de carga se moverán hacia el semiconductor que tenga las bandas con menor energía, es decir, los electrones se moverán del semiconductor que tiene la BC más negativa hacia el que tiene la BC menos negativa y los huecos en la BV al contrario. Este desfase entre las bandas genera un proceso de difusión de portadores de carga en la interfaz de los semiconductores. La separación de carga en esta zona produce un campo eléctrico interno ( $\vec{E}$ ). La presencia de este campo eléctrico puede impulsar a los portadores que se produzcan cuando se ilumine el semiconductor. Por lo tanto, también influirá en la actividad fotocatalítica de la heterounión.

(c) *Heterouniones tipo III*

Esta configuración también se conoce como de brechas rotas, puesto que la BV y la BC de uno de los semiconductores están por debajo energéticamente de la BV del otro semiconductor (Figura 2). Es decir, no hay un traslape entre las bandas de los dos materiales. En este caso, no hay difusión de portadores de carga ni se forma ningún campo eléctrico que pueda favorecer el transporte de electrones o huecos de un material al otro.

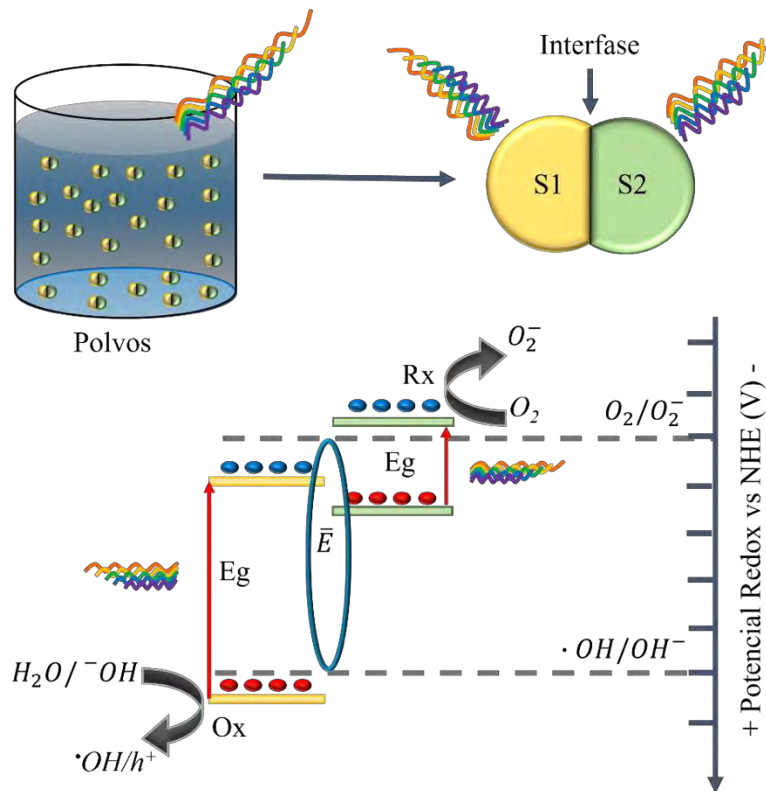


**Figura 2.** Representación esquemática de los tres tipos de heterouniones. (a) Tipo I o de brecha anidada; (b) tipo II o de brechas escalonadas; (c) tipo III o de brechas rotas [6,7].

De los tres tipos de heterouniones, la de tipo II es la más adecuada para mejorar la actividad fotocatalítica, puesto que se logra una buena separación espacial de la carga, un intervalo más amplio de absorción de luz y una transferencia de masa eficiente [7,8]. Es por esta razón, que se deben buscar parejas de semiconductores con posiciones de bandas adecuadas para que al acoplarlos se obtengan propiedades mejoradas.

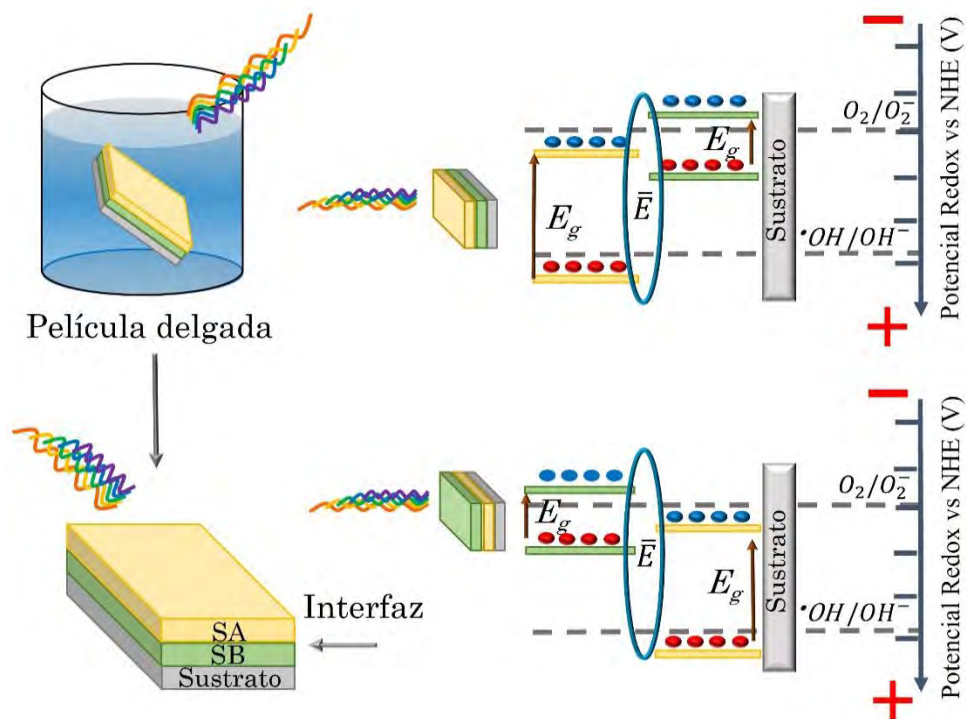
### Heterouniones en película delgada

La mayoría de los trabajos que reportan heterouniones fotocatalíticas son de materiales en forma de polvos y muy pocos en película delgada. Existe una diferencia muy importante al tratar con heterouniones en polvo o en película delgada, se trata de la interacción del material con la luz. Cuando la heterounión es en polvo, ésta se puede considerar como dos partículas unidas, en donde ambas reciben la misma cantidad de luz y al mismo tiempo, como se muestra en la Figura 3. Esta característica hace que ambos materiales se activen, produzcan portadores de carga y actúen desencadenando reacciones químicas.



**Figura 3.** Representación de una heterounión en polvo, en la que ambos fotocatalizadores se activan simultáneamente. Imagen tomada de [9].

Por el contrario, cuando se tiene una heterounión en película delgada, uno de los materiales queda expuesto y el otro no. El material que queda en el interior, entre el sustrato y la capa expuesta, no recibe la luz directamente ni tampoco está en contacto con el medio de reacción (Figura 4). Adicionalmente, si se logra excitar y produce portadores de carga, entonces éstos tendrán que migrar hasta la superficie expuesta para poder actuar. Como es de esperar, el mecanismo de acción es muy diferente al caso anterior. Por eso no debe tratarse igual que una heterounión en polvo.



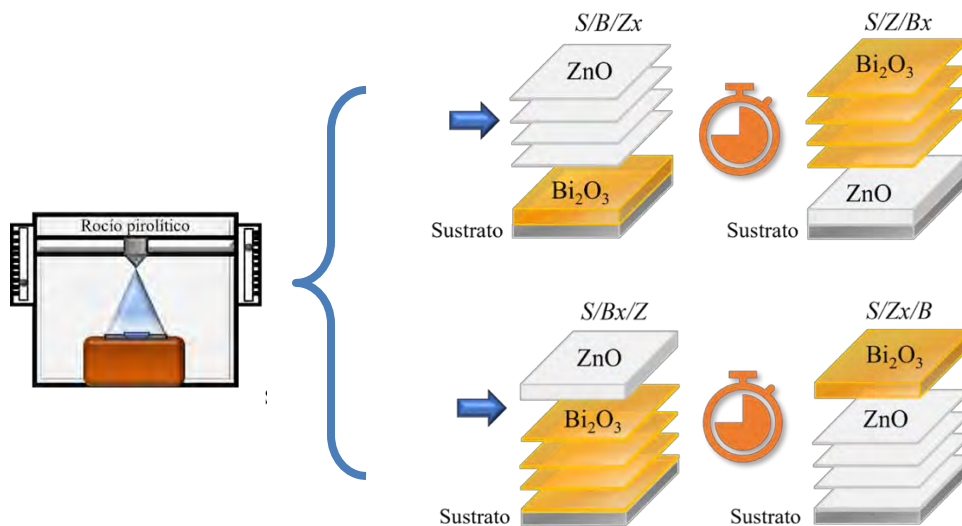
**Figura 4.** Representación de una heterounión en película delgada. La luz incide sobre el material que queda expuesto. Imagen tomada de [9].

### Heterouniones de ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en película delgada

Para entender cuáles son los diferentes parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico de una heterounión en película delgada se propuso estudiar el sistema óxido de zinc (ZnO) y óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El ZnO es un semiconductor con una brecha prohibida directa entre 3.3 y 3.2 eV (es decir que absorbe luz ultravioleta de 375 – 390 nm). Debido a la posición de su BV puede generar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) para degradar contaminantes de manera oxidativa. Por otro lado, el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una buena absorción en el intervalo del visible gracias a que su brecha prohibida se encuentra entre 2.1 y 2.8 eV. Presenta varias fases cristalinas, siendo las más reportadas la fase monoclinica (fase  $\alpha$ ), la tetragonal (fase  $\beta$ ), la cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\gamma$ ) y la cúbica centrada en las caras (fase  $\delta$ ) [10]. La fase  $\beta$  se encuentra en un estado metaestable y se reporta que presenta un buen desempeño fotocatalítico en comparación con la

fase  $\alpha$  [11], su brecha prohibida es alrededor de 2.5 eV, lo que le permite absorber luz visible. Sin embargo, la posición de su BV no posee el potencial redox necesario para generar radicales  $\cdot OH$ .

Para estudiar esta heterounión se propuso seguir una metodología que pudiera evaluar: 1) el efecto del orden de los materiales en la estructura y 2) el efecto del espesor de las capas de cada material en la actividad fotocatalítica. Los materiales se depositaron mediante la técnica de rocío pirolítico neumático, optimizando los parámetros de depósito para los materiales individuales. Se utilizaron sustratos de vidrio de 2.5 x 1.25 cm<sup>2</sup>. La masa y el espesor de la película dependen del tiempo de depósito, por lo que se usó el tiempo de depósito como variable. Para formar las heterouniones se depositó una capa de espesor fijo de uno de los materiales y se varió el espesor de la capa superior del otro semiconductor. Se hizo esto para las dos configuraciones: sustrato/ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sustrato/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO. En la siguiente etapa, se dejó fija la capa superior y se varió el espesor de la capa interna, como se representa en la Figura 5.

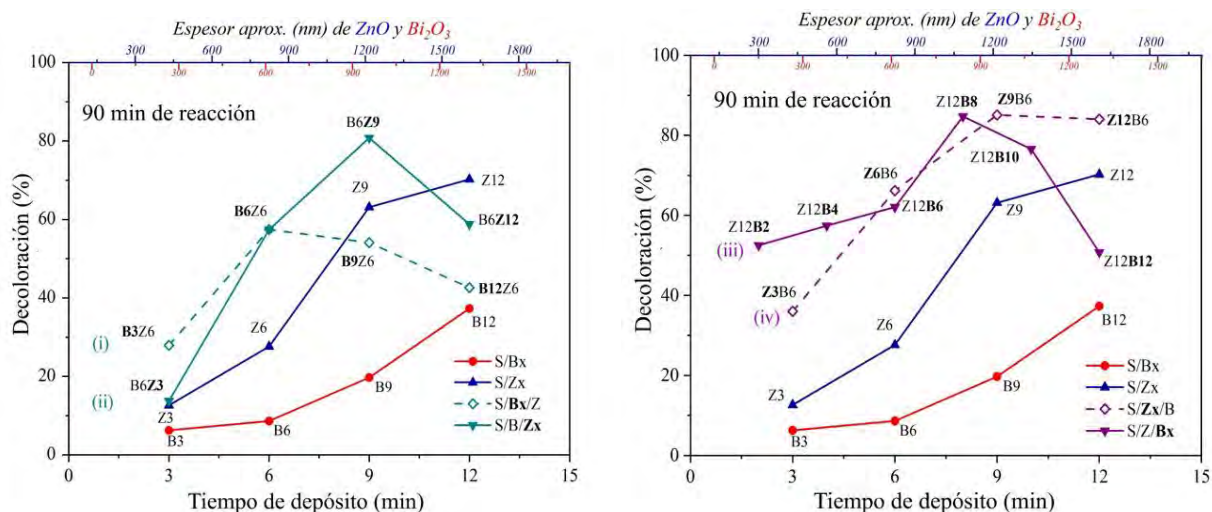


**Figura 5.** Depósito de heterouniones: con la capa interna fija y variando el espesor de la capa externa (arriba); y con la capa externa fija, variando el espesor de la capa interna (abajo). Imagen adaptada de [9].

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó mediante el seguimiento del espectro de absorción de la molécula del colorante índigo carmín (IC) con una concentración de 5 mg/L y bajo iluminación de 405 nm. En la Figura 6 se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de las distintas muestras y configuraciones estudiadas, evaluando el porcentaje de decoloración alcanzado a los 90 minutos de reacción como función del tiempo de depósito del material. En rojo se presenta el comportamiento de las películas individuales de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las que se observa un aumento del porcentaje de degradación conforme aumenta el tiempo de depósito (espesor); sin embargo su actividad máxima alcanza únicamente un 40% al tener 12 min de

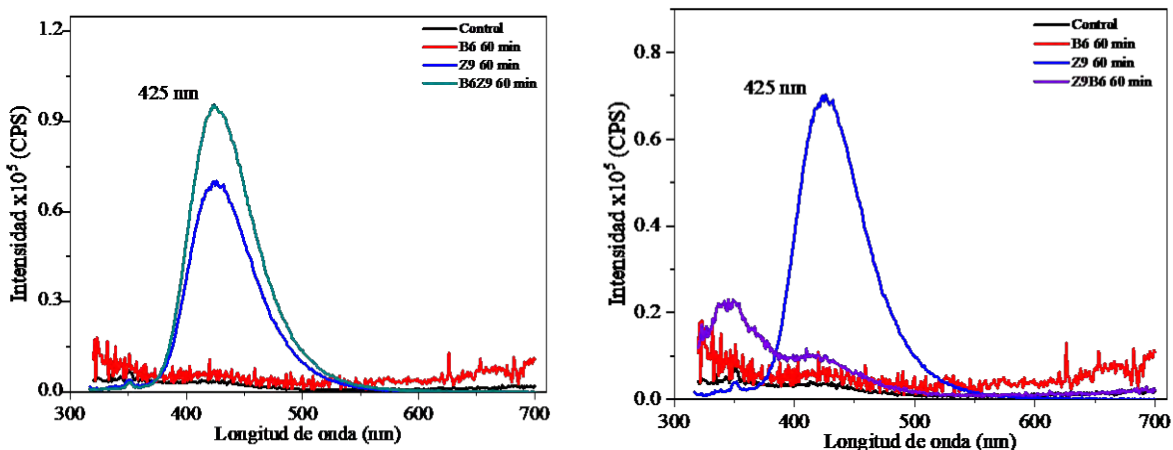
depósito (~1250 nm) Por otro lado, se puede observar que las películas de ZnO (color azul) alcanzan una degradación del 70% del colorante cuando se depositan por 12 minutos (1600 nm). Cuando estos semiconductores forman la heterounión  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ , se puede notar que hay condiciones para las cuales la decoloración que se alcanza es superior a la suma de los porcentajes alcanzados por los materiales individuales; tal es el caso de la muestra B6Z6 y B6Z9. En estas muestras, la capa inferior de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  juega un papel importante, al favorecer la actividad de la capa superior. También se puede notar que cuando la capa de ZnO en la superficie es muy gruesa, entonces ya no se percibe la acción del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ver Figura 6a).

Si se analizan los casos en los que la capa de ZnO está en el interior, se puede apreciar que la capa externa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se ve favorecida notablemente con su presencia, ya que la decoloración que se alcanza es mucho mayor que la suma de las películas individuales correspondientes (Figura 6b). Esto significa que existe un efecto sinérgico entre ambos materiales en esas condiciones. Nuevamente, cuando el espesor de la película externa es muy grande, entonces el efecto desaparece disminuyendo la actividad fotocatalítica.



**Figura 6.** Actividad fotocatalítica de películas de ZnO y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  individuales y en heterounión con la configuración a) sustrato/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /ZnO y b) sustrato/ZnO/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

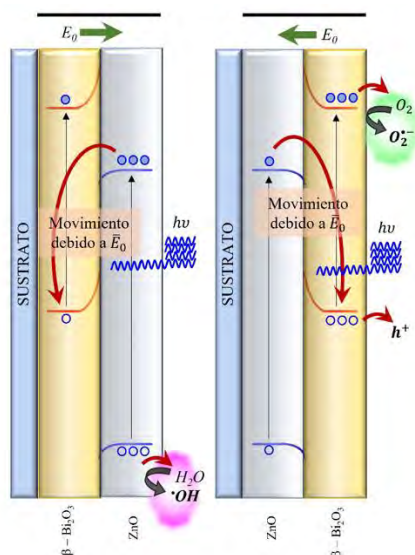
Un hecho interesante es que al analizar cuidadosamente los espectros de absorción en cada caso, se observó que el mecanismo de degradación es distinto. Esto se confirmó con pruebas para determinar la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$  a través de la fluorescencia de ácido tereftálico, que se muestra en la Figura 7.



**Figura 7.** Prueba para la determinación de radicales hidroxilo a través de la fluorescencia del ácido 2-hidro-tereftálico. La heterounión B6Z9 (línea verde izquierda) genera mayor cantidad de  $\bullet\text{OH}$  que el ZnO individual; mientras que la heterounión Z9B6 no produce radicales  $\bullet\text{OH}$  (derecha).

Es aquí donde queda en evidencia que el orden de los materiales influye en la actividad del material y en el mecanismo de reacción. Para entender por qué actúan de manera distinta es necesario conocer las posiciones de las bandas de los dos materiales. Para ello, se deben efectuar mediciones electroquímicas que permitan conocer el borde de la banda de conducción a través de los gráficos de Mott-Schottky. En este caso el borde de la banda de conducción del ZnO resultó ser de 0.03 V y para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fue de -0.70V, respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Como se conocen sus brechas prohibidas, las posiciones de las bandas de valencia resultaron de 3.25 V y 1.69 V, respectivamente.

En esta pareja de semiconductores ZnO/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se encontró que el campo eléctrico interno que se genera al formar la heterounión, apunta siempre del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hacia el ZnO (Figura 8). Esto hace que los electrones que se generen en el ZnO se vean impulsados por el campo hacia el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Si el ZnO es el material externo, entonces los electrones tratan de migrar hacia el interior, dejando a los huecos de la BV libres para formar radicales  $\bullet\text{OH}$ , es decir, se logra una mejor separación espacial de la carga y se evita la recombinación de los pares  $e^-h^+$ . Por el contrario, si el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está expuesto, entonces sus electrones tenderán a salir a la superficie y formarán el radical superóxido. Los electrones de la capa interna del ZnO viajarán hacia la BV del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y se recombinarán con los huecos ahí formados. Esto también produce una separación de carga, sin embargo, las especies activas son diferentes. Esto hace que el mecanismo de reacción sea distinto dependiendo del semiconductor que quede en la superficie.



**Figura 8.** Esquema de las bandas de los semiconductores y la transferencia de carga que ocurre en cada configuración. Imagen tomada de [9].

## Conclusiones

Las heterouniones semiconductoras son una opción muy eficaz para obtener actividad fotocatalítica mejorada. Es importante destacar que cuando están en película delgada, éstas funcionan de manera muy distinta a cuando se tienen en polvo. En película delgada se debe considerar el orden en que estén depositados los materiales, ya que éste determina las especies activas que dominarán el proceso fotocatalítico. Además, para lograr un efecto sinérgico, hay que encontrar el espesor óptimo (principalmente de la capa externa) que permita una transferencia de luz movilidad de cargas adecuado para que la actividad de la heterounión sea mayor que la de los materiales individuales.

## Agradecimientos

A los técnicos académicos Adriana Tejeda, Omar Novelo, Lourdes Bazán, Josué Romero y Carlos Ramos, por su valioso apoyo en la caracterización de los materiales. A la DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado mediante el proyecto PAPIIT IN101824.

## Referencias

- [1] Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, characterization and environmental applications. Editado por A. Hernández, I. Medina. Springer (2015). DOI 10.1007/978-3-319-10999-2.
- [2] A. J. Cheriyan, F. Shaik, M. S. A. Baawain, and J. P. Sarkar, “A study on the removal of contaminants from secondary treated municipal wastewater by solar photocatalysis,” Environ. Eng. Manag. J. (2017) vol. 16, pp. 1451–1456.

- [3] H. Li, W. Tu, Y. Zhou, and Z. Zou, “Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance: Recent Progress and Future Challenges”. *Adv. Sci.* (2016) vol. 3, p. 1500389.
- [4] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts”, *Adv. Mater.* (2017) vol 29, p. 1601694.
- [5] J. Calow, P. Deasley, S. Owen, P. Webb, “A review of semiconductor heterojunctions”, *J. Mater. Sci.* (1967) vol. 2, pp. 88-96.
- [6] J. A. Arana-Trenado “Heterouniones de BiOBr y BiOI para aplicaciones en fotocatalisis” Tesis doctoral, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2021.
- [7] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction Photocatalysts,” *Adv. Mater.* (2017) vol. 29, pp. 1–20.
- [8] W. Chen, T.-Y. Liu, T. Huang, X.-H. Liu, G.-R. Duan, X.-J. Yang, and S.-M. Chen, “A novel yet simple strategy to fabricate visible light responsive C,N-TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructures with significantly enhanced photocatalytic hydrogen generation” *RSC Adv.* (2015) vol. 5, no. 122, pp. 101214–101220.
- [9] A. Bernal-Díaz. “Heterouniones de ZnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en película delgada: influencia de los espesores y el orden de depósito en la actividad fotocatalítica para la oxidación del índigo carmín”. Tesis doctoral, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM, 2024.
- [10] Zahid, A. H.; Han, Q. A Review on the Preparation, Microstructure, and Photocatalytic Performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Polymorphs. *Nanoscale* 2021, 13 (42), 17687–17724.
- [11] Bera, K. K.; Chakraborty, M.; Mondal, M.; Banik, S.; Bhattacharya, S. K. Synthesis of  $\alpha$ - $\beta$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterojunction Photocatalyst and Evaluation of Reaction Mechanism for Degradation of RhB Dye under Natural Sunlight. *Ceram Int* 2020, 46 (6), 7667–7680.



Espectrometría de masas tándem (EM/EM) aplicada para la identificación inequívoca de compuestos orgánicos emergentes en matrices de interés ambiental. Murillo-Tovar Mario Alfonso<sup>1\*</sup>, José Gustavo Ronderos Lara<sup>2</sup>, Blanca Yessica Carreón Garabito<sup>2</sup>, Berenice Gómez Montes<sup>3</sup>, Diana Camila Peñate<sup>3</sup>, Khirbet López Velásquez<sup>4</sup>, Josefina Vergara Sánchez<sup>1</sup>, Hugo Saldarriaga Noreña<sup>5</sup>, Brenda Valle-Hernández<sup>2</sup>, Violeta Múgica Álvarez<sup>2</sup>. <sup>1</sup>Laboratorio de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México. <sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, C.P. 02200, CDMX, México. <sup>3</sup>Estudiante de Posgrado MIATS, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México. <sup>4</sup>Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías, Universidad Politécnica de Tapachula, C.P. 30830. Tapachula, Chiapas, México. <sup>5</sup>Laboratorio de Química Analítica Ambiental, Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México.

## Resumen

La identificación de compuestos orgánicos emergentes (COEs) en el ambiente requiere herramientas analíticas de alta sensibilidad y especificidad, debido a su presencia en concentraciones traza y en matrices químicamente complejas. Este capítulo explora el potencial de la espectrometría de masas tándem (EM/EM), acoplada a cromatografía de gases, como herramienta de alta selectividad para la identificación inequívoca de estos compuestos. Se describen las técnicas más empleadas para la preparación de muestras ambientales, incluyendo la extracción sólido-líquido (SLE), la extracción acelerada con solventes (ASE) y la extracción en fase sólida (SPE), además del papel fundamental de la derivatización química en el análisis por CG-EM/EM. Asimismo, se detallan las condiciones instrumentales específicas del análisis en modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) con espectrómetros de triple cuadrupolo, y se comparan sus ventajas frente a configuraciones de cuadrupolo simple, destacando la mejora significativa en sensibilidad, especificidad y límites de detección que ofrece.

## Introducción

Las muestras de interés ambiental representan un desafío en términos de la determinación confiable de sus componentes orgánicos como los compuestos emergentes, los cuales son sustancias sin regulación o en vías de ella y que se ha encontrado que pueden ser un riesgo para la salud y el ambiente, incluye productos farmacéuticos y de cuidado personal, cianotoxinas, nanopartículas y retardantes de llama (Adulrazaq et al. 2020). Derivado del riesgo que representan en dosis de orden traza (Younas et al. 2023), ese tipo de contaminantes requieren métodos de análisis con la capacidad de identificarlos y cuantificarlos confiablemente dentro de

una mezcla químicamente muy compleja y con diferentes propiedades fisicoquímicas. Los recientes avances tecnológicos han revolucionado la forma en que las muestras de interés ambiental se visualizan y se estudian. Entre las distintas técnicas de medición de contaminantes, la cromatografía de gases con espectrometría de masas (CGEM) ha mostrado ser muy útil para la determinación de compuestos emergentes en matrices orgánicas obtenidas de muestras ambientales como agua (López-Velázquez et al. 2025) y partículas suspendidas y respirables en el aire (Mosteiro et al. 2023), sin embargo, las concentraciones ambientales traza de esos compuestos y la matriz química de las muestras sigue siendo un reto para su identificación y cuantificación. La cromatografía de gases con espectrometría de masas tándem de triple cuadrupolo (CGQqQ) es una técnica que puede contribuir a disminuir esas dificultades. La CGQqQ es una técnica selectiva, mucho más sensible y la identificación de los compuestos es inequívoca, la información estructural que se obtiene es única para la molécula de interés y la probabilidad de interferencias es casi cero, además filtra las señales de interés y elimina el ruido que originan otros componentes de la muestra (Flores-Rubio et al. 2016).

En este capítulo, se explora la aplicación de esta técnica y se resalta su uso como técnica para la identificación inequívoca de residuos de compuestos emergentes traza en muestras acuosas y sólidas en compartimientos ambientales mexicanos.

### Espectrometría de masas tándem

Los equipos de espectrometría de masas en tándem están constituidos por seis componentes básicos: sistema de introducción de muestra, fuente de ionización, primer espectrómetro de masas, cámara o celda de colisión, segundo espectrómetro de masas y detector. Entre los distintos acoplamientos, uno de los más empleados es el triple cuadrupolo (QqQ) con fuente de ionización por impacto electrónico (IE). En la espectrometría de masas tándem de triple cuadrupolo con impacto electrónico, las moléculas de los componentes en la muestra son ionizadas, experimentan rompimiento y se forman fragmentos iónicos (iones padre), posteriormente son separados y ordenados según su relación masa/carga en el primer espectrómetro de masas, luego se generan fragmentos iónicos hija que son producto de la colisión con un gas inerte en la celda de colisión, los cuales pasan a través del segundo espectro de masas y se pueden correlacionar con los iones padre y las moléculas intactas de los compuestos de interés. El resultado es un espectro de masas que proporciona información estructural que es como la huella digital de los compuestos (Stachenco y René 2012).

### Preparación de muestras ambientales: partículas, sedimentos y suelos y agua

La correcta preparación de muestras ambientales es una etapa fundamental para lograr resultados confiables en la identificación de compuestos orgánicos emergentes mediante espectrometría de masas en tándem. En esta sección se describen brevemente los principales métodos para la preparación de diversas muestras, incluyendo material particulado atmosférico, sedimentos, suelos y agua, con el fin garantizar que los analitos de interés sean introducidos en el instrumento de una forma adecuada para su detección y cuantificación, maximizando la exactitud y la

precisión de los resultados. En la Tabla 1 se resumen los objetivos del procesamiento de las muestras antes de su análisis (Pérez-Fernández et al. 2017; Gómez-Ramos et al. 2019).

**Tabla 1.** El procesamiento de las muestras ambientales debe garantizar que los resultados del análisis sean fiables, trazables y reproducibles, mediante los siguientes objetivos.

Eliminación o reducción de interferencias de matriz	Separar los analitos de componentes indeseados que puedan enmascarar su señal o causar efectos de supresión/enriquecimiento en la ionización.
Concentración o preconcentración de analitos	Concentrar los analitos presentes a niveles trazas (ng/L o ng/g) para situarlos dentro del rango dinámico del analizador.
Homogenización y representatividad	Asegurar que la alícuota analizada refleje la composición global de la muestra minimizando la variabilidad interna.
Estabilización y preservación de analitos	Prevenir transformaciones químicas o biológicas (p. ej. degradación por microorganismos, cambios de pH) mediante acidificación, enfriamiento o adición de conservantes.
Compatibilidad con la técnica analítica	Ajustar propiedades como tipo disolvente, pH, viscosidad y claridad (filtración 0.22 - 0.45 $\mu\text{m}$ ) para proteger la columna y la fuente de ionización, evitar obstrucciones y optimizar la eficiencia cromatográfica o de ionización.

### Tipos de extracción

En el análisis ambiental, se utilizan distintos métodos de extracción adaptados a la naturaleza de la muestra y a las características físicas y químicas de los compuestos de interés. A continuación, se describen tres técnicas ampliamente empleadas en este contexto: Extracción en Fase Sólida, Extracción Sólido-Líquido y Extracción Acelerada con Solventes.

- Extracción en Fase Sólida (SPE): Esta técnica se basa en el uso de una fase estacionaria sólida contenida en cartuchos o columnas, con el fin de retener los analitos desde una muestra líquida. Es especialmente útil como etapa de preconcentración y purificación, posterior a una extracción inicial, permitiendo eliminar interferencias de matriz y mejorar la sensibilidad del análisis.
- Extracción Sólido-Líquido (SLE): La SLE consiste en emplear disolventes orgánicos para extraer compuestos de interés desde una matriz sólida. Es una técnica común para sedimentos, suelos y partículas recolectadas en filtros, aplicable a una amplia gama de analitos como hidrocarburos, microplásticos y contaminantes orgánicos semivolátiles.
- Extracción Acelerada con Solventes (ASE): La ASE utiliza disolventes orgánicos a altas temperaturas y presiones para acelerar la extracción de analitos desde matrices sólidas o semisólidas. Ofrece tiempos de extracción cortos, buena repetibilidad y menor consumo

de solventes en comparación con técnicas convencionales como Soxhlet (Meher, A.K. et al. 2025)

A continuación, se describen los procesos más usuales para el procesamiento de distintas muestras ambientales:

### Materia particulada atmosférica (PM)

Recientemente se ha reportado que las partículas suspendidas en el aire (principalmente PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub>) pueden contener diversos contaminantes orgánicos como HAPs, endotoxinas y compuestos disruptores endocrinos volátiles, entre otros. El análisis de las PM<sub>10</sub> y PM<sub>2.5</sub> usualmente involucra el uso de muestreadores de alto o bajo volumen que succionan aire de la atmósfera, el material se colecta sobre filtros inertes de cuarzo o fibra de vidrio previamente acondicionados (por ejemplo, a 105 °C durante 24 h) y se almacenan en condiciones controladas (4 °C, oscuridad, ambiente seco). El filtro colmado con partículas se somete a un proceso de extracción sólido-líquido (SLE), extracción Soxhlet, extracción asistida con ultrasonido (UAE) o extracción asistida por microondas (MAE), empleando disolventes orgánicos como acetona, metanol o mezclas hexano-acetona, incluso la extracción puede repetirse para maximizar la recuperación. El extracto crudo se limpia por extracción en fase sólida (SPE) y posteriormente se concentra (generalmente por evaporador rotatorio seguido de evaporación por corriente de N<sub>2</sub>) antes del análisis instrumental (Ronderos-Lara et al. 2025; Agilent Technologies, 2018).

### Sedimento

De manera general, la preparación de las muestras de sedimentos involucra los siguientes pasos: tras su recolección, los sedimentos se liofilizan o se secan a temperatura ambiente (< 40 °C), se homogenizan y se tamizan hasta un tamaño de partícula adecuado (p.e. 250 µm). Posteriormente, se pesa una muestra (entre 0.5 y 5 g) y se realiza la extracción de los COEs mediante diferentes métodos, tales como la extracción acelerada por solventes (ASE), extracción Soxhlet, QuEChERS, UAE o MAE. La elección del método de extracción y de los disolventes dependerá de las características de los analitos (principalmente de la polaridad), a menudo se utilizan mezclas de diclorometano-acetona, diclorometano-hexano o metanol. Luego del proceso de extracción, se aplica una etapa de purificación o limpieza de extracto mediante cartuchos SPE (por ejemplo, de sílica, florisil o C<sub>18</sub>), lo cual es especialmente necesario en matrices con alta carga orgánica (Berlioz-Barbier et al. 2014).

### Suelo

La preparación de suelos para análisis por EM/EM sigue principios similares a los aplicados en sedimentos. Las muestras deben secarse, luego se tamizan y homogenizan, evitando su exposición prolongada a la luz y al calor, para evitar así la posible degradación de COEs. Luego, puede aplicarse un método de extracción, como la extracción acelerada por solventes (ASE), extracción Soxhlet, extracción UAE o MAE seguido de limpieza en columna SPE. Es importante considerar la fracción de materia orgánica del suelo, ya que puede interferir en la recuperación del analito; en estos casos, se recomienda una purificación química (p.e. adicionando C<sub>18</sub>) o el uso de disolventes más selectivos. En la mayoría de las ocasiones, se aplica un proceso de filtración (membranas con poros de 0.22 µm) previo a la inyección, especialmente para evitar

obstrucciones en las líneas de inyección y maximizar el cuidado de los equipos de análisis (Łukaszewicz et al. 2018).

### Agua

Posterior a la recolección de las muestras de agua, estas se pueden procesar inmediatamente o refrigerar ( $T < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hasta su análisis. En primer lugar, se realiza la filtración de volúmenes comprendidos entre 250 y 1 000 mL a través de membranas de  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  (para remover partículas suspendidas) y la acidificación a  $\text{pH} < 2$  para inhibir la biodegradación de los analitos. A continuación, se añaden estándares isotópicos internos (por ejemplo, bisphenol A- $\text{d}_{16}$  o estradiol- $\text{d}_2$ ) para corregir variaciones de recuperación; posteriormente se realiza la extracción mediante cartuchos SPE (p.e.  $\text{C}_{18}$ , Oasis HLB o WAX, Strata-X entre muchos otros) acondicionados previamente con solventes como acetona, metanol y agua, o mezclas de ellos. Los analitos se eluyen con un solvente apropiado y el extracto se evapora cuidadosamente con evaporador rotatorio y se seca bajo corriente de  $\text{N}_2$ . Si es el caso, los analitos deben derivatizarse y ser reconstituidos en un solvente apropiado para el análisis en EM/EM. Algunos otros métodos ampliamente utilizados para la extracción de contaminantes orgánicos de las muestras acuosas son: extracción dispersiva líquido-líquido (DLLME), microextracción en fase sólida (SPME) y QuEChERS, todo ellos tienen en común maximizar la concentración de los analitos y minimizar los interferentes de matriz. En la Tabla 2, se resumen los pasos generales para el procesamiento de las muestras sólidas y líquidas tratadas en este apartado, cabe mencionar que tales metodologías y sus variaciones están sujetas a la infraestructura, requerimientos y limitaciones propias de cada grupo de investigación (López-Velázquez et al. 2025).

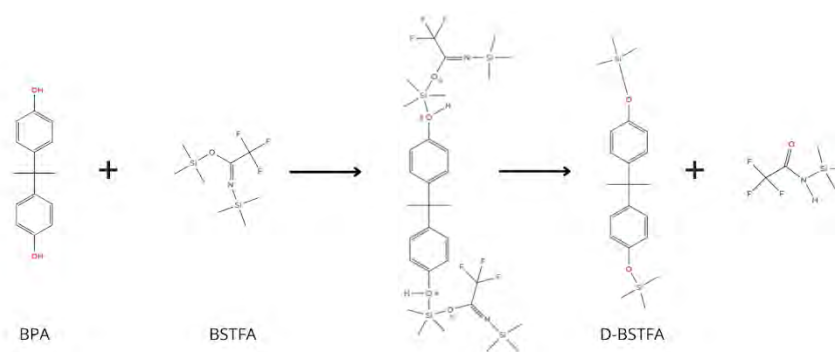
**Tabla 2.** Tabla comparativa del proceso general para el procesamiento de material particulado, sedimento, suelo y agua.

	<b>Material particulado (PM)</b>	<b>Sedimentos / Suelos</b>	<b>Agua</b>
<b>Pretratamiento</b>	Corte de los filtros. Secado hasta peso constante.	Liofilización o secado a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tamizado $< 2\text{ mm}$ . Homogeneización.	Filtración $0.45\text{ }\mu\text{m}$ . Acidificación a $\text{pH} < 2$ . Adición de estándares isotópicos.
<b>Método de extracción</b>	SLE, Soxhlet, UAE, MAE	ASE, Soxhlet, QuEChERS, UAE, MAE	SPE, Extracción dispersiva líquido-líquido (DLLME), microextracción en fase sólida (SPME), QuEChERS
<b>Limpieza / Fraccionamiento</b>	SPE $\text{C}_{18}$ o columna de gel de sílice.	Columna de gel de sílice o alúmina activada.	Elución con mezcla de solventes.
<b>Concentración / Reconstitución</b>	Filtrar $0.22\text{ }\mu\text{m}$ , Evaporación con rotavapor, sequedad bajo $\text{N}_2$ ; reconstituir, derivatizar (si aplica).		

Tras la extracción y purificación de los compuestos objetivo, ciertas características estructurales de los analitos pueden requerir su modificación química mediante derivatización, como se menciona previamente, lo cual permite optimizar su detección instrumental, particularmente en cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (CG-EM/EM).

Independientemente del tipo de muestra, las derivatizaciones, al tratarse de reacciones químicas, pueden clasificarse en distintos tipos, tales como: reacciones de formación de derivados de alquilo o arilo, sililaciones, reacciones de acilación, adición a enlaces múltiples carbono-heteroátomo, formación de compuestos cíclicos, entre otras reacciones específicas adaptadas al análisis. La selección de la reacción de derivatización se realiza generalmente en función de la propiedad que se desea aportar al analito y su posible reactividad.

La derivatización es particularmente clave cuando los analitos presentan baja volatilidad, elevada polaridad o grupos funcionales poco adecuados para su detección directa mediante espectrometría de masas tándem (EM/EM). Un ejemplo común es la sililación, una reacción en la que se modifican químicamente grupos funcionales como  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  o  $-SH$  para generar derivados más estables, volátiles y fácilmente detectables en CG-EM/EM. Se utiliza frecuentemente una mezcla de BSTFA + TMCS (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida con trimetilclorosilano en proporción 99:1) como agente sililante, especialmente útil para el análisis de compuestos fenólicos como los bisfenoles (Figura 1). Este proceso suele realizarse en condiciones anhidras y bajo calentamiento suave para maximizar la eficiencia de la reacción (Ronderos-Lara et al. 2025).



**Figura 1.** Reacción de derivatización de BPA mediante reacciones de sililación utilizando el reactivo BSTFA.

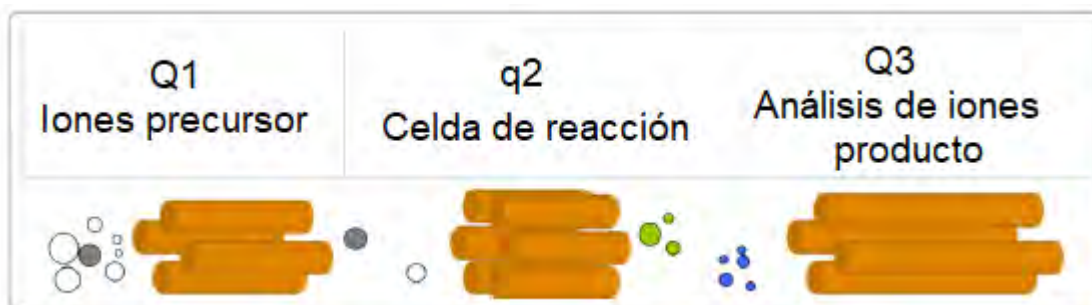
En técnicas como la CL-EM/EM, la derivatización es menos frecuente, dado que esta metodología está diseñada para analizar compuestos semivolátiles o polares sin necesidad de modificaciones estructurales. Sin embargo, puede aplicarse cuando se requiere aumentar la sensibilidad analítica o mejorar la separación cromatográfica.

## Configuración de condiciones de análisis

En la actualidad se pueden encontrar diferentes configuraciones de espectrómetros de masas acoplados a cromatógrafos de líquidos o de gases. El espectrómetro de masas con cuadrupolo de tiempo de vuelo (Q-ToF por sus siglas en inglés) acoplado a cromatografía de líquidos permite determinar inequívocamente concentraciones de compuestos orgánicos en el orden de ppb, con mayor resolución de masas. Mientras que en cromatografía de gases con espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (QqQ) permite determinar concentraciones de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles en el orden de ppt.

Debido a la naturaleza de este capítulo nos centraremos únicamente en las condiciones de análisis de la configuración de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo, conocida también como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas *tándem* de triple cuadrupolo (QqQ).

A diferencia de un espectrómetro de masas de cuadrupolo simple, la configuración del espectrómetro de masas en *tándem* presenta un arreglo de tres cuadrupolos, que en realidad son dos analizadores de masas y una celda de reacción dispuestos en fila (Figura 2), a través de los cuales los iones son separados y filtrados de acuerdo a su relación masa/carga ( $m/z$ ). Así los fragmentos con menor relación  $m/z$  viajan más rápido a través de los cuadrupolos, mientras que los compuestos con mayor relación  $m/z$  pasarán a menor velocidad a través de los cuadrupolos. Esta disposición de los cuadrupolos permite identificar con mayor confiabilidad y de una manera inequívoca los analitos de interés.



**Figura 2.** Disposición de los analizadores en un espectrómetro de masas *tándem* o de triple cuadrupolo.

Posterior a la ionización de las moléculas, es aplicado un campo magnético para dirigir los iones ( $m/z$ ) hacia el primer analizador (Q1), en donde los iones de interés son filtrados y dirigidos al segundo cuadrupolo (q2), llamado también celda de reacción o colisión. Los iones seleccionados que llegan a la celda de reacción son llamados iones precursores.

En la celda de reacción (q2) los iones precursores son nuevamente ionizados mediante bombardeo con átomos de un gas ionizador (argón, nitrógeno, metano) a la vez que se aplica una

segunda energía de ionización que por lo general debe ser baja ( $< 30$  eV) para mantener la estabilidad de los nuevos iones generados, los cuales son llamados iones producto o iones hijas.

Posterior a la generación de los iones producto, los fragmentos generados se filtran a través del tercer cuadrupolo, el cual actúa como un segundo analizador de masas (Q3), filtrando uno o varios iones producto de interés, lo que permite la identificación precisa e inequívoca de los analitos mediante transiciones únicas que funcionan como una firma molecular o una segunda huella digital de cada molécula. Esto permite mejorar la selectividad y la relación señal/ruido en la obtención de resultados.

### Identificación de compuestos orgánicos emergentes en muestras ambientales usando CG-QqQ

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) ha sido una técnica muy útil para la identificación y cuantificación de compuestos emergentes en el ambiente. Sin embargo, la evolución tecnológica ha permitido avanzar desde analizadores de cuadrupolo simple (QS) hacia configuraciones de triple cuadrupolo (CG-QqQ) o espectrometría de masas tándem, que mejoran significativamente la sensibilidad, especificidad y selectividad en el análisis de contaminantes orgánicos emergentes en matrices ambientales complejas como el agua, suelo y partículas en aire (Gross, 2017; Yost & Enke, 1978).

El cuadrupolo simple actúa como un filtro de masas basado en la dinámica de iones bajo un campo eléctrico oscilante (radiofrecuencia y corriente continua). Solo los iones con una relación masa/carga ( $m/z$ ) que satisfacen ciertas condiciones de estabilidad (según la solución de las ecuaciones de Mathieu) pueden atravesar el sistema y llegar al detector (March & Hughes, 1989). Así mismo, este permite la detección de iones en modo escaneo total (SCAN) o en modo ion seleccionado (SIM). Este enfoque es útil para estudios exploratorios, pero presenta limitaciones en sensibilidad y especificidad, especialmente cuando se analizan matrices ambientales con alta carga orgánica (Gross, 2017). Una de sus principales ventajas es la simplicidad, por lo que es adecuado para identificación y cuantificación, aunque presenta interferencias, falsos positivos o límites de detección (LOD)  $>1$  ng mL<sup>-1</sup> en matrices ambientales complejas (Gross, 2017; Meher y Zarouri, 2025).

La espectrometría de masas tándem introduce dos filtros de masa (Q1 y Q3) separados por una celda de colisión (q2), lo cual permite operar en modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*). Este modo ofrece altísima selectividad al detectar transiciones específicas precursor→producto, lo que minimiza la probabilidad de interferencias y mejora los LOD (límites de detección) hasta niveles inferiores de ng L<sup>-1</sup> (Stashenko y René, 2012; Yost & Enke, 1978; Meher y Zarouri et al. 2025).

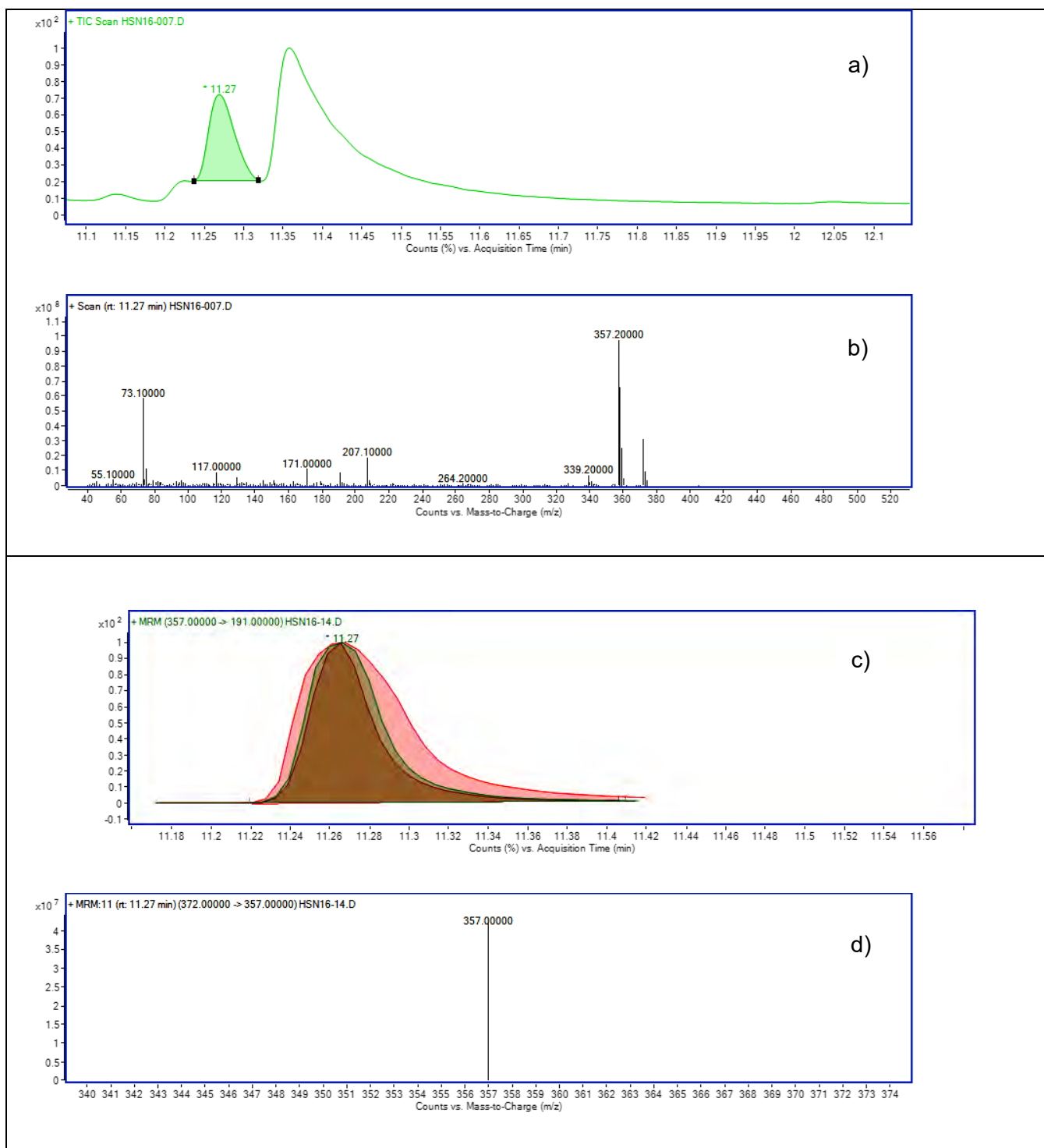
### CG-QqQ vs CGEM y su aplicación en matrices ambientales

En muestras de material particulado (PM<sub>2.5</sub>), se demostró que el límite de detección (LOD) mejora con una disminución de aproximadamente un orden de magnitud para los compuestos

emergentes cuando se utiliza CGQqQ en lugar CGEM de cuadrupolo simple. Esto observa de forma muy clara con el bisfenol A (BPA), en el análisis mediante CGQqQ se obtuvo un LOD < 0.1 ng m<sup>-3</sup>, mientras que en CGEM fue de cerca de 2 ng m<sup>-3</sup>, esto se debió muy probablemente a las interferencias por otros componentes con patrones de fragmentación similares en la matriz de la muestra (Meher y Zarouri 2025, Munyanea et al. 2022). En aguas residuales o superficiales, los compuestos orgánicos emergentes se encuentran presentes en concentraciones del orden de ng L<sup>-1</sup> o inferiores. Uno de los inconvenientes en el análisis por CG-EM de cuadrupolo simple en este tipo de matrices ambientales es la alta posibilidad de coelución con otros compuestos disueltos en la matriz, lo cual limita la identificación y cuantificación confiable. Este inconveniente se reduce cuando la matriz es analizada mediante CGQqQ en el modo MRM, lo que permite detectar múltiples compuestos orgánicos (p. ej., BPA, nonilfenoles, ftalatos) en una sola corrida, con LOD entre 0.01–0.1 ng L<sup>-1</sup> según la clase de los compuestos analizados (Gross, 2017). El espectro en modo MRM no es una huella completa, sino un registro de reacciones iónicas controladas, donde la selección y ruptura de un precursor genera un ion producto característico único que contribuye a una identificación inequívoca de la molécula (Yost & Enke, 1978).

La ventaja de la CGQqQ se ilustra mejor mediante una comparación entre los espectros de masas obtenidos con un cuadrupolo simple y con un triple cuadrupolo al analizar BPA derivatizado con BSTFA. En el cromatograma obtenido por CGEM se observa el pico del BPA derivatizado a 11.27 min (Figura 3a) y más abajo su correspondiente espectro de masas (Figura 3b) con tres señales intensas correspondientes a los fragmentos característicos del BPA derivatizado (2TMS-BPA), dentro de los cuales destacan por su abundancia el pico base ( $m/z=357$ ), el ion molecular ( $m/z=372$ ) y el ion  $m/z=73$ , las señales restantes se derivan muy probablemente del ruido de fondo producidas por otros compuestos distintos al BPA en la muestra (Gross 2017). El cromatograma obtenido en CG-QqQ (Figura 3c) muestra un conjunto de tres picos encimados que corresponden a las respectivas tres transiciones ( $m/z=372\rightarrow357$ ,  $357\rightarrow191$  y  $357\rightarrow73$ ) seleccionadas previo al análisis, de los cuales los iones precursores ( $m/z=372$  y  $357$ ) fueron filtrados en Q1 eliminado así el ruido de fondo proveniente de fragmentos de otros compuestos distintos a BPA. Posteriormente, estos iones precursores fueron ionizados nuevamente en q2 para dar origen a los iones producto ( $m/z=357$ ,  $191$  y  $73$ ) que fueron filtrados a través de Q3, los cuales son únicos para este compuesto evitando posibles interferencias debidas a la matriz. Entre esas tres transiciones, la más abundante  $m/z=372\rightarrow357$  se seleccionó para cuantificar y fue el único ion producto de la molécula que se registró en el espectro de masas que se utilizó para identificar la molécula y que luce claramente libre de ruido (Figura 3d).

Estudios recientes muestran las ventajas de la CG-QqQ tándem en la validación de métodos analíticos y en el análisis de compuestos orgánicos semi-volátiles (Tabla 3) en muestras de agua superficial del estado de Chiapas, México (López-Velázquez et al. 2025) y en muestras de material particulado suspendido en la atmósfera de la Ciudad de México, México (Ronderos-Lara et al. 2025).



**Figura 3.** Diferencias en los cromatogramas y espectros de masas obtenidos a partir de espectrometría de masas con cuadrupolo simple y espectrometría de masas tándem para BPA-TMS<sub>2</sub>. Cromatograma y espectro de masas obtenidos mediante CG-SQ-MS ((a) y (b) respectivamente) y mediante CG-QQQ tándem ((c) y (d) respectivamente).

*Tabla 3. Diferencias entre espectrometría de masas simple y espectrometría de masas tándem*

<b>Característica</b>	<b>Cuadrupolo Simple (SQ-MS)</b>	<b>Tándem</b>
<b>Contenido del espectro</b>	Todos los iones generados por ionización (fragmentación completa).	Transiciones específicas de precursores a productos.
<b>Ionización</b>	Usualmente por EI, genera patrones de fragmentación reproducibles.	Igual, pero se filtra un precursor antes de fragmentar.
<b>Espectro de masas</b>	Complejo, útil para identificación estructural.	Dirigido, solo se detectan iones de producto seleccionados.
<b>Ruido de fondo</b>	Alto, especialmente en matrices complejas.	Muy bajo, debido a la doble selección de masas.
<b>Especificidad</b>	Limitada: posibilidad de interferencias de compuestos isóbaros.	Alta: se elimina interferencia por fragmentación específica.
<b>Sensibilidad</b>	Moderada (LOD en niveles de ng/mL–µg/L).	Muy alta (LOD en niveles de ng/L o menores).
<b>Utilidad en CE en matrices ambientales</b>	Útil para identificación.	Ideal para identificación inequívoca y cuantificación más confiable de CE en trazas.
<b>Característica</b>	Cuadrupolo Simple (SQ-MS)	Tándem

## Conclusiones

La detección de compuestos orgánicos emergentes (COEs) en el ambiente requiere métodos altamente sensibles y específicos, debido a sus bajas concentraciones y la complejidad química de las matrices ambientales. La espectrometría de masas en tándem, especialmente cuando se acopla a cromatografía de gases, representa una herramienta muy útil para la identificación inequívoca de COEs, gracias a su alta selectividad. Técnicas como la extracción sólido-líquido (SLE), la extracción acelerada con solventes (ASE) y la extracción en fase sólida (SPE) son fundamentales para una correcta preparación de las muestras ambientales que se analizan por CGEMEM. La derivatización química resulta esencial para mejorar la volatilidad y detección de compuestos emergentes cuando se analizan por CG-EM/EM. El uso de espectrómetros de triple cuadrupolo en modo MRM ofrece ventajas significativas frente a configuraciones más simples, al permitir una mejora en la sensibilidad, la especificidad y en los límites de detección.

## Perspectivas

El uso de esta técnica puede contribuir a revelar la presencia de otros compuestos emergentes desconocidos y que recientemente se han incorporado como reemplazo de esos que se han

prohibido por la normatividad internacional. Se abre también la posibilidad de evaluar el impacto en zonas prístinas y compartimientos ambientales con concentraciones mucho más bajas que las que se pueden detectar con técnicas convencionales. Esta técnica puede aportar información muy valiosa y confiable para el soporte de acciones de control y la elaboración de normas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la SECIHTI por la beca otorgada a José Gustavo Ronderos Lara (CVU 664801), Blanca Yessica Carreón Garabito (CVU 2009777), Berenice Gómez Montes (CVU 2058940), Diana Camila Peñate (CVU 2055750), al Programa de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentable FCQeI-UAEM y a los proyectos CONACyT 183444, CIATEJ-ISSSTE 01-CPS-VTT-2001211218, INECC/A1-002/2014, IFRAESTRUCTURA 270824, LANCO C-287/2024, CATEDRA 2121.

## Referencias

- Abdulrazaq, Y., Abdulsalam, A., Rotimi, A. L., Abdulbasit, A. A., Clifford, O., Abdulsalam, O. A., Racheal, O. N., Joy, A. A., Victor, F.O., Johannes, M., Bilal, M. & Umar, S. (2020). Classification, potential routes and risk of emerging pollutants/contaminant. En Nuro, A. (Ed). Emerging contaminants. Intechopen. DOI: 10.5772/intechopen.94447
- Agilent Technologies. (2018). Catálogo de preparación de muestras. <https://www.agilent.com/cs/library/catalogs/public/catalog-sample-preparation-5994-0114es-es-agilent.pdf>
- Berlitz-Barbier, A., Vauchez, A., Wiest, L., Baudot, R., Vulliet, E., & Cren-Olivé, C. (2014). Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406, 1259-1266.
- CORE. (2013). Aplicaciones de LC-MS/MS en la determinación de residuos de plaguicidas y drogas de abuso en muestras de Latinoamérica. <https://www.tdx.cat/handle/10803/353614#page=1>
- Flores-Rubio, C. (2016). Espectrometría de masas de alta resolución y en tándem. Análisis de alto rendimiento de contaminantes orgánicos emergentes en agua. <https://hdl.handle.net/2445/98190>
- Gómez-Ramos, M. M., & Pocurull, E. (2019). Sample preparation strategies for the determination of emerging contaminants in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1584, 36–49. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.019>
- Gross, J. H. (2017). *Mass spectrometry: A textbook* (3rd ed.). Springer.
- Kusch, P. (Ed.). (2019). *Gas Chromatography: Derivatization, Sample Preparation, and Application*. BoD–Books on Demand.
- López-Velázquez, K., Ronderos-Lara, J. G., Saldarriaga-Noreña, H. A., Murillo-Tovar, M. A., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., & Cabellos-Quiroz, J. L. (2025). Emerging

Contaminants, 11(1), 100456.

López-Velázquez, K., Ronderos-Lara, J. G., Saldarriaga-Noreña, H. A., Murillo-Tovar, M. A., Villanueva-Rodríguez, M., Guzmán-Mar, J. L., & Cabellos-Quiroz, J. L. (2025). Endocrine-disrupting compounds in urban rivers of the southern border of Mexico: Occurrence and ecological risk assessment. *Emerging Contaminants*, 11(1), 100456.

Łukaszewicz, P., Białk-Bielińska, A., Dołzonek, J., Kumirska, J., Caban, M., & Stepnowski, P. (2018). A new approach for the extraction of tetracyclines from soil matrices: application of the microwave-extraction technique. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 1697-1707.

March, R. E., & Hughes, R. J. (1989). *Quadrupole storage mass spectrometry*. Wiley.

Meher, A. K., & Zarouri, A. (2025). Environmental Applications of Mass Spectrometry for Emerging Contaminants. *Molecules*, 30(2), 364. <https://doi.org/10.3390/molecules30020364>

Meher, A. K., & Zarouri, A. (2025). Environmental Applications of Mass Spectrometry for Emerging Contaminants. *Molecules*, 30(2), 364.

Mosteiro-Díaz L. (2023). Presencia de contaminantes orgánicos prioritarios y emergentes en material particulado atmosférico (PM10 y PM2.5) de un entorno urbano de A Coruña. <http://hdl.handle.net/2183/33861>

Munyaneza, J., Qaraah, F.A., Jia, Q., Cheng, H., Zhen, H., Xiu, G. (2022). Seasonal Trends, Profiles, and Exposure Risk of PM2.5-bound Bisphenol Analogs in Ambient Outdoor Air: A Study in Shanghai, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 22, 210324. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210324>

Pérez-Fernández, V., Rocca, L. M., Tomai, P., Fanali, S., & Gentili, A. (2017). Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 983, 9-41.

Poole, C. F. (2003). *The essence of chromatography*. Elsevier.

Ronderos-Lara, J. G., Millán-Vázquez, F., Murillo-Tovar, M. A., Saldarriaga-Noreña, H. A., Valle-Hernández, B. L., López-Velázquez, K., & Mugica-Álvarez, V. (2025). Atmospheric Estrogenic Semi-Volatile Compounds and PAH in PM2.5 in Mexico City. *Atmosphere*, 16(2), 178.

Ronderos-Lara, J. G., Saldarriaga-Noreña, H., Murillo-Tovar, M. A., Mugica-Álvarez, V., Montoya-Balbás, I. J., López-Martínez, V. G., ... & Sola-Pérez, E. (2025). Effect of Organic Matter Content in Water and Sediments on the Recovery of Estrogenic Compounds Extracted by Solid-Phase Extraction and Ultrasound-Assisted Extraction. *Journal of Analytical Chemistry*, 80(4), 634-646.

Stashenko E., René M. J.,(2012). La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como herramienta de alta selectividad para caracterizar fósiles químicos en el petróleo. *Scientia Chromatographica* 2012; 4(2):125-138 Instituto Internacional de Cromatografía <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.010>

Wang, L., Liu, Q., Wu, M., & Zhang, Y. (2022). Atmospheric distribution and risk assessment of bisphenol A (BPA) bound to PM<sub>2.5</sub> in urban air. *Science of the Total Environment*, 834, 155193.

Yost, R. A., & Enke, C. G. (1978). Selected ion fragmentation with a tandem quadrupole mass spectrometer. *Journal of the American Chemical Society*, 100(7), 2274–2275.

Younas, F., Bibi, I., Hussain, M. M., Niazi, N. K. (2023). Emerging environmental pollutants: current and future challenges. In Chowdhary, P., Kumar, V., Kumar, S., Hare, V. (Eds). *Environmental challenges technologies: challenges and opportunities*. CRC Press. DOI: 10.1201/9781003239956-2.

**Degradación de contaminantes en medio acuoso por el Proceso Avanzado de Oxidación Fenton.** Torres-Álvarez A. A.<sup>1</sup>, Vergara-Sánchez J.<sup>2\*</sup>, Murillo-Tovar M. A.<sup>2</sup>, Saldarriaga-Noreña H. A.<sup>3</sup>, Torres-Segundo C.<sup>4</sup>, Reyes-Romero P. G.<sup>5</sup>, Gómez-Díaz A.<sup>5</sup>, Martínez-Valencia H.<sup>6</sup>. <sup>1</sup>Estudiante de Posgrado MIATS, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México. <sup>2</sup>Laboratorio de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México. <sup>3</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca C.P. 62209 Morelos, México. <sup>4</sup>Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental, Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Ayala C.P. 62715, México. <sup>5</sup>Laboratorio de Física Avanzada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca C.P. 50000, México. <sup>6</sup>Laboratorio de Espectroscopia, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuernavaca C.P. 62210, México.

## Resumen

Los efectos negativos de los contaminantes presentes en los diversos cuerpos de agua generan alteraciones importantes en la vida acuática, así como en la salud de aquellos que la consumen de manera directa sin un tratamiento previo. Por lo que es indispensable tratar el agua residual antes de verterla a los ríos, lagos, mares, entre otros. Existen compuestos que no pueden ser degradados con los tratamientos de aguas residuales convencionales. Es ahí donde la aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) es indispensable; los cuales destruyen moléculas difíciles de degradar como los colorantes textiles. En este trabajo se evalúa la degradación del colorante textil Verde Básico 4 (VB4),  $C_{23}H_{25}ClN_2$ , el cual es utilizado en la zona industrial del Estado de Morelos, utilizando los procesos Fenton, se obtuvieron resultados favorables para la degradación del colorante VB4, las condiciones óptimas fueron con 0.8 mM de  $FeSO_4$  y 50.4 mM  $H_2O_2$  alcanzaron una remoción en la primera hora  $> 99\%$  y una remoción de Carbón Orgánico Total (COT) mayor al 90%.

## Introducción

La contaminación del agua es un tema que se ha venido considerando desde años atrás, la mayoría de los residuos son arrojados a mantos acuíferos, por parte de diferentes sectores industriales, que vierten sus desechos a ríos, lagos y mares de una forma ilegal. En la actualidad son pocas las industrias que vierten sus desechos al agua legalmente; por lo general las descargas ilegales se deben al incremento de agua contaminada, evitando así un tratamiento adecuado para dichas aguas residuales. La industria textil utiliza en sus procesos cantidades grandes de agua, por ejemplo, para un kilogramo de producto textil se utiliza de 100 a 200 L (Carvalho et al 2016), este tipo de industria se produce, en promedio, 190000 toneladas al año a nivel mundial (Niinimäki et al. 2020). La aplicación de diversos químicos afecta la calidad del agua, complicando su tratamiento (Ramirez-Rodriguez, 2023), entre los que se encuentran tintes y auxiliares, los cuales son vertidos a los cuerpos de agua, afectando al ambiente y a la salud humana, provocando la reducción de la concentración de oxígeno por la presencia de hidrosulfuros y bloqueando el paso de la luz, afectando el ecosistema acuático (Azanaw et al.

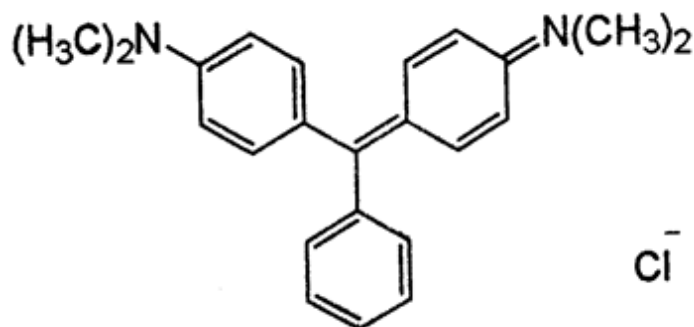
2022), también la toxicidad es parte de las afectaciones de los ecosistemas (Núñez Moreno et al. 2023).

La adaptación de tecnologías amigables con el agua sigue siendo un desafío para la industria textil (Kumar y Pavithra, 2019). Los colorantes utilizados en esta industria son difíciles de tratar con algún tratamiento de aguas residual convencional, ya que estos contienen compuestos con características químicas complejas para su degradación. Los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas residuales textiles alcanzan a eliminar aproximadamente el 80% del colorante, y en algunos casos superan el 90%, pero tiene sus limitaciones (Ahmad et al. 2015). Por lo que para tratar este tipo de compuestos se emplean los procesos por oxidación avanzada (POA) que hoy en día son una alternativa para la degradación de compuestos orgánicos. Los POA involucran radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ) extremadamente efectivos en la destrucción de moléculas de contaminantes orgánicos; para la generación de estos radicales generalmente utilizan una combinación de agentes de oxidación (como  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{O}_3$ ), irradiación (como UV o ultrasonido) y catalizadores (como iones metálicos o fotocatalizadores) (Huang et al., 1993). Entre los POA más utilizados para el tratamiento de agua con colorante se encuentran el Fenton, Foto-Fenton, UV/ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_3/\text{O}_3$  y ultrasonidos entre otros (Tizaoui et al., 2007; Kow et., al, 2016).

En esta investigación se evalúa el uso del método Fenton para el tratamiento de aguas residuales de una muestra de agua sintética con un colorante usado por las industrias textiles en el estado de Morelos, llamado verde básico 4. El método Fenton puede ser una alternativa a el tratamiento de aguas residuales de estos compuestos generados por la industria textil evitando así las descargas directas a las aguas provocando contaminación en ellas. El método consiste principalmente en usar un agente oxidante, que para esta investigación es usado el peróxido  $\text{H}_2\text{O}_2$  el cual genera radicales de hidroxilo  $\bullet\text{OH}$  y un catalizador el sulfato de hierro  $\text{FeSO}_4$  (sulfato de hierro).

## Metodología

El diseño experimental para la degradación del colorante Verde Básico 4 (VB4) por oxidación avanzada a través del proceso Fenton, consiste en 2 factores y 3 niveles por cada uno de los factores. Como primer factor para la degradación de VB4 se tiene la concentración del catalizador ( $\text{FeSO}_4$ ) los niveles para este factor son al 100%, 50% y 30% los valores equivalentes a los porcentajes comienzan desde 1 mM que representa al 100%, 0.8 mM al 80% y 0.5 mM a un 50% de  $\text{FeSO}_4$ .

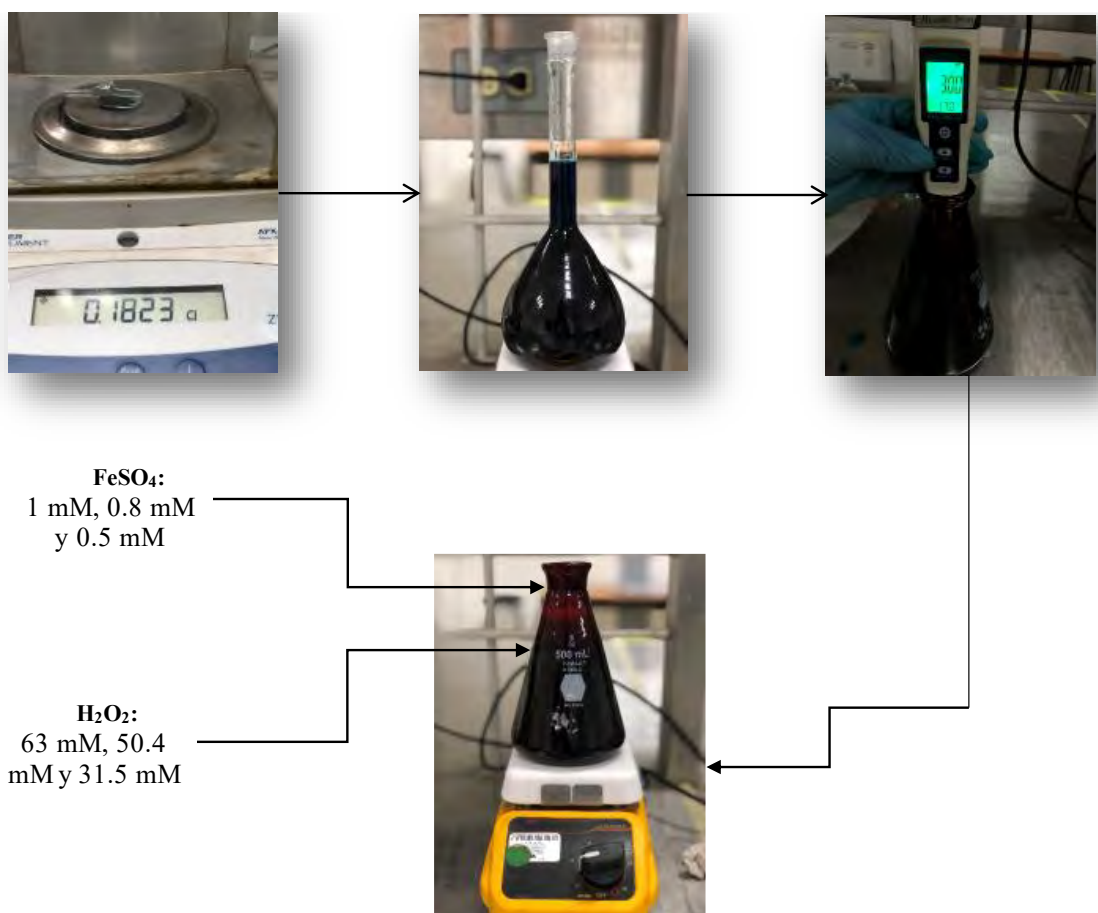


**Figura 1.** Estructura molecular de colorante Verde Básico 4 (BV4).

Una vez encontrada la condición óptima para la concentración de  $\text{FeSO}_4$ , se pasará al segundo factor que es la concentración del oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) constituida por 3 niveles iguales a los del  $\text{FeSO}_4$ . En este factor la principal concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la relación estequiométrica con el contaminante (VB4) a 63 mM que equivale a un 100%, como segundo nivel tenemos 50.4 mM que representa al 80% y por último 31.5 mM que es el 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La concentración del colorante VB4 para este experimento será de acuerdo con la estequiometría que es a 1mM de VB4. Todo el experimento será llevado a cabo con un pH~3 debido a que investigaciones anteriores para llegar a una buena degradación de contaminantes se ha demostrado que el pH óptimo es 3 y en medios alcalinos el  $\text{Fe}^{2+}$  puede llegar a una saturación.

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico: Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Peróxido de Hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Permanganato de Potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), Sulfato Ferroso Heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). El colorante Verde Básico 4 ( $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$ ) figura 1, se adquirió de una empresa textil del Estado de Morelos. El equipo utilizado para las mediciones de la absorbancia fue UV-Vis (HACH-DR6000). El Carbón Orgánico Total se determinó usando la técnica HACH y viales de COT de rango medio.

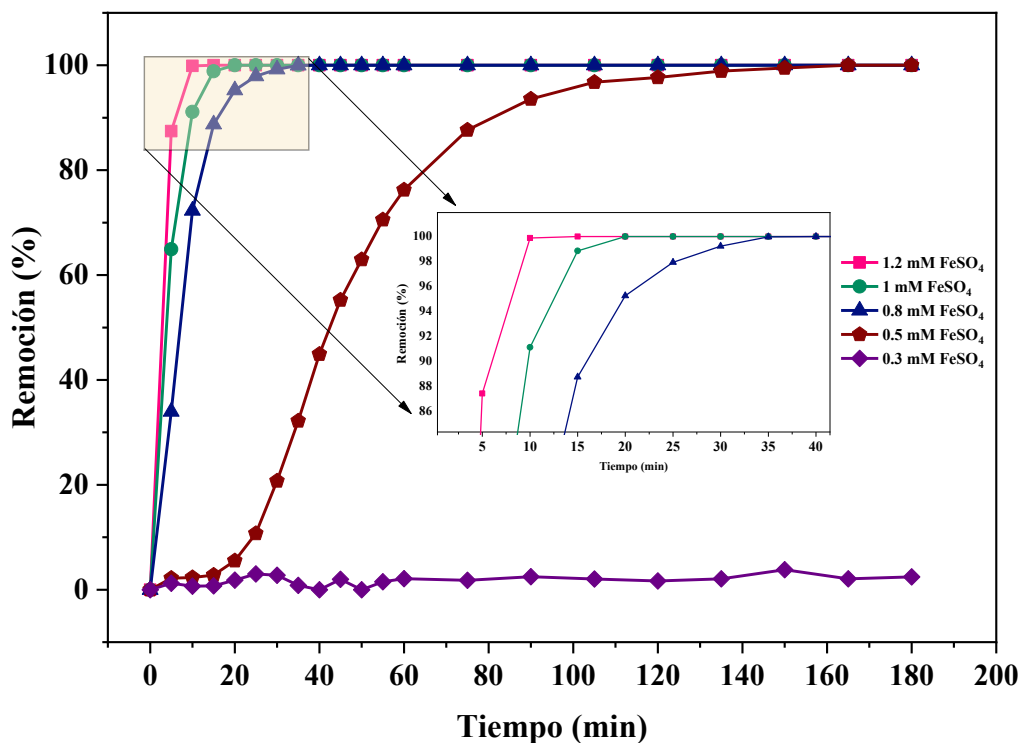
Para el proceso Fenton se utilizó un reactor Batch ámbar con una agitación de 500 rpm, en cada degradación del colorante VB4 se corroboraba nuevamente el pH de la solución para posteriormente comenzar con la degradación. Primero se adicionó el  $\text{FeSO}_4$  (mL) se dejó en agitación por 3 min con el fin de una mejor homogenización, posteriormente se colocó el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (mL), desde el momento en el que se adiciono el oxidante comenzó el tiempo de degradación. En la figura 2 se muestra el procedimiento para la degradación por Fenton.



**Figura 2.** *Proceso de la degradación de VB4 por Fenton.*

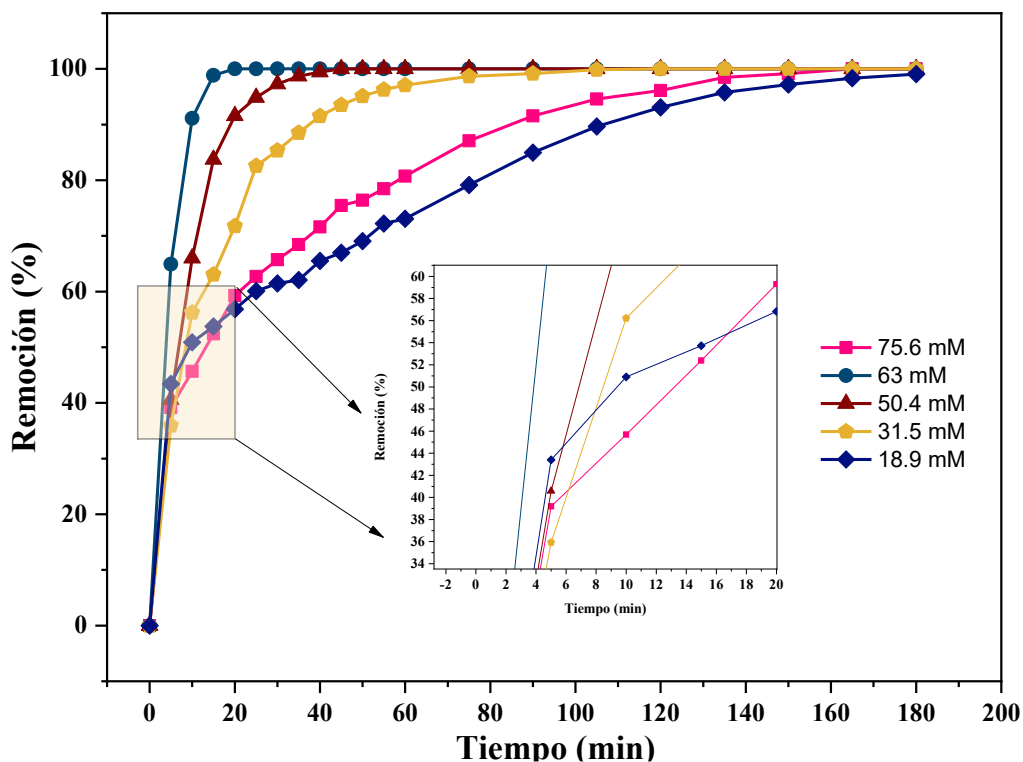
## Resultados

El tiempo de la degradación de la concentración del colorante VB4 (1 mM), se midió durante los 180 min. La figura 3 muestra la disminución de la concentración respecto al tiempo, con 3 diferentes concentraciones del catalizador  $\text{FeSO}_4$  (1.2, 1, 0.8, 0.5 y 0.3 mM), la concentración del oxidante,  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue la determinada estequiométricamente 63 mM. A concentraciones bajas del catalizador (0.5 y 0.3 mM) se observa, en los primeros minutos que no hay una disminución importante, como se observa para las concentraciones de 1.2, 1 y 0.8 mM de  $\text{FeSO}_4$ , estas en los primeros minutos del proceso se alcanzan porcentajes de remoción mayores al 90% aproximadamente a los 10 min. El de 0.5 mM de  $\text{FeSO}_4$  alcanza a los 120 min un 90% de remoción, sin embargo, el de 0.3 mM de  $\text{FeSO}_4$  no presenta remoción, se realizó una prueba estadística ANOVA, demostrando que no hay diferencia significativa (a un nivel de significancia del 95%) para las concentraciones de 1.2, 1 y 0.8 mM del catalizador, derivado a estos resultados se considera la concentración óptima de catalizador del 0.8 mM (utilización menor de catalizador).



**Figura 3.** Remoción del colorante VB4 relacionado con las concentraciones de FeSO<sub>4</sub> 1.2, 1, 0.8, 0.5 y 0.3 mM.

En la variación del oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), manteniendo la concentración del catalizador de 0.8 mM (concentración óptima del FeSO<sub>4</sub>), se realizó de acuerdo con la concentración estequiométrica para 1mM del VB4, la cual es 63 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100%), y a diferentes porcentajes de catalizador: 80% (50.4 mM) y el 50% 31.5 (Mm), las dosis del 120% (75.6 mM) y del 30% (18. 6 mM). Como se observa en la figura 4. el de mayor remoción es el de la concentración estequiométrica (63 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), comportándose de manera similar las demás concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a los 5 min de reacción. Sin embargo, a los 15 min se aprecia una clara remoción para las concentraciones que corresponden a 63 mM y 50.4 mM de peróxido de hidrógeno, alcanzando 90% y 85% respectivamente en la remoción del colorante, para 31.5 mM aproximadamente 63% de remoción y las demás concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menores del 50%. Se realizó un análisis estadístico para definir si hay diferencia significativa, de las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, al 95%, para los tratamientos de 63 y 50.4 mM, lo cual indicó que no hay diferencia significativa (t de student al 95% de nivel de significancia),



**Figura 4.** Remoción del colorante VB4 con la dosificación de  $H_2O_2$ .

Se determinó el COT para las condiciones del proceso Fenton para el colorante VB4 a 1 mM, 0.8 mM de  $FeSO_4$  y variando las concentraciones de  $H_2O_2$ , en todos los casos se alcanzó aproximadamente el 100% de remoción del COT, pero a diferentes tiempos de reacción. Siendo los más eficientes, por el corto tiempo en alcanzar la remoción total del colorante VB4, el de 65 mM de  $H_2O_2$  en un tiempo de 15 min y el de 50.3 mM de  $H_2O_2$  en un tiempo de 40 min.

Se realizó una prueba ANOVA con las diferentes concentraciones de  $H_2O_2$  a un nivel de significancia del 95%, el cual demostró que si hay diferencia significativa entre las concentraciones evaluadas, sin embargo, al realizar una prueba de comparación de medias (a un nivel de significancia del 95%) resultó que las concentraciones de 63 y 50.4 mM no presentan estadísticamente diferencia significativa, por lo que se puede considerar que al ocupar menos oxidante es eficiente para remoción del colorante VB4.

### Conclusiones

El proceso Fenton resultó eficiente para la degradación del colorante textil Violeta Básico 4 a una concentración de 1 mM con 0.8 mM de  $FeSO_4$  y 50.4 mM de  $H_2O_2$ , alcanzando remociones de aproximadamente 99% del colorante y 95% de COT a los 50 min de reacción.

La decoloración se aprecia en tiempos de 15 min, sin embargo, la degradación en el parámetro de Carbón Orgánico Total requiere más tiempo para poder alcanzar porcentajes de 90%. Esta técnica es una alternativa viable para ser aplicada en la industria textil, para este contaminante en particular. La aplicación de estas tecnologías es un tratamiento no convencional que puede ser aplicado a los diferentes contaminantes textiles, para lo cual se tendrá que modificar las condiciones óptimas, ya que las estructuras cambian para cada compuesto.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la SECIHTI por la beca otorgada a la alumna Andrea A. Torres (CVU 1179821), y al Programa de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentable FCQeI-UAEM, y a los proyectos PROMEP [103.5/13/6626], PII-43/PIDE/2013 y PRODEP [DSA/103.5/15/6986] de la UAEM.

## REFERENCIAS

1. Ahmad A., Mohd-Setapar SH, Chuong CS, Khatoon A., Wani WA, Kumar R., Rafatullah M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater *Adv.*, 5 (2015), págs. 30801-30818. <https://doi.org/10.1039/C4RA16959J>
2. Azanaw A., Birlie B., Teshome B., Jemberie M. (2022). Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 6, 100230. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100230>.
3. Carvalho J.C., Bessegato G.G. y Zanoni M.V. (2016). Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Res.* 98, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>
4. Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*, 13(5-7), 361-377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
5. Kow, S.-H., Fahmi, M.R., Abidin, C.Z.A. and Soon-An, O. (2016), Advanced Oxidation Processes: Process Mechanisms, Affecting Parameters and Landfill Leachate Treatment. *Water Environment Research*, 88: 2047-2058. <https://doi.org/10.2175/106143016X14733681695285>.
6. Kumar, P. S., & Pavithra, K. G. (2019). Water and textiles. In *Water in Textiles and Fashion* (pp. 21-40). Woodhead Publishing.
7. Ramirez-Rodriguez, J. C. (2023). Tratamiento de aguas residuales y problemáticas ambientales del sector textil en Colombia: una revisión. *Informador Técnico*, 87(1), 82–106. <https://doi.org/10.23850/22565035.5304>.
8. Núñez Moreno, María Soledad, Moreno Albuja, María del Carmen, Moscoso Moreno, Nathaly Kassandra, & Velasteguí López, Efraín. (2023). Toxicidad de aguas residuales textiles en Ambato: evaluación del conocimiento de decisores. *Revista Universidad y Sociedad*, 15(2), 306-315. Epub 30 de abril de 2023. [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2218-36202023000200306&lng=es&tlng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2218-36202023000200306&lng=es&tlng=es).
9. Tizaoui C., Bouselmi L., Mansouri L., Ghrabi A. (2007) Landfill Leachate Treatment with Ozone and Ozone-Hydrogen Peroxide Systems. *J. Hazard. Mater.* Vol 140 pp 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.023>

