

# Nanocatálisis



- Fotocatalizadores para degradación de moléculas orgánicas
- Aplicación de óxidos nanoestructurados en catálisis
- Catálisis para remoción de azufre en combustibles fósiles
- Funcionamiento de catalizadores sólidos
- Desactivación de catalizadores heterogéneos
- Análisis de expresiones de cinética química
- Nanoestructuras para liberación de fármacos



# Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología

---

Vol. 14, No. 26, enero-junio 2021

[www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)

# DIRECTORIO

## UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Enrique Graue Wiechers  
Rector  
Leonardo Lomelí Vanegas  
Secretario General

Guadalupe Valencia García  
Coordinadora de Humanidades  
William Henry Lee Alardín  
Coordinador de la Investigación Científica  
Juan Manuel Romero Ortega  
Coordinador de Innovación y Desarrollo

Rodolfo Zanella Specia  
Director ICAT  
Mauricio Sánchez Menchero  
Director CEIICH  
Fernando Rojas Íñiguez  
Director CNYN

**Mundo Nano** • <http://www.mundonano.unam.mx>

### Editor en jefe

Rodolfo Zanella Specia • <https://orcid.org/0000-0002-2118-5898> • [rodolfo.zanella@icat.unam.mx](mailto:rodolfo.zanella@icat.unam.mx)

### Editores

Gian Carlo Delgado Ramos • <https://orcid.org/0000-0001-6851-9309> • [giandelgado@unam.mx](mailto:giandelgado@unam.mx)

Leonel Cota Araiza • [leonel@cny.n.unam.mx](mailto:leonel@cny.n.unam.mx)

### Editor asociado

Mario Rogelio López Torres • [mrlt@unam.mx](mailto:mrlt@unam.mx)

### Editoras invitadas

Aída Gutiérrez Alejandre • [aidag@unam.mx](mailto:aidag@unam.mx) / Dora Alicia Solís Casados • [solis\\_casados@yahoo.com.mx](mailto:solis_casados@yahoo.com.mx)

## COMITÉ CIENTÍFICO

María Elena Álvarez-Buyllá  
<https://orcid.org/0000-0002-7938-6473>  
• [eabuylla@gmail.com](mailto:eabuylla@gmail.com)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Rodolfo Omar Arellano Aguilar  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Simone Arnaldi  
• [simonearnaldi@gmail.com](mailto:simonearnaldi@gmail.com)  
Universidad de Padova. Italia

Sergio Fuentes Moyado  
• [fuentes@cny.n.unam.mx](mailto:fuentes@cny.n.unam.mx)  
<https://orcid.org/0000-0002-9843-408X>  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Jesús González Hernández  
• [jesus.gonzalez@cidesi.edu.mx](mailto:jesus.gonzalez@cidesi.edu.mx)  
<https://orcid.org/0000-0002-6906-5465>  
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial,  
México

Emmanuel Haro Poniatowski  
• [haro@xanum.uam.mx](mailto:haro@xanum.uam.mx)  
Universidad Autónoma Metropolitana. México

Isaac Hernández Calderón  
<https://orcid.org/0000-0002-7606-4807>  
• [Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx](mailto:Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx)  
Centro de Investigación y de Estudios  
Avanzados. México

Catherine Louis  
Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06.  
Francia

Eugenio R. Méndez Méndez  
<https://orcid.org/0000-0002-7042-8622>  
• [emendez@cicese.mx](mailto:emendez@cicese.mx)  
Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada. México

Luis Mochán Backal  
<https://orcid.org/0000-0003-0418-5375>  
• [mochan@em.fis.unam.mx](mailto:mochan@em.fis.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

José Saniger Blesa  
<https://orcid.org/0000-0001-8024-2541>  
• [jose.saniger@ccadet.unam.mx](mailto:jose.saniger@ccadet.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

José Saniger Blesa  
<https://orcid.org/0000-0001-8024-2541>  
• [jose.saniger@ccadet.unam.mx](mailto:jose.saniger@ccadet.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Pedro Serena Domingo  
Consejo Superior de Investigaciones  
Científicas. España

Roger Strand  
<https://orcid.org/0000-0001-6159-1586>  
• [roger.strand@svt.uib.no](mailto:roger.strand@svt.uib.no)  
Universidad de Bergen. Noruega

Julia Tagüeña Parga  
• [jtp@ier.unam.mx](mailto:jtp@ier.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Sergio Ulloa  
<https://orcid.org/0000-0002-3091-4984>  
• [ulloa@ohio.edu](mailto:ulloa@ohio.edu)  
Universidad de Ohio. Estados Unidos

Fern Wickson  
<https://orcid.org/0000-0002-2841-4155>  
Genøk Center for Biosafety. Noruega

Miguel José Yacamán  
<https://orcid.org/0000-0001-5124-7116>  
• [miguel.yacaman@utsa.edu](mailto:miguel.yacaman@utsa.edu)  
Universidad de Texas en Austin. Estados  
Unidos

## COMITÉ EDITORIAL

Norma Blazquez Graf  
• [blazquez@unam.mx](mailto:blazquez@unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Ricardo Castaño  
Universidad Distrital Francisco José de  
Caldas, Colombia

Gabriela Alicia Díaz Guerrero  
<https://orcid.org/0000-0003-2160-2732>  
• [diaz@hsica.unam.mx](mailto:diaz@hsica.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Roberto Escudero Derat  
• [escu@unam.mx](mailto:escu@unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Ruben J. Lazos Martínez  
• [rlazos@cenam.mx](mailto:rlazos@cenam.mx)  
Centro Nacional de Metrología. México

Louis Lemkow  
• [Louis.Lemkow@uab.es](mailto:Louis.Lemkow@uab.es)  
Universidad Autónoma de Barcelona.  
España

Sofía Liberman Shkolnikoff  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Paulo Martins  
• [marpaulo@ipt.br](mailto:marpaulo@ipt.br)  
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do  
Estado de São Paulo. Brasil

Aquiles Negrete Yankelevich  
• [aqny@unam.mx](mailto:aqny@unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Gerko Oskam  
Instituto Politécnico Nacional. México

Fernando Rojas Íñiguez  
• [frojas@cny.n.unam.mx](mailto:frojas@cny.n.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Noboru Takeuchi Tan  
• [takeuchi@cny.n.unam.mx](mailto:takeuchi@cny.n.unam.mx)  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
México

Joaquín Tutor Sánchez  
Universidad Pontificia Comillas. España

Isauro Uribe Pineda • [isauribe@unam.mx](mailto:isauribe@unam.mx)  
Editor técnico  
Concepción Alida Casale Núñez  
Cuidado de la edición



*Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, Vol. 14, Núm. 26, enero-junio 2021, es una publicación semestral, en versión electrónica, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México, a través del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) y el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (CEIICH), Torre II de Humanidades 4º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México. <http://www.mundonano.unam.mx>, [mundonanonam@gmail.com](mailto:mundonanonam@gmail.com). Editores responsables: Gian Carlo Delgado Ramos y Mario Rogelio López Torres. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo Núm. 04-2015-062512122500-203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN 2448-5691. Responsable de la última actualización de este número: Isauro Uribe Pineda, CEIICH-UNAM. Fecha de la última actualización: 11 de diciembre de 2020. Servicios que indexan a Mundo Nano: DOAJ, Latindex, REDIB, Conacyt, Scielo-México.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura de los editores. Prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin la previa autorización por escrito de los editores responsables.



Atribución-NoComercial (CC BY-NC)  
4.0 Internacional)

# CONTENIDO / CONTENTS

Vol. 14, Núm. 26, enero–junio 2021 / doi: <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26>

## 5 PRESENTACIÓN / PRESENTATION

Aída Gutiérrez / Dora Solís  
*Editoras invitadas*

## 7 EDITORIAL / EDITORIAL

## ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

### Nanocatálisis / Nanocatalysis

- 11 Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa  
Development of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts in thin film form for the degradation of organic molecules in aqueous solution  
Luis Escobar-Alarcón, Dora Alicia Solís-Casados

## ARTÍCULOS DE REVISIÓN / REVIEW ARTICLES

- 35 Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis  
Nanostructured oxides of transition metals with applications in catalysis  
Nancy Martín, Margarita Viniegra, Rubicelia Vargas, Jorge Garza
- 51 Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles  
Analysis and relevance of catalytic processes to sulfur removal from fossil fuels  
Marco Antonio Álvarez-Amparán, Luis Cedeño-Caero
- 73 Entre la comprensión y la predicción del funcionamiento de catalizadores sólido  
Between understanding and predicting the performance of solid catalysts  
Juan C. Fierro-Gonzalez
- 95 Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos  
Deactivation mechanisms of heterogeneous catalysts  
J. G. Téllez-Romero, P. Sarabia-Bañuelos, S. Hernández-González, V. A. Nolasco-Arizmendi
- 111 Obtención y análisis de expresiones de cinética química  
I. Obtención de datos cinéticos y criterios para evitar los problemas de transferencia de masa y energía utilizando catalizadores heterogéneos  
Obtention and analysis of chemical kinetic expressions  
I. Obtaining kinetic data and criteria to avoid mass and energy transfer problems with heterogeneous catalysts  
Aline Villarreal, Rogelio Cuevas-García

- 135 **Obtención y análisis de expresiones de cinética química**  
**II. Optimización y evaluación de parámetros cinéticos para catalizadores**  
**Obtaining and analyzing chemical kinetic expressions**  
**II. Optimization and evaluation of kinetic parameters for catalysts**  
Rogelio Cuevas García
- 161 **Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos**  
**Nanostructured metal-organic frameworks (MOFs) applied to controlled drug delivery**  
Jesús A. Claudio-Rizo, Lucía F. Cano Salazar, Tirso E. Flores-Guía,  
Denís A. Cabrera-Munguía
- 191 **POLÍTICA EDITORIAL**

*Diseño de portada:* Martha Laura Martínez Cuevas  
*Imagen:* Nanocatalizadores heterogéneos en diferentes geometrías  
*Fuente:* Aída Gutiérrez Alejandre, Dora Alicia Solís Casados

**Correspondencia:** Revista *Mundo Nano*,  
Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades,  
Torre II de Humanidades 5º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria,  
Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.  
Correo-e: mundonano@unam.mx



# Presentación

Este volumen surge en respuesta a la necesidad expresada por estudiantes de pre y posgrado recién incorporados a la Academia de Catálisis de México, sobre la falta de difusión del conocimiento generado por los investigadores socios de esta organización que laboran en diversas instituciones de educación superior y de investigación de nuestro país. Señalan la falta de material bibliográfico en español. De este modo, este número de la revista *Mundo Nano* está dedicado a publicar estudios especialmente de nanocatálisis, integrado por siete artículos de revisión y uno de investigación, con el objetivo de proporcionar recursos bibliográficos especializados para introducir a los lectores que inician su formación académica en el área de catálisis heterogénea, y a los investigadores que estén interesados en profundizar en algunos de los temas que se presentan.

En el contenido de los artículos se evidencia la importancia de los elementos de diseño como parte fundamental en el desarrollo de materiales catalíticos novedosos más activos, y la manera en que pueden validarse los estudios teóricos mediante pruebas experimentales, lo anterior se ilustra con ejemplos de aplicación. Asimismo, se analiza la importancia de la obtención de expresiones cinéticas a nivel laboratorio y el tipo de reactores utilizados para las evaluaciones catalíticas, los posibles criterios para despreciar problemas de transferencia de masa y energía y los mecanismos de desactivación catalítica, fenómenos que en diversas ocasiones no son tomados en cuenta cuando se evalúa el desempeño de un material catalítico.

También se aborda el desarrollo de nanocatalizadores con aplicaciones ambientales como son los fotocatalizadores para la degradación de contaminantes y en el área de medicina como lo son las estructuras metal orgánicas (MOF's) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos, estas nanoestructuras son susceptibles de ser empleadas también como catalizadores. Se presenta un análisis detallado de la relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de compuestos contaminantes en los combustibles fósiles con expectativas a futuro en el uso de combustibles de origen fósil y no fósil. En el editorial del número se exponen con mayor amplitud las aportaciones de cada uno de los artículos.

Seguramente el contenido de este número será de gran utilidad para los investigadores en formación, en el ánimo de enriquecer su conocimiento y motivarlos a proponer el desarrollo de nanomateriales con aplicaciones catalíticas. Sin lugar a dudas dentro de la nanociencia, la catálisis es y seguirá siendo un campo importante de aplicación con el desarrollo de nanocataliza-

dores capaces de resolver tanto problemas ambientales como de salud de los seres humanos. Por lo mismo, la publicación de artículos de difusión e investigación en esta área resulta fundamental para la formación de recursos humanos especializados.

Queremos hacer explícito nuestro agradecimiento y reconocimiento a los investigadores y las investigadoras que enviaron sus contribuciones y a la gran labor que realizaron los dictaminadores al evaluar cada uno de los trabajos.

Aída Gutiérrez, Dora Solís  
*Editoras invitadas*

## Editorial

Este número temático de *Mundo Nano* está dedicado a la nanocatálisis, esto es, al uso de nanoestructuras como catalizadores —sustancias o materiales que aumentan la velocidad con la cual una reacción química se aproxima al equilibrio—. La catálisis ha sido empleada por el hombre desde la antigüedad en procesos de fermentación, y ha sido estudiada sistemáticamente desde principios del siglo XIX, luego de que J. J. Berzelius y F. W. Ostwald plantearon los primeros conceptos sobre esta importante disciplina. Hoy en día se emplea en múltiples procesos en la industria química para elaborar combustibles, fármacos, polímeros y otros compuestos de alto valor comercial o industrial, así como para reducir la contaminación generada por vehículos automotores, procesos químicos, plantas generadoras de energía, entre muchos otros.

Las editoras invitadas de este número, las doctoras Aída Gutiérrez y Dora Alicia Solís de la Universidad Nacional Autónoma de México y de la Universidad Autónoma del Estado de México, respectivamente, nos dan una perspectiva sobre el trabajo de diversos grupos de investigación en México, que estudian y utilizan los procesos catalíticos mediados por nanomateriales, para diferentes aplicaciones.

Los ocho artículos que se publican en este número abordan diferentes temáticas relacionadas con la catálisis entre las que se pueden mencionar la fotocatalisis, los diferentes usos de los óxidos nanoestructurados de metales de transición en procesos catalíticos, los procesos catalíticos de remoción de azufre en combustibles fósiles, las diferentes aproximaciones que se utilizan para la síntesis y optimización de los catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos, la descripción de los mecanismos por los que estos se desactivan, la obtención y el análisis de las expresiones matemáticas que definen la cinética química, tanto en catalizadores homogéneos como heterogéneos, así como el uso de estructuras metal orgánicas para la liberación controlada de fármacos, siendo este tipo de materiales también conocidos por sus aplicaciones en diferentes procesos catalíticos.

En el primer artículo de este número, Luis Escobar y Dora Solís describen el uso de películas delgadas compuestas por nanoestructuras de óxido de titanio modificadas con zinc, para ser empleadas como fotocatalizadores en la degradación de un compuesto orgánico contaminante del agua (el verde de malaquita). Los fotocatalizadores son materiales semiconductores (casi siempre nanométricos) y cuando se irradian con luz permiten la producción de pares electrón-hueco que, cuando migran a la superficie del semiconductor, pueden reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la misma, por lo cual tienen múltiples aplicaciones en procesos de descontaminación

de agua y aire, síntesis de compuestos de alto valor agregado u obtención de vectores energéticos como el hidrógeno.

Por su parte, Nancy Martín y colaboradores presentan un resumen de los factores que afectan las propiedades catalíticas de los óxidos de metales de transición, mostrando que mediante una síntesis cuidadosa de estos nanomateriales se pueden controlar factores clave para su desempeño como son el tamaño y la morfología de las partículas, la composición química, y las interacciones tanto con metales (para formar catalizadores metálicos soportados) como con los reactivos. En este trabajo se presenta una recopilación de datos tanto experimentales como teóricos de la importante serie de materiales catalíticos constituida por los óxidos metálicos, permitiendo entender en algunos casos sus comportamientos catalíticos.

Por su parte, Álvarez-Amparán y Cedeño-Caero discuten sobre el uso de nanomateriales para remover azufre de combustibles fósiles en procesos tanto convencionales como complementarios que se utilizan en la refinación del petróleo, para tratar de cumplir las regulaciones gubernamentales a nivel mundial, cada vez más estrictas en cuanto al contenido de azufre permitido en los combustibles que utilizamos como fuentes de energía hoy en día, así como las perspectivas en el uso de combustibles en el futuro.

Por otro lado, Fierro-González describe las diferentes estrategias utilizadas para estudiar catalizadores sólidos, con el fin de diseñar materiales con altos desempeños catalíticos y comprender el funcionamiento de los sitios activos a nivel fundamental. Contrasta dos estrategias: el diseño de catalizadores para desarrollar materiales a partir de su comprensión a nivel fundamental y la de prueba y error, que generalmente no permite una descripción precisa y rigurosa del modo en el que funcionan los catalizadores, ni tampoco permite establecer si los catalizadores encontrados serán los mejores posibles.

Téllez-Romero y colaboradores abordan el tema de la desactivación de catalizadores heterogéneos en procesos de refinación del petróleo, enfocándose principalmente al craqueo catalítico fluidizado, la hidrodeshulfuración y el reformado catalítico, así como el problema de desechos industriales que se generan por el remplazo de catalizadores gastados.

Cuevas-García en un par de artículos (uno de ellos en colaboración con Aline Villareal) describe de manera muy detallada las estrategias para la obtención y el análisis de expresiones de cinética química y su importancia. Se presentan inicialmente las expresiones de rapidez en reacciones tanto homogéneas como heterogéneas en presencia de catalizadores, así como el tipo de reactores usados a nivel laboratorio y los criterios para estimar los problemas de transferencia de masa y de calor que se presentan típicamente en reacciones catalizadas por sólidos. Asimismo, se describen las estrategias para optimizar y evaluar los parámetros cinéticos en catalizadores, para crear un modelo matemático que describa el comportamiento cinético de una reacción química.

Finalmente, Claudio-Rizo y colaboradores describen los polímeros de coordinación llamados estructuras metal-orgánicas (MOF, por sus siglas en inglés), con el objetivo de mostrar sus propiedades como liberadores de fármacos, enfocándose principalmente en el mecanismo de liberación, degradación y actividad microbiana. Si bien esta última contribución no está relacionada con procesos catalíticos, se sabe que este tipo de estructuras presentan interesantes propiedades catalíticas en varias reacciones de interés ambiental e industrial.

Como podrá constatar el lector, este es un número muy completo, que abarca diferentes aspectos de los materiales catalíticos; así pues, esperamos que, luego de revisar los artículos que en él se incluyen, tenga una nueva perspectiva sobre las variadas aplicaciones de los nanomateriales en esta importante área industrial.

En el próximo número de *Mundo Nano*, con el apoyo de Juan Carlos Durán y Rocío de la Torre quienes serán los editores invitados, abordaremos el potencial de las nanociencias y la nanotecnología para entender y proponer soluciones para afrontar las problemáticas y retos que impone la pandemia causada por el virus SARS-CoV-2, que causa la enfermedad Covid-19, por lo que seguimos invitando a colegas de las diversas disciplinas involucradas en esta temática a someter contribuciones sobre este importante tópico para la humanidad y, en el que sin duda, las nanociencias y la nanotecnología tienen mucho que aportar para tratar de darle solución.



# Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO<sub>2</sub> en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa

## Development of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts in thin film form for the degradation of organic molecules in aqueous solution

Luis Escobar-Alarcón,<sup>\*†</sup> Dora Alicia Solís-Casados<sup>\*\*</sup>

**ABSTRACT:** TiO<sub>2</sub> is used in a wide variety of applications, including photocatalysis in the environmental area for surface self-cleaning as well as air and water purification. In order to develop new materials with better photocatalytic response, it has been proposed the modification of TiO<sub>2</sub> following different strategies. In this work, the basics of photocatalysis are summarized discussing the advantages of using photocatalysts in thin film form. The results of the preparation and characterization of zinc-modified TiO<sub>2</sub> thin films using a novel synthesis route are presented; these indicate that depending on the Zn load incorporated into the film mixtures of TiO<sub>2</sub> with Zn titanates are formed. The obtained results in the photocatalytic evaluation of the films in the degradation of the malachite green dye are shown, it was found that the films containing Zn have a better response practically doubling the degradation degree obtained with the sample without Zn.  
**KEYWORDS:** photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, thin film, malachite green.

**RESUMEN:** El TiO<sub>2</sub> se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones, entre ellas la fotocatalisis en el área ambiental para autolimpieza de superficies y purificación de aire y agua. Con el propósito de desarrollar nuevos materiales con mejor respuesta fotocatalítica, se ha propuesto modificar el TiO<sub>2</sub> siguiendo diferentes estrategias. En este trabajo, se resumen los aspectos básicos de la fotocatalisis discutiéndose las ventajas de utilizar fotocatalizadores en forma de película delgada. Se presentan los resultados de la preparación y caracterización de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificadas con zinc utilizando una ruta de síntesis novedosa; estos indican que dependiendo de la carga de Zn incorporada en la película se forman mezclas de TiO<sub>2</sub> con titanatos de Zn. Se muestran los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica de las películas en la degradación del colorante verde de malaquita, encontrándose que las películas conteniendo Zn presentan una mejor respuesta duplicando prácticamente el grado de degradación obtenido con la muestra sin Zn.

**PALABRAS CLAVE:** fotocatalisis, TiO<sub>2</sub>, película delgada, verde de malaquita.

## Introducción

La contaminación del agua debida a las diversas actividades antropogénicas es una preocupación mundial por causar problemas ambientales, sociales,

---

Recibido: 11 de mayo de 2020.

Aceptado: 20 de agosto de 2020.

\* Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México.

\*\* Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM.

† Autor de correspondencia: luis.escobar@inin.gob.mx

económicos y especialmente de salud pública. Hoy en día, se ha reportado que esta constituye una de las principales causas de muerte y enfermedades humanas en todo el mundo, como lo indican las más de 2.2 millones de muertes al año y los innumerables casos de enfermedad que se hacen presentes cada día (Gleick, 2002). En general las aguas residuales son enviadas a plantas de tratamiento en las cuales a través de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos se trata de eliminar los contaminantes presentes en el agua; sin embargo, debe mencionarse que la mayoría de las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas, ni tienen la capacidad, de remover los contaminantes orgánicos refractarios (resistentes a la degradación), entre los que se encuentran los colorantes, pesticidas, fenoles y fármacos, entre otros. Un tipo de contaminantes que ha comenzado a causar preocupación en los últimos años son los denominados contaminantes emergentes (CE). La detección de estos contaminantes en el agua ha sido posible recientemente gracias al desarrollo de nuevas y más sensibles técnicas analíticas. Entre los contaminantes emergentes presentes en el agua se encuentran los fármacos, pesticidas, productos de cuidado personal, hormonas, plastificantes, retardantes de fuego, protectores solares, filtros UV, tensoactivos y colorantes, entre otros (Gavrilescu *et al.*, 2015; Lellis *et al.*, 2019). En los últimos años, como resultado del desarrollo de la tecnología de los nanomateriales basados tanto en carbono (fulerenos y nanotubos) como en metales (nanopartículas de plata y oro, y óxidos metálicos), algunos de estos se han detectado en aguas residuales de origen doméstico por lo que también son considerados una nueva clase de contaminantes emergentes (Marcoux *et al.*, 2013). Una alternativa para la eliminación de este tipo de contaminantes de las aguas residuales, son los denominados procesos de oxidación avanzada (POA) (Deng *et al.*, 2015), los cuales presentan algunas ventajas sobre las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas, entre las que se pueden mencionar su amplia gama de aplicabilidad, alta velocidad y en algunos casos la mineralización completa de los contaminantes, esto es, su conversión a CO<sub>2</sub> y agua como productos finales, siendo inocuos al medio ambiente. Los POA se definen como aquellos procesos que involucran la generación de radical hidroxilo en cantidad suficiente para tener efecto en la purificación del agua (Glaze *et al.*, 1987). Entre los POA se encuentra la fotocatalisis utilizando semiconductores donde el radical hidroxilo se genera por procesos fotoquímicos y ha demostrado una alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. En este caso: un semiconductor inmerso en solución acuosa es iluminado con luz, absorbe un fotón que sí tiene la energía requerida para producir un par electrón-hueco, estos portadores de carga podrán migrar a la superficie donde el hueco oxidará el agua para formar radical hidroxilo mientras que el electrón podrá ser donado a un aceptor de electrones, como el O<sub>2</sub>, formando radicales superóxido. Es importante mencionar que, actualmente, el desarrollo de fotocatalizadores eficientes buscando incrementar la separación de cargas para disminuir la tasa de recombinación, así

como para reducir la energía de brecha prohibida para extender su absorción a la región visible de luz solar, es investigado por diversos grupos alrededor del mundo. En este trabajo se presentan las generalidades de la fotocatalisis discutiéndose las ventajas de utilizar fotocatalizadores inmovilizados en forma de película delgada, así como los resultados obtenidos al utilizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con zinc, preparadas utilizando una ruta de síntesis novedosa como la de fotocatalizadores para la degradación del colorante verde de malaquita.

## Fotocatálisis

En las últimas décadas, la fotocatalisis ha sido ampliamente estudiada debido a sus aplicaciones potenciales para el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas orgánicas. De manera general, la fotocatalisis se basa en las reacciones que ocurren en la superficie de un semiconductor, el fotocatalizador, bajo irradiación de luz UV cuyo resultado es la generación de agentes oxidantes y radicales reductores que, por distintas rutas de reacción, son capaces de descomponer cualquier tipo de materia orgánica en dióxido de carbono y agua, proceso denominado mineralización (Roman *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2009). Es importante mencionar que el catalizador no forma parte de los reactantes, ni de los productos, ni se consume en la reacción química, la cual se lleva a cabo a temperatura ambiente. Entre las ventajas más importantes de la fotocatalisis se pueden mencionar: la posibilidad de reutilizar el material fotocatalizador —lo que hace que este proceso sea barato—, así como la posibilidad de utilizar la energía solar como fuente luminosa.

Los semiconductores están caracterizados por la denominada brecha prohibida ( $E_{bg}$ , también denominada *band gap*) que es la brecha energética que separa la banda de valencia (BV) de la banda de conducción (BC). La tabla 1 muestra los valores de  $E_{bg}$  de algunos semiconductores, así como las longitudes de onda equivalentes a esas energías.

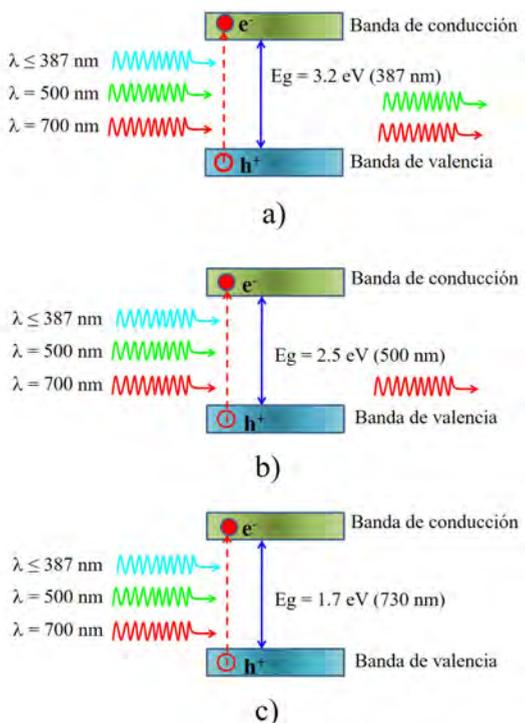
**TABLA 1.** Energías de brecha prohibida de algunos semiconductores.

Semiconductor	Band gap (eV)	Longitud de onda (nm)
CdSe	1.7	730
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2	565
CdS	2.5	497
$\text{V}_2\text{O}_5$	2.8	443
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	2.9	427
$\text{TiO}_2$	3.2	390
ZnO	3.4	365

Fuente: Elaboración de los autores.

Cuando el semiconductor (fotocatalizador) es iluminado con luz de longitud de onda con una energía igual o mayor que su brecha prohibida, se promueven electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un electrón ( $e^-$ ) en la BC y dejando un hueco positivo ( $h^+$ ) en la BV. La figura 1a muestra el ejemplo de un semiconductor con  $E_{bg} = 3.2$  eV, en este caso se requieren longitudes de onda menores a 387 nm (región UV del espectro electromagnético) para generar el par electrón-hueco, longitudes de onda mayores, por ejemplo, correspondientes al verde no serán absorbidas y no producirán ningún efecto; la figura 1b ilustra el caso de un semiconductor con  $E_{bg} = 2.5$  eV, en este caso se requieren longitudes de onda menores o iguales a 500 nm (región visible del espectro electromagnético), esto significa que este semiconductor al ser iluminado con luz UV, azul y parte del verde producirán pares electrón-hueco; finalmente, en la figura 1c se observa el caso de un semiconductor con  $E_{bg} = 1.7$  eV, en este caso se requieren longitudes de onda menores a 730 nm (región visible del espectro electromagnético), de tal manera que el material será activado con cualquier longitud de onda de la región UV y visible del espectro electromagnético.

FIGURA 1. Absorción de fotones para la formación de pares electrón-hueco en semiconductores con diferente energía de brecha prohibida: a) 3.2; b) 2.5, y, c) 1.7 eV.



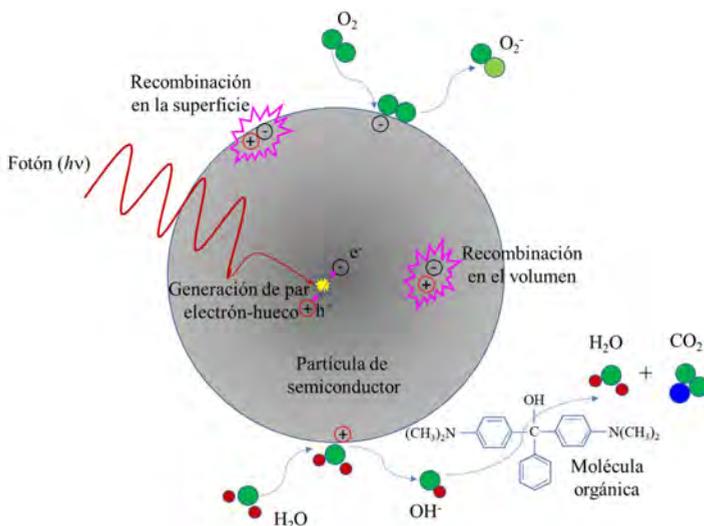
Fuente: Elaboración de los autores.

Si el electrón y el hueco migran a la superficie del fotocatalizador sin recombinarse, podrán producir reacciones redox con los compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. El hueco, cargado positivamente, oxida los contaminantes directamente o a través de la oxidación del agua produciendo radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) los cuales reaccionarán con los compuestos orgánicos degradándolos. Por su lado, los electrones reducen los átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, produciendo radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y otros grupos reactivos. Estas reacciones de oxidación y reducción son el mecanismo fundamental de la fotocatalisis (Zhu *et al.*, 2017). Durante el proceso de migración de los pares electrón-hueco a la superficie del semiconductor, pueden recombinarse dentro del volumen del material o bien en la superficie; evidentemente, estos procesos de recombinación tienen un efecto adverso al proceso de fotocatalisis, pues ya no producirán radicales  $\cdot\text{OH}$ . Los procesos descritos anteriormente se muestran esquemáticamente en la figura 2. Es interesante mencionar que un proceso similar existe en la naturaleza: la fotosíntesis, en la cual el bióxido de carbono y el agua que llegan a la hoja de una planta a través de la clorofila bajo la acción de la luz solar son transformados en azúcares y oxígeno.

## El dióxido de titanio como fotocatalizador

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , titania) es un semiconductor con una brecha prohibida del orden de 3.0 eV y ha sido considerado como el fotocatalizador

**FIGURA 2.** Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor en que se ilustran los diferentes procesos que llevan a la creación de especies reactivas ( $\cdot\text{OH}$  y  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ).



Fuente: Elaboración de los autores.

ideal debido a sus propiedades fisicoquímicas: no es soluble en medio líquido, es barato y puede ser reusado, posee alta resistencia a la corrosión fotoquímica, la fotocatalisis se lleva a cabo a temperatura ambiente (Hashimoto *et al.*, 2005). El  $\text{TiO}_2$  presenta 3 tipos de estructura cristalina: anatasa, rutilo y brookita, las dos primeras con estructura tetragonal y la última con estructura ortorrómbica. La fase rutilo es la estructura termodinámicamente estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables y se transforman a rutilo cuando se les aplica calor. Las energías de brecha prohibida de cada una de esas fases son: 3.2, 3.0 y 3.1 eV, respectivamente. El  $\text{TiO}_2$  utilizado como fotocatalizador es principalmente la fase cristalina anatasa, debido a que al tener una mayor energía de brecha prohibida puede reducir el proceso de recombinación del par electrón-hueco favoreciendo un mayor grado de hidroxilación superficial que producirá más radicales hidroxilo y, en consecuencia, la degradación de más moléculas orgánicas. La fase rutilo puede absorber radiación electromagnética ligeramente más cerca de la región visible, 413 nm contra 387 nm de la anatasa, lo que haría suponer que el rutilo sería un mejor fotocatalizador; no obstante, debido a que su banda de conducción está más cerca del potencial de oxidación-reducción del hidrógeno, esto se traduce en un débil potencial de reducción. La fase brookita es la menos estudiada en aplicaciones fotocatalíticas pues es difícil obtenerla como fase aislada, sin anatasa y/o rutilo, aunque en años recientes se ha mostrado que es un buen candidato como fotocatalizador (Di Paola *et al.*, 2013). Es importante mencionar que la titanina es un fotocatalizador activo solo bajo irradiación UV, ya que debido a su *band gap* solo puede absorber longitudes de onda menores a aproximadamente 400 nm, que corresponde a la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. Esto es una desventaja importante debido a que el uso de radiación UV implica generarla, por caso, mediante lámparas de descarga de vapor de mercurio, lo cual requiere el uso de energía eléctrica; por otro lado, si se quiere utilizar la luz UV presente en el espectro solar, solo absorbe una fracción pequeña (3 al 5%) de la luz solar (Escobedo *et al.*, 2011). Otra desventaja importante es que la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados ocurre en tiempos muy cortos < 1 ns para rutilo y de 10 ns para anatasa (ns,  $10^{-9}$ s) por lo que su eficiencia es muy baja (Xu *et al.*, 2011). Por tanto, en los últimos años se han dedicado muchos esfuerzos para obtener fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  capaces de absorber longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético, de 400 a 700 nm, para aprovechar mejor el espectro solar, y buscando también reducir la rapidez de recombinación de los pares electrón-hueco.

## Modificación de $\text{TiO}_2$

Entre las estrategias propuestas para mejorar la actividad fotocatalítica de la titanina, la mezcla de fases, el dopado con metales y no-metales, así como el apoplamiento de semiconductores formando heteroestructuras (Han *et al.*,

2009; Rehman *et al.*, 2009), se han considerado buenas alternativas al permitir inducir efectos sinérgicos, que en algunos casos conducen a reducir el *band gap*, así como a promover la separación de los portadores de carga foto-inducidos disminuyendo los procesos de recombinación electrón-hueco. Por ejemplo, se ha reportado que mezclas de fases anatasa-rutilo en diferentes proporciones presentan mejor actividad fotocatalítica que las fases individuales, lo anterior atribuible a que la fase rutilo introduce una estructura de mesoporosidad y una distribución más amplia de poros; una mezcla de fases de titanía ampliamente conocida y disponible comercialmente es la denominada Degussa P25 la cual está formada por 70%-80% de anatasa y 30%-20% de rutilo (Ohtani *et al.*, 2010). Como ejemplo del dopado con metales y acoplamiento de semiconductores, se ha reportado que nanopulvos de  $\text{TiO}_2$  modificados con diferentes cantidades de bismuto preparados por el método sol-gel, a bajas concentraciones de Bi, se obtiene la fase anatasa con el Bi como dopante, a medida que se añade Bi se obtienen mezclas de anatasa y titanato de bismuto, dos óxidos acoplados; seguidas de mezclas de titanato de bismuto con óxido de bismuto, y, finalmente, a altas cargas de Bi se obtiene óxido de bismuto dopado con Ti. La caracterización de las propiedades ópticas de estos materiales muestra que el *band gap* se reduce de 2.9 eV para la muestra sin bismuto hasta 2.2 eV para el contenido más alto de Bi de 43.6 % at., indicando que estos materiales son capaces de absorber luz de la región visible del espectro solar, longitudes de onda de hasta 560 nm. La respuesta fotocatalítica de estos materiales se probó en la degradación del colorante verde malaquita utilizando luz solar simulada, encontrándose que con la incorporación de 2.7 % at. de Bi se alcanzan grados de degradación del orden del 90% en 60 min. Cabe señalar que el grado de degradación alcanzado por el fotocatalizador comercial Degussa P25 bajo las mismas condiciones experimentales fue solo del 55%, por lo que la modificación con Bi mejora hasta en un 63% (Solís-Casados *et al.*, 2016). En la literatura se pueden encontrar muchos casos en los cuales se muestra que las estrategias propuestas para mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  han dado buenos resultados (Colón *et al.*, 2006; Gonzalez-Zavala *et al.*, 2018, Solís-Casados *et al.*, 2018).

## ¿Fotocatalizadores en forma de polvo o película delgada?

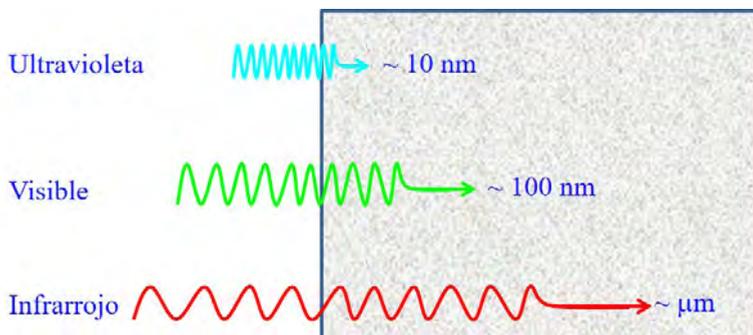
En términos generales, la mayoría de los fotocatalizadores se utilizan en forma de polvo, sin embargo, en ciertas aplicaciones, el uso de polvo podría tener asociados algunos problemas, entre los que se pueden mencionar: a) recuperar el polvo de la solución en que se utiliza, en general implica dificultades en la separación del fotocatalizador de la suspensión; b) aglomeración de partículas finas suspendidas en la solución, lo cual se incrementa cuando se utilizan altas concentraciones de polvo, por lo que solo se pueden utilizar pequeñas cantidades; se ha reportado que partículas de Degussa P25 con diámetros de 30-90 nm al dispersarse en agua desionizada se aglomeran formando agre-

gados con diámetros del orden de 700 nm (Cabrera *et al.*, 1996); c) otro problema está relacionado con la luz utilizada para activar el fotocatalizador, por un lado, como ya se ha dicho, se requiere luz con longitudes de onda cuya energía sea mayor o igual al *band gap* del semiconductor utilizado, por otro lado se debe considerar la profundidad de penetración de la luz, la cual es proporcional al inverso del coeficiente de absorción del semiconductor utilizado,  $z \sim 1/\alpha$ , en particular, para el  $\text{TiO}_2$ , el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) que es función de la longitud de onda, a 500 nm es del orden de  $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , para 400 nm es de  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , para 300 nm es de  $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (Salvador, 1984), por lo que la profundidad de penetración de esas longitudes de onda es de 33, 25 y 14 nm, respectivamente. La figura 3 muestra de manera general la profundidad de penetración para diferentes regiones del espectro electromagnético; considerando una suspensión de Degussa P25 irradiada con luz de 400 nm, solo el 25% del volumen de cada aglomerado será material susceptible de ser activado para producir pares electrón-hueco suponiendo que no hay difusión de la solución con contaminantes al interior del aglomerado, en la figura 4 se ilustra lo anterior; d) un problema adicional es la longitud de recombinación del par electrón-hueco, la cual en  $\text{TiO}_2$  es de 10-100 nm (Hwang *et al.*, 2012), lo que impone una restricción adicional al tamaño útil de las partículas de polvo. Lo anterior ha llevado a explorar el uso de  $\text{TiO}_2$  u otros semiconductores como fotocatalizadores en forma de película delgada.

Una película delgada puede definirse de manera general como aquella estructura material que tiene una de sus dimensiones muy pequeña en comparación con las otras dos. En la práctica se consideran películas delgadas aquellos materiales que tienen espesores desde unos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de nanómetros, aunque esto no es muy específico. La figura 5 enseña una película delgada de TiN con un espesor de 500 nm depositada sobre un sustrato de silicio mediante la técnica denominada ablación láser.

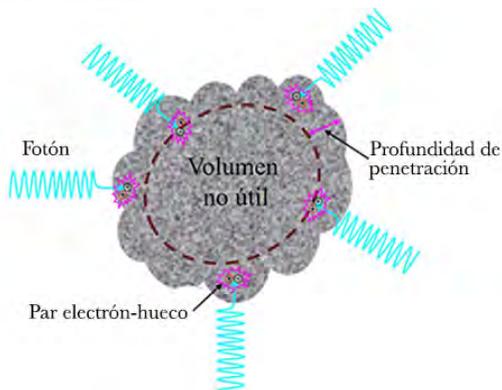
Es importante señalar que, comúnmente, las propiedades de los materiales en forma de película delgada pueden ser significativamente diferentes

**FIGURA 3.** Se ilustra la idea de profundidad de penetración para diferentes longitudes de onda.



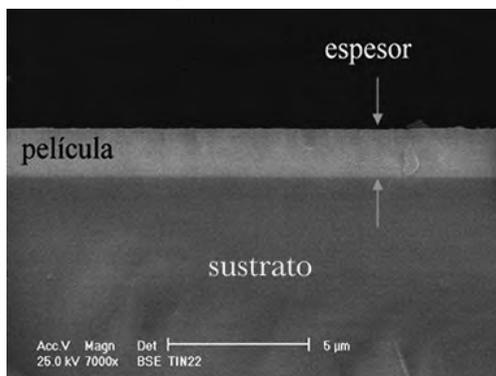
Fuente: Elaboración de los autores.

**FIGURA 4.** Formación de pares electrón-hueco en una partícula de semiconductor en que se ilustra el volumen no utilizado para fotocatalisis.



Fuente: Elaboración de los autores.

**FIGURA 5.** Micrografía de una película delgada de TiN con espesor de 500 nm.



Fuente: Elaboración de los autores.

de sus atributos en bulto, resultando algunas de sus propiedades mejores en película delgada. El uso de películas delgadas como fotocatalizadores resuelve algunos de los problemas mencionados anteriormente: a) al estar adherida a un sustrato no existe el problema de su recuperación de la solución tratada, con la ventaja adicional de que, con frecuencia, se puede usar una amplia variedad de materiales como sustrato (soporte), por mencionar: vidrio, metales, polímeros, concretos, etc., lo cual puede ser muy útil en aplicaciones ambientales; b) no existe el problema de aglomeración, pues el material semiconductor se encuentra inmovilizado sobre el sustrato; c) en cuanto a los problemas que involucra la radiación electromagnética utilizada, se resuelven en general pues, por ejemplo, las películas delgadas se pueden fabricar con espesores típicamente desde decenas hasta centenas de nm de manera controlada, adicionalmente, se reduce de manera importante la dis-

persión de luz y se incrementa su transmisión a través de la solución al no haber partículas suspendidas; d) una ventaja importante es que la cantidad de material utilizado es sustancialmente menor, típicamente se utilizan masas del orden de decenas a centenas de microgramo, esto es, al menos dos órdenes de magnitud menores a las cantidades utilizadas en el caso de polvos en que las masas son del orden de miligramos.

## Métodos de producción de películas delgadas

Los métodos para preparar películas delgadas se clasifican en métodos físicos y métodos químicos denominados depósito físico en fase vapor (PVD, *physical vapor deposition*) y depósito químico en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) (Smith, 1995). El primero consiste en pasar un material de la fase sólida a la fase gaseosa (vapor) para, posteriormente, condensar el vapor sobre el sustrato, a este proceso se le conoce como “depósito de la película”. Existen diversas maneras para generar el vapor, la más común y simple es calentar el sólido para fundirlo y más adelante evaporarlo, esta es la denominada evaporación térmica. Otra forma es sublimar el sólido directamente a la fase vapor, mediante su bombardeo con partículas energéticas como iones o electrones, en este caso los iones desprenden átomos y/o iones del material sólido llegando incluso a formar un plasma, el siguiente estado de la materia después del gas. Un ejemplo de este tipo de técnica es la denominada pulverización catódica en la que se bombardea el material fuente (llamado “blanco”) con iones energéticos, típicamente de argón, desprendiéndose partículas del blanco como resultado de la colisión, que se depositan sobre el sustrato para formar la película delgada. Otra de las técnicas de PVD de reciente desarrollo se basa en el uso de luz láser de muy alta intensidad para pasar un sólido al estado de vapor mediante la denominada ablación láser; en este caso se hacen incidir pulsos láser de alta potencia sobre el sólido que, como resultado de la interacción, producen un plasma altamente energético utilizado para formar la película delgada. Es importante mencionar que las técnicas con utilización de plasmas permiten la formación de materiales que usualmente no se formarían bajo condiciones experimentales normales, pues en estos casos se usan condiciones extremas de presión y temperatura lo cual favorece la obtención de fases metaestables de los materiales, mismas que serían difíciles o imposibles de obtener mediante otras técnicas (Eason, 2006). En el depósito químico en fase vapor, el material precursor de la película está en estado gaseoso o líquido y se pasa al estado de vapor el cual es arrastrado utilizando un gas inerte que se introduce a una cámara de vacío y se hace fluir dentro del reactor en la dirección del sustrato. Los vapores reaccionan y se condensan sobre el sustrato formando una película delgada, la reacción puede ser activada térmicamente mediante calentamiento del sustrato, en el proceso es necesario usar altas presiones para alcanzar altas velocidades de depósito. Los subproductos de la reacción son evacuados de la cámara por el sistema de vacío. En

este caso, el espesor de la película se puede controlar con la temperatura, el gradiente de concentraciones, la densidad del gas, o bien, controlando la velocidad del flujo de gas de arrastre (Smith, 1995).

## Aplicación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificadas con Zn para la degradación del colorante verde de malaquita

En esta sección se presenta la aplicación de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de Zn utilizadas como fotocatalizadores para degradar el colorante verde de malaquita (VM). Este colorante es ampliamente utilizado en la acuicultura como parasiticida y en alimentos, salud, textiles, y otras industrias con diferentes propósitos. Se utiliza para tratar los ataques de hongos, infecciones y algunas otras enfermedades en una amplia variedad de peces y otros organismos acuáticos. Sin embargo, el uso del VM ha generado mucha preocupación, debido a sus efectos tóxicos, los cuales aumentan con la concentración y el tiempo de exposición. Se ha reportado que causa carcinogénesis, mutagénesis, fracturas cromosómicas y toxicidad respiratoria (Alderman, 1985; Srivastava *et al.*, 2004). No obstante, a pesar de la gran cantidad de datos sobre sus efectos tóxicos, el VM todavía se utiliza como un parasiticida en la acuicultura y otras industrias, lo cual ha motivado investigar métodos para removerlo de aguas residuales. Las películas se obtuvieron utilizando una configuración híbrida en la cual se combina un plasma de Ti producido por ablación láser con un plasma de Zn producido por magnetron *sputtering*.

### Metodología experimental

Se implementó una configuración de depósito híbrida en la que se combinaron un plasma de TiO<sub>2</sub> formado por ablación láser con un plasma de Zn producido por pulverización catódica (*sputtering*). La cámara de depósito fue evacuada a una presión base del orden de  $5 \times 10^{-6}$  Torr; una vez alcanzada esta presión la cámara se llenó con argón de alta pureza (99.99%) a una presión de trabajo de  $3 \times 10^{-3}$  Torr. El plasma de ablación láser se produjo ablacionando un blanco de TiO<sub>2</sub> (1" de diámetro y ¼" de espesor) irradiándolo con el tercer armónico de un láser de Nd:YAG, con emisión en 355 nm, duración de pulso de 5 ns y trabajando a una frecuencia de 10 Hz durante 30 min. Se utilizó una energía por pulso de 50 mJ, la cual fue enfocada con una lente plano-convexa de 40 cm de distancia focal a un área de 1.2 mm, lo que resultó en una densidad de energía de 4.4 J/cm<sup>2</sup> para todas las muestras. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio (100) colocados paralelos a la superficie del blanco a una distancia blanco-sustrato de 7 cm a lo largo de la línea de expansión del plasma. Las condiciones experimentales utilizadas se establecieron con base en la obtención del TiO<sub>2</sub> con las características deseadas determinadas de trabajos previos. El Zn se incorporó a la película por medio de un plasma de Zn generado por pulverización catódica; el plasma se produjo utilizando Ar a la presión

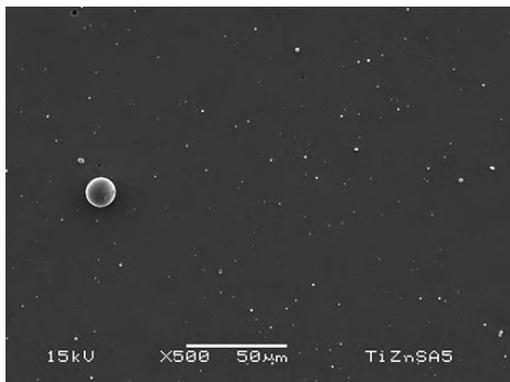
de trabajo de  $3 \times 10^{-3}$  Torr empleando una potencia de 20 Watts para pulverizar un blanco de Zn de alta pureza de 2" de diámetro. En este caso la distancia blanco-sustrato fue de 12 cm. Los plasmas obtenidos interactúan en la superficie del sustrato colocado a  $45^\circ$  con respecto a la línea de propagación del plasma de ablación láser. Con el propósito de depositar películas con diferentes contenidos de Zn, como primer paso se determinó la tasa de depósito de zinc utilizando una microbalanza de cuarzo, con este dato se establecieron diferentes tiempos de depósito produciendo espesores totales de Zn de 45 y 75 nm controlados mediante un obturador mecánico. Se estudió el efecto de la cantidad de Zn incorporado en las películas sobre la composición química, la estructura cristalina, las propiedades ópticas, el espesor y la respuesta fotocatalítica. Las propiedades físicas de las películas delgadas se estudiaron de la siguiente manera: la composición se determinó mediante espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*); los espectros XPS fueron adquiridos en los regímenes de baja y alta resolución con un espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific. La microestructura de las películas se caracterizó por espectroscopía Raman, los espectros se obtuvieron utilizando un sistema micro-Raman LabRam 800 de Horiba Jobyn Ivon equipado con un microscopio confocal Olympus BX40 utilizando un objetivo de microscopio 100X, las muestras se excitaron utilizando el segundo armónico de un láser de Nd:YAG (532 nm), todos los espectros fueron calibrados utilizando la señal Raman del silicio monocristalino en  $521 \text{ cm}^{-1}$ . Las propiedades ópticas se determinaron a partir de mediciones de espectroscopía UV-Vis realizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 35 en el modo de absorbancia de 300 a 700 nm. Las propiedades luminiscentes fueron estudiadas por espectroscopía de fotoluminiscencia utilizando un espectrofluorómetro FluoroMax 4, Horiba Jobyn Ivon, equipado con una lámpara de xenón de 150W como fuente de excitación. La actividad fotocatalítica se determinó en la degradación del colorante verde de malaquita en solución acuosa ( $10 \mu\text{mol/L}$ ) activando las películas utilizando un simulador solar, SF150 de Sciencetech, a densidades de potencia del orden de  $30 \text{ mW/cm}^2$  manteniendo una distancia de 15 cm entre la superficie de la solución y la fuente de luz.

## Caracterización de las películas delgadas

En términos generales, las películas obtenidas fueron semitransparentes y se caracterizaban por morfologías superficiales muy lisas con solo algunas partículas submicrométricas dispersadas sobre la superficie como revela la imagen de microscopía electrónica de barrido mostrada en la figura 6.

Los espesores medidos por perfilometría variaron de 208 a 263 nm, mientras que los espesores máxicos de las películas, estimadas a partir de mediciones de espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS, *Rutherford backscattering spectroscopy*), variaron de 83 a  $105 \text{ g/cm}^2$ , los resultados se muestran en la tabla 2.

**FIGURA 6.** Micrografía de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  con 10.9% at. de Zn que muestra la morfología superficial.



Fuente: Elaboración de los autores.

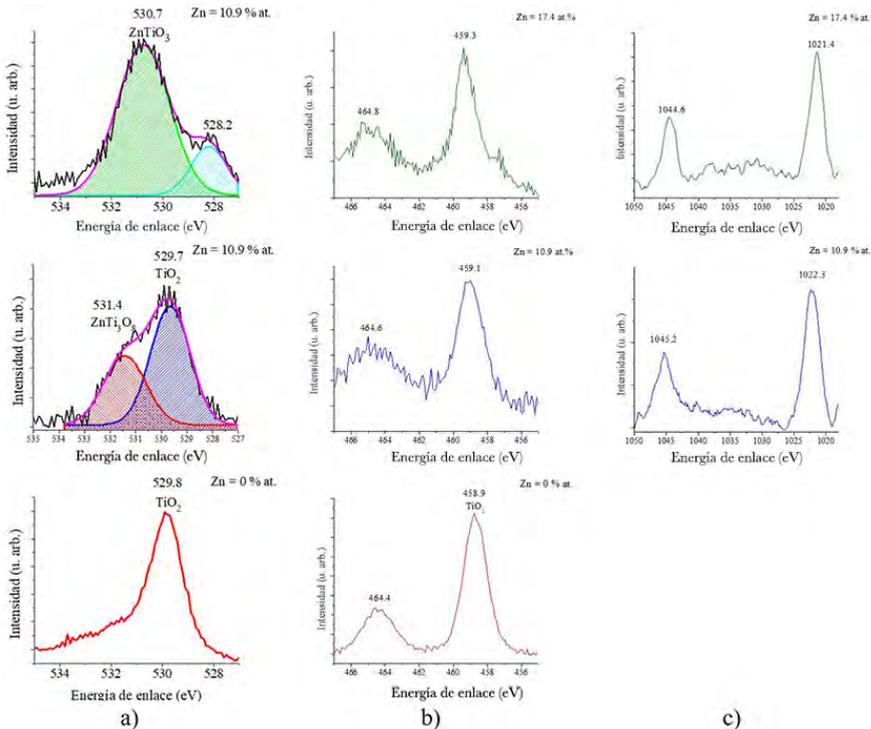
**TABLA 2.** Composición de las películas delgadas determinada por XPS, así como sus espesores y espesores máscicos.

Muestra	Zn (% at.)	Ti (% at.)	O (% at.)	Espesor lineal (nm)	Espesor máscico ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
M0	0	35.0	65.0	208	83
M1	10.9	26.1	63.0	239	95
M2	17.4	20.6	62.0	263	105

Fuente: Elaboración de los autores.

Los resultados de la composición, obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestran que el contenido de Zn fue de 10.9 y 17.4 % at. En la figura 7 podemos observar los espectros de alta resolución, con el propósito de determinar el entorno químico en que cada elemento se encuentra, correspondientes al oxígeno, titanio y zinc. La figura 7a muestra los espectros de la región O-1s, dependiendo del contenido de Zn, la posición y la forma de este pico cambia indicando la presencia de diferentes estados químicos; para la muestra sin Zn el pico se encuentra en 529.8 eV y es casi simétrico en buen acuerdo con lo reportado para  $\text{TiO}_2$  (Abad *et al.*, 2010). Para un contenido de Zn de 10.9% at. la banda, cuya deconvolución se muestra en la figura 7a, se compone de dos señales con máximos en 529.8 y 531.4 eV; la primera se atribuye al  $\text{TiO}_2$  mientras que la segunda podría asignarse al  $\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ , cuya composición nominal es Zn = 8.3% at., Ti = 25.0% at. y O = 66.7% at. en concordancia con los resultados de la composición mostrados en la tabla 2. Esto sugiere que esta muestra está formada por una mezcla de titanía y el titanato de Zn,  $\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ . Para la muestra con el 17.4% at. de Zn, los resultados de la deconvolución revelan la presencia d un pico en 530.7 eV y otro en 528.2 eV, de

FIGURA 7. Espectros XPS de alta resolución para las regiones correspondientes a: O-1s (a), Ti-2p (b) y Zn-3d (c).

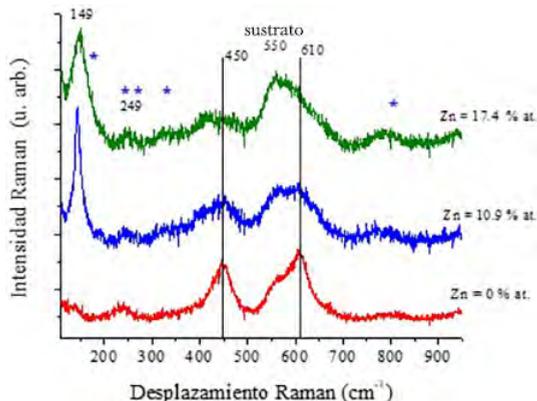


Fuente: Elaboración de los autores.

acuerdo con lo reportado en (Yanlong *et al.*, 2015), el primero se atribuye a la formación de ZnTiO<sub>3</sub>, también en buen acuerdo con la composición nominal de este titanato que es Zn = 20.0% at., Ti = 20.0% at. y O = 60.0% at. como se puede ver de los resultados de composición mostrados en la tabla 2; el segundo, podría asignarse a oxígeno atómico adsorbido en la superficie (Bare *et al.*, 1995). La figura 7b presenta los espectros de la región Ti-2p. Una vez más, dependiendo del contenido de Zn la posición y la forma de este pico cambian. Para la muestra sin Zn, el pico se encuentra en 458.9 eV y es atribuido al TiO<sub>2</sub> (Phani *et al.*, 2007). Para un contenido de Zn de 10.9 at. % el pico se desplaza a una mayor energía y se hace más amplio sugiriendo la presencia de diferentes estados de oxidación del Ti. El espectro correspondiente a la película con el contenido más alto de Zn aparece en 459.3 eV, valor reportado para el ZnTiO<sub>3</sub>. Por último, la región Zn-2p<sub>3/2</sub> que se muestra en la figura 7c revela un pico en 1021.4 eV atribuido a Zn<sup>2+</sup> en ZnTiO<sub>3</sub> (Yanlong *et al.*, 2015).

La caracterización microestructural se llevó a cabo utilizando espectroscopía Raman, cuyos resultados se exhiben en la figura 8. El espectro de la película sin Zn presenta picos de 144, 236, 444 y 611 cm<sup>-1</sup>, los cuales son caracte-

FIGURA 8. Espectros Raman de las películas preparadas con diferente contenido de Zn.

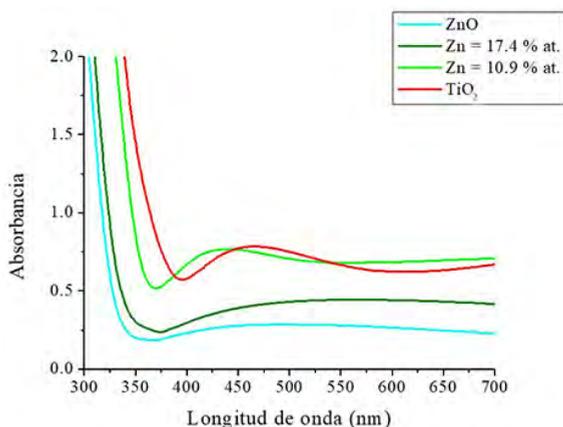


Fuente: Elaboración de los autores.

terísticos de la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> (Haro-Poniatowski *et al.*, 1994). Los espectros correspondientes a las muestras que contienen Zn presentan picos menos intensos y más amplios, lo cual es indicativo de desorden estructural, que se puede atribuir a las distorsiones causadas por la incorporación de Zn en la red del TiO<sub>2</sub> y la formación de ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> y ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. En acuerdo con los resultados de XPS, los espectros Raman revelan la coexistencia de titanía y titanatos de zinc. La muestra con 17.4 % at. de Zn presenta un pico intenso en 149 cm<sup>-1</sup> con bandas adicionales en 250, 360, 450 y 610 cm<sup>-1</sup>, concordantes con las señales Raman del ZnTiO<sub>3</sub> (Budigi *et al.*, 2015).

La figura 9 muestra los espectros de absorción obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis. Se observa un efecto importante debido a la incorpora-

FIGURA 9. Espectros de absorción de las películas preparadas con diferente contenido de Zn.

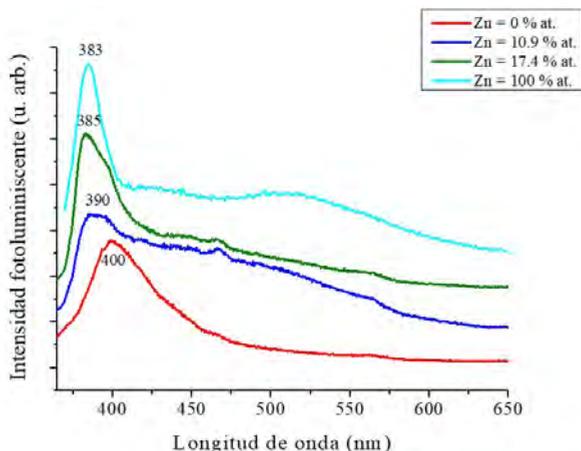


Fuente: Elaboración de los autores.

ción de Zn en el  $\text{TiO}_2$ , el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda menores, indicando un aumento de la energía de *band gap*. Se incluye el espectro de una película delgada de ZnO con propósitos de comparación. La energía del *band gap* se calculó utilizando el método de Tauc (Tauc *et al.*, 1966), encontrándose que el valor del *band gap* se amplía de 3.0 eV para la muestra solo de  $\text{TiO}_2$  a 3.4 eV para muestra con el 17.4% at. de Zn. Esto parecería una desventaja ya que la muestra sin Zn se activará con longitudes de onda menores o iguales a 413 nm, mientras que la muestra con 17.4% at. de Zn requiere longitudes de onda menores a 364 nm; sin embargo, la ventaja que se tiene es que la recombinación de los pares electrón-hueco debería, en teoría, reducirse, lo cual podría redundar en una mejor respuesta fotocatalítica.

Se utilizó espectroscopía de fotoluminiscencia para determinar las tasas de recombinación electrón-hueco. La figura 10 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente obtenidos usando una longitud de onda de 350 nm como excitación. Se observa que las películas exhiben una intensa banda de emisión con su máximo en la región azul. En el espectro de la película de  $\text{TiO}_2$ , la banda presenta su máximo en 400 nm (3.1 eV) en buen acuerdo con el valor de *band gap* determinado por espectroscopía UV-Vis. El ensanchamiento de este pico podría atribuirse a vacancias de oxígeno, mientras que la baja emisión en la región visible es indicativa de una baja concentración de defectos sugiriendo buena cristalinidad del material. Los espectros de las películas con Zn muestran un corrimiento al azul que indica un aumento en el valor del *band gap*, también en acuerdo con los datos de UV-Vis. El espectro de la muestra con 10.9% at. de Zn presenta su máximo en 390 nm (3.17 eV) y se caracteriza por una banda ancha de 420 a 600 nm que podría atribuirse a vacancias de oxígeno y defectos de estado (Fernández *et al.*, 2005) lo que sugiere un material con un

FIGURA 10. Espectros de fotoluminiscencia de las películas preparadas con diferente contenido de Zn.



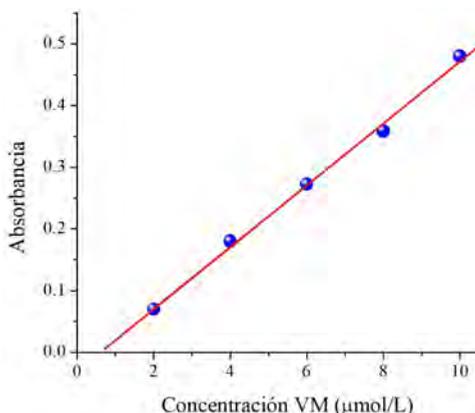
Fuente: Elaboración de los autores.

mayor número de defectos. Este resultado está de acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman presentados previamente que revelaron una red altamente distorsionada. Para la muestra con 17.4% at. de Zn la banda de emisión se desplaza a longitudes de onda más bajas, 385 nm (3.22 eV), y se estrecha considerablemente indicando una concentración de defectos baja sugiriendo una mejora en la calidad cristalina, aunque persiste la emisión debida a vacancias de oxígeno y defectos de estado. Es importante observar que la incorporación de Zn en general aumenta la intensidad de la señal fotoluminiscente, indicativo de una mayor tasa de recombinación de pares electrón-hueco, situación que podría atribuirse al hecho de que las vacancias de oxígeno pueden enlazarse fácilmente a los electrones formando excitones traduciendo en una mayor intensidad fotoluminiscente (Jing *et al.*, 2004). El espectro fotoluminiscente de una película ZnO caracterizada por una banda de emisión estrecha en 383 nm (3.23 eV) se incluye como referencia.

## Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas delgadas

La actividad fotocatalítica se evaluó en la degradación del colorante verde malaquita (VM), usando una solución acuosa con una concentración de 10  $\mu\text{mol/L}$ . Como primer paso, se determinó la relación de la absorbancia en función de la concentración del colorante. Para ello, se prepararon diferentes soluciones con concentraciones conocidas para establecer una curva de calibración, la cual se muestra en la figura 11. Se observa una relación li-

**FIGURA 11.** Curva de calibración absorbancia-concentración del verde de malaquita.



Nota: El sistema de fotodegradación se preparó introduciendo la película delgada ( $1\text{ cm}^2$ ) en 25 ml de la solución de VM, posteriormente, el sistema de reacción se puso en agitación en la oscuridad para establecer el equilibrio de adsorción entre la solución del colorante y el fotocatalizador. La reacción dio inicio, iluminando el sistema con luz visible utilizando un simulador solar a densidades de potencia del orden de  $30\text{ mW/cm}^2$ . Posteriormente, la intensidad de la banda de absorción característica del VM, con su máximo en 619 nm, se midió mediante espectroscopía UV-Vis.

Fuente: Elaboración de los autores.

neal entre la absorbancia y la concentración de verde de malaquita, cuya relación funcional se obtuvo mediante un ajuste lineal por mínimos cuadrados, con un coeficiente de correlación de 0.995, encontrándose la siguiente relación:

$$A = 0.049 C_{VM} - 0.027$$

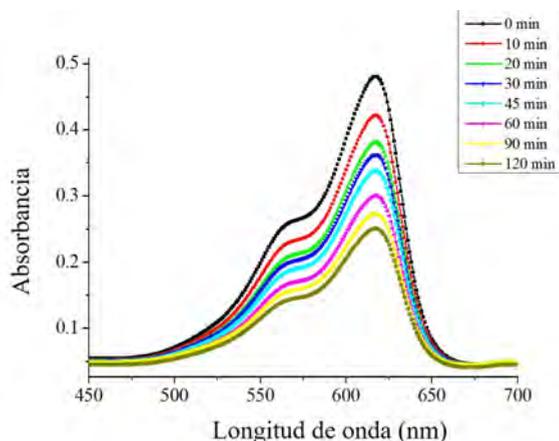
Donde  $A$ , es la absorbancia y  $C_{VM}$  la concentración de verde de malaquita; por lo tanto, la concentración de VM en términos de  $A$  es:

$$C_{VM} = 19.96 A + 0.56$$

El grado de degradación del colorante se determinó a partir de la disminución del máximo de su banda de absorción característica utilizando la curva de calibración previamente obtenida. Esto se hizo tomando alícuotas de la solución tratada cada 15 minutos durante la reacción hasta 120 min; en la figura 12 se observa un caso de cómo disminuye la intensidad de la absorbancia con el tiempo de reacción. Es importante mencionar que la señal fotoluminiscente está directamente relacionada con la rapidez de recombinación de las cargas fotogeneradas, los pares electrón-hueco, y en consecuencia se espera una respuesta fotocatalítica más baja de la muestra con 10.9% at. de Zn y una respuesta más alta para la muestra con 17.4% at.

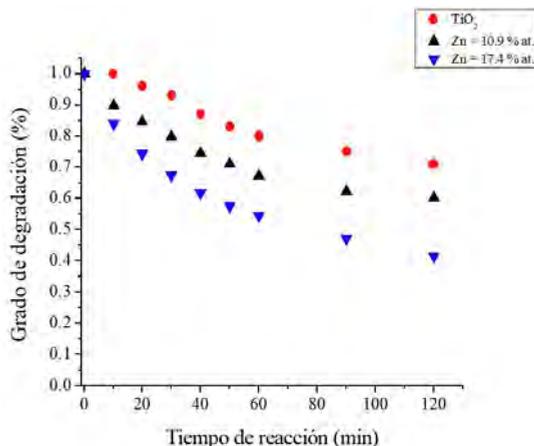
En la figura 13 vemos el grado de degradación del colorante VM en función del tiempo de reacción. Se ve claramente que la película con 17.4% at. de Zn alcanza un grado de conversión máximo cercano al 58% después de 120 minutos de tiempo de reacción, casi un 100% mayor que la película solo de

**FIGURA 12.** Disminución de la intensidad de la curva de absorción característica del verde de malaquita como función del tiempo de reacción.



Fuente: Elaboración de los autores.

**FIGURA 13.** Grado de degradación del VM como función del tiempo de reacción para las tres películas evaluadas como fotocatalizador.



Fuente: Elaboración de los autores.

TiO<sub>2</sub>, que solo alcanza alrededor del 29%. La película que contiene el 10.7% at. de Zn alcanza el 40% de la degradación, como se espera.

La constante cinética de la rapidez de reacción de la fotodegradación del verde de malaquita se determinó empleando el modelo cinético de pseudo-primer orden, mediante la ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

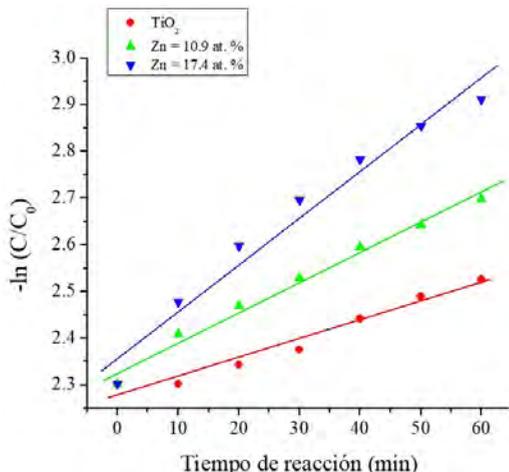
donde  $C$  es la concentración al tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración inicial y  $k$  es la constante de rapidez de la reacción. Graficando  $\ln(C_0/C)$  vs  $t$  y realizando un ajuste lineal, la pendiente de la recta es la constante de rapidez. La figura 14 muestra el gráfico de  $\ln(C_0/C)$  vs tiempo de reacción, en los tres casos se observa un comportamiento lineal, lo que sugiere una cinética de primer orden. Las constantes cinéticas,  $k$  ( $\text{mín}^{-1}$ ), se determinaron a partir de ajustes lineales usando regresiones lineales por mínimos cuadrados. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.

**TABLA 3.** Constantes cinéticas determinadas de la figura 14.

Muestra	$k_{\text{app}}$ ( $\text{mín}^{-1}$ )	$R^2$
TiO <sub>2</sub>	$0.0040 \pm 0.00035$	0.956
Zn = 10.9% at.	$0.0063 \pm 0.00033$	0.983
Zn = 17.4% at.	$0.0098 \pm 0.00081$	0.960

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 14. Gráficos para determinar las constantes cinéticas de rapidez de reacción para las tres películas probadas como fotocatalizador.



Fuente: Elaboración de los autores.

Con el propósito de determinar si el uso de las películas delgadas preparadas tiene alguna ventaja sobre el uso de catalizadores en forma de polvo, se comparó con la actividad fotocatalítica de uno de los fotocatalizadores comerciales más conocidos, el Degussa P25 (Ohtani *et al.*, 2010). En este caso se utilizaron 25 ml de solución de VM a la cual se le agregaron 50 mg del fotocatalizador lográndose un orden del 70% de degradación después de 120 min de irradiación, 2.4 veces mayor que la película delgada de  $\text{TiO}_2$  y solo 1.2 veces mayor que la película delgada con la mejor respuesta fotocatalítica. Parecería que el fotocatalizador comercial en forma de polvo es mejor al dar una mayor respuesta, aunque es importante resaltar dos ventajas inmediatas con el uso de películas delgadas, la recuperación del fotocatalizador de la solución es muy simple en el caso de la película delgada, y más importante aún, la cantidad de masa utilizada es mucho menor, 105  $\mu\text{g}$  comparados con 50 mg (50,000  $\mu\text{g}$ ), esto es, 476 veces menos masa.

## Conclusiones

Se presentaron las ideas generales de los procesos en los que se basa la fotocatalisis discutiéndose los problemas asociados con el uso de polvos como catalizadores, así como los asociados con la radiación electromagnética utilizada para la activación del catalizador. Se discutió la alternativa de usar materiales en forma de película delgada describiendo las ventajas principales que esto representa, siendo estas su fácil recuperación de la solución tratada, así como la muy baja cantidad de material utilizado. Se presentan los resultados obtenidos al sintetizar películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  modificado con

Zn mediante una ruta de síntesis novedosa en la que se combina un plasma producido con láser con un plasma producido por pulverización catódica, que permite obtener películas delgadas formadas por mezclas de  $\text{TiO}_2$  y dos titanatos de Zn dependiendo de la carga de Zn. Las películas delgadas se utilizaron como fotocatalizadores para la degradación del colorante verde de malaquita encontrándose que las películas con Zn logran mayores grados de conversión que la película solo de  $\text{TiO}_2$ ; en particular, la muestra con 17.4% at. de Zn alcanzó un grado de conversión máximo aproximadamente 100% mayor que la película solo de  $\text{TiO}_2$ . Se mostro también que los materiales preparados tienen algunas ventajas importantes comparados con el uso de un fotocatalizador comercial.

## Referencias

- Abad, J.; C. Gonzalez, P. L. de Andres, E. Roman. (2010). Characterization of thin silicon overlayers on rutile  $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ . *Phys. Rev. B*, 82: 165420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.165420>
- Alderman, D. J. (1985). Malachite green: A review. *Journal of fish diseases*, 8: 289-298. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2761.1985.tb00945.x>
- Bare, S. R.; Griffiths K., Lennard W. N., Tang H. T. (1995). Generation of atomic oxygen on Ag(111) and Ag(110) using  $\text{NO}_2$ : a TPD, LEED, HREELS, XPS and NRA study. *Surf. Sci.*, 342: 185-198. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00670-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00670-2)
- Budigi, Lokesh; Madhusudhana Rao Nasina, Kaleemulla Shaik, Sivakumar Amara-vadi. (2015). Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method. *J. Chem. Sci.*, 127: 509-518. <https://doi.org/10.1007/s12039-015-0802-5>
- Cabrera, María I.; Alfano Orlando M., Cassano Alberto E. (1996). Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *J. Phys. Chem.*, 100: 20043-20050. <https://doi.org/10.1021/jp962095q>
- Colón, G.; M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío. (2006). Cu-doped  $\text{TiO}_2$  systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(1-2): 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019>
- Deng, Y.; Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Curr Pollution Rep.*, 1: 167-176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Di Paola, Agatino; Bellardita Marianna, Palmisano Leonardo. (2013). Brookite, the least known  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. *Catalysts*, 3: 36-73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- Eason, Robert (ed.). (2006). *Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials*. EUA: John Wiley & Sons, Inc.
- Escobedo, João F.; Eduardo N. Gomes, Amauri P. Oliveira, Jacyra Soares. (2011). Ratios of UV, PAR and NIR components to global solar radiation measured at Botucatu site in Brazil, *Renew. Energ.*, 36: 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.06.018>
- Fernandez, I.; Cremades A., Piqueras J. (2005). Cathodoluminescence study of de-

- fects in deformed (110) and (100) surfaces of TiO<sub>2</sub> single crystals. *Semicond. Sci. Technol.*, 20: 239. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/2/024>
- Gavrilescu, Maria; Katerina Demnerova, Jens Aamand, Spiros Agathos, Fabio Fava. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32 (1): 147-156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>
- Glaze, William H., Kang Joon-Wun, Chapin Douglas H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9: 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gleick, Peter H. (2002). Dirty water: Estimated deaths from water-related diseases 2000-2020. *Pacific Institute Research Report*.
- González-Zavala, F.; L. Escobar-Alarcón, D. A. Solís-Casados, S. Romero, M. Fernández, E. Haro-Poniatowski, E. Rodríguez-Castellón. (2018). Synthesis and characterization of silver vanadates thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 305:102-107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.007>
- Han, Fang; Venkata Subba Rao Kambala, Madapusi Srinivasan, Dharmarajan Rajarathnam, Ravi Naidu. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359: 25-40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.043>
- Haro-Poniatowski, E.; Rodríguez Talavera R., De la Cruz Heredia M, Cano-Corona O. y Arroyo-Murillo. (1994). Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process. *J. Mater. Res.* 9: 2102. <https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2102>
- Hashimoto, K.; H. Irie, A. Fujishima. (2005). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44: 8269-8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Hwang Yun Jeong; Hahn Chris, Liu Bin, Yang Peidong. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating. *ACS Nano*, 6 (6): 5060-5069. <https://doi.org/10.1021/nn300679d>
- Jing, L. Q., X. J. Sun, B. F. Xin, W. M. Cai, H. G. Fu. (2004). The preparation and characterization of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity. *J. Solid State Chem.*, 177: 3375-3382. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.05.064>
- Lellis, Bruno; Cíntia Zani Fávaro-Polonio, João Alencar Pamphile, Julio Cesar Polonio. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3: 275-290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>
- Marcoux, M. -A.; M. Matias, F. Olivier, G. Keck. (2013). Review and prospect of emerging contaminants in waste and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. *Waste Management*, 33 (11): 2147-2156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.022>
- Ohtani, B.; Prieto-Mahaney O. O., Li D., Abe R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles

- and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216: 179-182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>
- Phani, A. R.; M. Passacantando, S. Santucci. (2007). Synthesis of nanocrystalline Zn-TiO<sub>3</sub> perovskite thin films by sol-gel process assisted by microwave irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68: 317. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2006.09.010>
- Rehman, Shama; Ruh Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar. (2009). Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 560-569. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>
- Roman, V. Prihodko; Nely M. Soboleva. (2013). Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *Journal of Chemistry*, vol. 2013: art. ID 168701, 8 pp. <https://doi.org/10.1155/2013/168701>
- Salvador, P. (1984). Hole diffusion length in TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis. *Journal of Applied Physics*, 55: 2977-2985. <https://doi.org/10.1063/1.333358>
- Smith, Donald L. (1995). *Thin-film deposition: principles and practice*. McGraw-Hill Education.
- Solís-Casados, D. A.; Escobar-Alarcón L., Arrieta-Castañeda A., Haro-Poniatowski E. (2016). Bismuth-Titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 172: 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.12.002>
- Solís-Casados, D. A.; L. Escobar-Alarcón, V. Alvarado-Pérez, E. Haro-Poniatowski. (2018). Photocatalytic activity under simulated sunlight of Bi modified TiO<sub>2</sub> thin films obtained by sol gel. *International Journal of Photoenergy*, vol. 2018, art. ID 8715987, 9 pp. <https://doi.org/10.1155/2018/8715987>
- Srivastava, Shivaji; Ranjana Sinha, D. Roya. (2004). Review: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 66: 319-329. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008>
- Tauc, J.; Grigorovici R., Vancu A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Stat. Sol.*, 15: 627. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- Xu, M.; Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Woll. (2011). *Phys. Rev. Lett.*, 106: 138302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.138302>
- Yanlong, Yu; Jingsheng Wang, Wei Li, Wenjun Zheng y Yaan Cao. (2015). Doping mechanism of Zn<sup>2+</sup> ions in Zn-doped TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel method. *Cryst. Eng. Comm*, 17: 5074. <https://doi.org/10.1039/C5CE00933B>
- Zhu, Shasha; Dunwei Wang. (2017). Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Adv. Energy Mater.*, 7: 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>



# Óxidos nanoestructurados de metales de transición con aplicaciones en catálisis<sup>◇</sup>

## Nanostructured oxides of transition metals with applications in catalysis

Nancy Martín,<sup>\*†</sup> Margarita Viniegra,<sup>\*</sup> Rubicelia Vargas,<sup>\*</sup> Jorge Garza<sup>\*</sup>

**ABSTRACT:** A summary of the factor that significantly affect the catalytic properties of transition metal oxides is presented. Among these factors we can mention the particle size, its shape, its chemical composition, the metal-support interaction and the metal-reactive interaction. agglomerates or nanoparticles) and correlate them with your behavior in different reactions. Recent research has shown that it is possible to control some of them by means of a well-controlled synthesis, a deep characterization, and theoretical studies of the catalysts, which allows to know the electronic and geometric structures of the metal catalysts (such as simple atoms, nano agglomerates or nanoparticles) and correlate them with your behavior in different reactions.

**KEYWORDS:** metal oxides catalysts, nanostructured oxides of transition metals, electronic structure of transition metals, transition metals nanoparticles, band-gap energy.

**RESUMEN:** Se presenta una síntesis de los factores que afectan de manera significativa las propiedades catalíticas de los óxidos de metales de transición. Entre estos factores podemos mencionar el tamaño de partícula, su forma, su composición química, la interacción metal-soporte o la interacción metal-reactivo. Recientes investigaciones han demostrado que es posible controlar algunos de estos factores mediante una síntesis bien controlada, una caracterización profunda, y con estudios teóricos de los catalizadores que permitan conocer las estructuras electrónicas y geométricas del catalizador metálico (como átomos simples, nanoaglomerados o nanopartículas) y correlacionarlas con su comportamiento en diferentes reacciones.

**PALABRAS CLAVE:** óxidos metálicos como catalizadores, óxidos nanoestructurados de metales de transición, estructura electrónica de metales de transición, nanopartículas de metales de transición, energía de banda.

## Introducción

Los óxidos metálicos son combinaciones de un metal con el oxígeno. De acuerdo con la química inorgánica y dependiendo del tipo de enlace, los óxidos metálicos binarios pueden ser clasificados según los datos de la tabla 1.

Recibido: 14 de febrero de 2020.

Aceptado: 5 de mayo de 2020.

<sup>◇</sup> Los autores agradecemos al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo, por permitirnos tener acceso a sus recursos de cómputo. A Conacyt por el financiamiento a través del proyecto FC-2016/2412. A Marcos-Rivera Almazo por la elaboración de la estructura de bandas del MnO. Este trabajo forma parte del Cuerpo Académico UAM-I-CA-156 de SEP-PRODEP (2019-2021).

<sup>\*</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química.

<sup>†</sup> Autora de correspondencia: mgn@xanum.uam.mx

**TABLA 1.** Clasificación de los óxidos metálicos binarios sólidos según el tipo de enlace.

Tipo de enlace	Ejemplos
Red iónica	MgO, CeO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
Red covalente	SiO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub>
Red molecular:	
Laminar	MoO <sub>3</sub>
Polimérica lineal	CrO <sub>3</sub>
Molecular simple (óxidos no metálicos)	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>

Fuente: Fierro (2006).

Los óxidos metálicos tienen múltiples aplicaciones en catálisis. En particular, los óxidos de metales de transición (OMT) son ampliamente usados en las reacciones catalíticas de oxidación selectiva en la industria química, en la transformación de contaminantes a productos menos dañinos al medio ambiente y, en la industria del petróleo (Tanabe y Holderich, 1999; Fierro, 2006; Ren y Bruce, 2012; Vedrine, 2017).

Los catalizadores soportados a base de metales de transición en los que se encuentra una fase activa (óxido metálico o metal) sobre la superficie de un sólido (el soporte) tienen la característica de poseer una fase dispersa sobre un soporte de alta área superficial que le brinda al catalizador mayor actividad y estabilidad. Los metales, los óxidos metálicos, los sulfuros metálicos, los complejos organometálicos y las enzimas pueden soportarse sobre sólidos inorgánicos como óxidos metálicos, zeolitas (silicoaluminatos) o arcillas. En estos catalizadores, la fase activa se presenta como cristalitas del orden nanométrico ( $10^{-9}$  m = 1 nm), en tanto que el soporte contiene nanoporos que pueden rondar los 1 nm, con posibles efectos de restricción que afectan la reactividad. En la tabla 2, se resume una gran variedad de catalizadores a base de óxidos metálicos en diversos procesos comerciales (Wachs, 1999; Vedrine, 2017).

Las propiedades catalíticas de los óxidos metálicos están relacionadas con cuatro factores importantes: i) el grado de coordinación de los átomos superficiales; ii) el estado de oxidación de la superficie; iii) las propiedades ácido-base, y, iv) las propiedades redox del óxido. El grado de coordinación de los átomos superficiales puede ser controlado por una buena selección del plano cristalino expuesto y el método de preparación a usar. En tanto que, las propiedades redox del óxido y el estado de oxidación de la superficie son factores más difíciles de controlar, pues la mayoría de estos óxidos son de metales de transición, los cuales poseen estados de oxidación variables que determinan a su vez las propiedades ácido-base (Martín y Viniegra, 2018).

Se han establecido correlaciones entre la estructura del catalizador y la actividad a través de técnicas como microscopía electrónica o quimisorción de gases. Estas técnicas dificultan el estudio en partículas menores a 5 nm,

**TABLA 2.** Familia de catalizadores a base de óxidos metálicos sólidos y procesos comerciales donde son usados.

Familia de catalizadores	Ejemplos de óxidos	Ejemplo de procesos
Óxidos binarios	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Proceso de Claus
Óxidos binarios dopados o modificados	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -clorada	Isomerización de n-butano
Soluciones sólidas de óxidos metálicos binarios	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	Desplazamiento de agua a alta temperatura
Óxidos mixtos ternarios	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Reformado de metano en vapor
Sales	$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$	Oxidación de butano a anhídrido maleico
Zeolitas protónicas	H-ZSM5	Isomerización de xilenos
Zeolitas catiónicas	Cs-ZSM5	Síntesis de metil-tiazol
Óxidos soportados sobre óxidos	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	Oxidación de o-xileno a anhídrido ftálico
Ácidos inorgánicos soportados en óxidos	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{kieselguhr}$	Oligomerización de olefinas
Óxidos multicomponentes	Mezcla de molibdatos ( $\text{MoO}_x$ )	Amoxidación de propeno

Fuente: Wachs (1999), Fraissard et al. (1994).

aunque es posible inferir sobre las diferencias en reactividad de partículas mayores a 5 nm con aquéllas de menor tamaño (< 2 nm). En la actualidad, hay técnicas modernas (por ejemplo, la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)) que permiten realizar estudios con un solo átomo (*single atom*) en condiciones de reacción y comparar con estudios teóricos, logrando correlacionar estructura y actividad (Roldan y Benafarid, 2015).

En catalizadores metálicos soportados existen diferencias entre partículas del orden de 0.1 nm (un solo átomo, *single atom*), partículas de 1 nm (aglomerados, *clusters*), o partículas de 5 nm (nanopartículas, *nanoparticles*) y debido a estas diferencias se tienen cambios en las interacciones con el soporte y su evolución durante la reacción, lo cual afecta la actividad y la selectividad catalítica (Liu y Corma, 2018). Por tanto, es importante analizar el efecto geométrico y el electrónico del catalizador según cada una de estas especies: un solo átomo, aglomerado o nanopartículas.

Existen múltiples métodos de síntesis de óxidos metálicos soportados como: la impregnación clásica, la impregnación por mojado incipiente, el intercambio iónico, el *grafting*, la deposición-precipitación, la coprecipitación y el método sol-gel, entre otros. Los más usados son el método de deposición-precipitación y el de coprecipitación. En general, después de la etapa de preparación, por caso, en la deposición (o co-precipitación), el material resultante se calcina para descomponer el metal precursor a la forma de una capa

de óxido metálico soportado. Diversas estructuras y cambios en las propiedades pueden aparecer según el método usado, la concentración de metal, el área superficial específica del soporte, el tipo de soporte, y las interacciones químicas entre sustrato-soporte.

Una de las características particulares de los sólidos OMT es su estructura electrónica (electrones en la banda  $d$ ) y la presencia de una gran brecha en la banda de energía ( $E_g$ ), permitiéndoles obtener una gran flexibilidad en la movilidad de sus electrones cambiando las propiedades ópticas, magnéticas y de conductividad eléctrica, esto es, es posible alterar su morfología (tamaño y forma) y propiedades químicas (por introducción de elementos huéspedes) ampliando sus aplicaciones en diversos sectores (figura 1) (Ye *et al.*, 2017). En consecuencia, para su buen entendimiento un estudio riguroso de la teoría de bandas con la aplicación de la mecánica cuántica es necesario.

En este sentido, el método más usado dentro de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) es el de Kohn-Sham (KS), debido a que su costo computacional permite estudiar sistemas de tamaño considerable. Sin embargo, muchas aproximaciones al potencial de intercambio y correlación definidos dentro del método KS, la aproximación de densidad local (LDA) o la aproximación de gradientes generalizados (GGA), subestiman a  $E_g$  de manera importante con respecto a la información experimental (Imada y Tolaura, 1998). No obstante, al introducir un funcional híbrido de intercambio-correlación en el método KS, se logran predecir estructuras de bandas cercanas a las obtenidas experimentalmente, permitiendo un buen análisis en algunos sistemas de óxidos metálicos como,  $Ti_2O_3$ ,  $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $SiO_2$  y  $GeO_2$  (Navarrete *et al.*, 2018).

FIGURA 1. Aplicaciones de los óxidos metálicos.



Fuente: Elaboración de los autores.

A continuación, se describen cada uno de los factores antes mencionados a considerar y algunos ejemplos de cálculos teóricos obtenidos para algunos óxidos de metales de transición y el análisis de su comportamiento.

## Estructuras electrónicas de diferentes óxidos metálicos

En metales, como un solo átomo, sus estructuras electrónicas están fuertemente relacionadas con el ambiente de coordinación, por tanto, son afectadas por el solvente o por los ligantes cercanos, lo cual es bien conocido (Zaanen *et al.*, 1985). Pero, cuando se presentan como aglomerados o nanopartículas, su comportamiento es mucho más complejo, debido al traslape de orbitales entre átomos metálicos o con otros ligantes.

Cuando la atomicidad de las partículas metálicas aumenta, por decir, a 40 átomos, esto es, tamaños de partícula  $>1$  nm, la energía de banda ( $E_g$ ) entre el *high unoccupied molecular orbital* (HUMO) y el *light occupied molecular orbital* (LUMO) se hace cada vez más pequeña. Para nanopartículas  $> 2$  nm la banda de energía se hace continua. Esto sucede para metales como, Au, Ag o Cu, donde sus propiedades electrónicas se afectan con el tamaño de partícula y se reflejan a través de la aparición de un plasmón y en sus propiedades ópticas o fotocatalíticas (Kelly *et al.*, 2003).

Cuando se tienen aglomerados de partículas metálicas ( $>20$  átomos) la estructura geométrica es sensible al ambiente (soporte, reactivos, ligantes o condiciones de reacción). Además, la estructura geométrica se ve afectada por la carga del metal. Algunos cálculos teóricos muestran que la configuración geométrica de un aglomerado de  $Au_3$  puede cambiar de lineal a triangular cuando cambia de  $Au_3^-$  a  $Au_3^+$  (Fernández *et al.*, 2004).

La superficie de muchos óxidos metálicos está afectada por el entorno. La superficie de un óxido termina con iones oxígeno que debido la diferencia en el tamaño de los  $O^{2-}$  comparado con el de los cationes  $M^{n+}$  tiene un bajo poder polarizante. Así, en el cristal de un óxido  $MO_x$ , la simetría y la coordinación de los iones metálicos se pierden en la superficie, la cual siempre tiende a saturarse con el reactivo que, en general, está en fase gaseosa. Uno de los procesos que tiene lugar es la hidroxilación cuyo resultado es el de una reacción química entre el enlace superficial M-O y las moléculas de agua. La cinética de esta técnica depende de la temperatura y la densidad de los grupos hidroxilos ( $-OH$ ). Otro proceso que puede ocurrir de forma paralela es la carbonatación, en particular, en el caso de los óxidos metálicos con carácter básico. En óxidos, como el óxido de silicio, la reacción de hidroxilación está fuertemente limitada por una barrera de activación, ya que la superficie deshidroxilada es altamente hidrofóbica, por tanto, para alcanzar a hidroxilar la superficie son necesarios tratamientos térmicos o químicos agresivos (Kurtz *et al.*, 1989).

El dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) es otro óxido considerado como un material importante por sus propiedades físicas (dureza elevada), químicas (capa-

cidad de promover sitios ácidos o rédox), térmicas (elevada resistencia a la conducción de calor), entre otras. Las nanopartículas de  $ZrO_2$  menores a 100 nm con un alto índice de refracción se usan como recubrimientos transparentes y en revestimientos; en tanto que partículas de 1 a 10 nm se usan para membranas. Este óxido existe en tres fases polimorfas bien conocidas: monoclínica (m), tetragonal (t) y cúbica (c). La fase m- $ZrO_2$  es la estructura en equilibrio a bajas temperaturas; esta fase se transforma a t- $ZrO_2$  o c- $ZrO_2$  a 1700 y 2370 °C, respectivamente. Esto es, las fases tetragonal y cúbica, las cuales son las que tienen mayores aplicaciones tecnológicas, son inestables a temperatura ambiente. Aunque, usando iones divalentes y trivalentes como,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Y^{+3}$ , es posible estabilizar estas fases en condiciones ambientales (Barrera-Calva *et al.*, 2016). El mecanismo de estabilización de estas fases no es muy claro, una teoría es que las vacancias de oxígeno de la estructura están mejor coordinadas con los iones dopantes  $M^{+2}$  o  $M^{+3}$ , que con los iones  $Zr^{+4}$ . Estudios teóricos por DFT soportan esta hipótesis (Ricca *et al.*, 2015).

Es importante conocer la estructura molecular de los sitios activos presentes en los catalizadores a base de óxidos metálicos soportados con el fin de entender sus características fundamentales. Se ha reportado (Song y Saryari, 1996) que la estructura molecular de la superficie de las especies de óxido metálico es diferente a la estructura del óxido metálico puro no soportado. Por ejemplo, las especies  $VO_x$  soportadas poseen una coordinación  $VO_4$ , en tanto que las especies  $V_2O_5$  en la red o bulto tienen una coordinación distorsionada  $VO_5$  (Wachs, 1999). Más recientemente se demostró de forma clara la presencia de especies monoméricas  $O = V^{5+}O_3$  en la superficie de  $CeO_2$  (111) a bajos contenidos de vanadia (Baron *et al.*, 2009), los autores establecen que la superficie de ceria estabiliza las pequeñas especies monoméricas o triméricas de óxido de vanadio que tienen un papel importante en el incremento de actividad que presentan los sistemas de  $VO_x/CeO_2$  en las reacciones de deshidrogenación oxidativa.

## Estructura geométrica de diferentes óxidos metálicos

En los óxidos metálicos soportados, usados como catalizadores, la superficie del sólido es un parámetro por considerar, esto es, el transporte de los reactivos o productos a través de la superficie sólida. En estos casos, los defectos presentes en la superficie sólida son importantes, pues la naturaleza de los defectos en la superficie está relacionada con la química de defectos en la estructura de los sólidos.

Los defectos estructurales determinan muchas de las propiedades físicas de los óxidos metálicos sólidos tales como el transporte eléctrico, la difusión y los fenómenos controlados por la difusión como, la sinterización y la separación de fases, el punto de fusión, la actividad catalítica y varias propiedades ópticas. Los tipos de defectos en las estructuras cristalinas son diversos: electrones o huecos positivos, excitones (electrones excitados que

son acompañados por huecos), átomos intersticiales, impurezas en posiciones intersticiales o sustitucionales, dislocaciones o defectos tipo escalera.

Además, las estructuras moleculares de las especies de óxidos metálicos soportadas son dinámicas y fuertemente dependientes del entorno en donde se encuentran (composición del gas, temperatura y presión). En el caso de las superficies deshidratadas, estas poseen sitios catiónicos ácidos de Lewis y sitios aniónicos básicos de Lewis. El agua normalmente se fisisorbe a bajas temperaturas y fácilmente se disocia sobre superficies no polares. Esto ocurre sobre óxidos reducibles y no reducibles. Así, los protones atacan los sitios de oxígeno puenteados y se comportan como ácidos de Bronsted, pero los OH<sup>-</sup> se adsorben en los sitios catiónicos y se comportan como bases de Bronsted.

El proceso catalítico rédox es un proceso micro reversible en un catalizador a base de óxidos durante la activación y la reacción, se comporta como un sistema dinámico (sensible a la humedad), en el cual varios centros pueden formarse o desaparecer, envolviendo fenómenos de difusión en la superficie y en la red del catalizador. En la mayoría de las reacciones rédox que ocurren sobre la superficie de un óxido metálico la fuente de oxígeno está dada por la superficie del óxido metálico, aunque en algunas ocasiones puede actuar el oxígeno en fase gas. El papel principal del oxígeno superficial en estas reacciones es la de un agente nucleófilo, que ataca los centros deficientes en electrones del adsorbato.

Para lograr un catalizador eficiente para la oxidación catalítica se requiere alta movilidad del oxígeno en la red y buena conductividad electrónica. En general, para una reacción selectiva el requerimiento de oxígeno es menos demandante que para las reacciones no selectivas.

Diversos estudios de caracterización de superficies *in situ* bajo diferentes ambientes de reacción en catalizadores a base de óxidos metálicos han permitido analizar qué tipo de sitios activos actúan en múltiples procesos (Grzybowska-Swierz, 1997). Por ejemplo, las especies de óxidos metálicos que no participan en procesos rédox (WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) presentan estructuras moleculares similares a sus estructuras deshidratadas. En tanto, para los óxidos metálicos que sí participan en procesos rédox (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> y Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ambas estructuras, oxidadas o parcialmente reducidas, pueden estar presentes. La presencia de una u otra estructura depende del potencial de reducción del óxido metálico en la superficie y del ambiente de reacción presente.

Si observamos los metales en la tabla periódica, los óxidos con los metales de la derecha de la tabla periódica presentan comportamiento ácido (o básico) y son los usados en las reacciones de craqueo, isomerización, alquilación, etc., de hidrocarburos (Fierro, 2006); también son usados como soportes de otros óxidos. Los catalizadores con propiedades rédox son principalmente aquéllos formados con los metales de transición y se utilizan, particularmente, en las reacciones de oxidación parcial o total de hidrocarburos u otras moléculas, como por ejemplo en alcoholes, (Martín y Viniegra, 2013).

Por su parte, los conceptos de acidez (o basicidad) de Bronsted-Lowry y de Lewis son aplicables, de forma equivalente, tanto en una solución acuosa como en una superficie sólida. En los términos de Lewis, un ácido es aquel que dona un electrón y una base es aquella que lo atrapa.

Existen diferentes técnicas de caracterización para analizar la acidez o basicidad superficial de los sólidos catalíticos (Martín y Viniegra, 2012). Algunas de ellas son indirectas, pues emplean la adsorción-desorción de bases o ácidos sobre los sitios ácidos o básicos. Estas son las llamadas moléculas prueba, las cuales pueden estar combinadas con múltiples técnicas para el análisis y estudio de la acidez o basicidad de los sólidos como la espectroscopía infrarroja (IR) (Martín *et al.*, 2018), Raman (Jin *et al.*, 2017), la resonancia magnética nuclear (NMR) (Dokania *et al.*, 2020), o los métodos de desorción a temperatura programada (TPD) (Halder *et al.*, 2012).

La acidez o basicidad de los óxidos metálicos está vinculada, principalmente, con la naturaleza del elemento metálico, cuya carga y tamaño atómico son los factores más importantes para la formación de su estructura de red y su química superficial (Shannon y Prewitt, 1969).

La acidez de Lewis se observa generalmente en los óxidos iónicos, pero no se presenta en los óxidos covalentes de los elementos no metálicos como en los óxidos de silicio y de germanio, y en los fosfatos de germanio y de silicio. En contraste, la deshidroxilación en los óxidos iónicos es muy fácil y genera sitios ácidos de Lewis estables, aún durante los tratamientos térmicos medios. Entre los óxidos ácidos de Lewis más fuertes en condiciones normales están la alúmina y el óxido de galio.

En el caso de los óxidos metálicos mixtos que consisten en múltiples componentes óxidos, la caracterización de la superficie de los sitios presentes es un gran reto, dado los múltiples elementos que pueden estar presentes tanto en la superficie, como en el bulto de estos materiales. Entre las técnicas tradicionales de caracterización se tienen las espectroscopías: Raman, IR, ultra-violeta-visible (UV-Vis), NMR y absorción de rayos X de estructura fina cercana/absorción de rayos X de estructura fina (XANES/EXAFS), todas estas técnicas de estudio son de estructuras, pero no superficiales. Las técnicas como la espectroscopía de baja energía dispersa del ion (LEIS) (Wang *et al.*, 2015), la espectroscopía de fotoelectrones con rayos X (XPS) (Chenakin y cols., 2014) o el uso de moléculas prueba (Martín y Viniegra, 2012), permiten analizar la composición superficial de los óxidos metálicos.

No obstante, sobre óxidos metálicos deshidratados, el uso de las técnicas mencionadas anteriormente *in situ* permite obtener información acerca del número de átomos de oxígeno coordinados al catión (por caso,  $\text{MO}_4$ ,  $\text{MO}_5$ , o  $\text{MO}_6$ ) o la presencia de vecinos adyacentes (M-O-M). El enlace puenteado M-O-M es fácilmente detectado con espectroscopía Raman y, ocasionalmente, en la región del infrarrojo lejano. Si se acoplan, Raman, IR y análisis con intercambio de oxígeno isotópico, se puede determinar el número de enlaces terminales M = O (por mencionar algunos, monóxigeno M = O, dióxí-

geno  $O = M = O$ , o trióxígeno  $M(=O)_3$  (Hu y Wachs, 1995); vibraciones específicas en Raman e IR permiten diferenciar cada uno de ellos.

El uso de óxidos bimetalicos soportados a nivel nanométrico como por ejemplo  $FeO_x-NiO_y/SBA-15$  fue reportado como catalizador tipo Fenton, eficiente en reacciones de degradación donde se demostró un efecto de sinergia entre ambos óxidos (Li *et al.*, 2013). De igual forma, un efecto de promoción del NiO en catalizadores  $FeO_x-NiO_y/Al_2O_3$  fue reportado para la reacción de transformación de glicerol, observándose una mayor selectividad hacia la producción de alcohol alílico (>70%) (Martín y Viniegra, 2018).

Una mención aparte merecen los óxidos metálicos en forma de películas delgadas. Recientemente, se ha mostrado un gran interés por películas delgadas y ordenadas de óxidos metálicos, debido a que presentan una oportunidad para estudiar, a escala atómica, catalizadores metálicos dispersos (Freund, 2002; Freund y Pacchioni, 2008). Su estudio ha contribuido enormemente a la comprensión de esos sistemas pues permiten reducir la complejidad de los sistemas reales y, aun así, capturar una parte importante de ellos, como el tamaño finito, la flexibilidad del sistema y la interfase metal/óxido. Estos aspectos son decisivos para el entendimiento detallado de sistemas nanométricos como los catalizadores soportados y permiten conocer aspectos termodinámicos (Campbell, 2006), así como cinéticos y estructurales (Libuda y Freund, 2005; Nilius *et al.*, 2011) de la adsorción y de la reacción química.

Un aspecto importante por conocer es si el sistema sufre cambios considerables al operar bajo condiciones reales de reacción. Por ejemplo, en las reacciones de oxidación, las partículas metálicas pueden estar total o parcialmente oxidadas y también el estado del soporte puede sobrellevar cambios sustanciales. Así, se ha visto que de los metales del grupo del platino que son activos para la oxidación de CO, Ru es el menos activo en condiciones de ultra alto vacío (UHV), pero resulta ser el mejor metal en condiciones reales de reacción (Over *et al.*, 2009; Goodman *et al.*, 2007).

Otro ejemplo acerca de la importancia de los óxidos es el fenómeno SMSI (interacción fuerte metal-soporte) (Tauster, 1987). Por medio de sistemas modelo (Pt depositado sobre cristal único de  $TiO_2$  (110)), se demostró que a elevadas temperaturas las partículas de metal están cubiertas por una bien ordenada capa ultradelgada de óxido de estructura compleja, interpretada como una capa de óxido de Ti o una especie de aleación intermetálica (Sasahara *et al.*, 2006).

En un sistema similar,  $Pt/Fe_2O_3$ , el grupo de Freund mostró que después del tratamiento a alta temperatura, las partículas de Pt están cubiertas por una delgada capa de óxido de hierro (II), con una estructura atómica prácticamente igual a una monocapa de FeO (111) crecida sobre Pt (111) (Qin *et al.*, 2008 y 2009). Más aún, se ha visto que este sistema es muy activo para la oxidación de CO a bajas presiones y temperaturas, en las que el Pt es esencialmente inactivo debido al efecto de bloqueo del CO sobre la disociación de  $O_2$ . Este tipo de estudios ha mostrado que la capacidad catalítica de estos

óxidos depende fuertemente del grosor de la capa de óxido, pues cuando la estructura de película delgada se transforma en una película gruesa, la actividad disminuye notablemente (Sun *et al.*, 2009).

## Estudios teóricos sobre óxidos metálicos de metales de transición

El método de KS ha tenido un gran impacto sobre el diseño de nuevos materiales pues su costo computacional es relativamente bajo y su implementación ha sido exitosa por parte de muchos grupos de investigación. El método de KS asegura que sí es posible obtener una expresión exacta para la energía del sistema de interés, sin embargo, no se sabe la manera de encontrar esa expresión, en particular, la expresión para la energía del intercambio y correlación (XC) es desconocida. Por lo anterior, la energía de XC es la que lleva las aproximaciones del método de KS. En sus inicios, este método estuvo basado en la aproximación LDA; en estos días, los funcionales de XC basados en la aproximación de gradientes generalizados (GGA) son los que dominan la literatura, debido a que generan en muchas ocasiones buenas comparaciones con la información experimental disponible. Es importante mencionar que dentro de esta familia de funcionales de XC, el funcional Perdew-Burke-Erzerhof (PBE) es el más exitoso y por lo tanto el más usado. Aunque, está bien reconocida la incapacidad de los funcionales GGA, como PBE, para generar buenos valores de  $E_g$ . En la tabla 3 presentamos el  $E_g$  para algunos OMT predicho con el funcional PBE.

No hay duda de que este funcional subestima, de manera importante, esta propiedad. Desde los inicios de PBE se reconoció esta falla y se sabía que muchas propiedades, entre ellas el  $E_g$ , se podían predecir mejor si se incluía una fracción del intercambio exacto (IEX). Recientemente, se hizo un estudio sistemático de la inclusión del IEX dentro del funcional de XC para algunos OMT. En la misma tabla, se presentan algunos resultados del funcional PBE0, el cual tiene una contribución del 25% del IEX. De aquí, es clara la mejora que se tiene en algunos sistemas con el uso del funcional híbrido PBE0, aunque en algunos sistemas se observa ahora una sobrestimación de  $E_g$ . Lo anterior muestra, de este funcional, que su aplicación no es universal, ya que en algunos casos se tendrá una sobrestimación de  $E_g$ . Evidentemente,

**TABLA 3.** Brecha de energía,  $E_g$ , encontrada en algunos óxidos metálicos de transición a través del funcional PBE y su funcional híbrido PBE0. Los valores de energía están en eV.

Método	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	MnO	SnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PBE	5.2	1.52	1.5	1.6	1.2	0.6
PBE0	8.7	4.78	4.3	4.4	5.2	4.1
Exp	8.9	4.68	4.1	3.6	3.4	2.0-2.7

Fuente: Navarrete *et al.* (2018).

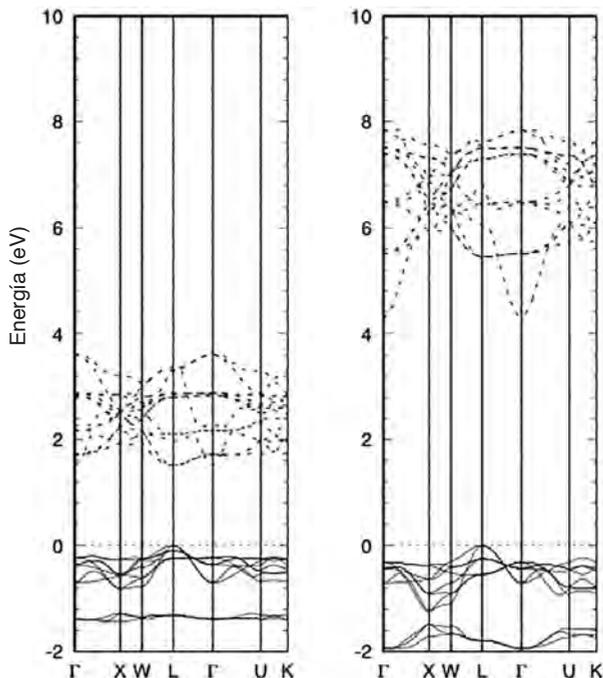
surge la pregunta de por qué en algunos casos funciona correctamente y en otros casos no. Esta es una pregunta abierta y está siendo abordada por varios grupos de investigación, entre ellos el nuestro.

Una estrategia que ha sugerido nuestro grupo de trabajo es la de ajustar la fracción de IEX a través de información experimental de  $E_g$ , y con el funcional resultante poder hacer predicciones de otras propiedades. Esta propuesta ha sido aplicada sobre los sistemas de la tabla 2 y ha funcionado con éxito para predecir parámetros de malla e incluso módulos de bulo.

Agregar una fracción del IEX dentro del funcional de XC no solamente impacta sobre el  $E_g$ , sino también en la forma de la estructura de bandas. En la figura 2 se presenta la estructura de bandas del MnO obtenida con el funcional PBE (izquierda) y PBE0 (derecha); se puede apreciar que la brecha energética es ampliada por el funcional PBE0, pero, además, en el punto  $\Gamma$  la banda más baja se desplaza considerablemente del resto de bandas. En muchas ocasiones estos efectos llevan consigo a intercambiar las bandas  $p$  por  $d$  o viceversa.

En este trabajo hemos hecho evidente la relevancia de una fracción del IEX en los funcionales de intercambio y correlación para la descripción de al-

FIGURA 2. Estructura de bandas del MnO obtenida con el funcional PBE (izquierda) y PBE0 (derecha).



Nota: En líneas sólidas las bandas de valencia y en líneas punteadas las bandas de conducción.  
Fuente: Navarrete et al. (2018).

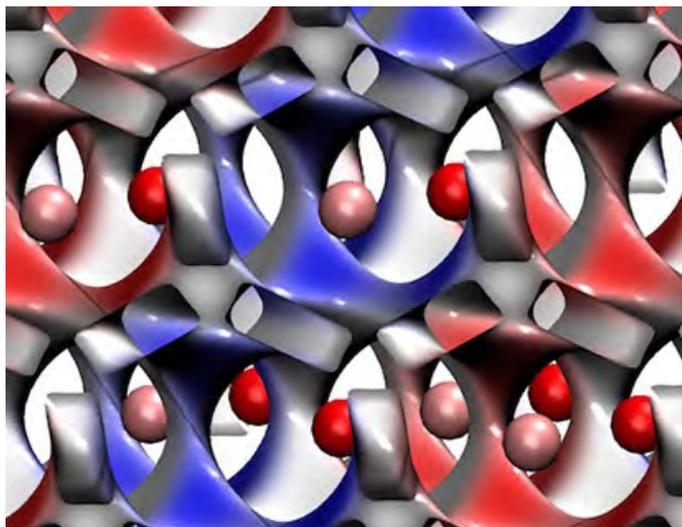
gunos OMT. El contar con estrategias de mejoramiento para los funcionales de XC es crucial para el estudio de estos materiales y su diseño para aplicaciones específicas. En la figura 3, se muestra la densidad de espín del MnO, cuyo material exhibe un estado antiferromagnético. Naturalmente, la elección del funcional de XC es crucial para la descripción de estos estados magnéticos, pues se necesita una correcta predicción del desapareamiento entre los electrones. En esta figura es claro que los átomos de Mn no son equivalentes dentro de una celda unitaria ya que algunos átomos de Mn tienen un exceso de electrones tipo  $\alpha$  y otros una deficiencia de este tipo de electrones.

## Conclusiones

Los óxidos de metales de transición poseen estados de oxidación variables que determinan sus propiedades ácido-base, redox, ópticas y magnéticas. Estas características le confieren múltiples aplicaciones en áreas como la ciencia de materiales y catálisis, sensores químicos, microelectrónica, nanotecnología, descontaminación atmosférica, química del estado sólido y celdas de combustible.

En particular, sus propiedades ácido-básicas y redox hacen que sean sistemas apropiados en catálisis como soportes o como precursores de fases metálicas, sulfuros, cloruros, por mencionar algunos. Podemos tener desde

**FIGURA 3.** Densidad de espín del MnO mapeada sobre la densidad electrónica.



Nota: Las esferas rosas representan átomos de manganeso y las rojas átomos de oxígeno. Las regiones azules de la isosuperficie representan valores positivos (exceso de electrones tipo  $\alpha$  con respecto a electrones tipo  $\beta$ ) de la densidad de espín, y las regiones rojas representan valores negativos (deficiencia de electrones tipo  $\alpha$  con respecto a electrones tipo  $\beta$ ).

Fuente: Elaboración de los autores.

óxidos metálicos simples u óxidos metálicos iónicos con elementos electropositivos hasta compuestos covalentes con no metales.

La química básica de los óxidos metálicos es muy diferente a la de los metales. La reactividad de los compuestos tipo óxido es muy variable y depende de múltiples factores como son su estructura cristalina, la composición química y las propiedades electrónicas de la superficie.

Se sugirió una estrategia en el modelo KS que consistió en ajustar la fracción de IEX a través de información experimental de *Eg*, y con el funcional resultante fue posible hacer predicciones de varias propiedades de OMT.

Dado que el fenómeno catalítico está relacionado con la superficie de los sólidos donde las moléculas o átomos interactúan, el estudio profundo de esta interacción en los óxidos metálicos requiere de una contribución multidisciplinar: química inorgánica, fisicoquímica de superficies, química del estado sólido, química cuántica, cinética, entre otras.

## Referencias

- Baron, M., Abbott H., Bondarchuk O., Stacchiola D., Uhl A., Shaikhutdinov S., Han Freund H.-J., Popa, C., Ganduglia-Pirovano M. V., Sauer J. (2009). Resolving the atomic structure of vanadia monolayer catalysts: monomers, trimers and oligomers on ceria. *Angewandte Chemie International Edition*, 48: 8006-8009. <https://doi.org/10.1002/anie.200903085>
- Barrera-Calva, E., González-García F., Soriano-Santiago M., Vázquez-Zavala A. y Soto-Estrada A. M. (2016). Novedoso método de síntesis en la obtención de c-ZrO<sub>2</sub> a partir de un hidróxido mixto de circonio e ytrio. *ContactoS*, 101: 39-42.
- Campbell, C. T. (2006). Transition metal oxide: extrathermodynamic stability on thin films. *Physical Review Letters*, 96: 66106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.066106>
- Chenakim, S. P., Melaet G., Szukiewitz R. y Kruse N. (2014). XPS study of the surface chemical state of a Pd/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst after methane oxidation and SO<sub>2</sub> treatment. *Journal of Catalysis*, 312: 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.008>
- Dokania, A., Dutta-Choudhury A., Ramírez A., Telalovic S. y Gascon J. (2020). Acidity modification of ZSM-5 for enhanced production of light olefins from CO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 381: 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.015>
- Fernández, E. M., Soler J. M., Garzon J. L. y Balbas L. C. (2004). Trends in the structure and bonding of noble metal cluster. *Physical Reviews B: Condensed Matter*, 70: 165403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165403>
- Fierro, J. L. (2006). *Metal oxides: Chemistry and applications*, 251-52. Boca Raton FL, EUA: CRC Press Taylor & Francis Ed. ISBN 0-8247-2371-6.
- Freund, H. J. (2002). Clusters and islands on oxides from catalyst via electronics and magnetism to optics. *Surface Science*, 500: 271. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01543-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01543-6)
- Freund, H. J. y Pacchioni G. (2008). Oxide ultra-thin films on metals: new materials

- for the design on supported metal catalyst. *Chemical Society Reviews*, 37: 2224. <https://doi.org/10.1039/B718768H>
- Goodman, D. W., Peden C. H. F., Chen M. S. (2007). Surface electron accumulation in indium nitride layers grown by high pressure chemical vapor deposition. *Surface Science*, 601: L124-L126. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.07.018>
- Grsybowska-Swierosz, B. (1997). Vanadia-Titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 57: 263. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00015-X)
- Halder, M. H., Dummer N. F., Xhang D., Miedziak P., Davies T. E., Taylor S. H., Willock D. J., Knight D. W., Chadwick D. y Hutchings G. J. (2012). Rubidium and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of Catalysis*, 286: 206-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.004>
- Hu, H. y Wachs I. E. (1995). Surface structures of molybdenum oxide catalyst: characterization by Raman and Mo L3 edge Xanes. *Journal of Physical Chemistry*, 99: 10897-10910.
- Imada, M., Fujimori A. y Tolaura Y. (1998). Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, 70: 1039-1263. <https://doi.org/10.1021/j100027a034>
- Jin, S., Wang Z., Tao G., Zhang S. y Yang W. (2017). UV resonance Raman spectroscopic insight into titanium species and structure performance relationship in boron-free-Ti-NWW zeolite. *Journal of Catalysis*, 353: 305-314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.032>
- Kelly, K. L., Coronado E., Zhao L. L., Shatz G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 668-677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kurtz R. L., Stockbaner R., Madey T. E., Roman E., Segovia, J. L. (1989). Synchrotron radiation studies of H<sub>2</sub>O adsorption on TiO<sub>2</sub> (110). *Surface Science*, 218: 178-180. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90626-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90626-2)
- Li, H., Li L. y Li Y. (2013). The electronic structure and geometric structure of nanoclusters as catalytic active sites. *Nanotechnology Reviews*, 2 (5): 515-528. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0069>
- Libuda, J. y Freund H. J. (2005). Molecular beam experiments on model catalyst. *Surface Science Reports*, 57: 157. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.03.002>
- Liu, L. y Corma A. (2018). Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 118: 4981-5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
- Martín N. y Viniegra M. (2012). Determinación de la acidez en catalizadores sólidos. *ContactoS*, 83: 57.
- Martín, N. y Viniegra (2013). Catalizadores para oxidación de hidrocarburos. En L. Cedeño-Caero y M. L. Hernández-Pichardo (eds.), *Aplicaciones selectas de catálisis*. 29-49. Berlín: Ed. Académica Española. ISBN 3659068020.
- Martín, N. y Viniegra M. (2018). Óxidos metálicos con aplicaciones en catálisis. *Materiales Avanzados*, 29: 82-93. <https://www.iim.unam.mx/MA/29/#page/82>
- Martín, N., Rodríguez L., Viniegra M. y Córdoba G. (2018). Conversión de glicerol

- sobre óxidos de hierro y níquel soportados. *Actas del XVI Congreso Iberoamericano de Catálisis*: 1814-1818.
- Navarrete, A., Rivera A. Marcos, Garza J. y Vargas R. (2018). Importance of one parameter hybrid exchange-correlation functionals in band-gaps of transition metal. *Theoretical Chemistry Accounts*, 137: 36. <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2222-3>
- Nilius, N., Risse T., Schauer mann S., Shaikhutdinov S., Sterrer M. y Freund H. J. (2011). Model studies in catalysis. *Topics in Catalysis*, 54: 4-12. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9626-9>
- Over, H., Balmes O. y Lundgren E. (2009). *In situ* structure-activity correlation experiments of the ruthenium catalyzed CO oxidation. *Catalysis. Today*, 145: 236-242. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.048>
- Qin, Z. H., Lewandowski M., Sun Y.-N., Shaikhutdinov S., Freund H. J. (2008). Encapsulation of Pt nanoparticles as a result of strong metal-support interaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111). *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 10209-10213. <https://doi.org/10.1021/jp801756q>
- Qin, Z. H., Lewandowski M., Sun Y. N., Shaikhutdinov S. y Freund H. J. (2009). Morphology and CO adsorption on platinum supported on thin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111) films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21: 134019. <https://doi.org/10.1088/issn.0953-8984>
- Roldan-Cuenya, B., Beharfarid, F. (2015). Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. *Surface Science Reports*, 70: 135-187. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.01.001>
- Ren, Y. Ma Z. y Bruce P. G. (2012). Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Royal Society Reviews*, 41 (14): 4909-4927. <https://doi.org/10.1039/C2CS35086F>
- Ricca, C., Ringuedé A., Cassir M., Adamo C. y Labat F. (2015). Revealing the properties of the cubic ZrO<sub>2</sub> (111) surface by periodic DFT calculations: reducibility and stabilization through doping with aliovalent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Royal Society of Chemistry: Advances*, 13941-13951. <https://doi.org/10.1039/C4RA15206A>
- Sasahara, A., Pang C. L. y Onishi H. (2006). Probe microscope observation of Pt atoms deposited on the TiO<sub>2</sub> (110)-(1x1) surface. *Journal of Physical Chemistry B.*: 13453-13457. <https://doi.org/10.1021/jp062000c>
- Shannon, R. D. y Prewitt C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica B*, 25: 925-946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
- Song, X. y Sayari A. (1996). Sulfated zirconia based strong solid-acid catalysts: recent progress. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38: 329-412. <https://doi.org/10.1080/01614949608006462>
- Sun, Y. N., Qin Z. H., Lewandoski M., Carrasco E., Sterrer M. y cols. (2009). Monolayer iron oxide film on platinum promotes low temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 266: 359-368. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.002>
- Tanabe, K. y Holderich W. F. (1999). Industrial applications of solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181: 399-434. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00397-4)
- Tauster, S. J. (1987). Strong metal-support interactions. *Accounts of Chemical Re-*

- search*, 20: 389. [https://doi.org/0001-4842/87/0120-0389\\$01.50/0](https://doi.org/0001-4842/87/0120-0389$01.50/0)
- Vedrine, J. C. (2017). Heterogeneous catalysis on metal oxides. *Catalysts*, 7: 341. <https://doi.org/10.3390/catal7110341>
- Wachs, I. E. (1999) Preface, *Catalysis Today*, 51: 201. [https://doi.org/0920-5861\(99\)00048-6](https://doi.org/0920-5861(99)00048-6)
- Wang, Y., Yang H. y Zheng N. (2015). Structural engineering of heterometallic clusters. *Frontiers of Nanoscience*, 9: 73-102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100086-1.00004-X>
- Ye, Y., Kapilashrami M., Chuang Ch. H., Liu Y. S., Glans P. A. y Guo J. (2017). X-ray spectroscopies studies of the 3d transition metal oxides and applications of photocatalysis. *Materials Research Society: Communications*, 7: 53-66. <https://doi.org/10.1557/mrc.2017.6>
- Zaanen, J., Sawatzky G. A. y Allen J. W. (1985). Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters*, 55: 418-421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.418>

# Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles

## Analysis and relevance of catalytic processes to sulfur removal from fossil fuels

Marco Antonio Álvarez-Amparán,\*<sup>†</sup> Luis Cedeño-Caero\*\*

**ABSTRACT:** Nowadays processes to remove pollutants such as sulfur (S) have become very important by the environmental regulations imposed. Therefore, the presence of S as natural component on the crude oil formation is commented in this work. The main reasons to remove S of the crude oil fractions were discussed. The refining process and conventional technology to remove S from the crude oil fractions were explained. Complementary or alternative technologies to remove S to reach international regulations were analyzed. Finally, future expectations about the use of fossil and non fossil fuels were discussed.

**KEYWORDS:** sulfur; fossil fuels, desulfurization of fuels, desulfurization technologies.

**RESUMEN:** Los procesos para remover el azufre (S) de combustibles fósiles han cobrado gran relevancia debido a las regulaciones gubernamentales en material ambiental a nivel mundial. En este trabajo, se analiza la presencia del S como elemento natural en el proceso de formación del petróleo. Se establecen los principales motivos por los cuales el S debe ser removido del petróleo. Se comenta el proceso de refinación del crudo de petróleo, así como una descripción del proceso convencional para desulfurar las fracciones de petróleo; se mencionan las tecnologías complementarias y/o alternativas para disminuir el contenido de S a niveles establecidos por las normas internacionales. Finalmente, se discute acerca de las expectativas a futuro en el uso de combustibles de origen fósil y no fósil.

**PALABRAS CLAVE:** azufre, combustibles fósiles, desulfuración de combustibles, tecnologías de desulfuración.

## Introducción

El progreso y bienestar de la sociedad ha sido logrado en gran medida por el uso de productos derivados del petróleo. La mayoría de las actividades cotidianas no podrían ser realizadas con la misma facilidad sin el uso de los mismos. Por ejemplo, el uso de materiales poliméricos está implícito en la mayo-

---

Recibido: 14 de febrero de 2020.

Aceptado: 6 de mayo de 2020.

\* Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental.

\*\* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, UNICAT.

<sup>†</sup> Autor de correspondencia: MAlvarezAm@iingen.unam.mx

ría de las cosas que nos rodean: muebles, ropa, autos, plásticos, recipientes de comida, utensilios de cocina, teléfonos celulares, computadoras personales, por mencionar solo algunas. En este sentido, el petróleo ha servido por muchos años para satisfacer las demandas energéticas del mundo actual. Más de la mitad de las fracciones de petróleo producidas mundialmente son utilizadas para fines energéticos (International Energy Agency, IEA, 2019). Ya sea como combustibles para autos, camiones, maquinaria, aviones, barcos, entre otros, o como materia prima para proveer calefacción, electricidad o generar el funcionamiento de fuentes estacionarias. Sin embargo, el uso excesivo del petróleo como fuente de energía ha generado problemas importantes en materia de salud pública. El azufre contenido en el petróleo es uno de los elementos más contaminantes cuando es liberado a la atmósfera. La combustión de gasolina, diésel, turbosina, gasóleos, etc., libera el S en forma de óxidos ( $SO_x$ ), los cuales son compuestos potencialmente peligrosos para los seres vivos. Algunos tipos de problemas respiratorios, malformaciones, mutaciones o cánceres han sido asociados con la presencia de los  $SO_x$  en la atmósfera (Lippmann *et al.*, 2020; Pan, 2011). El azufre también es un elemento indeseado en los procesos industriales y en el diseño de procesos y equipos más amigables con el medio ambiente. Debido a lo anterior, legislaciones a nivel mundial han establecido la reducción del contenido de S en los combustibles fósiles de ultra bajo contenido de S (UBA) con menos de 10 ppm (Babich *et al.*, 2003; Stanislaus *et al.*, 2010). El proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS) es el proceso convencional para remover el S de las fracciones de petróleo. No obstante, la actual tecnología de HDS difícilmente permite producir combustibles con ultra bajo o nulo contenido de S (Saleh, 2019). Con base en lo anterior, diversas tecnologías complementarias o alternativas han sido extensivamente estudiadas en la última década.

El propósito de este artículo de revisión es comentar y analizar las diferentes tecnologías para la desulfuración de fracciones de petróleo. Primeramente, se comentará de manera breve la presencia natural del S en el proceso evolutivo del petróleo. Se analizarán las razones por las cuales el S debe ser removido de las fracciones de petróleo y se comentará el proceso convencional de desulfuración. Se revisarán las tecnologías alternativas y/o complementarias para lograr el ultra bajo o nulo contenido de S en las fracciones de petróleo. Por último, se presenta un panorama acerca del futuro en el uso de combustibles fósiles y no fósiles.

## ¿De dónde proviene el azufre y por qué se encuentra en los combustibles fósiles?

La existencia y uso del petróleo se remonta a épocas milenarias; su historia y caracterización se han convertido en motivo de estudio durante los dos últimos siglos. El crudo de petróleo ha sido utilizado desde la prehistoria. El conocimiento de las características y propiedades del crudo de petróleo sub-

sisten como motivo de un sinfín de avances sociales y tecnológicos al paso del tiempo. Tal es el caso de las civilizaciones antiguas donde lo utilizaban para la cocción de alimentos, como combustible para encender fogatas o lámparas, como lubricante de piezas mecánicas y como fomento para curar diversos males. Fue utilizado para pegar ladrillos en la edificación de construcciones y como impermeabilizante para embarcaciones por los Incas en Perú, quienes lo llamaban Copé (Connan *et al.*, 1992; Beydoun, 2007). Con la implantación del método científico en la era moderna, durante las últimas décadas se han llevado a cabo diversos estudios sistemáticos y teorías acerca de la formación del petróleo y su evolución.

El completo análisis geológico y geoquímico concerniente a la formación del crudo de petróleo implica la sinergia de diversas disciplinas como la geología, la química, oceanografía, sedimentología, microbiología, mineralogía, petrología y otras. También abarca el estudio de las diversas interacciones orgánicas e inorgánicas entre agua, minerales, materiales orgánicos biogénicos y gases. Por lo tanto, los procesos químicos implicados en la formación del crudo de petróleo, en las diferentes etapas geológicas, pueden ser descritos o conceptualizados con bases científicas. En este sentido, es posible entender la distribución y abundancia de las distintas especies de S en el proceso de formación del crudo del petróleo (Bordenave, 1993).

Es ampliamente aceptado que la acumulación de materia orgánica sedimentada dio lugar a la formación de rocas generadoras, las cuales estaban conformadas por distintos tipos de materia orgánica, denominada kerógeno. El kerógeno, el material precursor para la formación del petróleo, carbón y gas natural, es una mezcla de macromoléculas complejas generadas por la condensación, polimerización o por entrecruzamiento de biopolímeros (proteínas, carbohidratos y lípidos) (Orr *et al.*, 1990).

Bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, el kerógeno cambia su estructura química, lo cual genera hidrocarburos y bitúmenes inmaduros, conformados principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos. El enterrado progresivo de las rocas generadoras, mediante los procesos de catagénesis y diagénesis, implica el incremento de la presión y temperatura y el movimiento de los hidrocarburos. En estas condiciones, el crudo atrapado en reservas, cambia sus propiedades y composición. Así entonces, las reservas profundas de crudo tendrán diferentes propiedades y características de las reservas superficiales, debido principalmente a que estas últimas pueden presentar pérdida de hidrocarburos por biodegradación y dilución del crudo con agua (Tissot *et al.*, 1984; Hunt *et al.* 1979).

El contenido de S total es determinado principalmente por el tipo de kerógeno de origen. El crudo formado inicialmente contiene la mayor cantidad de S. Su contenido disminuye con la evolución del mismo a causa de la dilución del crudo original con compuestos o crudos que no contienen S, así como las reacciones con biopolímeros y moléculas precursoras o reacciones de entrecruzamiento. Diversos autores sostienen que el S se insertó en su

forma elemental ( $S^0$ ), como  $H_2S$  o como parte de los biopolímeros o moléculas precursoras. Algunas teorías sostienen que el  $H_2S$  es reducido a  $S^0$  en el proceso evolutivo del crudo por la presencia de  $H_2O$  u oxígeno. Sin embargo, la reacción de  $H_2S$  con moléculas biogénicas funcionalizadas (macromoléculas de la materia orgánica) es la propuesta más razonable y aceptable para la formación de compuestos orgánicos de S.

Desde el punto de vista geoquímico, los crudos de petróleo son caracterizados como crudos con bajo o alto contenido de S (menor o mayor a 1%, respectivamente). La mayoría del S presente en los crudos de petróleo se encuentra enlazado al átomo de carbono, siendo los compuestos orgánicos de S (COA) de alto peso molecular, los que representan la mayor cantidad del S total. El azufre elemental y  $H_2S$  representan una menor parte del S total. Se ha determinado que existen cinco tipos principales de COA en los crudos: no tiofénico, tiofénico, benzotiofénico, dibenzotiofénico y S elemental. De acuerdo con la distribución de COA (entre otras características), los crudos de petróleo se han clasificado como inmaduros, alterados y maduros. Los crudos inmaduros tienen el mayor contenido de S total, el cual es de tipo tiofénico y cambia con mayor facilidad debido a su inestabilidad química. Los crudos maduros contienen la menor cantidad de COA, siendo estos altamente estables como son los dibenzotiofenos (DBTs) (Tissot *et al.*, 1984; Hunt *et al.* 1979; Orr *et al.*, 1990).

Una vez finalizado el proceso evolutivo particular de cada crudo a través de millones de años, este presenta las características conocidas por el ser humano actual, como son la densidad, olor, color, viscosidad, volatilidad, tensión superficial y composición química (83-87% de C y 11-14% de H, así como diversos heteroátomos). Los yacimientos de crudo de petróleo son localizados por medio de diversas tecnologías de exploración por las refinerías. Posteriormente, es extraído y transportado para ser sometido a diversos procesos de refinación. Una vez en la refinería, el crudo de petróleo es clasificado por su densidad (gravedad API) como crudo súperligero, ligero, mediano, pesado y extrapesado. Otra clasificación importante es por su contenido de S como amargo, semiamargo y dulce; con más de 1.5, de 0.5 a 1.5 y menor de 0.5% en peso, respectivamente (Fahim *et al.*, 2010).

La historia del proceso de refinación del crudo de petróleo tiene su origen hace casi dos siglos atrás, de manera casi paralela a la revolución industrial. La tabla 1 muestra un condensado de los principales procesos de refinación utilizados para la obtención de combustibles.

## ¿Por qué es importante remover el azufre de las fracciones de petróleo? Proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional, alcances y limitaciones

Después de obtener distintas fracciones líquidas con alto valor energético por medio de los procesos de refinación, se realiza el proceso de *blending* o mezclado de las fracciones con propiedades similares. Por ejemplo, las naftas

**Tabla 1.** Principales procesos de refinación para la producción de combustibles.

Tipo de proceso	Descripción
<b>Destilación primaria o destilación atmosférica</b>	El crudo de petróleo, después de pasar por un proceso de desalinización, es sometido a un proceso de destilación atmosférica, en el cual se obtienen productos primarios como es el gas LP, nafta (gasolinas), destilados intermedios (como turbosina y diésel) y un residuo primario, el cual no es posible separar por destilación atmosférica.
<b>Destilación al vacío</b>	Del residuo primario se separan otros productos como el gasóleo de vacío, fracciones de aceites lubricantes y un residuo de vacío.
<b>Hidrotratamiento (HDT); HDS, HDN, HDA</b>	Las fracciones obtenidas en la destilación (naftas, destilados intermedios, gasóleo), así como fracciones de otros procesos de refinación, son enviadas a HDT con H <sub>2</sub> para remover heteroátomos de S (HDS) y N (HDN), así como para hidrogenar compuestos orgánicos. La finalidad es remover heteroátomos de S y N que contaminan los catalizadores utilizados en procesos subsecuentes, disminuir la corrosión de los equipos de proceso y para mejorar la calidad de las fracciones tratadas.
<b>Reformación de naftas</b>	Las naftas (gasolinas) son enviadas al proceso de reformado catalítico, que consiste en la deshidrogenación de naftenos a aromáticos, para aumentar octanaje del combustible generado.
<b>Desintegración catalítica (FCC)</b>	El gasóleo de vacío es enviado a un proceso de desintegración catalítica, mejor conocido como "craqueo catalítico fluido". Donde son craqueados para producir fracciones más ligeras como es el gas licuado y seco, gas ácido, gasolinas, aceite cíclico ligero y aceite decantado.
<b>Producción de MTBE</b>	Proceso importante para aumentar el octanaje en el pool de gasolinas, a partir de metano y butileno.
<b>Alquilación</b>	El objetivo es producir gasolina de alto octanaje y con baja presión de vapor a partir de gas licuado, por medio de la alquilación de isobutano, butileno y propileno.
<b>Hidrocraqueo (H-Oil)</b>	El proceso combina el craqueo de fracciones pesadas (gasóleos, destilados ligeros y pesados) con la hidrogenación de las fracciones craqueadas. Por medio de este proceso es posible la producción de turbosina, diésel y gasolina.
<b>Reducción de viscosidad de fracciones pesadas (visbreaking)</b>	El proceso <i>visbreaking</i> es realizado para disminuir la viscosidad de los residuos de vacío. En este proceso se obtiene gasolina, destilados (diésel y turbosina) y residuos para la producción de combustóleo.
<b>Coquización</b>	Consiste en la conversión de fondos de vacío, para la obtención de naftas, destilados, gasóleos y coque de petróleo.
<b>Isomerización</b>	Consiste en la isomerización de butano para producir naftas con alto número de octano.
<b>Desaromatización y desparafinación de lubricantes</b>	Para remover los compuestos aromáticos y parafinas de alta temperatura en aceites lubricantes, por medio de procesos de extracción con disolventes orgánicos.

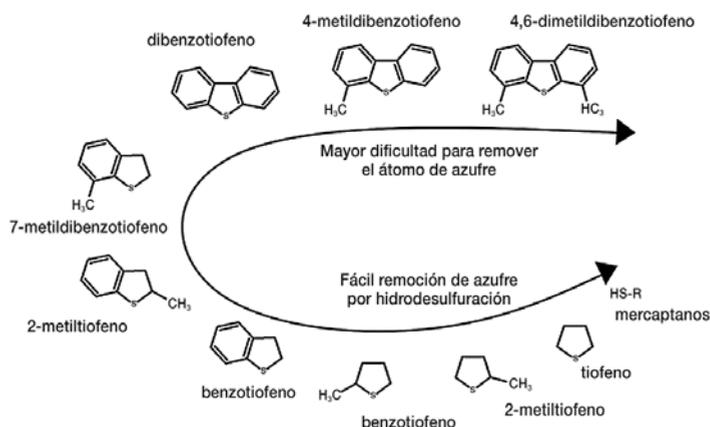
Fuente: Elaboración de los autores con base en Raseev *et al.* (2003), Fahim *et al.* (2010) y Meyers (1996).

ligeras obtenidas del craqueo catalítico, coquización y *visbreaking*, son combinadas en el *pool* de gasolinas. Para aumentar el número de octano de las gasolinas se realizan procesos de isomerización y alquilación. Adicionalmente, el MTBE es agregado al *pool* de gasolinas para mejorar el número de octano. De forma similar, el *pool* de diésel se obtiene por medio de la mezcla de naftas pesadas y parte de los gasóleos ligeros y/o pesados, las especificaciones comerciales se alcanzan por medio de procesos posteriores al *pool* de diésel.

El uso de combustibles fósiles para el abastecimiento de energía de fuentes móviles y no móviles, implicará un aumento considerable de contaminación ambiental. Según datos de la International Energy Agency (2019), la demanda mundial de combustibles de origen fósil se incrementará más del 15% (más de 106 millones de barriles por día para el 2040) respecto al actual consumo (~92 millones de barriles por día). La futura demanda de combustibles requerirá mejores y más unidades de refinación para satisfacer la demanda energética; lo cual contribuirá a mayores problemas de contaminación ambiental.

El azufre es uno de los principales contaminantes generados durante la combustión incompleta de los combustibles fósiles, principalmente en forma de óxidos ( $SO_x$ ). La figura 1 muestra los COA más representativos, contenidos en las fracciones de petróleo que son comúnmente utilizadas como combustibles para fuentes móviles y no móviles. Los COA del tipo mercaptanos usualmente son encontrados en el gas y naftas ligeras provenientes de la destilación atmosférica. Los compuestos de tipo tiofeno, alquil-tiofeno, benzotiofenos, alquil-benzotiofeno y dibenzotiofeno se encuentran presentes en la gasolina. Compuestos de tipo dibenzotiofeno (DBT) y alquil-DBT son encontrados en fracciones de petróleo más pesadas como la turbosina (*jet fuel*) o diésel.

**Figura 1.** Compuestos orgánicos de azufre (COA), más representativos, contenidos en las fracciones de petróleo utilizadas como combustibles



Fuente: Elaboración de los autores.

La hidrodesulfuración (HDS) remueve la mayor cantidad de los COA contenidos en las fracciones de petróleo. En la HDS, las fracciones de petróleo son tratadas a alta presión de  $H_2$  (2 - 10 MPa) y alta temperatura (300 - 400 °C), utilizando principalmente catalizadores a base de sulfuros de Mo, promovidos por Ni o Co y soportados en alúmina ( $Al_2O_3$ ). El átomo de S es removido de los COA por medio de la hidrogenación de la parte aromática y por la ruptura directa del enlace C-S (hidrogenólisis). El  $H_2S$  generado debe ser retirado del reactor de HDS, porque es adsorbido sobre los sitios activos del catalizador y disminuye su actividad catalítica (Saleh, 2020; Song, 2003).

En el proceso de HDS, se remueven fácilmente mercaptanos, tiofenos y sulfuros. Los COA del tipo benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilo-sustituídos son más difíciles de remover (compuestos refractarios o recalcitrantes). Ha sido ampliamente reportado que la eficiencia del proceso de HDS depende del tipo de fracción a tratar, es decir, del tipo de COA contenido (Srivastava *et al.*, 2012; Barbosa *et al.*, 2014).

Los COA que presentan mayor dificultad para la remoción del átomo de S (figura 1) son menos reactivos en la HDS. Es decir, la reactividad de los COA del tipo DBTs es menor, en comparación con tiofeno y BT. Esta tendencia en la reactividad es debida al impedimento estérico en la cercanía del átomo de S. Las moléculas de mayor tamaño y con mayor número de grupos alquilo-sustituídos son más difíciles de adsorber en la superficie catalítica. Adicionalmente, estas moléculas interactúan débilmente con el átomo de hidrógeno debido a su mayor volumen; lo cual dificulta la remoción de S en este tipo de compuestos (Saleh, 2020; Sikarwar *et al.*, 2018).

Las fracciones ligeras (bajo contenido de S) provenientes, por caso, de la torre de destilación primaria, contienen alrededor de 1000 ppm de S y las fracciones pesadas (alto contenido de S) derivadas, por ejemplo, de la desintegración catalítica o coquización contienen alrededor de 3000 ppm de S. Después del proceso convencional de HDS, el contenido de S promedio de las fracciones ligeras es aproximadamente de 150-300 ppm y las fracciones pesadas contienen más de 500 ppm de S. Tomando en cuenta las remociones promedio de S, comentadas anteriormente, la eficiencia del proceso HDS es aproximadamente del 90% (Stanislaus *et al.*, 2010).

En las últimas décadas, la cantidad de S en los combustibles de origen fósil ha sido regulada para evitar la liberación de compuestos nocivos al medio ambiente. A nivel industrial, la remoción de S se debe realizar para evitar el envenenamiento de los catalizadores de proceso y evitar la corrosión de equipos de refinación. Adicionalmente, el desarrollo de nuevas tecnologías requiere contenidos de ultra bajo o nulo contenido de S para los futuros motores de gasolina y diésel (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles [OICA], 2020) y en el ámbito de las energías renovables (Sadegh-Vaziri *et al.*, 2019).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) comparó la contaminación en 795 ciudades de 67 países, para ello analizó los niveles de partículas ( $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ ) durante cinco años de 2008 a 2013. Estas partículas contienen sul-

fatos, nitratos y carbón, que entran a los pulmones y el sistema cardiovascular envenenándolos y causando graves riesgos para la salud. Estos estudios presentan nueve ciudades mexicanas entre las urbes con más contaminación. La Ciudad de México no es la ciudad más contaminada del país, Monterrey (Nuevo León) es la urbe con más contaminación, según el estudio Global Urban Ambient Air Pollution Database, realizado por la OMS. La medición señala que la capital regia registró 36  $PM_{2.5}$ ; le sigue Toluca con 33; Salamanca con 28, León con 27 y la quinta ciudad más contaminada del país es Irapuato con 26 PM. En el sexto lugar está Silao con 24  $PM_{2.5}$ ; Puebla y la Ciudad de México comparten el séptimo lugar con 20 y el último lugar fue Guadalajara con 19  $PM_{2.5}$ . Según la OMS, los niveles de contaminación aumentaron 8% en algunas regiones del mundo, sobre todo en aquellas de bajo ingreso. Lo cual muestra la gravedad que representa las emanaciones hoy en día.

La remoción de los COA es crucial para satisfacer las regulaciones ambientales actuales, las cuales han sido impuestas en la mayoría de los países industrializados. Podemos citar como modelos la norma europea EURO VI, la Clean Air Acta en Estados Unidos (EPA) y la norma NOM-016-CRE-2016 en México, donde, en general, se establece un límite máximo de 10 ppm de S en los combustibles de origen fósil.

De acuerdo con los datos de la International Energy Agency (2019), la mayor parte de las reservas de crudo de petróleo probadas a nivel mundial son crudos pesados. Es decir, las reservas encontradas tienen baja gravedad API y un alto contenido de S (> 5000 ppm). Con base en los pronósticos de creciente incremento en materia de combustibles, la complejidad de refinación de los crudos se incrementará y la generación de contaminación ambiental por emisiones de S será muy alta.

Al igual que en el caso de México, varios países se enfrentan al problema de producir combustibles con ultra bajo contenido de S (UBA, con menos de 10 ppm de S) sin tener la infraestructura adecuada, por lo que deberán importar combustibles de mayor calidad o hacer frente a los altos costos de inversión para nuevos catalizadores o reactores de HDS.

Para lograr contenidos de UBA, la HDS debe realizarse con una eficiencia del 99.99 %. El reto para las refinerías actuales será llevar a cabo la reacción de HDS a temperaturas mayores de 300 °C y presiones mayores de 10 MPa en los reactores de HDS convencionales. En este sentido, han surgido diferentes propuestas como: 1) el uso de reactores de HDS con menor velocidad espacial (LSHV) o reactores convencionales hasta 7 veces más grandes; 2) realizar el proceso HDS en multietapas; 3) retirar el  $H_2S$  del reactor de HDS para evitar el envenenamiento del catalizador; 4) la implementación de mejoras internas dentro del reactor, para favorecer los procesos difusionales, y, 5) el uso de catalizadores avanzados de última generación para el proceso de HDS (Saleh, 2020 y 2019).

En lo que respecta a las modificaciones en el proceso convencional de HDS para hacerlo más efectivo y que se alcance el UBA, la formulación de ca-

talizadores avanzados representa una de las más interesantes propuestas. Los catalizadores avanzados para el proceso de HDS han sido desarrollados en diversas directrices (Stanislaus *et al.*, 2010): 1) mejorar la hidrogenación del anillo aromático de los COA para así permitir la remoción del heteroátomo de S con mayor facilidad; 2) aumentar la acidez superficial del catalizador para isomerizar los grupos alquilo y acceder más fácilmente al átomo de S; 3) aumentar la resistencia a inhibidores ( $H_2S$  y compuestos nitrogenados); 4) incrementar la cantidad de metal activo (Mo y/o W) y de sus promotores (Co o Ni); 5) modificar el método de preparación de los catalizadores agregando aditivos con distintas funciones como P, B, F; 6) la incorporación de metales nobles como Pt, Pd, Ru, y, 7) el uso de soportes con alta área superficial y estructura de tipo jerárquica, como lo es la MCM-41, C en distintas formas (grafito, carbón activado, grafeno),  $TiO_2$ ,  $TiO_2-Al_2O_3$ ; por mencionar algunas.

Compañías como Akzo Nobel y Exxon sintetizaron catalizadores a base de  $Al_2O_3$  con alta área superficial (KF 756), porosidad (KF 757) y una alta dispersión metálica. También formularon catalizadores con una mayor cantidad de sitios activos tipo II (STARS), los cuales han mostrado una alta adsorción del heteroátomo de S. Akzo Nobel, Exxon y Nippon Ketjen desarrollaron catalizadores de tipo másico (NEBULA) que no requieren soportes porosos y que son muy activos para la remoción de S de los COA recalcitrantes. Los catalizadores avanzados de HDS han mostrado ser de 2 a 16 veces más activos que los catalizadores convencionales a base de CoMo o NiMo (Babich *et al.*, 2003; Song, 2003). UOP projects, Chevron y EMRE desarrollaron el proceso de desulfuración en varias etapas para lograr la desulfuración profunda; con este proceso se obtuvo una corriente tratada con un contenido de 5 ppm de S al final del último reactor. El proceso en varias etapas consiste en utilizar diferentes tipos de catalizadores en los reactores o en ciertas zonas de los reactores, para así eficientizar el uso de catalizadores avanzados en el proceso. La mayor severidad de las condiciones de proceso en la HDS en una o varias etapas de operación, puede implicar en algunos casos la disminución de características comerciales estipuladas, como es el contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, contenido total de aromáticos polinucleares, así como la temperatura final de destilación. Por lo tanto, se requiere mayor investigación en torno a este tipo de tecnologías (Stanislaus *et al.*, 2010).

Es en este sentido, que la investigación de tecnologías alternativas o complementarias para la producción de combustibles con UBA o nulo contenido de S ha sido extensivamente desarrollada en las últimas décadas. Las tecnologías alternativas o complementarias surgen debido a la necesidad de: 1) reducir el capital de inversión para la obtención de combustibles con UBA, y, 2) facilitar la remoción de los COA, como son los DBTs alquil-sustituidos, principalmente en las posiciones 4 y 6. Algunas de estas tecnologías pretenden complementar al proceso de HDS para alcanzar el nivel de UBA o nulo contenido de S, otras en cambio pretenden sustituir el proceso de HDS.

## Tecnologías y procesos alternativos para la desulfuración profunda

De acuerdo con Srivastava (2012), Stanislaus *et al.* (2010) y Sikarwar *et al.* (2018), seis tecnologías fisicoquímicas de separación pueden ser consideradas como alternativas o complementarias para lograr el UBA. A continuación, se describirán brevemente cada una de ellas.

### Biodesulfuración

La biodesulfuración (BDS) es una tecnología en la cual el S es removido de las fracciones de petróleo por medio de bacterias que metabolizan el S, el cual es necesario para mantener la estructura de algunas coenzimas, aminoácidos y proteínas. Las bacterias son capaces de satisfacer su requerimiento de S de diferentes fuentes, como compuestos del tipo DBT y sus alquilderivados (DBTs), reduciendo el contenido de S de la fracción tratada. El azufre es removido por medio de la ruptura de los enlaces C-C (degradación destructiva) o por medio de la ruptura de los enlaces C-S (desulfuración directa). Los COA pueden ser removidos selectivamente por distintas cepas de microorganismos. Se ha desarrollado una extensiva investigación para cultivar microorganismos con amplio espectro de desulfuración y en distintos ambientes orgánicos. Energy BioSystems Corporation implementó la BDS de manera comercial para el tratamiento de diésel; los surfactantes generados se utilizaron como producto de valor agregado (farmacéuticos). Una complejidad de la BDS es mantener vivos a los microorganismos a altas temperaturas y distintos valores de pH, además del alto costo del proceso (Lateef *et al.*, 2019; Saleh, 2019).

### Destilación reactiva de la fracción a desulfurar

La destilación reactiva es una tecnología que conjunta la desulfuración y la separación de productos en un mismo equipo. Se propone utilizar los catalizadores convencionales de la HDS o catalizadores avanzados. La eficiencia en la remoción de los COA se puede incrementar debido a la separación simultánea de los productos de reacción. Otro aspecto importante es que la vida del catalizador se prolongaría debido a la disipación del calor en el sistema de reacción. El reactor de destilación reactiva puede tener más de una alimentación; por lo tanto, las fracciones ligera y pesada pueden ser tratadas de manera independiente en camas catalíticas adecuadas para remover los COA particulares de cada fracción. Para mejorar la eficiencia del proceso las fracciones a tratar pueden ser alimentadas en cocorriente o contracorriente (Cárdenas-Guerra *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2012).

### Adsorción de compuestos organoazufrados (COA)

La remoción de COA por la tecnología de adsorción consiste en su remoción utilizando un adsorbente sólido. De tal modo, la eficiencia en la remoción depende de la capacidad de adsorción del adsorbente, la selectividad hacia

los COA, la estabilidad del sólido y su regenerabilidad. La adsorción puede ser física o química. En la adsorción física, los COA son adsorbidos en el sólido, posteriormente, estos son retirados del adsorbente, y, en una fase final, el sólido se regenera para recuperar su capacidad de adsorción. En la adsorción reactiva se utiliza una corriente de  $H_2$ , los COA interactúan con el adsorbente sólido y los COA son adsorbidos en la superficie del sólido en forma de sulfuros. Al separar los COA del sólido, el S se libera en forma de  $H_2S$ , S elemental o  $SO_x$ , mientras que los hidrocarburos permanecen sin cambios estructurales. Phillips Petroleum Co. reportó remover el 98% de S, por medio del proceso de adsorción reactiva S Zorb, de una corriente alimentada con 1100 ppm de S. La calidad del combustible no disminuyó a pesar de las condiciones severas (340 °C - 410 °C y 0.2 - 2 MPa) de operación. El SARS es un proceso de adsorción selectiva que utiliza complejos organometálicos a base de metales de transición, soportados en materiales porosos como: zeolitas, óxidos metálicos y carbón activado. En este proceso, los COA son adsorbidos a presión y temperatura ambiente. Se desulfuró una corriente de gasolina comercial con un contenido inicial de 210 ppm de S, por medio del proceso PSU-SARS de adsorción selectiva, logrando contenidos menores de 10 ppm de S. Se ha propuesto el uso de la tecnología SARS antes del proceso convencional de HDS. De tal manera que los COA más refractarios pueden ser removidos selectivamente en el adsorbente sólido y, posteriormente, los compuestos de S menos refractarios pueden ser fácilmente removidos por HDS en reactores convencionales (Leea *et al.*, 2019; Sikarwar *et al.*, 2018). La figura 2a muestra un esquema representativo del proceso de desulfuración por adsorción.

### Extracción líquido-líquido con disolventes

Los COA pueden ser removidos por medio de extracción física, utilizando principalmente disolventes orgánicos. La tecnología se basa en la diferencia de polaridad entre los COA y el disolvente de extracción. Se ha reportado la remoción de 50 a 90% de COA en corrientes tratadas utilizando disolventes polares como alcohol, acetona, polietilenglicol y disolventes con nitrógeno. También se han utilizado acetonitrilo, dimetil sulfóxido y tetrametil sulfona como disolventes de extracción. La mayor remoción de COA se alcanza con varios ciclos de extracción. El proceso de extracción se realiza en segundos o minutos dependiendo del disolvente utilizado. La regeneración del disolvente se realiza por medio de un proceso de destilación para remover los COA y reutilizar el disolvente en otros ciclos. El uso de líquidos iónicos (LI) también ha sido reportado para la extracción líquido-líquido de los COA, debido a que la fuerza iónica de los LI puede ser modificada por medio de la inserción de grupos catiónicos o aniónicos. Se ha propuesto que para la obtención de una corriente con UBA, se realice primero la extracción física con disolventes orgánicos o polares y posteriormente la remoción de los COA más refractarios con LI (Chandran *et al.*, 2019; Królikowski, 2019).

## Alquilación de COA

La alquilación es una tecnología que se enfoca principalmente en la remoción de COA de destilados ligeros (gasolinas) por medio de la incorporación de grupos funcionales a los COA recalcitrantes. La alquilación de los COA aumenta el punto de ebullición de los mismos. Los compuestos alquilados pueden ser separados de la fracción tratada por medio de destilación. British Petroleum comercializó el proceso *olefinic alkylation of thiophenic sulfur* (OATS), para remover el S de las corrientes de gasolinas de FCC por medio de la adición de olefinas a los COA. Se utilizan catalizadores ácidos como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{SbCl}_5$  soportado en sílice, alúmina o sílice-alúmina. Los COA alquilados aumentan significativamente su temperatura de ebullición respecto a los COA sin alquilar. Por ejemplo, la temperatura de ebullición para el tiofeno es de  $\sim 85^\circ\text{C}$ , y para 3-hexiltiofeno y 2-octiltiofeno es de 221 y  $259^\circ\text{C}$ , respectivamente. La corriente tratada se envía a una columna de destilación donde se obtiene una corriente libre de S en el destilado y una corriente con alto contenido de S en los fondos. Por medio de tecnología OATS se logró remover el 95.5% de S de una corriente con un contenido inicial de 2330 ppm de S, obteniéndose una corriente con UBA ( $< 10$  ppm). La calidad del combustible se mantuvo después del tratamiento con el proceso OATS. Se propone combinar el proceso OATS con la tecnología de HDS; y se sugiere utilizar la tecnología OATS, seguida de destilación y posteriormente la HDS convencional para remover los COA que permanecen en la corriente tratada (Guo *et al.*, 2011 y 2012).

## Desulfuración oxidativa (ODS)

La desulfuración oxidativa es una tecnología que permite la remoción de los COA, principalmente en destilados intermedios, por medio de la oxidación a sus correspondientes sulfonas, utilizando un catalizador y un agente oxidante (peróxidos orgánicos o  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Las sulfonas son compuestos más polares que sus respectivos COA, lo cual permite la separación de estos por medio de un proceso de adsorción, destilación o extracción. La ODS es propuesta como un tratamiento complementario al proceso de HDS convencional. De esta manera se remueven los COA más recalcitrantes en la ODS, como son los DBTs y sus alquilderivados (4-MDBT y 4,6-DMDBT). Con la ODS se pueden alcanzar niveles de UBA ( $< 10$  ppm) a temperaturas menores de  $100^\circ\text{C}$  y presión ambiente. Se han reportado sistemas de oxidación-extracción (OE) y de extracción-oxidación (EO) dependiendo del orden de las etapas del proceso. En los sistemas OE, los DBTs son oxidados dentro de la corriente a tratar y, posteriormente, las sulfonas generadas son extraídas de la fase tratada, dejando la corriente sin DBTs recalcitrantes. En los procesos de EO, los DBTs son primero removidos con un disolvente de extracción y más adelante son oxidados en la fase del disolvente. Mejor que estos procesos (EO u OE), es realizar la extracción y reacción de oxidación simultáneamente, cuando se utiliza un disolvente de extracción en el mismo equipo de reacción. En un

solo equipo de proceso se logran mayores eficiencias en la remoción de DBTs y se pueden minimizar los costos de operación (Hossain *et al.*, 2019).

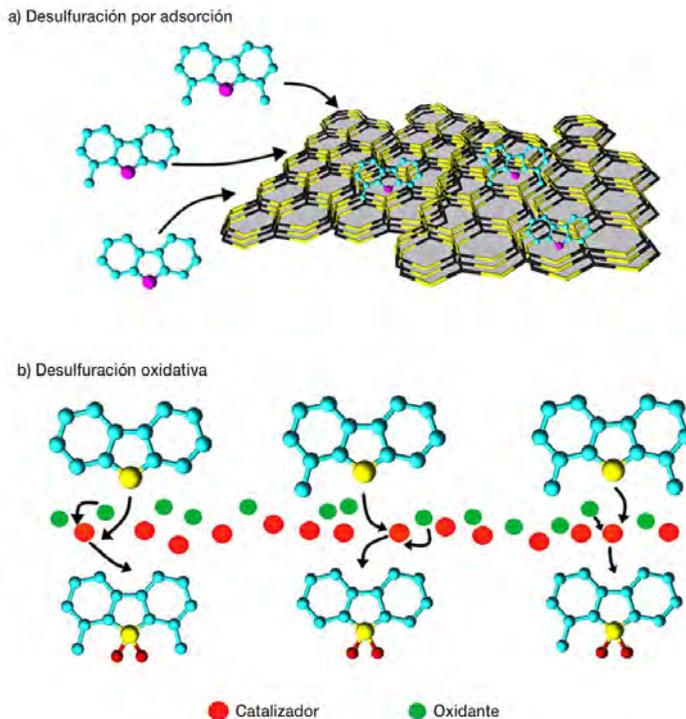
El proceso de ODS puede ser homogéneo o heterogéneo, dependiendo de la fase del catalizador. Los catalizadores utilizados en la ODS homogénea usualmente son ácidos orgánicos como el ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, ácidos carboxílicos, polioxometalatos, etc. La reactividad de los DBTs está en función de la densidad electrónica de las especies de S; la mayor reactividad se presenta con las especies que tienen altos valores de densidad electrónica sobre el heteroátomo de S. De manera general, el oxidante utilizado activa el ácido, formando un perácido, el cual es una especie altamente oxidante. Después, por medio de la adición electrofílica del átomo de S al perácido formado, se forma la especie sulfóxido. Consecutivamente, la sulfona es generada por medio de la adición electrofílica del átomo de S del sulfóxido a una molécula de perácido. La rapidez de formación del sulfóxido y la sulfona dependen de la fuerza del perácido formado y la densidad electrónica de las especies de S.

La ODS en procesos heterogéneos requiere de catalizadores sólidos para llevar a cabo la oxidación de los DBTs. Los óxidos de metales de transición con alto estado de oxidación y acidez de Lewis son utilizados como fase activa, como W (VI), Mo (VI) o V(V) soportados en alúmina, titanía, silicatos, zeolitas, entre otros. La reactividad de los DBTs en sistemas heterogéneos es independiente de la densidad electrónica alrededor del átomo de S y es función del impedimento estérico. El mecanismo de reacción en sistemas heterogéneos sugiere que la molécula de oxidante (grupo peróxido) activa el metal de transición para formar un peroxocomplejo o peroxometal, en la superficie catalítica. Posteriormente, un ataque nucleofílico del COA (adsorbido en la superficie catalítica) al peroxocomplejo formado, da lugar a la formación del sulfóxido; la formación de la sulfona se da de manera consecutiva por el ataque nucleofílico del S en el sulfóxido a una especie de peroxocomplejo. También se ha realizado la ODS en procesos de tipo electroquímico, seguido de un proceso de extracción de las sulfonas; por medio de energía ultrasónica y por medio de sistemas en emulsión (Rajendran *et al.*, 2020). La figura 2b muestra un esquema representativo del proceso de desulfuración oxidativa.

La tecnología ODS ha sido ampliamente estudiada debido a su potencial para lograr UBA o nulo contenido de S en las fracciones tratadas y a su bajo costo de inversión. En este sentido, diversos procesos de ODS han sido comercializados por varias compañías, a continuación se comentarán los más importantes (Stanislaus *et al.*, 2010).

*Sulpho process* utiliza la tecnología de *sonocracking*, donde la energía de ultrasonido es aplicada a una corriente de agua y combustible, produciendo la cavitación a las burbujas formadas de tamaño nanométrico. Al expandirse y reventarse las burbujas se genera un exceso de calor y presión. El  $H_2O_2$  y el catalizador (solubles en la fase acuosa de las burbujas) permiten la reacción de oxidación en milisegundos. El tiempo de residencia en el reactor es menor

**Figura 2.** Esquemas representativos de los procesos de: a) desulfuración por adsorción, y, b) desulfuración oxidativa.



Fuente: Elaboración de los autores.

a 1 minuto. Las sulfonas generadas son extraídas a la fase acuosa por polaridad. La refinería italiana IPLOM Petroleum trató 350 barriles por día de diésel ligero por tecnología ultrasónica obteniendo un contenido final de 10 ppm de S.

Lyondell Chemical Process utiliza tertbutil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante y un catalizador propiedad de Lyondell, en un reactor de cama fija a 90 °C y presión de 0.7 MPa. La reacción de oxidación se produce en menos de 10 minutos. La remoción de sulfonas se realiza con un disolvente de extracción, el cual se recupera por medio de destilación y se recircula al proceso. Se desulfuró una corriente con 350–500 ppm de S y se procesaron 30,000 barriles por día (BPD). En el proceso se obtienen de 50 a 100 BPD de sulfonas, las cuales pueden ser enviadas para coquización o a algún bioproceso; adicionalmente, el alcohol tertbutílico (producto de la descomposición de TBHP) puede ser utilizado para producir MTBE. Con esta tecnología se obtienen menos de 10 ppm de S en la corriente final.

El proceso ENI-UOP utiliza peróxidos orgánicos como oxidantes o se puede generar el oxidante por oxidación directa de hidrocarburos con el aire.

En el proceso se alimenta una corriente de combustible con aire, se mezcla con el oxidante generado o adicionado y la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor a menos de 100 °C y 0.7 MPa. Se utiliza un catalizador heterogéneo, propiedad de UOP, en un reactor de cama fija y se obtiene un 98% de conversión. Las sulfonas generadas son separadas en la sección de separación por medio de procesos de adsorción o extracción. La ventaja es la producción *in situ* del oxidante.

El proceso *Unipure ASR-2*, desarrollado por Unipure y Texaco, es una técnica homogénea que utiliza ácido fórmico y  $H_2O_2$ . La corriente oxidada es enviada a un separador de fases, las sulfonas son recuperadas por medio de adsorción en una cama de alúmina. La alúmina se regenera con metanol y es reutilizada en el proceso. El tiempo de reacción es corto y se utilizan bajas temperaturas y presión de operación. Una planta piloto en Valero Energy Corp's Krotz Spring (LA Refinery) trató corrientes de diésel con 500 ppm de S y se obtuvo diésel con menos de 8 ppm de S.

El proceso *Petro Star's Conversion/Extraction Desulfurization (CED)*, desarrollado por US Department of Energy y Degussa, utiliza peroxiácido acético para la oxidación de los DBTs a temperaturas menores de 100 °C y 0.1 MPa. La desulfuración de una corriente con 3500 ppm de S, redujo su contenido a menos de 20 ppm. Adicionalmente, con esta tecnología se mejora el número de cetano y la densidad API. Las sulfonas son posteriormente separadas por extracción con disolventes.

## Perspectivas sobre la desulfuración de combustibles y el uso de combustibles de origen fósil y no fósil

Mientras el ultra bajo o nulo contenido de S no sea alcanzado por la tecnología convencional de HDS, las tecnologías complementarias o alternativas seguirán siendo investigadas para lograr este fin. Los crudos de petróleo más pesados son parte mayoritaria de las reservas mundiales, por lo tanto, la complejidad para la remoción de S será cada vez mayor. En este sentido, las tecnologías complementarias serán extensivamente investigadas y desarrolladas, ya que la remoción de S es de vital importancia ambiental e industrial. Investigaciones similares han sido realizadas para la remoción de compuestos de N, aromáticos y otros compuestos dañinos que son liberados al medio ambiente.

Es importante mencionar los considerables desarrollos realizados para la obtención de combustibles a base de fuentes no fósiles. Según datos de la International Energy Agency (2019) las reservas de petróleo mundiales tendrán una caída dramática hacia el año 2030. La dependencia de los hidrocarburos en la actualidad es de vital importancia, pues de esto depende el bienestar y nivel de confort de la sociedad moderna, sin olvidar mencionar que los hidrocarburos (directa o indirectamente) son la base de muchas industrias a nivel mundial: energéticos, polímeros, detergentes, cosméticos, por mencionar solo algunas.

La producción de combustibles a base de fuentes no fósiles se basa principalmente en la generación de cadenas de hidrocarburos a partir de biomasa y/o la oligomerización de hidrocarburos de bajo peso molecular. La primera generación de combustibles sintéticos se desarrolló a partir de aceites vegetales puros, especies oleaginosas (palma, soya, girasol, etc.), o aceites usados, con las cuales se podía producir combustibles como la gasolina o diésel. Sin embargo, los principales problemas generados por esta primera generación de combustibles sintéticos, fueron: 1) comprometer las cosechas que servían de alimentos, y, 2) las bajas especificaciones y calidad de los combustibles obtenidos. La segunda generación de combustibles sintéticos comprendió el plantío de cosechas para el fin particular de producir biocombustibles. No obstante, los biocombustibles generados aún no superaban el problema de la baja calidad y especificaciones (Garlapati *et al.*, 2019).

Actualmente, la tecnología de la pirólisis de biomasa (procesos termoquímicos) se encuentra ampliamente desarrollada, algunos de los productos de la pirólisis son utilizados como materia prima para la obtención de combustibles sintéticos (Sharifzadeh *et al.*, 2019). Por ejemplo, el gas de síntesis (*syngas*), compuesto por CO e H<sub>2</sub>, puede obtenerse como producto de la pirólisis, además de hidrocarburos de bajo peso molecular. A partir del *syngas* se pueden obtener combustibles sintéticos por medio del proceso de Fischer-Tropsch, en donde hidrocarburos de bajo peso molecular pueden ser oligerizados a hidrocarburos de alto peso molecular. Las investigaciones realizadas por la tecnología de Fischer-Tropsch han mostrado buenos resultados, tanto en la cantidad como en la calidad de los combustibles generados (Dos Santos *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2020). Otros procesos importantes para la obtención de combustibles sintéticos son, por ejemplo, las investigaciones realizadas para la obtención de dimetil éter (DME), como sustituto de diésel, por medio de la deshidratación catalítica de metanol (Stepanenko *et al.*, 2019; Bateni *et al.*, 2019). Recientes trabajos también apuntan a la generación de combustibles sintéticos por medio de la captura de CO<sub>2</sub> y su posterior uso en el proceso de Fischer-Tropsch o en la producción de DME y otros compuestos de alto valor energético (Ateka *et al.*, 2020). Sin duda alguna, los combustibles sintéticos presentan la ventaja de no contener sustancias nocivas como el S (y otros elementos), por lo cual, no sería necesario un proceso de remoción de las mismas. La combustión de estos hidrocarburos sintéticos es más limpia en comparación con la combustión de los hidrocarburos de origen fósil (Demirbas, 2009; Li *et al.*, 2018; Grazia, 2018).

La investigación de energías alternativas no se limita a la búsqueda y desarrollo de combustibles sintéticos. En las últimas décadas se ha desarrollado investigación intensiva para la generación de H<sub>2</sub> (Sharmil *et al.*, 2020). También se ha incrementado la investigación para la mejora de baterías (Ajajnovic *et al.*, 2019). La generación de H<sub>2</sub> es, sin lugar a duda, con el propósito de obtener energía limpia para diversos procesos. Empero, las tecnologías actuales deberán hacer la transición hacia el uso de hidrógeno como fuente

de energía. Lo cual representa que las tecnologías a base de hidrógeno requieren mayor tiempo para ser desarrolladas y alcanzar su completa aplicación. El desarrollo de potentes baterías a base de litio o de carbono es una realidad; sin embargo, problemas como el almacenamiento de energía son todavía el principal reto a enfrentar (Yue *et al.*, 2019). Con el desarrollo de estas tecnologías, los vehículos de transportación serían menos o nulamente dependientes de los combustibles fósiles. De acuerdo con la OICA (2020), todas las compañías armadoras de vehículos automotores tienen por lo menos un vehículo que funciona totalmente a base de baterías; aunque la autonomía de estos vehículos debe mejorar. Países industrializados como Holanda, Francia, Alemania o Noruega han apostado totalmente a vehículos eléctricos, de acuerdo con legislaciones gubernamentales propias (Rietmann *et al.*, 2019; Kotilainen *et al.*, 2019). Con la idea de que, los vehículos con motores de combustión interna a base de combustibles fósiles serán reemplazados totalmente o en su mayoría por motores a base de baterías en los próximos años. El futuro cambio a vehículos eléctricos en países industrializados es principalmente con fines de remediación ambiental y en este sentido, con el paso de los años, será menor la dependencia de los combustibles de origen fósil para los vehículos automotores. No obstante, habría que considerar: 1) si los transportes de carga (como camiones, barcos, trenes y aviones) podrían ser totalmente eléctricos, o se tendrá que seguir utilizando fracciones pesadas como combustible; 2) ¿de dónde se obtendrá la energía de recarga para las baterías para transportes con una autonomía limitada?; la respuesta podría ser de una termoeléctrica que utilice combustóleo para generar energía eléctrica. Es así entonces, que la dependencia de combustibles fósiles es un tema que todavía tiene futuro, por lo que será necesario seguir teniendo en cuenta las precauciones necesarias para el cuidado de los seres vivos, el medio ambiente y el sector industrial. Esto anterior se logrará en buena medida, por medio del perfeccionamiento de los procesos de desulfuración y en general de los procesos que permitan la obtención de combustibles que sean más amigables con el medio ambiente. Sin duda alguna, el desarrollo y aplicación de la nanotecnología en las diversas tecnologías analizadas ha permitido y permitirá lograr avances importantes en beneficio de la sociedad. Hoy en día, el desarrollo de nanoestructuras, nanopartículas y sistemas catalíticos del orden nanométrico ha marcado un importante avance en el desarrollo de la catálisis. Así entonces, es de esperar que la nanotecnología permita enfrentar y resolver las problemáticas actuales que comprometen el bienestar de la humanidad.

## Conclusiones

Se ha presentado un análisis de la importancia de los procesos para la remoción de S de los combustibles fósiles y una perspectiva a futuro de estos. El azufre se encuentra de manera natural en el crudo de petróleo. La presencia

de S es resultado de las reacciones de condensación, polimerización y entrecruzamiento de biopolímeros azufrados de la materia orgánica sedimentada hace millones de años. El crudo es sometido a procesos de refinación para la remoción de S, pues su presencia es indeseable desde el punto de vista de salud pública, ambiental e industrial. El proceso de hidrodesulfuración (HDS) es el método convencional para remover el S del crudo de petróleo. Pero, la HDS ha mostrado limitantes para lograr un ultra bajo contenido de azufre (menos de 10 ppm). Debido a esto, están siendo revisadas algunas tecnologías alternativas o complementarias para lograr la desulfuración profunda de combustibles. Los procesos de desulfuración seguirán en mejora y desarrollo continuo, mientras el petróleo sea utilizado como fuente de abastecimiento de energía. De manera paralela al desarrollo de mejores tecnologías para remover el S de combustibles fósiles, se han realizado importantes avances en materia de combustibles sintéticos y energías alternativas. La producción de combustibles sintéticos a partir de procesos de pirólisis, captura de CO<sub>2</sub> y Fischer-Tropsch, así como la generación de hidrocarburos de alto valor energético como DME son promisorias alternativas para la obtención de combustibles más amigables con el medio ambiente. La producción de H<sub>2</sub> y el mejoramiento de baterías eléctricas son una alternativa más, la cual sigue en proceso de desarrollo, para evitar la dependencia de combustibles de origen fósil.

## Referencias

- 14Ajanovic, A., Haas, R. (2019). Economic and environmental prospects for battery electric and fuel cell vehicles: A review. *Fuel Cells*, 19(5): 515-529. <https://doi.org/10.1002/face.201800171>
- Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. (2020). Strategies for the intensification of CO<sub>2</sub> valorization in the one-step dimethyl ether synthesis process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(2): 713-722. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05749>
- Babich, I., Moulijn, J. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82: 607-631. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., De Rio, Amador E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(3): 37-60. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323632128003>
- Beydoun, Z. R. (2007). Prehistoric, ancient and mediaeval occurrences and uses of hydrocarbons in the Greater Middle East region. *Journal of Petroleum Geology*, 20(1): 91-95. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.1997.tb00757.x>
- Bateni, H., Able, C. (2019). Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review. *Catalysis in Industry*, 11: 7-33. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>

- Bordenave, M. L. (1993). *Applied petroleum geochemistry*. France: Technip- Rueil-Malmaison.
- Cárdenas-Guerra, J. C., López-Arenas, T., Lobo-Oehmichen, R., Pérez-Cisneros, E. S. (2010). A reactive distillation process for deep hydrodesulfurization of diesel: Multiplicity and operation aspects. *Computers & Chemical Engineering*, 34(2): 196-209. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.07.014>
- Chandran, D., Khalid, M., Walvekar, R., Mubarak, N. M., Dharaskar, S., Wong, W. Y., Gupta, T. C. S. M. (2019). Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 275: 312-322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>
- Connan, J., Deschesne, O. (1992). Archaeological bitumen: identification, origins and uses of an ancient near eastern material. *Materials Research Society Proceedings*, 267: 683. <https://doi.org/10.1557/PROC-267-683>
- Demirbas, M. Faith. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86: S151-S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- Dos Santos, R. G., Alencar, A. C. (2019). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, en prensa, prueba corregida: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>
- Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., Elkilani, A. (2010). *Fundamentals of petroleum refining*. Amsterdam: Elsevier.
- Garlapati, V. K., Tewari, S., Ganguly, R. (2019). Life cycle assessment of first-, second-generation, and microalgae biofuels. *Advances in feedstock conversion technologies for alternative fuels and bioproducts*, New Technologies, Challenges and Opportunities Woodhead Publishing Series in Energy: 355-371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817937-6.00019-9>
- Grazia, L. (2018). State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 27: 326-354. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.08.005>
- Guo, B., Wang, R., Li, Y. (2011). Gasoline alkylation desulfurization over Amberlyst 35 resin: Influence of methanol and apparent reaction kinetics. *Fuel*, 90(2): 713-718. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.010>
- Guo, B., Li, Y. (2012). Analysis and simulation of reactive distillation for gasoline alkylation desulfurization. *Chemical Engineering Science*, 72: 115-125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.016>
- Hossain, M. N., Park, H. C., Choi, H. S. (2019). A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil. *Catalysts*, 9(3): 229. <https://doi.org/10.3390/catal9030229>
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*. United States: W. H. Freeman and Company, San Francisco.
- International Energy Agency (IEA). (2019). *World energy outlook 2019*. Paris: OECD/IEA.
- Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles (OICA). (2020). <http://www.oica.net/>

- Kotilainen, K., Aalto, P., Valta, J., Rautiainen, A., Kojo, M., Sovacool, B. K. (2019). From path dependence to policy mixes for Nordic electric mobility: Lessons for accelerating future transport transitions. *Policy Sciences*, 52: 573-600. <https://doi.org/10.1007/s11077-019-09361-3>
- Królikowski, M. (2019). Liquid-liquid extraction of sulfur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 131: 460-470. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.009>
- Lateef, S. A., Ajumobi, O. O., Onaizi, S. A. (2019). Enzymatic desulfurization of crude oil and its fractions: A mini review on the recent progresses and challenges. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44: 5181-5193. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-03800-2>
- Leea, K. X., Valla, J. A. (2019). Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review. *Reaction Chemistry and Engineering*, 4: 1357-1386. <https://doi.org/10.1039/C9RE00036D>
- Li, J., Wang, L., Cao, Y., Zhang, C., He, P., Li, H. (2018). Recent advances on the reduction of CO<sub>2</sub> to important C<sup>2+</sup> oxygenated chemicals and fuels. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(11): 2266-2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
- Lippmann, M., Leikauf, G. D. (eds). (2020). *Environmental toxicants: Human exposures and their health effects*, 4a ed. United States: John Wiley & Sons.
- Meyers, Robert A. (1996). *Handbook of petroleum refining processes*. United States: McGraw-Hill.
- Orr, W. L., Damsté, J. S. S. (1990). Geochemistry of sulfur in petroleum systems. *ACS Symposium Series*, 429: 2-29. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0429.ch001>
- Pan, X. (2011). Sulfur oxides: Sources, exposures and health effects. *Encyclopedia of Environmental Health*, 290-296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00069-6>
- Rajendran, A., Cui, T.-Y., Fan, H.-X., Yang, Z.-F., Feng, J., Li, W.-Y. (2020). A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment. *Journal of Materials Chemistry-A*, 8: 2246-2285. <https://doi.org/10.1039/C9TA12555H>
- Raseev, S., Dekker, M. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Primera edición. <https://doi.org/10.1201/9780203912300>
- Rietmann, N., Lieven, T. (2019). How policy measures succeeded to promote electric mobility – Worldwide review and outlook. *Journal of Cleaner Production*, 206: 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.121>
- Sadegh-Vaziri, R., Bähler, U. (2019). Providing sulfur free syngas to fuel cell system. *Energy Procedia*, 159: 448-453. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.12.041>
- Saleh, T. A. (2019). *Nanocomposites for the desulfurization of fuels*. IGI Global. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-2146-5>
- Saleh, T. A. (2020). Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends*

- in Environmental Analytical Chemistry*. 25: e00080. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00080>
- Sharifzadeh, M., Sadeqzadeh, M., Guo M., Borhania, T. N., Konda, N. V. S. N. M., Garcia, M. C., Wang, L., Hallette, J., Shah, N. (2019). The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 71: 1-80. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.10.006>
- Sharmil, V. G., Banu, J. R., Kim S.-H., Kumard, G. (2020). A review on evaluation of applied pretreatment methods of wastewater towards sustainable H<sub>2</sub> generation: Energy efficiency analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15): 8329-8345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.081>
- Sikarwar, P., Gosu, V., Subbaramaiah, V. (2018). An overview of conventional and alternative technologies for the production of ultra-low-sulfur fuels. *Reviews in Chemical Engineering*. 35(6): 669-705. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0082>
- Srivastava, V. C. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *Royal Society of Chemistry Adv*, 2: 759-783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1-4): 211-263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1-2): 1-68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- Stepanenko, D., Kneba, Z. (2019). DME as alternative fuel for compression ignition engines – A review. *Combustion Engines*, 177(2): 172-179. <https://doi.org/10.19206/CE-2019-230>
- Tissot, B. P., Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*, 2a ed. Berlín: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-96446-6>
- Yang, X., Su, X., Chen, D., Zhang, T., Huang, Y. (2020). Direct conversion of syngas to aromatics: A review of recent studies. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(4): 561-573. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63346-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63346-2)
- Yue, M., Jemei, S., Gouriveau, R., Zerhouni, N. (2019). Review on health-conscious energy management strategies for fuel cell hybrid electric vehicles: Degradation models and strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(13): 6844-6861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.190>



# Entre la comprensión y la predicción del funcionamiento de catalizadores sólidos<sup>◇</sup>

## Between understanding and predicting the performance of solid catalysts

Juan C. Fierro-Gonzalez\*

**ABSTRACT:** Solid catalysts discovery is generally done by using methodologies that involve trial-and-error. In the best cases, this strategy is supported by information obtained from characterization techniques. However, the structural complexity of typical solid catalysts complicates the interpretation of data, and there are no detailed and rigorous descriptions of the way in which solid catalysts function. Furthermore, the trial-and-error strategy does not allow to predict whether the synthesized materials will be the best possible for a specific reaction. In contrast, the rational design of solid catalysts is an alternative to the trial-and-error that could serve, at least in principle, to predict the structure that is required for a material to be catalytically active for a specific chemical reaction. This strategy, however, requires fundamental knowledge of the materials (i.e., specific and rigorous details of the nature of the active sites), which is a challenging task. In this work, the strategies that are typically used to study solid catalysts are contrasted, placing special emphasis on the possibility of designing materials. What it means to understand catalyst performance at a fundamental level is discussed, and a critical analysis is made of potential opportunities that design offers to address some relevant issues in catalyst study today.

**KEYWORDS:** catalysts design, trial-and-error, catalytic cycles.

**RESUMEN:** El descubrimiento de catalizadores sólidos generalmente se realiza a través de una metodología que incorpora elementos de prueba y error. En el mejor de los casos, esta estrategia se apoya en información obtenida de técnicas de caracterización. Sin embargo, como la estructura de los catalizadores sólidos es generalmente complicada, dicha información es insuficiente para tener una descripción precisa y rigurosa del modo en que funcionan los catalizadores. Además, la estrategia tampoco permite establecer si los catalizadores encontrados serán los mejores posibles. Como contraparte de la prueba y error está el diseño de catalizadores, con el cual se pretende desarrollar materiales a partir de su comprensión a nivel fundamental (i.e., detalles específicos y rigurosos de la naturaleza del sitio activo). En principio, el diseño permitiría predecir la estructura necesaria en un material para que este sea catalíticamente activo. En este trabajo se contrastan las estrategias que típicamente se emplean para estudiar catalizadores sólidos, poniendo énfasis especial en la posibilidad de diseñar materiales. Se discute qué significa comprender el funcionamiento de los catalizadores a nivel fundamental y se hace un

Recibido: 2 de mayo de 2020.

Aceptado: 14 de junio de 2020.

<sup>◇</sup> Agradecimientos. El autor agradece al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento a través de la convocatoria de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica en los Programas Educativos de los Institutos Tecnológicos Federales y Centros (proyectos 6404.18-P y 7875.20-P).

\* Tecnológico Nacional de México en Celaya, Departamento de Ingeniería Química.  
Correo electrónico: jcfierro@iqcelaya.itc.mx

análisis crítico de posibles oportunidades que ofrece el diseño para abordar algunos problemas relevantes en el estudio de catalizadores en la actualidad.

**PALABRAS CLAVE:** diseño de catalizadores, prueba y error, ciclos catalíticos.

## Importancia de los catalizadores sólidos

Los catalizadores son definidos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) “como sustancias que aumentan la velocidad de una reacción química sin modificar el cambio en energía libre de Gibbs” (McNaught y Wilkinson, 1997). Cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y los productos, se dice que ocurre catálisis homogénea. En cambio, cuando el catalizador está en una fase distinta a los reactivos y los productos se habla de catálisis heterogénea. En este último caso el catalizador es normalmente un sólido y su recuperación del medio de reacción es mucho más sencilla (también más barata) que en los procesos homogéneos. Existen además otras ventajas de los procesos heterogéneos, como su facilidad para realizarlos de manera continua y la posibilidad de llevarlos a cabo a altas temperaturas (sin el límite que imponen los solventes en los procesos homogéneos). Estas son algunas razones por las que los procesos heterogéneos son más utilizados a nivel industrial que los procesos de catálisis homogénea. Existen diversos tipos de catalizadores sólidos, entre los que se encuentran metales puros —casi siempre de transición— (Liu *et al.*, 2013), óxidos metálicos (Hamada, 1994) y metales soportados (Bond, 1991) (casi siempre en zeolitas o en óxidos metálicos de alta área superficial). Generalmente, se considera que es la estructura a nivel nanométrico de la superficie de estos materiales la que les confiere sus propiedades como catalizadores (Goodman, 2008; Gates, 1995).

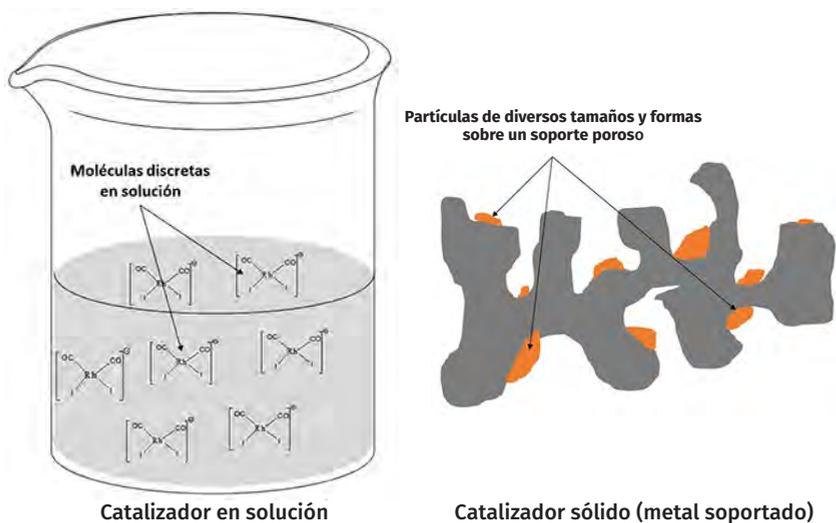
Los catalizadores sólidos son de gran importancia, pues se utilizan en procesos cruciales para la civilización moderna. Estos materiales se usan, por ejemplo, en varias etapas de la producción de combustibles (Corma *et al.*, 2017; Primo y García, 2014) como la gasolina y el diésel, pero también se emplean en reacciones relevantes para disminuir las emisiones a la atmósfera que se generan cuando estos combustibles se utilizan en automóviles o en la industria (por caso, en la reducción de óxidos de nitrógeno) (Burch *et al.*, 2002; He y Yu, 2005). Por su parte, la síntesis de metanol (De María *et al.*, 2013) —compuesto esencial para producir una gran variedad de productos químicos—, también utiliza catalizadores sólidos, por citar solo algunos ejemplos.

Desarrollar catalizadores sólidos representa retos científicos y tecnológicos sustanciales por varias razones. Una de ellas es la notable dificultad que existe para conocer *a priori* la estructura superficial que se requiere para que un material funcione como catalizador en una reacción específica. Más aún, incluso en aquellos casos en los que se tiene suficiente conocimiento sobre los sitios necesarios para tener actividad catalítica, es complicado sintetizar materiales que únicamente contengan esos sitios. Normalmente, los

métodos de síntesis de catalizadores sólidos dan lugar a superficies estructuralmente complicadas y poco uniformes, por lo que es difícil establecer con claridad dónde y cómo ocurren en realidad las reacciones catalíticas. Por ejemplo, en el caso de catalizadores de metales soportados, los materiales contienen partículas del metal de varios tamaños y formas que se encuentran distribuidas de manera prácticamente aleatoria sobre la superficie de un soporte poroso cuya superficie es también complicada. En la figura 1 se muestra una representación esquematizada de un catalizador de un metal soportado, donde puede verse la complejidad estructural y poca uniformidad superficial de estos materiales. Se compara con el caso de un catalizador de un complejo organometálico en solución (que típicamente se usaría en procesos homogéneos), en donde se tienen moléculas discretas del catalizador estabilizadas por un solvente.

Las dificultades enunciadas anteriormente para los catalizadores sólidos hacen que en la mayoría de los casos, el desarrollo de estos materiales dependa de estrategias en las que se tienen que sintetizar y probar múltiples catalizadores hasta encontrar aquel que parezca ser el mejor para una reacción en particular (Corma, 2016; Thomas, 1999; Corma *et al.*, 2010). Puede decirse que el desarrollo de catalizadores es un proceso iterativo en el que la mejora de los materiales es paulatina y se dificulta en la medida en que la estructura de los catalizadores se vuelve más compleja. Existen, sin embargo, ejemplos en los que el desarrollo de los catalizadores se consiguió partiendo

**Figura 1.** Representaciones esquematizadas comparando un catalizador en solución y un catalizador de un metal soportado.



Fuente: Elaboración del autor.

de cierta comprensión a nivel fundamental de los sitios que estos deberían contener para funcionar. Estos ejemplos (algunos de ellos discutidos en este artículo) sugieren que en algunos casos es posible *diseñar* catalizadores sólidos, aunque sea a un nivel básico.

En este trabajo se contrastan las estrategias que típicamente se emplean para estudiar catalizadores sólidos, poniendo énfasis especial en la posibilidad de diseñar materiales. Se discute qué significa comprender el funcionamiento de los catalizadores a nivel fundamental y se hace un análisis crítico de posibles oportunidades que ofrece el diseño para abordar algunos problemas relevantes en el estudio de catalizadores en la actualidad.

## La comprensión como base del diseño de catalizadores sólidos

Generalmente, la resolución de un problema puede realizarse mediante múltiples estrategias. Una de ellas es *prueba y error*, método heurístico en el que se ensayan posibles soluciones y se verifica su funcionamiento. En su extremo, esta estrategia no aspira a comprender el motivo por el que determinada solución funciona, sino que simplemente se orienta a resolver problemas específicos. Más aún, la solución obtenida no necesariamente será la óptima, por lo que esta estrategia puede seguirse aplicando indefinidamente sin tener una idea clara de si el óptimo ha sido alcanzado. Esto último está íntimamente ligado con el hecho de que la prueba y error (como método de solución) no pretende ni requiere conocer el origen del problema de manera profunda. Así pues, si se desconoce qué causa el problema será poco probable que se comprendan los alcances y limitaciones de la solución propuesta.

La prueba y error es tal vez la estrategia más utilizada en la investigación y desarrollo de catalizadores sólidos (Corma, 2016; Thomas, 1999; Corma *et al.*, 2010). Desde el punto de vista de investigación, típicamente se parte de un problema que puede plantearse con una pregunta tan general como la siguiente: ¿qué catalizador funcionará para la reacción X?

Si la reacción X ha sido estudiada antes (como comúnmente ocurre, a menos que el investigador sea realmente revolucionario y haya encontrado una reacción que nadie jamás imaginó antes), la pregunta se vuelve ligeramente más específica: ¿qué catalizador funcionará *mejor* para la reacción X?

Esa ligera modificación a la pregunta coloca al investigador ante una situación interesante. Porque buscar un *mejor* catalizador se traduce en una comparación inevitable: ¿cómo es el mejor catalizador que ha sido descubierto hasta el momento para la reacción X? En un primer nivel, ese “cómo” genérico está asociado a qué constituye ese catalizador, es decir, de qué está hecho. Si el catalizador, por ejemplo, consiste de un metal M soportado en un soporte S, entonces nuestro investigador hipotético podría optar por imaginar distintas combinaciones de metales y soportes. Podría entonces anunciar ante el comité de posgrado de su universidad que necesita un par

de estudiantes de maestría (si se puede de doctorado, ¡mejor aún!) y pedirles a esos hipotéticos estudiantes que se pongan a preparar tantas combinaciones metal/soporte como puedan y después probar sus materiales como catalizadores en la reacción X. Si al final de ese ejercicio tienen éxito, posiblemente una de esas combinaciones metal/soporte será mejor que la última que se encontraba reportada. El investigador y sus estudiantes podrían entonces intentar publicar sus hallazgos, pero en ese momento muy probablemente descubrirían que estos, en el mejor de los casos, simplemente les permiten describir un catalizador que es mejor a uno pre-existente, pero no tendrían elementos para asegurar que ese nuevo catalizador es *inmejorable*. Tampoco serían capaces de explicar a sus pares por qué razón este nuevo catalizador es mejor que el anterior. Si acaso, podrían aventurarse a plantear alguna hipótesis al respecto, pero esta sería especulativa al no contar con suficiente evidencia que la respalde.

El ejemplo anterior es un caso extremo del uso de prueba y error para desarrollar catalizadores. Puede verse que aunque la estrategia podría ser útil sería poco informativa en cuanto a la explicación del funcionamiento de los catalizadores. Regresemos al ejemplo e imaginemos otro escenario. Hemos dicho antes que el investigador quiere un mejor catalizador para la reacción X. Supongamos que ahora, en lugar de únicamente analizar de qué está hecho el catalizador, el investigador se cuestiona sobre la estructura superficial del material, pues es ahí donde ocurre la reacción. Entonces, probablemente el investigador hará uso de distintas técnicas de caracterización, como microscopía o algunas variedades de espectroscopía, para conocer detalles sobre el catalizador que quiere mejorar. Al final, podría decir que ese catalizador tiene partículas del metal M con cierto diámetro promedio. Podría también explicar que el soporte S tiene tal o cual acidez superficial, y seguramente también conocería el área superficial del material. Con esa información podría pedir a sus estudiantes que preparen catalizadores en los que alguna o todas esas características se modifiquen. Ellos lo harían y al final probarían sus materiales. Si tuvieran éxito, probablemente habrían encontrado un catalizador que sería mejor al último que se había reportado. Nuevamente, en este escenario de nuestro ejemplo intentarían publicar sus hallazgos, pero también en este caso serían incapaces de asegurar que el nuevo catalizador es *inmejorable*. Tendrían cierta evidencia para tratar de explicar por qué razón el nuevo catalizador es mejor que el anterior, pero difícilmente podrían tener certeza de que esa fuera la única razón. Además, llegar a ese nuevo catalizador también habría requerido de la síntesis de una variedad de materiales hasta hallar algo mejor. Entonces, también en este nuevo escenario nuestros personajes utilizaron la prueba y error para desarrollar un mejor catalizador para la reacción X, solo que en este caso las pruebas se hicieron con base en algunas ideas sobre la estructura del catalizador a un nivel más fundamental.

Podemos continuar imaginando escenarios cada vez más complicados para este mismo ejemplo. En cada uno de ellos, nuestro investigador tendría

que conocer a mayor detalle el modo en que funciona el catalizador para poder hacer propuestas de materiales. Los catalizadores cada vez serían mejores, al igual que las ideas que intentarían explicar su funcionamiento. Eventualmente, se llegaría a un extremo en el que el investigador tendría certeza sobre el modo exacto en el que funciona el mejor catalizador reportado hasta el momento. Si eso ocurriera (aunque evidentemente se trata de un supuesto), podría proponer cómo debería ser *el* mejor catalizador para la reacción X. Ese catalizador hipotético sería, efectivamente, *inmejorable*. Si eso fuera posible, diríamos que el investigador habría hallado el modo de diseñar un catalizador y predecir su funcionamiento.

En términos de la solución de cualquier problema, el diseño es una alternativa que se contrapone a la *prueba y error*, y puede definirse como un proceso mediante el cual se anticipa de manera racional qué elementos deberá contener una solución para que esta efectivamente resuelva el problema. Etimológicamente, la palabra diseñar proviene del latín *designare*, que significa designar, marcar o dibujar. El prefijo *de* se refiere a separar o disociar, mientras que la raíz *signa* o *signum* se refiere a una señal, marca o insignia de algo. Así pues, *designare* significa elegir, singularizar o separar algún signo o insignia de un todo. De este modo, al diseñar se *eligen* o se *designan* los elementos que deben estar presentes en la solución. A diferencia de la *prueba y error*, la posible solución que se propone en un diseño no es aleatoria, sino que es elegida a partir de *signos, marcas o insignias* que son atribuibles al problema que se planea resolver. Por ello, el diseño requiere tener una idea profunda sobre el origen del problema. En otras palabras, existe una relación íntima entre la comprensión del origen del problema y el diseño, a tal grado que si dicha comprensión es suficientemente amplia la solución propuesta a partir del diseño debe funcionar. En ese sentido, el diseño anticipa o predice la solución a los problemas cuando el origen de estos es bien comprendido. Una vez alcanzado ese grado de maduración en el diseño, el reto consiste en convertirlo en una realidad tangible y aplicable que efectivamente resuelva el problema en la práctica. Esto último será posible en la medida en que existan herramientas tecnológicas suficientes para convertir el diseño en realidad.

Volvamos a nuestro ejemplo: supongamos ahora que el investigador comprende a gran detalle cómo funciona el mejor catalizador que ha sido reportado hasta el momento para la reacción X. Ese nivel de comprensión le permite identificar deficiencias en ese catalizador y establecer cuáles *signos, marcas o insignias* de ese material deben ser mejoradas para obtener *el* mejor catalizador posible. Efectivamente, nuestro investigador hipotético ya se encuentra diseñando un catalizador. Si todo va bien, al final de ese ejercicio tendrá una idea precisa de la estructura superficial que debería tener el mejor catalizador para la reacción X. En ese momento, podría llamar a sus estudiantes y pedirles que preparen ese material para demostrar su funcionamiento. Teóricamente, bastaría con que los estudiantes prepararan únicamente esa muestra (indicada por el diseño) para tener el mejor catalizador

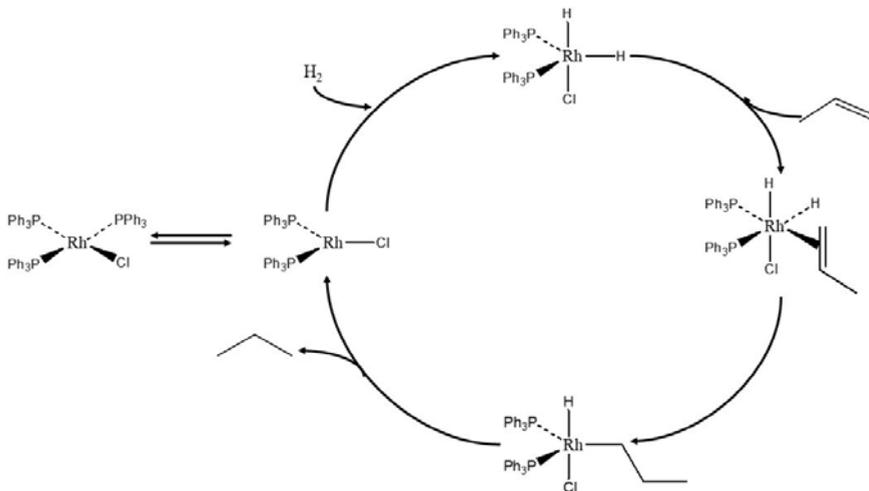
posible para la reacción X. Ya no sería necesario probar entre una variedad de opciones. ¡Ya puedo imaginar los rostros atónitos de los estudiantes! Porque en ese momento, el reto sería precisamente preparar con exactitud el material que surgió del diseño. Eso, amigo lector, normalmente puede representar un problema monumental en el ámbito de la catálisis heterogénea, pues la síntesis de materiales con estructuras superficiales específicas no es trivial.

Hasta ahora he utilizado un caso hipotético para distinguir entre dos estrategias aparentemente divergentes en el estudio de catalizadores: la prueba y error, y el diseño. Me he valido de extremos de ambas estrategias para resaltar sus diferencias. Sin embargo, la práctica tiende a ser menos radical que la filosofía en la que se sustenta el trabajo de los investigadores. Así pues, es cada vez menos común encontrar trabajos en los que se haga prueba y error sin intentar comprender (aunque sea un poco) el sistema que se estudia. Del mismo modo, hasta el momento no hay reportes en los que los autores hayan realmente hecho un trabajo puro de diseño, sin recurrir a información de trabajo iterativo de preparación de múltiples materiales. En todo caso, el diseño de catalizadores puede entenderse como una especie de *objetivo aspiracional* que al ser alcanzado tendría una evidente ventaja para desarrollar catalizadores.

## El ciclo catalítico y el sitio activo: piedras angulares en la comprensión de catalizadores

Hemos dicho que el diseño requiere comprensión del problema que se pretende resolver. ¿Qué significa exactamente comprender el funcionamiento de los catalizadores? En catálisis homogénea es común encontrar reportes en los que se describe el modo en que funcionan los catalizadores en términos de su participación en el mecanismo de la reacción. Como un catalizador (por definición) no se consume durante la reacción neta, debe participar como reactivo en alguna reacción elemental del mecanismo y ser recuperado como producto en otra etapa. Entonces, los mecanismos de las reacciones catalíticas pueden escribirse en forma de ciclos en los que se verifican el consumo y recuperación continua del catalizador. En la figura 2 se muestra el ciclo catalítico que se ha propuesto para la hidrogenación de alquenos en presencia del catalizador de Wilkinson (Osborn *et al.*, 1996), un complejo de organorodio en el que el metal se encuentra coordinado a cloro y ligandos de fosfinas. Cada una de las etapas del ciclo puede explicarse en detalle utilizando fundamentos químicos. Al inicio, una de las fosfinas se disocia y se forma un complejo de 14 electrones que es altamente reactivo. Posteriormente, este complejo experimenta una adición oxidativa de hidrógeno, formándose un complejo de 16 electrones al que puede coordinarse la olefina. Se ha propuesto que después puede ocurrir una inserción de la olefina en uno de los enlaces Rh-H para formar un grupo alquil. Finalmente, mediante eliminación reductiva se forma el alcano y se cierra el ciclo catalítico con la recuperación del complejo de 14 electrones.

Figura 2. Ciclo catalítico de la hidrogenación de olefinas en presencia del catalizador de Wilkinson.



Fuente: Elaboración del autor.

La hidrogenación de alquenos usando el catalizador de Wilkinson es una de las reacciones de catálisis homogénea más estudiadas. Existe incluso suficiente evidencia espectroscópica para respaldar el mecanismo de la figura 2. Por ejemplo, mediante el uso de resonancia magnética nuclear se ha podido demostrar la adición oxidativa de  $\text{H}_2$  al complejo de 14 electrones (Brown *et al.*, 1987). Además, cálculos *ab initio* han permitido estimar las energías relativas de diferentes estados de transición e intermedios durante la reacción (Daniel *et al.*, 1988). Más aún, los cálculos han demostrado que el paso limitante de la velocidad de reacción es la inserción de la olefina en el enlace  $\text{Rh-H}$  (figura 1). Los cálculos son consistentes con expresiones cinéticas determinadas a partir de mediciones experimentales, por lo que el ciclo de la figura 1 cuenta con suficiente evidencia que lo respalda.

Existen muchos otros ejemplos similares al anterior, en los que el funcionamiento del catalizador es explicado a través de ciclos catalíticos que fueron propuestos a partir de evidencia física y cálculos teóricos. Algunos de ellos incluyen la carbonilación de metanol (Reppe *et al.*, 1956; Paulik y Roth, 1968; Haynes *et al.*, 2004) en presencia de catalizadores de Rh, Co e Ir, la producción de aldehídos a partir de reacciones de hidroformilación (Pruett y Smith, 1967) con catalizadores de Rh, y la oxidación de etileno a acetaldehído (Jira, 2009) en presencia de complejos de Pd, entre otros. Todos estos ejemplos tienen en común que los catalizadores utilizados son complejos organometálicos en solución, cuya química es relativamente bien conocida. Puede decirse que en estos casos los catalizadores tienen una uniformidad prácticamente absoluta, pues consisten de moléculas discretas de compuestos estabilizados por el solvente. Esta situación cambia considerablemente cuando se estudian

catalizadores sólidos en los que las superficies son poco uniformes, pues estos contienen una variedad de sitios no equivalentes.

En teoría, los mismos principios que rigen los procesos de catálisis homogénea (ejemplificados por el ciclo catalítico de la figura 2) deberían explicar lo que ocurre en reacciones de catálisis heterogénea. Sin embargo, la complejidad estructural de los catalizadores sólidos y su poca uniformidad dificulta el estudio de mecanismos de reacción en presencia de estos materiales tanto por métodos experimentales como a través de química computacional. Por ello, el estudio de estos materiales normalmente se enfoca en intentar entender cuáles estructuras realmente participan en la reacción de interés. Los sitios superficiales que contienen esas estructuras son conocidos como *sitios activos*. Así, mientras que en reacciones de catálisis homogénea el ciclo catalítico se emplea con frecuencia para describir el funcionamiento de los catalizadores, en catálisis heterogénea las investigaciones se centran en elucidar la estructura de los sitios activos en los catalizadores sólidos.

Los complejos organometálicos en solución pueden describirse químicamente con cierta exactitud, es decir, se pueden dar detalles sobre ellos como el conteo de electrones, el estado de oxidación del metal, la identidad y naturaleza química de los ligantes coordinados al metal, entre otros. Es precisamente a partir de esa información que es posible proponer las reacciones químicas que constituyen el ciclo catalítico. En cambio, los sitios activos de los catalizadores sólidos no pueden describirse con la misma exactitud desde el punto de vista químico, sino que usualmente se representan en términos de variables estructurales menos rigurosas. Por ejemplo, si el catalizador es un metal soportado, es común que la representación del sitio activo se realice en términos del tamaño promedio de las partículas del metal, su estado de oxidación, el modo en que las partículas se encuentran ancladas al soporte, etc. Nuevamente, la complejidad estructural del catalizador sólido limita el grado de comprensión que de él puede tenerse. En la figura 1 se comparan esquemáticamente las estructuras de catalizadores en solución (usados en procesos homogéneos) y de un catalizador de un metal soportado (usado en un proceso heterogéneo). Nótese cómo en el catalizador en solución se trata de moléculas discretas de un complejo, cuyos enlaces químicos pueden describirse de manera rigurosa y exacta. Además, dichas moléculas se repetirán de manera uniforme en el solvente. En contraste, para representar el catalizador del metal soportado únicamente pueden esquematizarse partículas (con tamaños y formas promedio) de las que no pueden darse detalles específicos y rigurosos sobre la existencia y naturaleza de enlaces químicos que contienen. Más aún, no se puede establecer con certeza que dichas partículas sean realmente representativas de los sitios en los que ocurrirá la reacción química de interés (únicamente pueden hacerse propuestas basadas en cierta evidencia física).

De lo anterior se deriva que una estrategia útil para entender el funcionamiento de los catalizadores sólidos consiste en simplificar su estructura, pues entre más simple sea la estructura superficial de un catalizador, más

simples serán los sitios activos y (en potencia) serán más fáciles de investigar y describir. Por lo tanto, existe una motivación por desarrollar métodos de síntesis para preparar catalizadores sólidos que sean lo suficientemente simples y uniformes en su estructura para ser considerados como análogos a catalizadores en solución. En principio, contar con sitios activos con estructuras *cuasimoleculares* podría permitir su caracterización a un mayor detalle y ganar de ese modo información relevante sobre el funcionamiento de los catalizadores sólidos. En las últimas décadas, diversos grupos de investigación (Argo *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2015; Fierro-González y Gates, 2004; Fierro-González *et al.*, 2005; Fihri *et al.*, 2011; Soulivong *et al.*, 2008) han utilizado esta aproximación y han conseguido preparar catalizadores modelo con los que se puede adquirir conocimiento sobre su funcionamiento para algunas reacciones simples, como la hidrogenación de alquenos (Argo *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2015) la oxidación de monóxido de carbono (Fierro-González y Gates, 2004; Fierro-González *et al.*, 2005) y acoplamientos carbono-carbono (Fihri *et al.*, 2011; Soulivong *et al.*, 2008), entre otras. Si bien la estrategia ha sido exitosa desde el punto de vista científico, los catalizadores modelo que se han obtenido normalmente no encuentran aplicación industrial, pues son poco estables y su simplicidad estructural depende de mantenerlos en atmósferas controladas y a temperaturas que normalmente son más bajas a las que se emplean en aplicaciones a gran escala.

Es importante no perder de vista que el interés fundamental debe ser el desarrollo de catalizadores con aplicaciones reales y no simplemente preparar materiales que justifiquen la demostración directa de conceptos químicos. En otras palabras, si un catalizador es simplificado de manera excesiva, el conocimiento que de él pudiera obtenerse sería irrelevante en el mundo práctico. Aunque existen algunos casos exitosos en los que catalizadores sólidos con estructuras considerablemente simples y generadas a partir de una estrategia parecida al diseño se utilizan en procesos industriales. Por ejemplo, catalizadores de cúmulos de platino en los poros de zeolita LTL son utilizados para el reformado selectivo de naftas para dar aromáticos (Jentoft *et al.*, 1998) También, catalizadores de complejos de organorodio anclados a polivinilpirrolidona (PVP) se emplean para la carbonilación de metanol a nivel industrial (Minami *et al.*, 1994). Este último ejemplo se discute a mayor detalle a continuación, haciendo énfasis en las ideas que dieron lugar al desarrollo del catalizador.

## Carbonilación de metanol

La carbonilación de metanol es el principal proceso que se utiliza actualmente para obtener ácido acético a nivel industrial. El ácido acético es importante porque sirve como materia prima para la producción de una variedad de compuestos, como el acetato de vinilo y el monocloroacético (Haynes, 2010). En la década de los cincuenta, la empresa BASF desarrolló el primer proceso

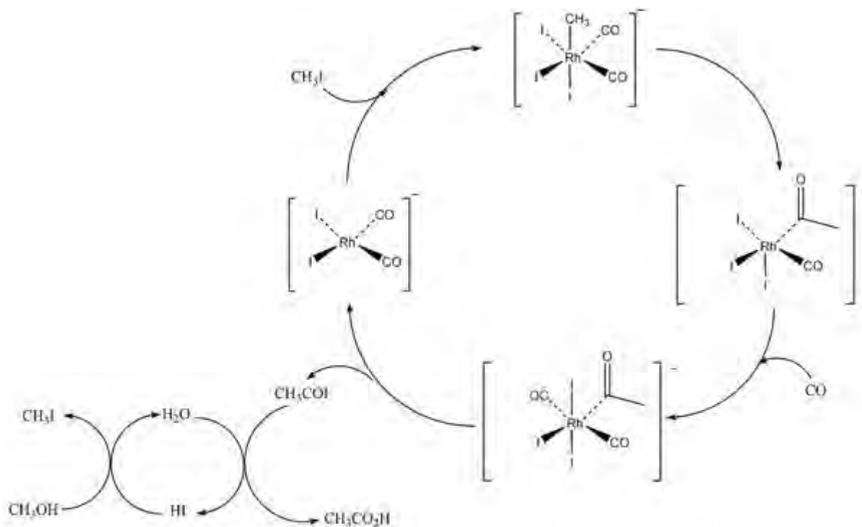
industrial de carbonilación de metanol, el cual ocurría en fase homogénea en presencia de un catalizador de  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  y yodometano (Reppe *et al.*, 1956). Antes del proceso de BASF, las rutas principales para producir ácido acético eran la oxidación de etanol o de hidrocarburos. Estos procesos eran poco selectivos y sus rendimientos eran bajos, mientras que el proceso de BASF permitía tener selectividades hacia ácido acético mayores al 90%. No obstante, una limitación del proceso de BASF es que requería de altas presiones (500–700 atm), por lo que existía interés en encontrar catalizadores que pudieran llevar a cabo la reacción a condiciones más favorables. A finales de los años sesenta del siglo XX, Monsanto desarrolló un proceso de carbonilación de metanol que resolvía este problema al utilizar  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$  como catalizador. Nuevamente, se requería yodometano como cocatalizador, pero la alta reactividad de los complejos de Rh permitía llevar a cabo la carbonilación a presiones entre 30 y 40 atm. Además, la selectividad hacia ácido acético era también mayor que la del proceso de BASF (>99%) (Paulik y Roth, 1968). Rápidamente, el proceso de Monsanto se convirtió en un referente para la producción de ácido acético.

Investigación desarrollada por la misma empresa y por diversos grupos de investigación (Paulik y Roth, 1968; Foster, 1979) permitió establecer el ciclo catalítico de la carbonilación de metanol en presencia de  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$  (figura 3). En el mecanismo se propone que el complejo experimenta la adición oxidativa de yodometano para formar un complejo de 18 electrones que posteriormente sufre la inserción de CO para formar el grupo acetil enlazado al rodio. El ciclo principal termina con la producción de  $\text{CH}_3\text{COI}$  y la regeneración de  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ . El ácido acético es entonces obtenido a partir de la hidrólisis de  $\text{CH}_3\text{COI}$ , mientras que el cocatalizador de yodometano se recupera a partir de la reacción entre el metanol y el yoduro de hidrógeno (figura 3, ciclo inferior izquierdo).

Existe suficiente evidencia espectroscópica que respalda el ciclo mostrado en la figura 2, de modo que la reacción es comprendida a cierto detalle (Foster, 1979). Entre otras cosas, el mecanismo indica la participación de complejos  $d^6$  y  $d^8$  de  $\text{Rh}^I$  y  $\text{Rh}^{III}$ , respectivamente. Este descubrimiento permitió buscar complejos isolectrónicos de otros metales que (en principio) se esperaba que también fueran catalíticamente activos para la reacción. Así, en 1968 se descubrió que complejos de  $\text{Ir}^I$  e  $\text{Ir}^{III}$  también funcionaban satisfactoriamente para la reacción (Paulik y Roth, 1968). Estos estudios sirvieron como base para que se desarrollara el proceso Cativa™ por la empresa BP Chemicals en 1995 (Haynes *et al.*, 2004).

Los procesos descritos anteriormente tienen la desventaja de ser homogéneos, lo que dificulta la separación y recuperación del catalizador. Por ello, desde que el proceso de BASF fue propuesto, existieron intentos de preparar catalizadores sólidos que fueran eficientes para la carbonilación de metanol. A lo largo del tiempo se probaron diversas combinaciones de metales (casi siempre Rh, Co e Ir, en intentos por imitar los procesos instalados industrial-

**Figura 3.** Ciclo catalítico propuesto para la carbonilación de metanol en presencia del catalizador de Monsanto.



Fuente: Elaboración del autor.

mente) soportados en óxidos metálicos, pero los catalizadores normalmente eran menos activos, selectivos o estables que sus contrapartes usadas en procesos homogéneos. Uno de los principales problemas era que el metal no se anclaba de manera suficientemente estable sobre el soporte, por lo que normalmente lixiviaba en condiciones de reacción. El grupo de Cole-Hamilton (De Blasio *et al.*, 1998) reportó la carbonilación de metanol catalizada por rodio soportado en PVP y en poliestireno entrecruzado modificado con ligandos de fosfinas. Los autores llevaron a cabo la reacción alimentando los reactivos en fase gas y demostraron que, en esas condiciones, el rodio permanecía en la superficie de los soportes. Más aún, la actividad catalítica y selectividad del material era comparable a la observada en los procesos heterogéneos. La idea detrás del empleo de los soportes propuestos por Cole-Hamilton y su grupo era la posibilidad de formar interacciones de pares iónicos suficientemente fuertes entre sitios de pirrolidona cuaternaria y aniones de  $Rh(CO)_2I_2^-$  que se intentaba preparar desde la síntesis de los materiales. Debe enfatizarse que los autores partieron del conocimiento de que los complejos de  $Rh(CO)_2I_2^-$  deberían funcionar como catalizadores, según lo habían demostrado las investigaciones realizadas sobre el proceso de Monsanto. La industria tomó nota de los descubrimientos y avances en la estabilización de complejos de Rh en soportes, de modo que en 1998, Chiyoda y UOP desarrollaron el proceso Acetica™, en el que se emplean complejos de Rh soportados en polivinilpiridina como catalizador para producir ácido acético a partir de la carbonilación de metanol. Se ha reportado que el catalizador es estable a relativamente altas presiones y tem-

peraturas, al tiempo que permite obtener rendimientos similares a los reportados para sus contrapartes de procesos homogéneos. En 2002, la empresa Guizhou Crystal Organic Chemical Group negoció una licencia para utilizar el proceso Acetica™ en una planta que instaló en China con una capacidad de producción de 36,000 toneladas anuales de ácido acético. En la figura 4 se incluye una línea del tiempo que muestra los avances más significativos en la carbonilación del metanol, desde el descubrimiento de los complejos usados para los procesos homogéneos hasta la puesta en marcha del proceso heterogéneo. Este ejemplo es un caso de éxito en el que la comprensión a nivel fundamental del modo en que un metal (en este caso Rh) cataliza una reacción en solución sirvió como base para diseñar un catalizador sólido.

## Reformado catalítico de nafta del petróleo

Quizás uno de los ejemplos más notables del desarrollo de un catalizador sólido a partir de ideas fundamentales sobre su funcionamiento se encuentra en el proceso de reformado de nafta. En la industria del petróleo, el término reformado de nafta se refiere al proceso mediante el que la estructura molecular de los compuestos presentes en las naftas se altera con la intención de aumentar su octanaje para su uso como combustible en motores de combustión interna. En las gasolinas, los cuatro tipos de compuestos normalmente encontrados incluyen parafinas, olefinas, naftalenos y aromáticos. Las parafinas lineales son los compuestos con menor octanaje. A medida que las parafinas son más ramificadas, los valores de índice de octano aumentan. Típicamente, las olefinas tienen mayor octanaje que sus parafinas correspondientes, al igual que las cicloparafinas (o naftenos). Finalmente, los compuestos aromáticos son los que ofrecen el mayor valor de índice de octano. No existe una regla precisa para establecer el valor del octanaje para cada compuesto y asociarlo con su estructura, pero las tendencias que se mencionaron anteriormente suelen cumplirse en las gasolinas.

**Figura 4.** Línea del tiempo de desarrollo de catalizadores para la carbonilación de metanol. Inicia con los procesos homogéneos y concluye con el proceso heterogéneo inspirado en ellos.



Fuente: Elaboración del autor.

El primer proceso que se usó en la industria petroquímica para modificar la composición de naftas con la intención de aumentar su octanaje fue el reformado térmico. Este proceso se comenzó a emplear aproximadamente en 1930 y consistía en tratar las naftas a temperaturas por encima de los 500 °C y presiones entre 30 y 60 atm. A esas condiciones, algunas parafinas se convertían en olefinas, mientras que las parafinas de mayor peso molecular se fragmentaban (i.e., experimentaban *cracking*) para producir parafinas de menor peso molecular. Con ello, la concentración de los compuestos aromáticos aumentaba en la mezcla líquida. Así pues, el proceso permitía aumentar el octanaje de las gasolinas, pero a niveles aún muy lejanos a los que actualmente serían aceptables.

Los problemas principales del reformado térmico eran que no se creaban nuevos compuestos aromáticos y además había una baja eficiencia debido al excesivo *cracking* de parafinas. En la década de los cuarenta, investigadores de la empresa Universal Oil Products (UOP) abordaron esos problemas proponiendo un proceso de reformado catalítico (Sterba y Haensel, 1976). El objetivo era encontrar un catalizador que pudiera aumentar el octanaje sin las limitaciones del reformado térmico. En lugar de aproximarse al problema mediante la prueba y error, decidieron primero definir las características que (al menos teóricamente) debería tener el catalizador para funcionar. Así, los investigadores propusieron que un buen catalizador para aumentar el octanaje debería ser capaz de llevar a cabo tanto reacciones de hidrogenación como de deshidrogenación. Como los productos que otorgarían alto octanaje al producto serían alquenos altamente ramificados, el catalizador debería ser también bueno para llevar a cabo reacciones de isomerización de alquenos. En esa época ya se tenía conocimiento de que la isomerización de alquenos en solución era catalizada por ácidos. Por lo tanto, los investigadores determinaron que el catalizador sólido debería además tener suficientes propiedades ácidas.

A partir de esas ideas, los investigadores de UOP propusieron que el catalizador más apropiado para el proceso debería contener nanopartículas de un metal que se distribuyeran uniformemente sobre un soporte poroso. La idea era que el metal debería catalizar las reacciones de deshidrogenación de parafinas, de modo que las olefinas resultantes pudieran migrar con relativa facilidad hacia el soporte, donde se esperaba que los sitios ácidos de este favorecieran su isomerización. Algunos de los productos ramificados podrían entonces volver a ser hidrogenados en la superficie del metal. El proceso, en forma global, debería dar lugar a altos octanajes de la mezcla resultante. Con este razonamiento, se propuso utilizar nanopartículas de platino soportadas en óxido de aluminio como catalizador para el proceso. Se puede considerar que el catalizador es *bi-funcional*, pues el metal tiene la función de producir olefinas a partir de parafinas, mientras que el soporte tiene la función de formar olefinas ramificadas.

Desde el descubrimiento de los investigadores de UOP han surgido mejoras al proceso y al catalizador original. Debe decirse que muchas de esas modificaciones han sido realizadas usando una aproximación de prueba y error.

Sin embargo, las pruebas realizadas parten del conocimiento que fue desarrollado a lo largo del tiempo y que permiten generar hipótesis sobre los soportes y metales que tendrían potencial de funcionar adecuadamente en la reacción. Es decir, no se trata de un extremo de prueba y error. Aunque, tampoco se ha llegado al *diseño puro*, en el que se pueda predecir con exactitud qué material será efectivamente inmejorable y simplemente prepararlo. Así pues, el reformado catalítico es un caso que demuestra que el desarrollo de catalizadores (de manera práctica) utiliza elementos de diseño y de métodos de prueba y error. Esto no se debe a la falta de una comprensión significativa del problema, sino a las dificultades asociadas para preparar catalizadores que contengan exclusivamente las especies superficiales que se requieren para el proceso. Este ejemplo resalta que la lógica usada por quienes desarrollaron el catalizador está basada en una comprensión fundamental sobre el modo en que se esperaba que el catalizador funcionara. Esta lógica (y la estrategia que de ella se deriva) es más parecida al diseño que a la prueba y error.

## Catalizadores sólidos imitando el funcionamiento de enzimas: reacción de Diels-Alder catalizada por zeolitas

Las enzimas son macromoléculas que funcionan como catalizadores biológicos y tienen estructuras tridimensionales sumamente complicadas. Las enzimas contienen cientos de aminoácidos unidos entre sí a través de enlaces peptídicos en arreglos espaciales sorprendentemente complejos. Estos compuestos son esenciales para la vida, pues regulan múltiples procesos metabólicos. En la catálisis enzimática, los sustratos (reactivos) se enlazan a las enzimas en sitios específicos, lo que hace que las enzimas sean catalizadores altamente selectivos. Los enlaces entre las enzimas y los sustratos pueden ocurrir a través de coordinación con metales (en el caso de metaloenzimas), pares iónicos, coordinación en sitios ácido-base, o a través de puentes de hidrógeno. Debido a la alta selectividad y actividad catalítica de las enzimas, han existido intentos por imitar de manera artificial su funcionamiento. Así, se han preparado una variedad de materiales, que incluyen ciclodextrinas, porfirinas, polímeros, dendrímeros y zeolitas, entre otros (Breslow,1995; Darbre y Reymond, 2006; Des-sau,1986). Algunos de estos materiales han mostrado actividad y selectividad prometedoras, lo que ofrece oportunidades interesantes hacia el diseño de catalizadores con propiedades específicas. No obstante, en la mayoría de los casos, aunque los materiales tienen arquitecturas de poro definidas, estas no necesariamente se parecen a la que tienen las enzimas. Por ello, los paralelismos entre esos materiales y las enzimas son limitados. Un ejemplo reciente en el que verdaderamente se logró diseñar un material con estructuras parecidas a las de sitios activos de enzimas es el trabajo del grupo de Corma y col (Gallego *et al.*, 2019), quienes estudiaron la reacción de Diels Alder (DA) utilizando como catalizador una zeolita (Si-BEC) diseñada específicamente para tal proceso y que *imita* el funcionamiento de enzimas.

La reacción de DA es una cicloadición entre un dieno conjugado y un alqueno (o dienófilo). El proceso es importante porque permite formar dos nuevos enlaces C-C y hasta cuatro centros estereogénicos en un solo paso. El mecanismo de la reacción ha sido ampliamente estudiado en procesos homogéneos, y se ha propuesto que en él participa un estado de transición (ET) que tiene una estructura altamente ordenada y similar a la del producto.

Se ha encontrado que existen algunas enzimas que catalizan reacciones de cicloadición similares a la de DA (Oikawa y Tokiwano, 2004). En esos casos, se ha propuesto que los sitios activos de la enzima tienen una geometría tridimensional similar a la del ET de la reacción que catalizan. Partiendo de esa propuesta, el grupo de Corma sugirió la posibilidad de sintetizar zeolitas que tuvieran cavidades con geometría tridimensional similar al ET que se esperaría en una reacción de DA. Específicamente, estudiaron la reacción entre 1,3-ciclohexadieno y N-metilmaleimida. El reto principal consistía entonces en lograr sintetizar un material con una morfología específica. Para ello, utilizaron una estrategia que habían desarrollado con éxito anteriormente, en la que se emplea un agente orgánico director de estructura que funciona como una plantilla para crear cavidades de la zeolita. En este caso, el agente utilizado tenía una estructura similar a la que se esperaba tendría el ET de la reacción. El razonamiento del grupo de Corma y colaboradores (Gallego *et al.*, 2019) era que las cavidades estabilizaran al ET, y de ese modo la reacción de DA ocurriría de manera selectiva. Su hipótesis fue comprobada cuando probaron el material sintetizado como catalizador y encontraron velocidades de reacción aproximadamente tres veces mayores a las reportadas en presencia de otros catalizadores sólidos convencionales. Este ejemplo es quizás lo más cercano a uno diseñado *ab initio* de catalizadores. Puede verse que el éxito de la aproximación depende no únicamente del nivel de comprensión sobre el mecanismo de la reacción, sino que además se requiere de la capacidad técnica suficiente para sintetizar el material que propone el diseño.

## Pragmatismo en el diseño de catalizadores sólidos: el presente y un futuro posible

El ejemplo discutido anteriormente sugiere que uno de los retos principales a los que se enfrenta el desarrollo de catalizadores basado en el diseño es contar con herramientas y estrategias suficientemente desarrolladas para sintetizar materiales con estructuras específicas. Además, se requiere del uso complementario de técnicas de caracterización para verificar la uniformidad de las superficies de los materiales. Afortunadamente, los avances actuales en la resolución espacial y de tiempo en técnicas de espectroscopía y microscopía hacen que sea posible estudiar estructuras superficiales a gran detalle.

Lo anterior sugiere que cada vez más, los grupos de investigación de catálisis heterogénea deberán desarrollar protocolos de preparación de mate-

riales en los que se tenga un mayor control químico durante la síntesis. Esto implica que la descripción de la superficie de los catalizadores deberá realizarse en términos rigurosos desde el punto de vista químico. Ya no será suficiente utilizar variables estructurales convencionales, como tamaños promedio de partículas soportadas, mediciones indirectas del estado de oxidación del metal, o distribuciones de tamaños de poro basadas en mediciones de área superficial. Será necesario, además, describir la superficie y los sitios activos en términos de los enlaces químicos que se forman entre sus componentes. En ese sentido, los investigadores que realizan trabajo experimental se verán beneficiados cada vez más de los avances notables que han surgido en química computacional, pues esta herramienta podrá servir como una guía para los protocolos sintéticos. Lo anterior no significa que dejará de usarse la prueba y error para desarrollar catalizadores. En realidad, se requerirá de una aproximación pragmática en la que elementos del diseño y de la prueba y error se combinen para abordar problemas de catálisis. No debe perderse de vista que existe una amplia variedad de tipos de catalizadores sólidos que se usan para diversas aplicaciones. En algunos casos, elementos del diseño podrán ser de utilidad, pero esto no necesariamente se cumplirá en todos los casos. Hay catalizadores que se usan a nivel industrial que funcionan considerablemente bien, pero que son extremadamente complejos en su estructura. Para su mejoramiento, una aproximación basada en el diseño podría representar retos enormes. En esos casos, el uso de prueba y error parecería ser más conveniente y adecuado.

Así pues, existe un aparente dilema entre el uso de la prueba y error y el diseño. Situaciones similares se presentan en otras ramas de la ciencia, y tal vez la analogía más cercana se encuentra en el desarrollo de fármacos, en donde una estrategia común para generar nuevos medicamentos o vacunas consiste en el llamado *high-throughput screening* (a veces traducido como *cribado de alta capacidad*). La aproximación consiste en aumentar la cantidad de experimentos que pueden hacerse para probar compuestos candidatos como fármacos. Ello requiere utilizar diversas herramientas, que incluyen desde la robótica para sintetizar compuestos, hasta el *software* de procesamiento y análisis de grandes cantidades de datos, entre otras. De este modo se pueden comparar miles de compuestos e identificar *rasgos* o *características* (recuérdese la definición etimológica del diseño que se explicó al inicio de este artículo) particulares que hacen que algunos de ellos funcionen mejor que otros para la prevención o el tratamiento de enfermedades. De este modo, los resultados son útiles al proporcionar información que sirve como punto de partida para el diseño de fármacos. Esta estrategia también ha sido discutida ampliamente en la literatura para desarrollar catalizadores sólidos en los últimos años (Corma, 2016; Ertl, 2018). Recientemente, el grupo de Lauterbach reportó (Williams *et al.*, 2020) el uso de esta aproximación en combinación con métodos de *machine learning* (ML, a veces traducido como *aprendizaje automatizado de máquinas*). La premisa detrás de los métodos de ML es utilizar inteligencia artificial para que un

programa de análisis de datos (o un robot que fabrique algún material, por ejemplo) determine patrones sin haber sido programado originalmente de manera explícita para reconocerlos. Con este enfoque, Lauterbach y colaboradores desarrollaron una metodología en la que incorporaron al método de ML características químicas como la composición, morfología y propiedades electrónicas de catalizadores usados en la síntesis de amoníaco. Al probar su método, fueron capaces de llegar a una formulación de un catalizador novedoso de RuYK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con menor costo y mayor actividad que los de catalizadores reportados en el pasado para la síntesis de amoníaco. Los autores resaltan que la incorporación de métodos de ML dio lugar a una disminución del número de datos experimentales necesarios para encontrar patrones sobre el funcionamiento del catalizador y predecir la composición de un mejor material.

El ejemplo anterior ilustra el modo en que pueden combinarse la prueba y error, el diseño y los avances tecnológicos para apoyar el desarrollo de catalizadores. Al final, preparar catalizadores (independientemente de la estrategia que se haya elegido para hacerlo) seguirá teniendo una dosis de arte y de habilidades que permitan a los investigadores llevar conceptos aparentemente abstractos a protocolos de síntesis y caracterización que sean realistas en función de los avances tecnológicos. Pero más allá de eso, los ejemplos que se discuten en este artículo pretenden mostrar que el ingenio, la intuición y la inventiva serán siempre esenciales para el avance en el estudio de catalizadores.

## Referencias

- Argo, A. M.; Odzak, J. F.; Lai, F. S.; Gates, B. C. (2002). Observation of ligand effects during alkene hydrogenation catalysed by supported metal clusters. *Nature*, 415: 623. <https://doi.org/10.1038/415623a>
- Bond, G. C. (1991). Supported metal catalysts: some unsolved problems. *Chemical Society Reviews*, 20:441. <https://doi.org/10.1039/CS9912000441>
- Breslow, R. (1995). Biomimetic chemistry and artificial enzymes: catalysis by design. *Accounts of Chemical Research*, 28:146. <https://doi.org/10.1021/ar00051a008>
- Brown, J. M.; Evans, P. L.; Lucy, A. R. (1987). Stereochemistry of intermediates in homogeneous hydrogenation catalysed by tris(triphenylphosphine)rhodium chloride, employing nuclear magnetic resonance magnetisation transfer. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 2(1): 1589. <https://doi.org/10.1039/P29870001589>
- Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier, F. C. (2002). A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(4): 283. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00118-2)
- Corma, A. (2016). Heterogeneous catalysis: understanding for designing, and designing for applications. *Angewandte Chemie. International Edition*, 55(21): 6112. <https://doi.org/10.1002/anie.201601231>

- Corma, A.; Corresa, E.; Mathieu, Y.; Sauvanaud, L.; Al-Bogami, S.; Al-Ghrami, M. S.; Bourane, A. (2017). Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil. *Catalysis Science & Technology*, 7: 12. <https://doi.org/10.1039/C6CY01886F>
- Corma, A.; García, H.; Llabrés i Xamena, F. X. (2010). Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 110(8):4606. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>
- Daniel, C.; Koga, N.; Han, J.; Fu, X. Y.; Morokuma, K. (1988). Ab initio MO study of the full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst  $\text{RhCl}(\text{PR}_3)_3$ . *Journal of the American Chemical Society*, 110(12): 3773. <https://doi.org/10.1021/ja00220a010>
- Darbre, T.; Reymond, J.-L. (2006). Peptide dendrimers as artificial enzymes, receptors, and drug-delivery agents. *Accounts of Chemical Research*, 39(12): 925. DOI: 10.1021/ar050203y
- De Blasio, N.; Wright, M. R.; Tempesti, E.; Mazzocchia, C.; Cole-Hamilton, D. J. (1998). The relative importance of heterogeneous and homogeneous methanol carbonylation using supported rhodium catalysts in the liquid phase. *Journal of Organometallic Chemistry*, 551(1-2):229. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(97\)00438-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(97)00438-5)
- De María, R.; Díaz, I.; Rodríguez, M.; Sáiz, A. (2013). Industrial methanol from syngas: kinetic study and process simulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11(1): 469. DOI: 10.1515/ijcre-2013-0061
- Dessau, R. M. (1986). Catalysis of Diels-Alder reactions by zeolites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1: 1167. <https://doi.org/10.1039/C39860001167>
- Ertl, G. (2018). Heterogeneous catalysis: where are we? *Catalysis in Chemistry and Biology*, 1: 61. [https://doi.org/10.1142/9789813237179\\_0012](https://doi.org/10.1142/9789813237179_0012)
- Fierro-González, J. C.; Bhirud, V. A.; Gates, B. C. (2005). A highly active catalyst for CO oxidation at 298 K: mononuclear  $\text{Au}^{\text{III}}$  complexes anchored to  $\text{La}_2\text{O}_3$  nanoparticles. *Chemical Communications*, 1(42): 5275. <https://doi.org/10.1039/B509629D>
- Fierro-González, J. C.; Gates, B. C. (2004). Mononuclear  $\text{Au}^{\text{III}}$  and  $\text{Au}^{\text{I}}$  complexes bonded to zeolite NaY: catalysts for CO oxidation at 298 K. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(44): 16999. <https://doi.org/10.1021/jp046171y>
- Fihri, A.; Bouhrara, M.; Nekoueishahraki, B.; Basset, J.-M.; Polshettiwar, V. (2011). Nanocatalysts for Suzuki cross-coupling reactions. *Chemical Society Reviews*, 40(10): 5181. <https://doi.org/10.1039/C1CS15079K>
- Foster, D. (1979). Mechanistic pathways in the catalytic carbonylation of methanol by rhodium and iridium complexes. *Advances in Organometallic Chemistry*, 17:c255. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60325-1](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60325-1)
- Gallego, E. M.; Paris, C.; Cantin, A.; Moliner, M.; Corma, A. (2019). Conceptual similarities between zeolites and artificial enzymes. *Chemical Science*, 10: 8009. <https://doi.org/10.1039/C9SC02477H>
- Gates, B. C. (1995). Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis. 95(3): 511. <https://doi.org/10.1021/cr00035a003>
- Goodman, D. W. (2008). Precious little catalyst. *Nature*, 454: 948. <https://doi.org/10.1038/454948a>

- Hamada, H. (1994). Selective reduction of NO by hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons over metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 22(1): 21. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80090-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80090-1)
- Haynes A. (2010). Catalytic methanol carbonylation. *Advances in Catalysis*, 53: 1. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(10\)53001-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(10)53001-3)
- Haynes, A.; Maitlis, P. M.; Morris, G. E.; Sunley, G. J.; Adams, H.; Badger, P. W.; Bowers, C. M.; Cook, D. B.; Elliott, P. I. P.; Ghaffar, T.; Green, H.; Griffin, T. R.; Payne, M.; Pearson, J. M.; Taylor, M. J.; Vickers, P. W.; Watt, R. J. (2004). Promotion of iridium-catalyzed methanol carbonylation: mechanistic studies of the Cativa process. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9): 2847. <https://doi.org/10.1021/ja039464y>
- He, H.; Yu, Y. (2005). Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test. *Catalysis Today*, 100(1-2): 37. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.11.006>
- Jentoft, R. E.; Tsapatsis, M.; Davis, M. E.; Gates, B. C. (1998). Platinum clusters supported in zeolite LTL: influence of catalyst morphology on performance in n-Hexane reforming. *Journal of Catalysis*, 179: 565. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2229>
- Jira, R. (2009). Acetaldehyde from ethylene—a retrospective on the discovery of the Wacker process. *Angewandte Chemie, International Edition*, 48(48): 9034. <https://doi.org/10.1002/anie.200903992>
- Liu, W.; Rodriguez, P.; Borchardt, L.; Foelske, A.; Yuan, J.; Herrmann, A. K.; Geiger, D.; Zheng, Z.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Kotz, R.; Schmidt, T. J.; Eychmüller, A. (2013). Bimetallic aerogels: high-performance electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 52: 9849. <https://doi.org/10.1002/anie.201303109>
- McNaught, A. D. y Wilkinson, A. (1997) *Compendium of Chemical Terminology*, 2a ed. (the “Gold Book”). Oxford: Blackwell Scientific Publications. IUPAC. [ISBN 84-7738-955-1].
- Minami, T.; Shimokawa, K.; Hamato, K.; Shiroto, Y.; Yoneda, N. (1994). Supported rhodium catalyst, method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same. US Patent 5364963A.
- Oikawa, H.; Tokiwano, T. (2004). Enzymatic catalysis of the Diels–Alder reaction in the biosynthesis of natural products. *Natural Products Reports*, 21: 321. <https://doi.org/10.1039/B305068H>
- Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical and Theoretical*, 171: 1. <https://doi.org/10.1039/J19660001711>
- Paulik, F. E.; Roth, J. F. (1968). Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid. *Chemical Communications*, 1: 1578a. <https://doi.org/10.1039/C1968001578A>
- Primo, A.; Garcia, H. (2014). Zeolites as catalysts in oil refining. *Chemical Society*

- Reviews*, 43(22): 7548. <https://doi.org/10.1039/c3cs60394f>
- Pruett, R. L.; Smith, J. A. (1967). *Hydroformylation process*. US Patents, US3527809A.
- Reppe, W.; Friederich, H.; von Kutepow, N.; Morsch, W. (1956). *Process for the production of aliphatic oxygen compounds by carbonylation of alcohols, ethers, and esters*. US Patents, US2729651A.
- Soulivong, D.; Norsic, S.; Taoufik, M.; Coperet, C.; Thivolle-Cazat, J.; Chakka, S.; Basset, J.-M. (2008). Non-oxidative coupling reaction of methane to ethane and hydrogen catalyzed by the silica-supported tantalum hydride:  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta-H}$ . *Journal of the American Chemical Society*, 130(15): 5044. <https://doi.org/10.1021/ja800863x>
- Sterba, M. J.; Haensel, V. (1976). Catalytic reforming. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 15: 2.
- Thomas, J. M. (1999). Design, synthesis, and *in situ* characterization of new solid catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(24): 3588. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)15213773\(19991216\)38:24<3588::AIDANIE3588>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)15213773(19991216)38:24<3588::AIDANIE3588>3.0.CO;2-4)
- Williams, T.; McCullough, K.; Lauterbach, J. A. (2020). Enabling catalyst discovery through machine learning and high-throughput experimentation. *Chemistry of Materials*, 32(1): 157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03043>
- Yang, D.; Odoh, S. O.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. (2015). Metal-organic framework nodes as nearly ideal supports for molecular catalysts: NU-1000- and UiO-66-supported iridium complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 137(23):7391. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02956>



# Mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos

## Deactivation mechanisms of heterogeneous catalysts

J. G. Téllez-Romero,<sup>\*,†</sup> P. Sarabia-Bañuelos,<sup>\*\*</sup> S. Hernández-González,<sup>\*</sup>  
V. A. Nolasco-Arizmendi<sup>\*</sup>

**ABSTRACT:** Catalytic deactivation is a serious problem in different sections of the oil refining process, causing loss of catalytic activity with respect to operating time. This review is focused on the deactivation catalyst mechanisms, such as poisoning, fouling, thermal degradation and sintering, chemical degradation and mechanical failures like attrition and crushing, in fluid catalytic cracking (FCC), hydrodesulfurization (HDS), and catalytic reforming. The causes of these deactivation catalyst mechanisms are chemical, thermal and mechanical. The key features and considerations for each of these deactivation mechanisms types are reviewed. Additionally, the total cost for catalyst deactivation is increasing gradually each year because of the replacement of spent catalyst, generating thousands of tons of industrial waste.

**KEYWORDS:** heterogeneous catalyst, deactivation mechanisms, catalytic deactivation.

**RESUMEN:** La desactivación catalítica es un problema serio en las diferentes secciones del proceso de refinación del petróleo, que causa la pérdida de actividad catalítica con respecto al tiempo de operación. La presente revisión está enfocada en los mecanismos de desactivación de catalizadores, tales como envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica y sinterización, degradación química y fallas mecánicas como el desgaste y el aplastado del catalizador, en el craqueo catalítico fluidizado (FCC), la hidrosulfuración (HDS) y el reformado catalítico. Las causas de estos mecanismos de desactivación catalítica son químicos, térmicos y mecánicos. Se revisan las características y consideraciones clave para cada uno de estos tipos de mecanismos de desactivación. Además, el costo total por la desactivación catalítica aumenta gradualmente cada año debido al replazo del catalizador gastado, generando miles de toneladas de desechos industriales.

**PALABRAS CLAVE:** catalizador heterogéneo, mecanismos de desactivación, desactivación catalítica.

## Introducción

El proceso de refinación del petróleo tiene como finalidad transformar compuestos de bajo valor comercial a productos de alto valor comercial para sa-

---

Recibido: 10 de marzo de 2020.

Aceptado: 13 de julio de 2020.

\* Universidad Tecnológica de Tula-Tepeji, Química Industrial.

\*\* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.

† Autor de correspondencia: [tellez\\_gabriel@hotmail.com](mailto:tellez_gabriel@hotmail.com)

tisfacer las necesidades de la sociedad en cuestiones de energía, transporte, salud y bienestar. Para ello, es necesario el empleo de procesos químicos que transformen la materia prima (petróleo) mediante el empleo de catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, tres de los principales procesos catalíticos empleados en la refinación del petróleo son:

1. El proceso de craqueo catalítico, conocido como FCC (por sus siglas en inglés: *fluid catalytic cracking*), es uno de los procesos más importantes del esquema de refinación por la capacidad de transformar las fracciones pesadas del petróleo en gasolinas de alto octanaje, a través de reacciones de desintegración catalítica, contribuyendo así al *pool* de gasolinas. La desintegración catalítica se realiza con el empleo de catalizadores heterogéneos ácidos, donde el componente activo es un aluminosilicato con estructura cristalina denominada zeolita, responsable de la selectividad de los productos. Las zeolitas empleadas en el proceso FCC son: zeolita X, zeolita Y y ZSM-5. Las zeolitas X e Y tienen la misma estructura cristalina, pero las primeras tienen una relación sílice/alúmina menor y una menor estabilidad térmica que las segundas. Por tal motivo, en la actualidad el proceso FCC utiliza la zeolita Y o algunas variaciones de esta, tales como la zeolita USY y REY; mientras que la ZSM-5 es una zeolita versátil que incrementa tanto el rendimiento de las olefinas ligeras como el número de octano (Félix Flores, 2006). Una mejora realizada a las zeolitas tradicionales del proceso de FCC es la adición de tierras raras como lantano (La), que incrementa la actividad catalítica (Liu *et al.*, 2014). Recientemente, nuevas zeolitas han sido probadas como catalizadores en el proceso de FCC, reemplazando a las zeolitas tradicionales, tal es el caso de las zeolitas ITQ-7, ITQ-17, ITQ-21, ITQ-33, ITQ-39, ZSM-20, entre otras (Bai *et al.*, 2018; Castañeda *et al.*, 2006; Vogt *et al.*, 2015). Dichas zeolitas presentan estructuras porosas tridimensionales, adquiriendo propiedades como fuerza ácida similar o mayor a la zeolita ZSM-5 así como una alta estabilidad térmica (Castañeda *et al.*, 2006; Vogt *et al.*, 2015). La demanda mundial de catalizadores de FCC ha incrementado drásticamente de 10,000 ton/año en 1996 a 90,000 ton/año en 2014 (Fuentes, 1996; Vogt *et al.*, 2015).
2. El hidrotratamiento (HDT) es otro de los procesos más importantes dentro de la industria de la refinación del petróleo. El objetivo de este proceso es reducir la cantidad de compuestos contaminantes provenientes de las fracciones de destilado de petróleo crudo, tales como: compuestos orgánicos con S, N, O, compuestos aromáticos, y metales como Ni, Na, Fe, V, por mencionar algunos, los cuales afectan negativamente las propiedades de rendimiento de los productos terminados (gasolinas, diésel), pues durante la combustión de los automóviles disminuyen la calidad del aire por la presencia de com-

puestos orgánicos volátiles (COV), NO<sub>x</sub>, y SO<sub>x</sub>. Los catalizadores empleados en el HDT son sulfuros de Ni-Mo, Co-Mo, y Ni-W, soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es por ello que el hidrotratamiento es empleado para cumplir con las regulaciones ambientales de los hidrocarburos, las cuales son cada vez más estrictas. La demanda mundial de este tipo de catalizador fue de 100,000 a 120,000 ton/año entre los años 2002 y 2007 (Martino y Boitiaux, 2002; Dufresne, 2007).

3. El proceso de reformado catalítico tiene como propósito fundamental incrementar el número de octano de la nafta obtenida en la destilación atmosférica. Este proceso emplea catalizadores bimetalicos de metales nobles, tales como Pt-Re o Pt-Ir, ambos soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las reacciones químicas que se llevan a cabo son: deshidrogenación, isomerización, deshidrociclización, aromatización, entre otras (Zakari-Yusuf *et al.*, 2019). La demanda mundial de catalizadores de reformado catalítico fue de 6,000 ton/año en 2002, lo que representa un costo de € 20/kg (Martino y Boitiaux, 2002).

Por lo que se refiere a nivel mundial, el consumo industrial de catalizadores heterogéneos fue de 800,000 ton/año en 2012, generando ventas superiores a \$163,000 millones de dólares (Li *et al.*, 2016).

Uno de los principales inconvenientes presentes durante el empleo de catalizadores heterogéneos industriales es la desactivación inminente e inevitable con el transcurso del tiempo de los sitios activos, acompañada de la pérdida de actividad catalítica y disminución de la selectividad del producto deseado (Zhou *et al.*, 2020). Por ejemplo: a) el catalizador del proceso FCC se desactiva por la formación de coque depositado sobre la superficie del catalizador (Al-Khattaf, 2002; Bai *et al.*, 2018; Ino *et al.*, 1996); b) el proceso de desactivación de los catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) se realiza en tres fases: una desactivación rápida debido a la formación de coque en la superficie del catalizador; una desactivación lenta debida al recubrimiento de la superficie de los catalizadores por metales, como Ni, Va, Na, entre otros, y, una desactivación rápida causada por el bloqueo de los poros del catalizador debida a la deposición de metales y coque (Kallinikos *et al.*, 2008; Seki *et al.*, 2001). Aunado a esto, el proceso HDT genera un subproducto azufrado de reacción, el H<sub>2</sub>S, el cual debe ser eliminado antes de entrar en otras etapas del proceso de refinación, tal es el caso del proceso de hidrogenación para incrementar el número de cetano del diésel, ya que el H<sub>2</sub>S desactiva fácilmente los catalizadores de hidrogenación a base de metales como el Ni y metales nobles, Pt y Pd (Song, 1999; Song y Schmitz, 1997). c) Los catalizadores empleados en el proceso de reformado catalítico son desactivados por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador (Zakari Yusuf *et al.*, 2019).

Los tres procesos anteriores descritos brevemente tienen algo en común: la desactivación del catalizador empleado por diversos mecanismos. En general, la desactivación del catalizador es la pérdida de la actividad o selecti-

vidad catalítica presentada por los catalizadores heterogéneos conforme transcurre el tiempo de operación (Argyle y Bartholomew, 2015; Bartholomew *et al.*, 1982). La desactivación del catalizador se atribuye a cualquier interacción física o química entre el catalizador y las impurezas presentes en la corriente de proceso, las cuales bloquean los sitios activos o compiten con los reactantes para ocupar dichos sitios. En el caso de los catalizadores de FCC se desactivan por la formación de coque en la superficie externa o en las bocas de los poros.

Por ello, el propósito del presente artículo es proporcionar información científica y aspectos teóricos sobre la disminución o pérdida de la actividad catalítica enfocada en los mecanismos de desactivación de catalizadores heterogéneos y los factores que participan en ella. Además, la desactivación de la fase activa, promotor o soporte de los catalizadores, inicia por la formación e interacción física o química de contaminantes sobre la superficie del catalizador; así como también la sinterización de las partículas metálicas de escala nanométrica, las cuales son las responsables de la disminución de la actividad catalítica.

## Mecanismos de desactivación

En varios procesos químicos más de un mecanismo de desactivación limita la vida útil del catalizador, generando periodos cortos de operación, que van desde unos cuantos minutos hasta 15 años de funcionamiento. Es por ello que se tiene un gran interés en incrementar la vida útil del catalizador en aquellas fases donde el tiempo es corto o donde existe desactivación irreversible; así como también estudiar los mecanismos involucrados en la desactivación de catalizadores.

En la tabla 1 se muestran algunas reacciones químicas industriales, el tipo de catalizador, el tiempo de vida útil, los procesos de desactivación involucrados y las propiedades afectadas del catalizador (Argyle y Bartholomew, 2015).

Los mecanismos de desactivación de los catalizadores se pueden clasificar en las siguientes categorías (Argyle y Bartholomew, 2015; Larsson, 2007; Zhou *et al.*, 2020):

1. Envenenamiento.
2. Ensuciamiento.
3. Degradación térmica y sinterización.
4. Degradación química.
5. Fallas mecánicas.

## Desactivación por envenenamiento

El envenenamiento es la quimisorción fuerte de reactivos, productos o impurezas sobre sitios activos disponibles para llevar a cabo la reacción. Para

**TABLA 1.** Tiempo de vida útil de catalizadores y condiciones de operación de algunos procesos químicos.

Reacción	Catalizador	Tiempo de vida (años)	Condiciones de operación	Proceso de desactivación	Propiedad catalítica afectada
Craqueo catalítico de aceites	Zeolitas (lecho fluidizado)	0.000002	500-560 °C 2-3 atm	Formación rápida de coque	Actividad Transferencia de masa
Reformación catalítica	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01-0.5	490-530 °C 10-25 atm	Formación de coque	Actividad Transferencia de masa
Oxidación de amoníaco	Pt-Rh	0.1-0.5	800-900 °C 1-10 atm	Rugosidad de la superficie Pérdida de Pt	Selectividad Ensuciamiento
Reducción de aldehídos a alcoholes	Cu/ZnO	0.5-1	220-270 °C 100-300 atm	Sinterización lenta	Actividad
<i>Steam reforming</i> de gas natural	Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-3	500-850 °C 30 atm	Sinterización Envenenamiento Formación de carbón	Actividad
Síntesis de metanol	Cu/ZnO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-5	200-300 °C 50-100 atm	Sinterización lenta Envenenamiento por S y Cl	Actividad
Hydrogenación de acetileno	Pd soportado	5-10	30-150 °C 20-30 atm	Sinterización lenta	Actividad Selectividad
Síntesis de amoníaco	Fe, promotor: K <sub>2</sub> O y estabilizador: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-15	450-470 °C 200-300 atm	Sinterización lenta	Actividad

Fuente: Tomada de Argyle y Bartholomew (2015).

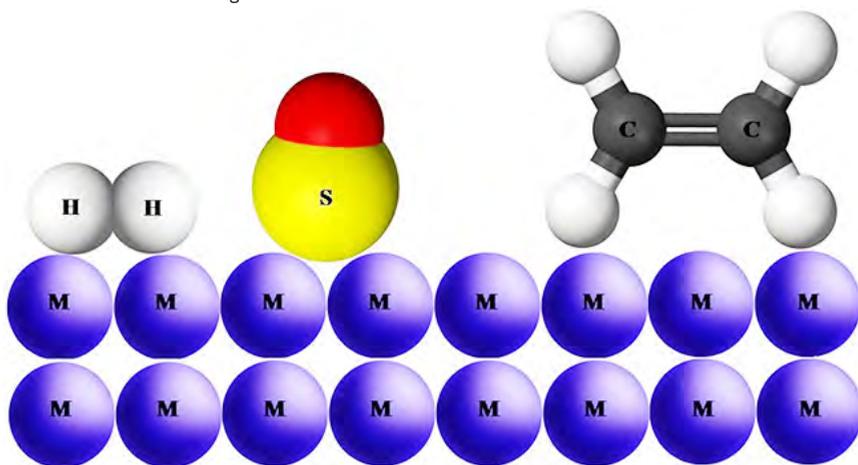
que una especie química actúe como un contaminante, depende de su fuerza de adsorción en comparación con otras especies químicas que compiten por los mismos sitios catalíticos. Además, los contaminantes adsorbidos pueden inducir cambios en la estructura electrónica o geométrica de la superficie. Dependiendo de la fuerza de adsorción, los catalizadores presentan dos tipos de desactivación: reversible e irreversible. Un ejemplo de desactivación reversible es la desactivación de los sitios ácidos de los catalizadores del proceso FCC, los cuales son regenerados mediante el incremento de la temperatura y la introducción de una corriente de aire. Sin embargo, la mayoría de los compuestos contaminantes son sustancias que se quimisorben irreversiblemente a la superficie de los sitios activos, como tal es el caso del catalizador de Ni soportado y desactivado por la quimisorción de azufre.

Uno de los contaminantes ampliamente estudiado es el átomo de azufre, el cual se encuentra en forma de heterocompuestos orgánicos como tiofeno,

benzotiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno o en forma de compuesto inorgánico como sulfuro de hidrógeno. Con el fin de estudiar la desactivación de los catalizadores de hidrogenación de etileno debido al envenenamiento causado por azufre, se han realizado modelos conceptuales de dos dimensiones. Al principio, un átomo de azufre fuertemente adsorbido bloquea físicamente al menos cuatro sitios activos de reacción. Posteriormente, debido al enlace metal-azufre fuertemente formado, el azufre modifica electrónicamente los átomos metálicos más cercanos y los átomos metálicos próximos más cercanos, modificando la capacidad de adsorción y/o disociación de las moléculas reactantes ( $H_2$  y etileno). Como resultado de la adsorción fuerte metal-azufre, la superficie metálica se reestructura causando cambios dramáticos en las propiedades catalíticas del metal. Además, los átomos de azufre fuertemente adsorbidos disminuyen la difusión superficial de las moléculas reactantes adsorbidas, tal como se observa en la figura 1.

Estudios previos de adsorción indican que el  $H_2S$  se adsorbe fuerte y disociativamente sobre la superficie metálica del níquel. La alta estabilidad y baja reversibilidad del azufre adsorbido se representa en una gráfica de equilibrio, donde se grafica  $\log(P_{H_2S}/P_{H_2})$  versus el recíproco de la temperatura. La mayoría de la información de adsorción se encuentra entre  $\Delta H$  que va de -125 y -165 kJ/mol para valores de 0.5 a 0.9 de cobertura de la superficie metálica por el azufre. Esto indica que el azufre adsorbido es más estable que el bulk  $Ni_3S_2$ . De hecho, la extrapolación de datos a alta temperatura a cobertura cero produce una entalpía de adsorción de -250 kJ/mol. En otras palabras, a bajas coberturas, los enlaces Ni – S superficial tienen un

**FIGURA 1.** Modelo conceptual de la desactivación por envenenamiento causado por azufre de los sitios metálicos durante la hidrogenación de etileno.



Fuente: Tomado de Argyle y Bartholomew (2015).

factor de tres veces más estabilidad que los enlaces presentes en el compuesto  $Ni_3S_2$ .

Es evidente que la presión parcial de equilibrio de  $H_2S$  aumenta con el incremento de la temperatura, aumentando la cobertura. Por ejemplo, a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  ( $725\text{ K}$ ) y  $\theta = 0.5$ , el valor de  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  va de  $1 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-9}$ . En otras palabras, la mitad del recubrimiento de la superficie metálica por átomos de azufre ocurre con  $1 - 10$  ppb  $H_2S$ , que es un intervalo de concentración muy bajo. A la misma temperatura,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , el recubrimiento de los átomos de azufre es mayor a  $0.9$  a valores de  $P_{H_2S}/P_{H_2}$  que va de  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-6}$ , lo equivalente a  $0.1 - 1$  ppm  $H_2S$  o a concentraciones presentes en muchos procesos catalíticos después de que el gas ha sido eliminado. Por lo cual, se podría esperar que el  $H_2S$  (o cualquier otra impureza de azufre) se adsorberá esencialmente de una forma irreversible con una cobertura total de la superficie metálica en la mayoría de los procesos que involucren catalizadores metálicos (Bartholomew *et al.*, 1982).

Con el fin de amortiguar la pérdida de actividad catalítica en la hidrogenación a causa de la presencia de compuestos azufrados, se han preparado catalizadores bimetálicos a base de Ni-Pt (Tellez-Romero *et al.*, 2015) o Pt-Pd (Yasuda y Yoshimura, 1997) soportados. Otro parámetro estudiado para mejorar la hidrogenación de moléculas en presencia de compuestos azufrados es el empleo de soportes ácidos como las zeolitas (Song *et al.*, 1997).

Otro átomo ampliamente estudiado es el átomo de nitrógeno, el cual puede formar moléculas orgánicas como piridina, pirrol, indol, quinolina, entre otras, o inorgánicas como amoníaco.

Además, existen otros átomos o compuestos que desactivan a los catalizadores, principalmente metálicos, los cuales se pueden clasificar de acuerdo con su origen químico y al tipo de interacción con el metal, tal como se observa en la tabla 2.

Así también, la tabla 3 enlista los contaminantes más comunes de los catalizadores de reacciones representativas importantes.

Además, otros términos significativos asociados con la desactivación de los catalizadores heterogéneos por el envenenamiento de átomos o moléculas se definen en la tabla 4.

**TABLA 2.** Clasificación de los contaminantes comunes de acuerdo con su estructura química.

Tipo de contaminante	Ejemplos	Tipo de interacción con el metal
V y VI A	N, P, As, Sb, O, S, Se, Te	A través de los orbitales s y p
VII A	F, Cl, Br, I	A través de los orbitales s y p
Moléculas adsorbidas a través de enlaces múltiples	CO, NO, HCN, benceno, acetileno, otros hidrocarburos insaturados	Quimisorción a través de enlaces múltiples y retroenlace
Metales pesados tóxicos	As, Pb, Hg, Cd	Ocupación de los orbitales d

Fuente: Tomado de Argyre y Bartholomew (2015).

**TABLA 3.** Contaminantes de catalizadores presentes en reacciones importantes.

Catalizador	Reacción	Contaminante
Sílica-alúmina, zeolitas	Cracking	Bases orgánicas, hidrocarburos y metales pesados
Ni, Pt, Pd	Hidrogenación, deshidrogenación	Compuestos con azufre, P, As, Zn, Hg, haluros, Pb, NH <sub>3</sub> y C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ni	Reformado de metano con vapor	H <sub>2</sub> S y As
Fe, Ru	Síntesis de amoníaco	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, S, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Co, Fe	Síntesis Fischer-Tropsch	H <sub>2</sub> S, As, NH <sub>3</sub> y carbonilos metálicos

Fuente: Tomado de Argyle y Bartholomew (2015).

**TABLA 4.** Parámetros empleados en la desactivación por envenenamiento de sitios catalíticos.

Parámetro	Definición
Susceptibilidad	Medida de la sensibilidad que presenta un catalizador hacia un contaminante determinado.
Toxicidad	Susceptibilidad de un catalizador dado para un contaminante en relación con otro contaminante.
Resistencia	Es el inverso de la velocidad de desactivación. Propiedad que determina qué tan rápido un catalizador se desactiva.
Tolerancia	Actividad que presenta un catalizador cuando la superficie está saturada del contaminante (algunos catalizadores presentan actividad insignificante).

Fuente: Tomado de Argyle y Bartholomew (2015).

## Desactivación por ensuciamiento

El ensuciamiento es la deposición física de sustancia sobre la superficie del catalizador provenientes de la fase fluida, ocasionando pérdida de actividad catalítica debido al bloqueo de los sitios activos o al bloqueo del sistema poros para acceder hasta el sitio activo. La desactivación de los catalizadores heterogéneos se debe a la formación de depósitos de carbón o coque sobre los sitios activos, donde el coque es producido por una serie de reacciones, tales como isomerización, oligomerización, alquilación, ciclización, aromatización, entre otras, formando hidrocarburos de alto peso molecular e incluso grafito (Hou *et al.*, 2017). Los compuestos precursores de coque depositado en los catalizadores gastados del proceso FCC son principalmente hidrocarburos aromáticos de dos anillos presentes en la alimentación e hidrocarburos que presentan átomos de S, N y O en su estructura, donde dichos compuestos reaccionan para forman compuestos poliaromáticos de tres o cuatro anillos aromáticos (Qian *et al.*, 1997). Por otro lado, Appleby *et al.* (1962) identificaron que la formación

de coque incrementa rápidamente si la alimentación presenta compuestos con anillos condensados, tales como naftaleno, antraceno y fenantreno, que sí presenta anillos enlazados, tales como bifenilo y terfenilo. Además, identificaron que la formación de coque se incrementa al aumentar la constante de basicidad de los compuestos aromáticos, obteniéndose cantidades de hasta 24% en peso de coque en el catalizador si la alimentación presenta antraceno.

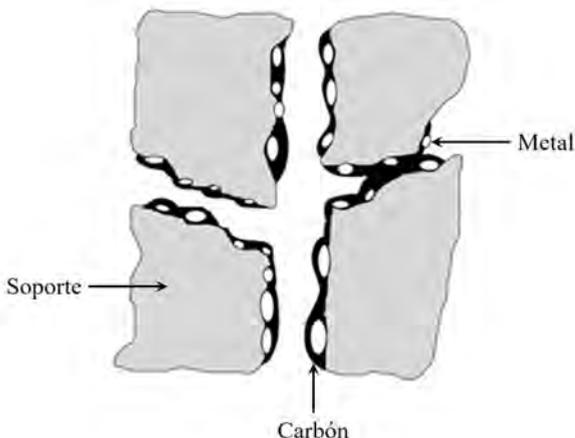
Menon (1990) sugirió que las reacciones catalíticas acompañadas por formación de coque pueden ser clasificadas como sensibles o insensibles al coque. En las reacciones sensibles al coque, el coque no reactivo se deposita sobre los sitios activos, disminuyendo la actividad catalítica, tal es el caso del craqueo catalítico. Por otro lado, las reacciones insensibles al coque, donde el coque reactivo formado sobre los sitios activos es fácilmente removido por hidrógeno u otro agente gasificante, por ejemplo, la síntesis de Fischer-Tropsch, el reformado catalítico y la síntesis de metanol.

Con el fin de visualizar los efectos que la formación de carbón genera en los catalizadores de metales soportados, se han presentado diversos modelos conceptuales de dicho comportamiento, tal es el caso del modelo conceptual de ensuciamiento mostrado por Bartholomew en la figura 2 (Bartholomew *et al.*, 2006).

Este modelo conceptual muestra las siguientes características:

- a) El coque se quimisorbe fuertemente como una monocapa o se adsorbe físicamente en multicapas, bloqueando el acceso de moléculas reactantes a los sitios catalíticos.
- b) Encapsulamiento total de las partículas metálicas, obteniendo desactivación completa.
- c) Bloqueo de los microporos y mesoporos.

**FIGURA 2.** Modelo conceptual de ensuciamiento.



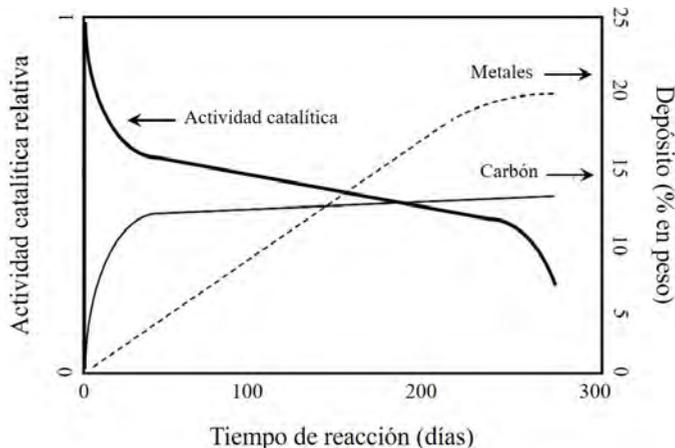
Fuente: Tomado de Bartholomew *et al.* (2006).

Generalmente, la velocidad de formación de coque es función de la acidez y de la estructura porosa del soporte, es decir, la velocidad de formación de coque es directamente proporcional a la fuerza ácida y al tamaño de los poros. Por ejemplo, con el catalizador de zeolita Y de diámetro de poro de 0.72 nm, se tiene un contenido de coque del 2.2% en peso, mientras que con el catalizador ZSM-5 de diámetro de poro 0.54x0.56 nm, solo 0.4% en peso de coque (Naccache, 1985). Ambos catalizadores son ampliamente utilizados en el proceso FCC. Furimsky y Massoth (1999) concluyeron que la actividad catalítica disminuye si se emplean tamaños de poros pequeños, esto debido al bloqueo de las bocas de los poros; mientras que, a tamaños de poros más grandes, la pérdida de la actividad catalítica es a causa de la desactivación de los sitios activos internos del catalizador, llamando a este modelo como *core poisoning*.

En el caso de los catalizadores bifuncionales (metal/óxido metálico), se forman diferentes tipos de coque: coque blando depositado en la fase metálica y coque duro depositado sobre el soporte (Augustine *et al.*, 1989). Los precursores de coque se forman por la generación de radicales libres que, posteriormente, experimentan reacciones de polimerización, causando disminución de la actividad catalítica isomerizante del soporte. Mackor *et al.* (1958) estudiaron la generación de radicales libres a partir de los compuestos que se encuentran presentes en la corriente de alimentación, tales como benceno, naftaleno, bifenilo, fenantreno, antraceno, naftaceno, trifenileno, criseno, pireno, entre otros.

Otro caso ampliamente estudiado se presenta en los catalizadores de hidrot ratamiento, estos muestran una rápida desactivación debida a la deposición de coque y a la adsorción de sustancias contaminantes durante los primeros días de operación, alcanzando una actividad estable, tal como se muestra en la figura 3.

FIGURA 3. Curva de desactivación típica de un catalizador de hidroprocesamiento.



Fuente: Tomado de Vogelaar (2005).

La actividad cae rápidamente debido al bloqueo de la estructura porosa causada por metales y coque; esto es lo que marca el tiempo de vida útil del catalizador que puede ser de hasta dos años de funcionamiento. Estos procesos de desactivación se aceleran durante el proceso de operación, pues en la práctica la temperatura de operación del reactor se incrementa gradualmente para compensar la pérdida de actividad catalítica. La desactivación inicial ofrece un reto para el mejoramiento del catalizador; hasta el 50% de la actividad inicial se puede perder en los primeros días de operación del reactor. Posteriormente, cuando se alcanza la temperatura máxima de operación, se realizan procesos de regeneración, con la finalidad de reactivar la funcionalidad del catalizador.

## Desactivación por sinterización

La sinterización consiste en el crecimiento del tamaño de las partículas metálicas, ocasionando disminución del área específica y, por consiguiente, disminución de la actividad catalítica. El proceso de sinterización es inducido por el incremento de la temperatura, iniciando a temperaturas superiores de los 500 °C. Además, este proceso puede ser acelerado por la presencia de vapor de agua (Fichtl *et al.*, 2015).

Los mecanismos de sinterización son los siguientes:

- a) Migración atómica.
- b) Migración de cristales.
- c) Transporte de vapor realizado a muy altas temperaturas.

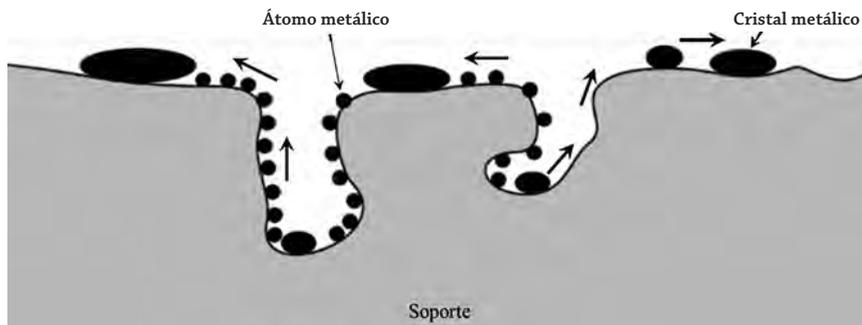
Se considera también sinterización a la pérdida de área específica del soporte del catalizador, causado por el colapso del sistema poroso. Este proceso también se debe al incremento de la temperatura o a los procesos térmicos a los que se somete el catalizador durante su preparación.

Existen modelos conceptuales para predecir el crecimiento de las partículas metálicas, tal como se muestra en la figura 4.

La figura 4 muestra dos mecanismos de sinterización, migración atómica y migración de cristales. Ambos mecanismos generan tamaños de partículas en escala nanométrica que, dependiendo del tamaño de poro del soporte, los cristales pueden segregarse en la superficie externa del soporte o bloquear los poros, si la segregación se realiza mediante migración atómica en la superficie interna. En el caso de la segregación externa, existe la posibilidad de perder en su totalidad la actividad catalítica, si la corriente de alimentación presenta moléculas contaminantes como H<sub>2</sub>S, ya que los clusters metálicos estarían expuestos y no protegidos por la selectividad de forma del soporte.

Los factores que afectan el crecimiento del tamaño de las partículas metálicas son los siguientes (Argyle y Bartholomew, 2015):

FIGURA 4. Modelo conceptual del proceso de sinterización.



Fuente: Tomado de Bartholomew *et al.* (2006).

- Temperatura.
- Atmósfera.
- Tipo de metal.
- Tipo de soporte.
- Presencia de promotores.
- El tamaño de poro.

Por otro lado, el proceso opuesto a la sinterización es la redispersión, la cual consiste en formar óxidos metálicos volátiles o complejos cloro-metálicos anclados al soporte, siendo descompuestos mediante la reducción en pequeños cristales metálicos. Otra forma de redispersar consiste en formar películas delgadas que, posteriormente, serán fragmentadas en pequeños cristales durante el proceso de reducción (Argyle y Bartholomew, 2015).

## Desactivación por degradación química

La desactivación por degradación química consiste en la desactivación del catalizador causada por las reacciones químicas siguientes:

- Fase vapor y la superficie del catalizador. La pérdida de actividad se debe a la formación de una nueva fase. Este tipo de reacciones produce:
  - Bulks inactivos. Por ejemplo, el Rh del catalizador Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de los convertidores catalíticos de los autos reacciona con la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para formar RhAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que es inactivo. Otro ejemplo es la formación de FeO por la oxidación del catalizador Fe/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la presencia de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en concentraciones de 50 ppm y 0.16 ppm, respectivamente, en la síntesis de amoníaco. Asimismo, la dealuminización de la zeolita Y durante el craqueo catalítico a alta temperatura, causa la destrucción de la zeolita (Argyle y Bartholomew, 2015).

- Compuestos volátiles. Por ejemplo, la formación de  $\text{RuO}_4$  volátil del catalizador  $\text{Pd-Ru/Al}_2\text{O}_3$  de los convertidores catalíticos de los autos, la formación de  $\text{Ni(CO)}_4$  del catalizador  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  en la metanación del CO, la formación de  $\text{MoS}_2$ , la formación de  $\text{CuCl}_2$  durante la síntesis del metanol, entre otros (Argyle y Bartholomew, 2015).
  - Sinterización química a causa de especies adsorbidas. Este tipo de interacción guía la reestructura de la superficie. Este modelo de sinterización se presenta aproximadamente a temperatura en el intervalo de  $\frac{1}{3}$  a  $\frac{1}{2}$  de la temperatura de fusión del metal o fase activa, es decir, cerca de la temperatura de Hütting (temperatura donde los átomos y defectos en la superficie del metal se vuelven móviles) o Tamman (temperatura donde los átomos en el seno del sólido presentan una cierta movilidad). Por caso, la formación de  $\text{Ni(CO)}_4$  volátil del catalizador  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  en la metanación del CO está seguida de su descomposición, formando cristales grandes de Ni. Otro ejemplo es la desactivación del catalizador  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  por la formación de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a temperaturas cercanas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (Argyle y Bartholomew, 2015).
- b) Transformaciones en estado sólido. Digamos, la formación de  $\text{KAlO}_2$  durante la síntesis de amoníaco en la superficie catalítica de  $\text{Fe/K/Al}_2\text{O}_3$ , la reducción de la fase activa  $\text{PdO}$  a  $\text{Pd}$  metálico del catalizador  $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas superiores de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , la formación de compuestos de  $\text{V(IV)}$  en la oxidación de  $\text{SO}_2$ , entre otros (Argyle y Bartholomew, 2015).

## Desactivación por fallas mecánicas

Los catalizadores comerciales son vulnerables a fallas mecánicas —esto debido a la forma que presentan—, tales como gránulos, esferas, extruidos y *pellets*. La desactivación del catalizador por fallas mecánicas se clasifica de las siguientes formas:

- a) *Crusing* (aplastado). Este tipo de desactivación es causada por la cantidad de catalizador presente en algunos puntos del reactor, por lo general de lecho fijo, donde algunas partículas sólidas sostienen toneladas del catalizador.
- b) Atrición o desgaste. Este tipo de desactivación se debe a la reducción de tamaño o rompimiento de las partículas del catalizador debido al choque entre ellas y con las paredes del reactor durante la operación de los reactores donde el catalizador presenta movimiento, tal es el caso de lecho móvil o fluidizado y el reactor de lodos, donde los polvos finos de catalizador son arrastrados por las corrientes del fluido.

- c) Erosión. Este tipo de desactivación se da en reactores tipo monolito donde se emplean altas velocidades del flujo de gas.
- d) Fracturas. Este tipo de desactivación se debe al estrés térmico, mecánico o químico que presentan los catalizadores heterogéneos.

## Conclusiones

Los catalizadores heterogéneos son ampliamente utilizados en diversos procesos de la industria de refinación del petróleo o en la producción de etileno mediante la deshidratación catalítica de etanol, utilizando como catalizadores las zeolitas HMOR y HZSM-5.

Dependiendo de la composición química que presenten las corrientes a la entrada del proceso, el catalizador sufrirá indudablemente disminución de la actividad catalítica, lo cual implica inversiones millonarias periódicas. Dicha disminución de actividad catalítica se debe a los diversos mecanismos de desactivación catalítica. Por lo cual, es necesario identificar el tipo de mecanismo que aplica a cada caso en particular. Los mecanismos de desactivación identificados son envenenamiento, ensuciamiento, sinterización, degradación térmica y fallas mecánicas, donde las causas son de naturaleza química, mecánica y térmica. Asimismo, se identificaron mecanismos lentos e irreversibles, como la quimisorción de azufre, y muy rápidos y reversibles, como el ensuciamiento por coque.

## Referencias

- Al-Khattaf, S. (2002). The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 231(1-2): 293-306. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00071-6)
- Appleby, W. G., Gibson, J. W., Good, G. M. (1962). Coke formation in catalytic cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1(2): 102-110. <https://doi.org/10.1021/i260002a006>
- Argyle, M. D., Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*, 5(1): 145-269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- Augustine, S. M., Alameddin, G. N., Sachtler, W. M. H. (1989). The effect of Re, S, and Cl on the deactivation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 115(1): 217-232. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90020-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90020-1)
- Bai, P., Etim, U. J., Yan, Z., Mintova, S., Zhang, Z., Zhong, Z., Gao, X. (2018). Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination. *Catalysis Reviews*, 61(3): 333-405. <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1549011>
- Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K., Katzer, J. R. (1982). Sulfur poisoning of metals. *Advances in Catalysis*, 31: 135-242. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60454-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60454-X)

- Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J. (2006). Catalyst deactivation: Causes, mechanisms, and treatment. En *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2a ed. EUA: John Wiley & Sons, Inc. 260-336. <https://doi.org/10.1002/9780471730071.ch5>
- Castañeda, R., Corma, A., Fornés, V., Martínez-Triguero, J., Valencia, S. (2006). Direct synthesis of a 9x10 member ring zeolite (Al-ITQ-13): A highly shape-selective catalyst for catalytic cracking. *Journal of Catalysis*, 238(1): 79-87.
- Dufresne, P. (2007). Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, 322: 67-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>
- Félix Flores, M. G. (2006). *Simulación del proceso FCC: Caracterización de las corrientes de alimentación y productos del riser a través de la función de distribución gamma*. Tesis de doctorado. Instituto Tecnológico de Celaya, México. <http://www.iqcelaya.itc.mx/~richart/TesisDoctorado/2006%20Felix%20Flores.pdf>
- Fichtl, M. B., Schlereth, D., Jacobsen, N., Kasatkin, I., Schumann, J., Behrens, M., Schlögl, R., Hinrichsen, O. (2015). Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 502: 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.014>
- Fuentes, S. (1996). Global overview of research in catalysis, Mexico. *Applied Catalysis A: General*, 142(1): 179-181. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00011-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00011-7)
- Furimsky, E., Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydro processing catalysts. *Catalysis Today*, 52: 381-495. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
- Hou, X., Qiu, Y., Yuan, E., Zhang, X., Liu, G. (2017). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> promotion on HZSM-5 for catalytic cracking of paraffin. *Applied Catalysis A: General*, 537: 12-23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.002>
- Ino, T., Al-Khattaf, S. (1996). Effect of unit cell size on the activity and coke selectivity of FCC catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 142(1): 5-17. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00018-X](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00018-X)
- Kallinikos, L. E., Bellos, G. D., Papayannakos, N. G. (2008). Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor. *Fuel*, 87(12): 2444-2449. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.03.007>
- Larsson, A. C. (2007). *Study of catalyst deactivation in three different industrial processes*. Tesis de doctorado. Växjö University, Sweden. ISBN: 978-91-7636-533-5. [https://www.researchgate.net/publication/279641458\\_Study\\_of\\_Catalyst\\_Deactivation\\_in\\_ThreeDifferent\\_Industrial\\_Processes/related#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/279641458_Study_of_Catalyst_Deactivation_in_ThreeDifferent_Industrial_Processes/related#fullTextFileContent)
- Li, J. P., Yang, X. J., Ma, L., Yang, Q., Zhang, Y. H., Bai, Z. S., Fang, X. C., Li, L. Q., Gao, Y., Wang, H. L. (2016). The enhancement on the waste management of spent hydrotreating catalysts for residue oil by a hydrothermal-hydro cyclone process. *Catalysis Today*, 271: 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.037>
- Liu, Z., Zhang, Z., Fan, H., Wang, Y., Liu, P., Yang, C. (2014). Research on the high activity of REY zeolite in fluid catalytic cracking reaction. *Applied Petrochemical Research*, 4: 385-388. <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0076-8>
- Mackor, E. L., Hofstra, A., Van der Waals, J. H. (1958). The basicity of aromatic hydrocarbons. Part 1. Unsubstituted polynuclear compounds. *Transactions of the Faraday Society*, 54: 66-83. <https://doi.org/10.1039/TF9585400066>
- Martino, G., Boitiaux, J. P. (2002). Les catalyseurs: utilisations actuelles et évolu-

- tions prévisibles. *L'Actualité Chimique*, 257: 7-11. <http://www.lactualitechimique.org/Quoi-de-neuf-en-catalyse>
- Menon, P. G. (1990). Coke on catalysts —harmful, harmless, invisible and beneficial types. *Journal of Molecular Catalysis*, 59(2): 207-220. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85053-K](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85053-K)
- Naccache, C. (1985). Deactivation of acid catalysts. En Jacques Oudar y Henry Wise (cords.), *Deactivation and poisoning of catalysts*. Nueva York: Marcel Dekker, 185-203. ISBN-10: 0824773381
- Qian, K., Tomczak, D. C., Rakiewicz, E. F., Harding, R. H., Yaluris, G., Cheng Cheng, W., Zhao, X., Peters, A.W. (1997). Coke formation in the fluid catalytic cracking process by combined analytical techniques. *Energy Fuels*, 11(3): 596-601. <https://doi.org/10.1021/ef960204u>
- Seki, H., Yoshimoto, M. (2001). Deactivation of HDS catalyst in two-stage RDS process II. Effect of crude oil and deactivation mechanism. *Fuel Processing Technology*, 69(3): 229-238. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00143-0)
- Song, C. (1999). A proposed new concept for design of sulfur-resistant noble metal catalysts based on shape-selective exclusion and hydrogen spillover. En Chunshan Song, Juan M. Garcés y Yoshihiro Sugi (cords.), *Shape-selective catalysis*. ACS Symposium Series, 381-389. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0738.ch027>
- Song, C., Schmitz, A. D. (1997). Zeolite-supported Pd and Pt catalysts for low-temperature hydrogenation of naphthalene in the absence and presence of benzo-thiophene. *Energy Fuels*, 11(3): 656-661. <https://doi.org/10.1021/ef960179s>
- Téllez-Romero, J. G., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Castillo-Villalón, P., Contreras-Bábara, R., Salcedo-Luna, M. C., Puente-Lee, R. I. (2015). Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation over Ni(X)-Pt/HMOR catalysts. *Catalysis Today*, 250: 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.032>
- Vogelaar, B. M. (2005). *Deactivation of hydroprocessing catalysts: New insights in catalyst structure, activity and stability*. Tesis de doctorado. TU Delft, Delft University of Technology.  
<http://resolver.tudelft.nl/uuid:1f5f31e7-b83a-4b49-b622-bb461ae19d30>
- Vogt, E. T., Weckhuysen, B. M. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44: 7342-7370. <https://doi.org/10.1039/C5CS00376H>
- Yasuda, H., Yoshimura, Y. (1997). Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene. *Catalysis Letters*, 46(1-2): 43-48. <https://doi.org/10.1023/A:1019021224505>
- Zakari Yusuf, A., Mandafiya John, Y., Olufemi Aderemi, B., Patel, R., Mujtaba, I. M. (2019). Modelling, simulation and sensitivity analysis of naphtha catalytic reforming reactions. *Computers & Chemical Engineering*, 130: 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106531>
- Zhou, J., Zhao, J., Zhang, J., Zhang, T., Ye, M., Liu, Z. (2020). Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: A review. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(7): 1048-1061. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63552-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63552-5)

# Obtención y análisis de expresiones de cinética química

## I. Obtención de datos cinéticos y criterios para evitar los problemas de transferencia de masa y energía utilizando catalizadores heterogéneos<sup>◇</sup>

## Obtention and analysis of chemical kinetic expressions

### I. Obtaining kinetic data and criteria to avoid mass and energy transfer problems with heterogeneous catalysts

Aline Villarreal,\* Rogelio Cuevas-García\*,<sup>†</sup>

**ABSTRACT:** This article discusses the importance of kinetic analyses. The mathematical function of the chemical reaction rate expression ( $-R_A$ ) is introduced, including the expression used in the presence of a catalyst and the functionality of ( $-R_A$ ) with temperature and concentration. Several rate expressions such as power law expressions, theoretical expressions, and LHHW equations are described. It also revises typical reactors used in the laboratory and describes the criteria that can be used to disdain the mass and energy transfer problems commonly presented in catalytic assessments.

**KEYWORDS:** chemical reaction rate, catalytic activity, power law expressions, LHHW equations, types of laboratory reactors, mass and energy transfer phenomena.

**RESUMEN:** En este artículo se discute la importancia de los análisis cinéticos. Se habla del tipo de función matemática que conforma una expresión de rapidez de reacción ( $-R_A$ ), en especial en presencia del catalizador; se describe la funcionalidad de ( $-R_A$ ) con la temperatura y concentración. Se describen también varias expresiones de rapidez, como las de la ley de potencia, las expresiones teóricas y las ecuaciones de LHHW. También se habla de los reactores típicos que se usan en el laboratorio y se describen los criterios que pueden utilizarse para desestimar los problemas de transferencia de masa y energía que se presentan comúnmente en las evaluaciones catalíticas.

**PALABRAS CLAVE:** rapidez de reacción, actividad catalítica, expresiones de ley de potencia, ecuaciones LHHW, tipos de reactores de laboratorio, fenómenos de transferencia de masa y energía.

Recibido: 27 de febrero de 2020.

Aceptado: 14 de junio de 2020.

<sup>◇</sup> Se agradece el apoyo financiero para la realización y utilización de recursos del proyecto PAIPA-FQ UNAM 5000-9272.

\* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Investigaciones en Catálisis (UNICAT), Departamento de Ingeniería Química.

<sup>†</sup> Autor de correspondencia: cuevas@unam.mx

## Introducción

En la actualidad gran parte de la producción de combustibles, reactivos químicos para la petroquímica primaria y secundaria, la agricultura o para síntesis de artículos en química fina descansa en el uso de catalizadores, cuya fase activa presenta generalmente tamaños nanométricos. Siendo alguien interesado en la investigación en catálisis o en el uso de nanocatalizadores nos podemos encontrar en cualquiera de estas dos situaciones:

- a) Somos investigadores y hemos encontrado un catalizador maravilloso. Inevitablemente en la carrera académica tendremos que publicar los resultados: ¿cómo convencemos a los demás de que en efecto tenemos un muy buen catalizador?
- b) Trabajamos en una industria y somos los encargados de la producción y, por lo tanto, debemos elegir un catalizador: ¿cómo distinguimos que en efecto el catalizador que nos quieren vender se convierte en una buena inversión?

De las cuestiones anteriores se desprende que la obtención de parámetros cinéticos confiables es fundamental en la investigación, la síntesis de nuevos prototipos de catalizador, creación de nuevos procesos y en la elección de nuevos catalizadores para procesos existentes. La obtención de parámetros cinéticos confiables tiene en realidad dos fases distintas: primero, se realizan mediciones experimentales para obtener una rapidez de reacción ( $-R_A$ ), donde puede considerarse que se obtiene un dato (escalar) por cada medición; y, segundo, a continuación se deben obtener las expresiones matemáticas que se usan para describir la reacción en condiciones diferentes, llamadas la o las expresiones cinéticas.

En este trabajo se presentan las definiciones de catalizador, la rapidez de reacción y también se presenta una descripción sucinta de los reactores de uso común en el laboratorio y se muestran algunos criterios que deberían probarse para que los problemas de transferencia de masa o energía, asociados con el uso de catalizadores porosos para asegurar que los fenómenos de transferencia de masa y energía no interfieran con las mediciones de ( $-R_A$ ) a nivel laboratorio.

### ¿Qué es un catalizador?

Si queremos crear un proceso, el primer paso es identificar un producto que tenga un alto valor, ya sea porque tiene un valor económico asociado o es un intermediario químico valioso. Cuando estamos interesados en producir algo, es evidente que sería mejor producirlo lo más rápido posible. Pues bien, un catalizador es la sustancia que reduce los tiempos de producción. Una definición actual y simple es: catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez con que una reacción alcanza el equilibrio. Otro punto importante es que

durante la reacción los sitios activos no se consumen.<sup>1</sup> La mayoría de los catalizadores sólidos están constituidos por fases activas de dimensiones nanométricas.

Hablando de producción, se ha introducido al tiempo como una variable importante; así que ahora nos encontramos en los terrenos de la cinética, es decir, de aquellos cambios que ocurren a través del tiempo. Smith y Smith (1981) mencionan que la cinética química se define como el estudio de la rapidez y el mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La rapidez de reacción se define como la masa en moles de producto formado o reactivo consumido por unidad de tiempo. El mecanismo es la secuencia de eventos químicos individuales (elementales) cuyo resultado global produce la reacción química observada.

### Rapidez de reacción

La función con que vamos a trabajar, de acuerdo con la definición anterior, es la rapidez de reacción ( $-R_A$ ) (Smith y Smith, 1981). La reacción se podría definir como el número de eventos químicos (moles de A que ocurren por unidad de tiempo).

$$(-R_A) = \frac{dN_A}{dt} \quad [=] \frac{\text{moles de A}}{\text{tiempo}} \quad (1)$$

Nótese que son las mismas unidades utilizadas para definir la producción. Así ( $-R_A$ ) es una medida importantísima para describir el desempeño de un catalizador e igual de importante si estamos interesados en la producción en un proceso. Se acostumbra normalizar la rapidez de reacción utilizando la zona donde ocurre la reacción; por ejemplo, si una reacción se presenta en fase homogénea, la reacción ocurre en el volumen de esa fase y entonces la rapidez de reacción se describe como:

$$(-R_A) = \frac{1}{\text{vol}} \frac{dN_A}{dt} \quad [=] \frac{1}{\text{vol}} \frac{\text{moles de A}}{\text{tiempo}} \quad (1^i)$$

En este artículo estamos interesados especialmente en la catálisis heterogénea; por lo que se centrará en catalizadores sólidos; así, la fase de reacción puede ser líquida o gaseosa. En presencia de este tipo de reacciones utilizaremos la masa del catalizador (gramos de catalizador  $g_{\text{cat}}$ ) y entonces:

$$(-R_A) = \frac{1}{g_{\text{cat}}} \frac{dN_A}{dt} \quad [=] \frac{1}{g_{\text{cat}}} \frac{\text{moles de A}}{\text{tiempo}} \quad (1^{ii})$$

Conociendo los  $g_{\text{cat}}$  en la reacción anterior, es posible calcular la cantidad nominal o la carga experimental de fase activa en el catalizador y entonces ( $-R_A$ ) puede expresarse por moles de la fase activa:

<sup>1</sup> O se consumen a con una rapidez los suficientemente baja para considerar que su número es aproximadamente constante.

$$(-R_A) = \frac{1}{\text{mol de fase activa}} \frac{dN_A}{dt} \quad [ = ] \quad \frac{1}{\text{mol de fase activa}} \frac{\text{moles de A}}{\text{tiempo}} \quad (1^{iii})$$

A menudo es conveniente normalizar la rapidez de reacción por número de átomos totales expuestos, aquellos con algún número de coordinación específico, o bien, promovidos de manera que la expresión de rapidez contenga información relevante acerca del mecanismo de la reacción. Ahora bien, si tomamos en cuenta que las reacciones catalíticas suceden en los sitios activos, una forma de comparar entre catalizadores es expresando la actividad como el número de moléculas de reactivo convertidas en cada sitio catalítico por unidad de tiempo, a esta medida de la actividad se le conoce como *Turnover Frequency* (TOF):

$$\text{TOF} = \frac{1}{\text{mol sitios activos}} \frac{dN_A}{dt} \quad [ = ] \quad \frac{1}{\text{mol de sitios activos}} \frac{\text{moles de A}}{\text{tiempo}} \quad (1^{iv})$$

Sin embargo, expresar la actividad catalítica por medio de TOF es conveniente únicamente si se conoce inequívocamente la naturaleza del sitio catalítico y se tiene una medida confiable de la cantidad de estos sitios, además de estar en posibilidad de seguir el consumo del reactivo A. De otra forma se puede llegar a consideraciones erróneas o sobre simplificadas acerca de la actividad del catalizador.

Las rapidezces de reacción no pueden medirse directamente; se obtienen de la interpretación de los datos de un reactor, donde por cada experimento, se obtiene un valor de  $(-R_A)$ . Ahora nuestro problema es: ¿cómo se podría simplificar la información de varios experimentos para explicar los cambios en  $(-R_A)$  en otras condiciones de reacción? O, desde otro punto de vista: ¿cómo representamos la rapidez de reacción  $(-R_A)$ ? La mejor opción es una ecuación matemática que nos permita realizar comparaciones entre diferentes catalizadores o hacer predicciones para construir un reactor, a estas expresiones matemáticas se les ha llamado ecuaciones cinéticas.

Con el conocimiento desarrollado en la cinética química e ingeniería de reactores, se ha aceptado que la forma de las ecuaciones cinéticas es:

$$(-R_A) = f(\text{estado del sistema}) \quad (2)$$

Donde el estado del sistema se define por: naturaleza de las especies en reacción, composición (concentración, presión), temperatura, presencia de catalizador, naturaleza del contacto entre los reactantes, en reacciones fotocatalíticas, longitud de la radiación incidente, etcétera.

Actualmente, se concibe la rapidez de reacción como una multiplicación de dos funciones de variables independientes (temperatura y composición):

$$(-R_A) = f(T) * g(\text{composición}) \quad (3)$$

Donde:

$f(T)$  es una función dependiente de la temperatura.

$g(\text{composición})$  es una función dependiente únicamente de la composición.

La función de la temperatura se describe como el coeficiente cinético  $k$  (antiguamente constante de velocidad) aquí se incluye la reactividad de las moléculas, que depende de la temperatura y la presencia del catalizador. Con esta información ahora se puede escribir:

$$(-R_A) = k * g(\text{composición}) \quad (4)$$

En  $g(\text{composición})$  se puede utilizar cualquier medida que describa a esta variable. Lo más común es usar la concentración; pero hay otras: por ejemplo, si se tienen gases se puede usar la presión; es común utilizar la conversión ( $X$ ) y menos común utilizar el avance de reacción ( $\xi$ ).

Como se habrá notado, se destaca la independencia matemática de ambas funciones. Este comportamiento es muy útil para obtener las estimaciones de los parámetros cinéticos en la rapidez de reacción. La importancia de esta simplificación matemática en las ecuaciones cinéticas radica en que, en virtud de esta independencia, podemos estimar el comportamiento de uno de los parámetros manteniendo constante al otro. Por este motivo, al realizar experimentos para encontrar la rapidez de reacción hacemos experimentos a temperatura constante (isotérmicos) para encontrar la funcionalidad de la concentración, y cuando ya conocemos el comportamiento de la concentración, ajustamos un valor para  $k$ . A continuación, trabajando a temperaturas distintas encontramos varios valores de  $k$  y de ahí obtenemos la funcionalidad de la temperatura.

### Funcionalidad del coeficiente cinético con la temperatura, ecuación de Arrhenius

La función matemática que expresa la relación entre  $k$  y la temperatura es la ecuación de Arrhenius:

$$k = A_0 \exp \left[ \frac{-E_A}{RT} \right] \quad (5)$$

Dónde:

$A_0$  = factor de frecuencia o pre-exponencial. [=]  $s^{-1}$ .

$E_A$  = energía de activación [=]  $(J)(\text{mol})^{-1}$  o  $(\text{cal})(\text{mol})^{-1}$ .

$R$  = constante de los gases =  $8.3145 (J)(K^* \text{mol})^{-1}$  o  $1.9872 (\text{cal})(K^* \text{mol})^{-1}$ .

$T$  = temperatura [=]  $K$ .

Es importante destacar que la temperatura debe expresarse en grados absolutos, también llamados grados Kelvin (K).

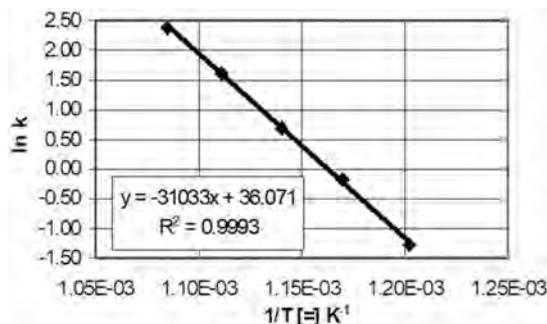
Para encontrar los valores de  $E_A$  y  $A_0$  es necesario tener varios valores de  $k$ . La ecuación (5) se puede linealizar; permitiéndonos estimar los valores de  $E_A$  y  $A_0$  con relativa facilidad. Al aplicar logaritmos naturales en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln [A_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)] = \ln(A_0) + \ln\left[\exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)\right] = \ln(A_0) - \frac{E_A}{RT} \quad (6)$$

Para encontrar los valores de  $E_A$  y  $A_0$  es necesario contar varios valores de  $k$ ; esto es, después de realizar varios experimentos a diferentes temperaturas y cada uno de ellos en condiciones isotérmicas. Con los valores de  $k$ , se construye el gráfico  $\ln(k)$  versus  $(1/T)$ , que se presenta en la figura 1. El análisis de la ecuación (6) nos muestra que la ordenada al origen es el valor de  $\ln(A_0)$  y la pendiente de la recta obtenida es igual a  $E_A/T$  (¡cuidado con el signo negativo!) Se realiza el ajuste, utilizando, por caso, regresión lineal, del cual obtenemos los valores de energía de activación y el valor del factor pre-exponencial con cierto grado de confianza estadística.

Por otra parte, la expresión de  $f$  (concentración) puede representarse de varias formas matemáticas que incluyen poca o más información sobre lo que ocurre en la reacción. La más sencilla es la ley de potencias o si somos afortunados encontraremos (o desarrollaremos) expresiones teóricas de rapidez de reacción basadas en el mecanismo de reacción.

FIGURA 1. Ejemplo del ajuste de la ecuación de Arrhenius para una reacción.



Fuente: Elaboración de los autores.

## Expresiones de la concentración para la rapidez de reacción

### Ley de potencias

Desde el siglo antepasado, véase por ejemplo (Berthelot y Saint-Gilles, 1862), se descubrió que existen relaciones simples entre las concentraciones y la rapidez de reacción: por ejemplo, para una reacción dada:



La función de  $(R_A)$  y la composición se puede representar como:

$$(-R_A) = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\rho C_D^\sigma \quad (7)$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\rho$  y  $\sigma$ , son los llamados órdenes de reacción, se determinan experimentalmente y, por lo tanto, pueden adoptar cualquier valor dentro de los números reales.

Este tipo de expresiones, conocidas como de ley de potencias, se obtienen del ajuste de los datos experimentales; en otras palabras, los órdenes de reacción pueden o no coincidir con los coeficientes estequiométricos. Con esas características, tienen la ventaja de que son fáciles de determinar. Pero tiene varias desventajas, entre ellas: solo son confiables dentro del intervalo donde se obtuvieron los datos experimentales, no se consigue de ellas información acerca de los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la reacción misma. En la tabla 1, encontramos algunas expresiones de rapidez de reacción empíricas.

**TABLA 1.** Algunas expresiones de rapidez de reacción en función de la concentración ( $C_A$ ) o de la conversión ( $x_A$ ).

Orden de reacción	En función de $C_A$	En función de $x_A$
Orden cero	$(-R_A) = k$	$(-R_A) = k$
Orden uno	$(-R_A) = kC_A$	$(-R_A) = kC_{A0}(1-x_A)$
Orden dos	$(-R_A) = kC_A^2$	$(-R_A) = kC_{A0}^2(1-x_A)^2$

Fuente: Elaboración de los autores.

Como se muestra en la tabla 1, se llama orden de reacción al valor del exponente al que está elevada la concentración en la ecuación de rapidez. De este modo,  $(-R_A) = kC_A^2$ , donde el exponente de  $C_A$  es 2 y corresponde a un orden de reacción de orden dos.

### Expresiones teóricas o fundamentales de rapidez de reacción

Las expresiones teóricas de velocidad de reacción se basan en la obtención de mecanismos de reacción. Estas expresiones teóricas deben ajustar las expresiones cinéticas obtenidas experimentalmente.

Por ejemplo, la reacción:



tiene como ecuación cinética teórica:

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} \quad (8)$$

Una ventaja de las expresiones teóricas es que pueden utilizarse en intervalos muy amplios de condiciones experimentales, en contraste con las expresiones de ley de potencias. Por caso, la expresión anterior es capaz de describir cambios en el orden en la reacción; así, partiendo de reactivos puros al inicio de la reacción  $C_{\text{HBr}} \sim 0$  tenemos:

$$r_{\text{HBr}} = \frac{k_1}{k_2} C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}}^{1/2} \quad (9)$$

Se observa que se presenta orden uno para  $\text{H}_2$ ,  $1/2$  para Br y cero para HBr.

Por otra parte, cuando la concentración de HBr es grande; por ejemplo, a altas conversiones de  $\text{Br}_2$  puede despreciarse  $k_2$  frente a  $C_{\text{HBr}}/C_{\text{Br}_2}$  y entonces:

$$r_{\text{HBr}} = k_1 \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}_2}^{3/2}}{C_{\text{HBr}}} \quad (10)$$

Ahora los órdenes de reacción son uno para  $\text{H}_2$ ,  $3/2$  para el  $\text{Br}_2$  y finalmente negativo para HBr. Una expresión de ley de potencias no puede reflejar cambios en los órdenes de reacción.

Resumiendo, las expresiones de rapidez teóricas o fundamentales están basadas en el mecanismo de reacción. La principal ventaja es que pueden utilizarse en un amplio intervalo de valores y permiten hacer observaciones que mejoran el proceso. La desventaja es que son difíciles de obtener y por lo tanto la disponibilidad de ellas para el diseño de reactores es limitada.

### Ecuaciones Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW)

Si hablamos de reactores heterogéneos fluido-sólido en donde la reacción se lleva a cabo en la superficie de catalizadores sólidos, la situación es bastante más compleja. Se debe describir una reacción superficial con cantidades medibles; por ejemplo, la concentración (o presión) de los reactivos. Existen diferentes modelos que describen la reacción química superficial; la diferencia principal se refiere a la forma en que se presenta la adsorción o desorción de reactivos o productos. Para la generación de los modelos cinéticos catalíticos, el procedimiento más utilizado es el LHHW<sup>2</sup> implementado por Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson. Como su nombre lo indica, este modelo utiliza los conceptos de la isoterma de Langmuir para describir la adsorción.

La suposición principal en que se basa el formalismo LHHW es que el proceso de la reacción química superficial puede dividirse en:

- 1) Adsorción de los reactivos, donde se presenta la formación del complejo superficial.
- 2) Reacción química superficial, propiamente dicha.

<sup>2</sup> Algunos autores las llaman LH.

### 3) Desorción de los reactivos, que regenera al sitio activo.

El éxito del formalismo LHHW radica en que se establece un procedimiento sistemático que permite la obtención de las ecuaciones. En general, dicho procedimiento se describe de la siguiente manera:

1. Se elige el tipo de mecanismo que se considera más adecuado.
2. Se selecciona cuál es la etapa controlante de la reacción.
3. Se describe la ecuación cinética de ese paso; recordando que es un paso elemental.
4. Se sustituyen todas las variables que no pueden medirse, utilizando para ello la circunstancia de que las demás reacciones elementales están en equilibrio.
5. Generalmente, aparece en la ecuación una expresión para los sitios activos, esta se obtiene de un balance de sitios.

Si se considera una reacción:  $A + B \xrightleftharpoons{v} C$

Las ecuaciones resultantes son del estilo:

$$(-r_A) = \frac{k' C_{A(g)} C_{B(g)}}{(1 + K_A C_{A(g)} + K_B C_{B(g)} + K'_C C_{C(g)})^2} \quad (11)$$

Cuando la suposición en el mecanismo es que participan dos sitios adyacentes en la reacción y que la etapa controlante es la reacción superficial. O si se considera otro paso como el controlante:

$$(-r_A) = \frac{k' C_A C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K'_C C_B} \quad (12)$$

Donde ahora la suposición es que la etapa controlante es la desorción del producto C.

Si bien las ecuaciones LHHW están ampliamente aceptadas, existen sistemas donde se han reportado diferentes mecanismos con ajustes con una confianza similar; esto ha causado una de las principales objeciones para este tipo de ecuaciones: el número de parámetros en las ecuaciones en ocasiones es demasiado grande para que la elección del mecanismo sea unívoca. En este momento, para que un mecanismo LHHW y la ecuación asociada sean aceptados se requiere comprobar, utilizando técnicas espectroscópicas, que las especies adsorbidas son las requeridas.

Lo que se conoce como ajuste (matemático) de una ecuación cinética es identificar cuáles funciones matemáticas ( $f(T)$  y  $g(\text{concentración})$ ) describen de la mejor manera el comportamiento de la reacción en estudio, y esto incluye asignar los mejores valores a los parámetros en la ecuación ( $k_i$ s o en ecuaciones tipo LHHW, también las  $K_i$ s). Dado que las rapidezces de reacción no se pueden determinar directamente, debemos utilizar siempre datos experimentales para

ajustar la expresión matemática de la reacción cinética. El propósito del ajuste es reducir la diferencia entre el valor de la función matemática supuesta y los resultados experimentales, es decir, el mínimo de la función error. Más información sobre cómo realizar este tipo de ajuste se presentará en la segunda parte de este artículo. Por otra parte, todas las mediciones de rapidez de reacción se realizan en reactores químicos, por eso hablaremos de estos a continuación.

## Tipos de reactores experimentales

Para que la catálisis pueda considerarse que sea heterogénea se requiere la presencia de al menos dos fases. Pero por ahora, la mayoría de las reacciones que se aplican a nivel industrial ocurre con un fluido y un sólido; por esta razón, en este artículo de aquí en adelante nos centraremos en la catálisis heterogénea fluido-sólido. Existen varios tipos de reactores que se pueden usar para probar un catalizador sólido, antes de elegir uno u otro reactor es importante decidir qué información queremos obtener.

Para obtener información sobre las propiedades intrínsecas del catalizador, es decir, actividad, selectividad, cinética y desactivación a partir de datos experimentales cualquier tipo de reactor debe cumplir por lo menos con las siguientes características:

- Buen contacto entre los reactantes y el catalizador.
- Ausencia de limitaciones de transporte de masa y energía, entre las partículas de nanocatalizador y dentro de las mismas.
- Distribución de tiempos de residencia conocidos bajo condiciones isotérmicas.

Dos tipos de reactores usualmente utilizados que cumplen con los requisitos mencionados anteriormente, son el reactor de flujo pistón (PFR) y el reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR). Generalmente, estos reactores son operados en estado estacionario para disminuir los costos y complejidad de la operación. El reactor intermitente, también llamado, por lotes o *batch* es bastante común a nivel laboratorio, con él además se obtienen resultados relacionados directamente con el tiempo. Otros tipos de reactores son operados en estado transitorio, por ejemplo el de pulsos (*temporal analysis of products*) (Gleaves, Ebner y Kuechler, 1988). Estos últimos reactores tienen una operación más compleja y se usan principalmente para establecer mecanismos de reacción.

## Reactores experimentales que operan en estado estacionario

### Reactores de lecho fijo y flujo pistón

Otro de los reactores de amplio uso en el laboratorio es el reactor de lecho empacado (*packed bed reactor*: PBR) o reactor de lecho fijo (*fixed bed reactor*:

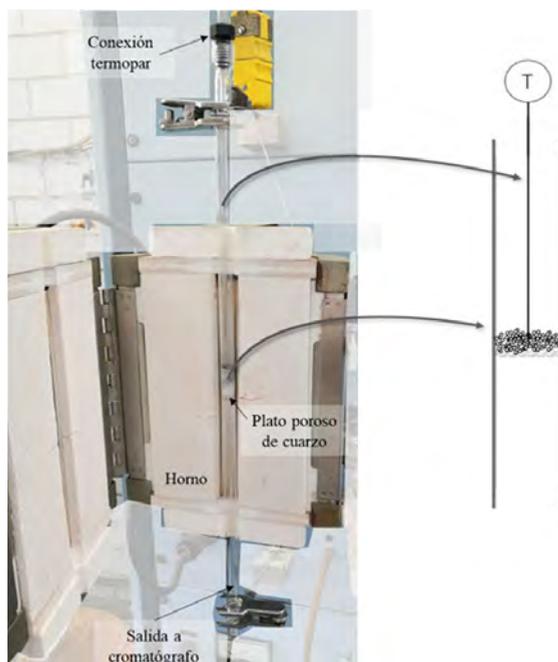
FBR). Con diseño apropiado, el reactor FBR se adecua bastante bien al modelo de reactor de flujo pistón, consiste, básicamente, en un tubo que puede construirse con materiales diversos y está empacado con un catalizador sólido. El reactivo se mueve a través del catalizador en flujo turbulento. A nivel laboratorio se busca conseguir un perfil sin variación de las velocidades de flujo, lo que garantizaría la ausencia de gradientes radiales de temperatura y concentración (Perego y Peratello, 1999). Un reactor PFR experimental se muestra en la figura 2.

Por lo general, existen dos modos para operar los reactores empacados. En el primer modo de operación denominado “diferencial” la conversión de reactivo a la salida del lecho catalítico debería ser menor al 5% (Fogler, 1992). Esta condición se utiliza buscando que las variaciones de la concentración a la entrada y salida sean proporcionales al cambio en la conversión. Por otro lado, un reactor operado en modo ‘integral’ es aquel en el cual la conversión excede el 5%.

### Reactores de tanque agitado continuo

Estos reactores también conocidos como reactores CSTR (por sus siglas en inglés: *continuous stirred tank reactor*) consisten en tanques en los cuales se asegura que no existen gradientes de temperatura o concentración resultado

FIGURA 2. Reactor de lecho empacado experimental.



Fuente: Elaboración de los autores.

del mezclado de los reactivos en el tanque. Cuando estos reactores están operando de forma muy cercana a la ideal. Usando estos reactores es posible obtener la rapidez de reacción usando una simple expresión algebraica expresada en términos de la concentración a la salida del reactor.

$$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} \quad (13)$$

En los reactores CSTR que utilizan catalizadores sólidos, se debe considerar que las partículas de catalizador deben estar suspendidas de forma homogénea. Esto no siempre es posible debido a la diferencia de densidades entre sólidos y fluido, especialmente en el caso de suspensiones líquidas. Para asegurar el adecuado contacto entre los reactivos y las partículas catalíticas dentro de este tipo de reactores se construyeron los llamados reactores de canasta. En estos reactores, el catalizador se encuentra retenido en una malla fina que permite el paso del líquido e impide la salida de catalizador. Existen dos configuraciones: en la primera, el catalizador se encuentra en una canastilla estática y una combinación de agitadores y baffles dirigen el flujo hacia la canastilla para asegurar un contacto adecuado entre reactivos y catalizador; como segunda opción, la canastilla que contiene al catalizador se une al agitador, esta configuración en conjunto con baffles fijos asegura el contacto adecuado del catalizador con los reactivos (Pergo y Peratello, 1999; Carberry, 1964).

## Reactores experimentales que operan en estado transitorio

### Reactor por lotes (intermitente o *batch*)

Estos reactores consisten en un recipiente con agitación vigorosa; por tanto, se espera que el catalizador y los reactivos presenten un buen contacto. El experimento se lleva a cabo al operar durante un tiempo determinado a una presión y temperatura determinados. El progreso de la reacción es monitoreado periódicamente analizando el contenido del reactor, para lo cual se deben extraer alícuotas que no alteren significativamente el volumen del reactor.

De forma experimental, el catalizador se puede colocar libre o bien en una canastilla, como las mencionadas anteriormente para el reactor CSTR, dependiendo del tamaño de partícula y densidad del fluido.

Una configuración común para las reacciones gas-líquido-sólido son los reactores *semi-batch*, en los cuales uno de los reactivos se alimenta continuamente al reactor de modo que su concentración permanezca controlada durante el desarrollo de la reacción.

### Reactores de pulsos

En este tipo de reactores, después de establecer una operación estable se hace una perturbación en las condiciones de reacción y se miden los cambios que presente la reacción en función del tiempo para obtener información ci-

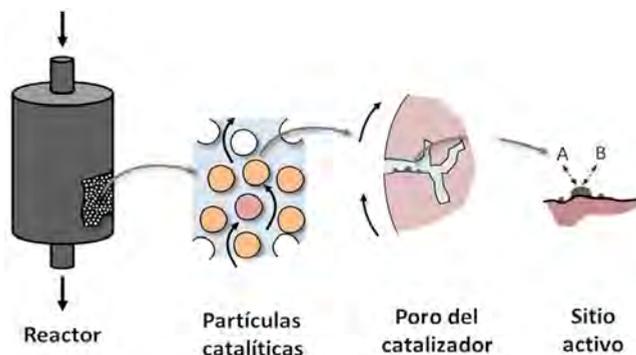
nética. En la práctica, las perturbaciones en la concentración son las más comunes y, por lo general, se inyecta una cantidad pequeña y conocida de reactivos en la alimentación que pasa a través del lecho y se monitorean los cambios en la conversión a la salida del lecho (Pérez-Ramírez *et al.*, 2000).

## Criterios para evaluar problemas de transferencia de masa y energía en reactores

Los sistemas de reacción catalíticos heterogéneos fluido-sólido son sistemas complejos desde el punto de vista de la transferencia de masa y energía; pues están constituidos por diversas fases, además de que se presentan fenómenos a diversas escalas. Por ejemplo, los reactores de hidrogenación de hidrocarburos insaturados utilizan por lo general catalizadores que contienen nanopartículas de algún metal como paladio o platino (Siegel, 1978). En estos reactores podemos identificar que los reactivos (hidrocarburos insaturados e hidrógeno) deben desplazarse hacia el interior de los poros de las partículas catalíticas para acceder a los sitios activos donde se lleva a cabo la reacción, de forma esquemática esto se muestra en la figura 3.

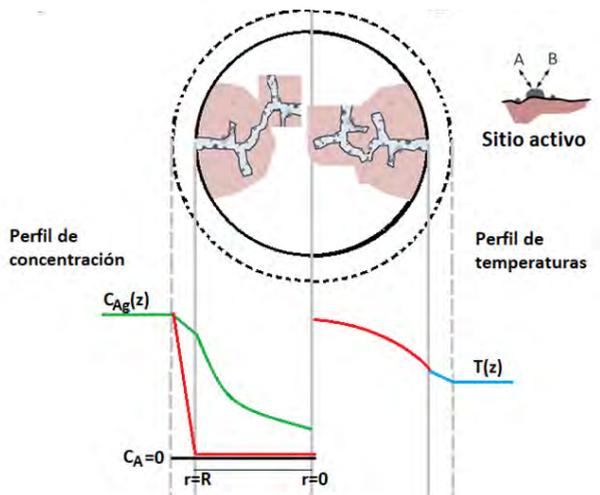
Nos detendremos un poco más en la transferencia de masa externa e interna. La situación que se presenta es que el pellet del catalizador está fijo en el espacio y el fluido golpea la partícula. Los fenómenos de transporte enseñan que se forma una capa límite alrededor del pellet, donde no hay movimiento convectivo. En cada pellet, también se generan perfiles mostrados esquemáticamente en la figura 4. Cuando sintetizamos un catalizador buscamos que la fase activa esté bien dispersa dentro del sistema poroso del catalizador. En el sitio catalítico ocurre la reacción, por caso:  $A \rightarrow B$ . La causa de la transferencia de masa dentro del catalizador (o transferencia de masa interna o intraparticular) es la reacción misma. En el sitio activo desaparece A (se forma B) y la concentración de A disminuye; con la diferencia de concentración, A se

**FIGURA 3.** Representación esquemática de un reactor empacado y un catalizador sólido impregnado con un metal.



Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 4. Transferencia de masa y energía interna en un catalizador.



Fuente: Elaboración de los autores.

difunde de una ubicación con mayor concentración a la de menor concentración. Dado que A en su recorrido hacia el centro de la partícula probablemente se encuentra con los sitios catalíticos, por eso en el centro de la partícula la concentración tiene un mínimo y A debe transferirse desde fuera del catalizador hacia adentro del mismo. De manera simultánea, cada mol de A que reacciona genera calor (exotérmica) y entonces la partícula se calienta y ocurre la transferencia de calor; es necesario tomar en cuenta este efecto en el coeficiente cinético. En la situación en que se trabaja una reacción endotérmica la partícula se enfría. En las mediciones de los datos de  $(-R_A)$  se debe evitar que el perfil de concentraciones caiga demasiado y en cambio, que el de temperatura preferentemente sería casi isotérmico.

Finalmente, en la parte externa de la partícula no hay reacción, pero dado que se consume A en el catalizador, la concentración en la boca de los poros es menor que en el seno del fluido y tenemos transferencia de masa desde afuera del catalizador (transferencia de masa externa o interparticular). El problema extremo que debemos evitar es el marcado en rojo en la figura 4. Si existen graves problemas en la transferencia de masa externa, la concentración dentro del catalizador puede ser muy baja y se reportaría una velocidad casi nula, lo cual sería un error. Resumiendo, los reactivos deben transportarse desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula catalítica, este fenómeno se presenta a través de la capa límite y se conoce como transferencia de masa externa o transferencia de masa interparticular. Una vez que los reactivos se encuentran en la superficie de la partícula catalítica, los reactivos se transportan a través del sistema poroso del catalizador hasta el sitio activo, este fenómeno se conoce como transferencia de masa intraparticular o trans-

ferencia de masa interna. El reactivo A se adsorbe en el sitio catalítico y reacciona. Una vez que ocurre la reacción, los productos de reacción se deben desorber desde el sitio activo donde ocurrió la reacción, a través de los poros de la partícula catalítica hasta el seno del fluido. Existen los pasos equivalentes para el transporte de energía.

Así, tenemos que debido a la presencia de dos fases (reactor heterogéneo) se generan gradientes de masa y energía, los cuales son inevitables en la práctica industrial. Debido a que en el nivel laboratorio se está interesado en determinar la rapidez de reacción tan solo del fenómeno químico debemos asegurar que los fenómenos de transferencia de masa y energía no alteran nuestras mediciones. Los criterios siguientes, se refieren a las limitaciones a la transferencia de masa o energía. Para obtener datos representativos de la cinética de la reacción es necesario realizar, previamente a los experimentos a reportar o considerados válidos, las comprobaciones experimentales y numéricas enumeradas a continuación para decidir si la presencia de estos problemas es tan pequeña que confiar en nuestras mediciones es posible. Empezaremos con los problemas a escala macro en el reactor y después en la escala micro en el pellet catalítico.

## Criterios para evaluar problemas de transferencia de masa y energía en reactores de flujo pistón (PFR) y reactores de lecho empacado<sup>3</sup>

En la práctica experimental, los reactores de lecho fijo (FBR o PBR) son muy utilizados a nivel laboratorio para evaluar catalizadores sólidos con reactivos y productos en fase gaseosa o líquida. Una vez decidido el tipo de reactor más adecuado para obtener la información necesaria, es conveniente tomar algunas precauciones que aseguren que el comportamiento del reactor es lo más cercano al comportamiento ideal. Resulta que bajo condiciones adecuadas (ver abajo) el modelo matemático más simple de un PBR es muy similar, matemáticamente, al del reactor PFR. Y esto simplifica enormemente la evaluación de  $(-R_A)$ .

Independientemente del tipo de reactor, cuando se realizan mediciones de rapidez de reacción para un sistema catalítico fluido-sólido, podríamos encontrar dos definiciones de rapidez de reacción: La rapidez de reacción intrínseca (en la que en realidad estamos interesados) que se refiere a los cambios causados solamente por la reacción química y la reacción global que incluye los fenómenos químicos y los de transferencia de masa y es la que la naturaleza nos proporciona. Así, la clave es cómo asegurar que el valor de  $(-R_A)$  medido sea lo más cercano posible a la velocidad intrínseca. Dicho de otra manera, si podemos probar que las mediciones se realizan sin problemas de

---

<sup>3</sup> La nomenclatura se presenta al final del artículo.

transferencia de masa y energía, el procedimiento para obtener  $(-R_A)$  es directo y simple. En caso contrario, debemos estimar la magnitud de cada efecto y separarlo de la medición de la velocidad de reacción. Por lo tanto, a continuación, se muestran los criterios para asegurar mediciones adecuadas de la actividad y selectividad intrínseca del catalizador utilizando un reactor de flujo pistón (PBR).

### Criterio para despreciar el efecto de la dispersión axial en el reactor de lecho empacado

Una de las características más importantes de un reactor de flujo pistón (de hecho, aquella característica que le da nombre) es que el tiempo de residencia dentro del reactor de todos los elementos de fluido es el mismo. Como consecuencia, el flujo tiene un perfil de velocidades plano a lo largo del reactor. La difusión radial, axial y entre partículas, así como los efectos de pared pueden causar desviaciones del flujo ideal. Se considera que, si el tamaño de las partículas es suficientemente pequeño respecto a la longitud de la cama, la difusión radial será pequeña. Así pues, uno de los primeros criterios se basa en la relación entre la longitud de la cama ( $L_b$ ) y el diámetro de la partícula, es el siguiente:

$$\frac{L_b}{d_p} > \frac{20 n}{B_0} \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \quad (14)$$

Si este criterio se cumple, tendríamos desviaciones menores al 5% consideradas como no causantes de cambios importantes en el patrón de flujo.

### Criterio para no considerar los efectos asociados a la pared del reactor

En los reactores de lecho fijo la uniformidad del empaque de la cama cambia cuando nos acercamos a la pared del reactor, además, las superficies de las paredes del reactor se pueden considerar planas (comparadas con las partículas). Esto provoca que el flujo cercano a las paredes se puede considerar más rápido que la rapidez de flujo promedio a esa altura del lecho. Para los gases, el efecto de la pared puede ser ignorado si la relación entre el diámetro del lecho empacado y el diámetro de la partícula es mayor a 10.

$$\frac{d_t}{d_p} > 10 \quad (15)$$

Si este criterio se cumple, entonces podemos considerar que el perfil de velocidades dentro del reactor se asemeja a flujo pistón.

Por otro lado, en las reacciones líquido-sólido, debido a que en líquidos se tiene una difusividad menor se recomienda usar un diámetro de lecho máximo, cuyo valor se calcula con la ecuación 16.

$$d_t^2 < \frac{L_b D_{rad}}{2 u (\kappa/\varepsilon) n \ln(1/(1-x))} = \frac{2 D_{rad}}{5 V_n \ln(1/(1-x))} \quad (16)$$

## Criterio para no preocuparse por la caída de presión en el lecho de catalizador

La ecuación que se utiliza para calcular la caída de presión en el catalizador es conocida también como ecuación de Ergun (Ergun, 1952). Una regla de dedo (empírica) para reactores indica que la caída de presión debe ser menor al 20% de la presión total de operación.

$$\frac{\Delta p_b}{L_b} = \frac{150 \mu_g (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} u + \frac{1.75 \rho_g (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} u^2 < 0.2 \frac{P_{tot}}{L_b} \quad (17)$$

## Criterio para ignorar el gradiente de temperatura radial dentro del reactor

Cuando se realiza una reacción se genera o consume calor dependiendo de si la reacción es exotérmica (o endotérmica). A la entrada del reactor la reacción ocurre más rápido, por lo que la generación (o consumo) de calor es mayor cerca de la entrada del reactor. De manera similar, se puede concluir que en el centro del reactor se alcanzan temperaturas más altas. Esas diferencias de temperatura crean diferencias en las rapideces de reacción que estamos midiendo. El siguiente es el criterio que sirve para decir que es posible ignorar el efecto del gradiente de temperatura radial en el reactor.

$$\frac{E_A}{RT_w} \left| \frac{(-\Delta H_r) r_{v,obs} (1-\varepsilon)(1-b)r_r^2}{\lambda_{eff,p} T_w} \right| \times \left( \frac{1}{8} + \frac{1}{Bi_w} \frac{d_p}{d_t} \right) < 0.05 \quad (18)$$

Una vez que se realizan las comprobaciones numéricas con los criterios anteriormente mencionados, se deben realizar pruebas experimentales.

Para establecer los gradientes de temperatura entre partículas se deberá variar el flujo y la cantidad de catalizador manteniendo el espacio velocidad,  $W/F_{A0}$  constante, si no hay problemas de transferencia de masa la conversión en estos experimentos debe ser similar. Es importante considerar que la existencia de puntos calientes dentro del reactor puede compensar algunos problemas de transferencia de masa, por lo tanto, se debe asegurar una dilución adecuada de las partículas catalíticas especialmente con materiales de baja conductividad térmica.

Para corroborar experimentalmente la ausencia de gradientes de concentración intraparticulares se deberá variar el tamaño de partícula, y realizar la reacción manteniendo los otros parámetros constantes ( $T$ , relación  $W/F_{A0}$ , gasto másico). Si la conversión se mantiene igual en estos experimentos, se puede decir que la reacción está controlada cinéticamente y es independiente del tamaño de partícula.

La dilución del lecho catalítico con materiales químicamente inertes y de baja área superficial como cuarzo,  $\alpha$ -alúmina, vidrio, y carburo de silicio (SiC), se usa ampliamente al mejorar la conducción de calor dentro del lecho catalítico y disminuir la caída de presión. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que una alta dilución puede causar heterogeneidades en la distribu-

ción del catalizador, así como ‘camino preferenciales’ para el flujo dentro del reactor debido a la diferencia de densidades entre estos materiales y las partículas catalíticas (Pérez-Ramírez *et al.*, 2000).

Por lo tanto, es conveniente limitar la dilución de la cama en función del tamaño de partícula catalítica y la longitud del lecho para limitar las desviaciones de la idealidad al 5%.

$$\frac{2.5 b d_p}{(1-b)L_b} < 0.05 \quad (19)$$

## Criterios relacionados con el pellet del catalizador

### Criterio para no tomar en cuenta las limitaciones a la transferencia de masa entre partículas (transferencia de masa externa)

El criterio que se utiliza se basa en el número de Carberry ( $C_a$ ). En este caso si  $C_a < 0.05 / (|n|)$  resulta que se puede ignorar la transferencia de masa externa. Utilizando la definición del  $C_a$  se tiene la siguiente ecuación:

$$C_a = \frac{r_{v,obs}}{a'k_f c_b} < \frac{0.05}{|n|} \quad (20)$$

### Criterio para prescindir de las limitaciones a la transferencia de masa intraparticular

Si se presentan problemas de transferencia de masa dentro de la partícula (o intraparticulares) significa que el transporte de masa de los reactivos dentro de la partícula es deficiente. Si los reactivos no se difunden, entonces no llegan al sitio catalítico y no aprovechamos todo el potencial del catalizador. Esta medición se realiza a través del factor de efectividad  $\eta$ , si  $\eta < 1$  estaríamos midiendo una rapidez de reacción distinta a la real, es decir, estaríamos reportando una medida errónea. Este criterio, para una reacción de orden ‘n’ en un reactor isotérmico, utiliza el módulo de Wheeler-Weisz (Weisz y Prater, 1954). Empleando el análisis de Mears, se puede decir que si el número adimensional  $\Phi = \eta \phi^2$  ( $\Phi$  es otro número adimensional resultado de la multiplicación del factor de efectividad ( $\eta$ ) por el módulo de Thiele ( $\phi$ ) es menor a 0.15, entonces podemos considerar que las limitaciones de transferencia de masa son despreciables.

$$\Phi = \eta \phi^2 = \left( \frac{r_{v,obs} L^2}{D_{eff} c_s} \right) \left( \frac{n+1}{2} \right) < 0.15 \quad (21)$$

### Criterio para despreciar las limitaciones a la transferencia de calor entre partículas

La ecuación de Arrhenius señala que con el aumento de temperatura el valor del coeficiente cinético se incrementa exponencialmente. Por otro lado, toda

reacción tiene un calor de reacción asociado. Si existen problemas de transferencia de calor entre partículas y la reacción es exotérmica, el calor generado provoca un aumento de la temperatura local. Esto es, se calienta la partícula catalítica y entonces este calor se transfiere a los alrededores. Si la reacción es endotérmica, la temperatura disminuye. Si no se consideran estos efectos, es evidente que en ambos casos se está midiendo una rapidez de reacción equivocada. El criterio para decir que no existen problemas de transferencia de calor entre partículas son:

$$\gamma\beta_e C_a = \left(\frac{E_A}{RT_b}\right) \left| \frac{-\Delta H_r k_f c_b}{h T_b} \right| \times \left(\frac{r_{v,obs}}{a' k_f c_b}\right) < 0.05 \quad (22)$$

En general, una reacción muy exotérmica o endotérmica en combinación con una conductividad térmica baja en el lecho catalítico puede causar gradientes de temperatura dentro de las partículas catalíticas y entre ellas, en estos casos es recomendable diluir el lecho con algún material inerte.

### Criterio para menospreciar las limitaciones a la transferencia de calor intraparticular

Si la partícula se calienta (o enfría, si la reacción es endotérmica) en demasía debido al calor de reacción, las mediciones de la rapidez de reacción no serán correctas. En esta ocasión también encontramos a  $\Phi$  y al número de Arrhenius  $\gamma$ , en la definición del criterio:

$$\gamma\beta_i(\eta\Phi^2) = \left(\frac{E_A}{RT_b}\right) \left| \frac{(-\Delta H_r) D_{eff} c_s}{\lambda_{eff} T_b} \right| \times \left(\frac{r_{v,obs} L^2}{D_{eff} c_s}\right) < 0.1 \quad (23)$$

### Ejemplos de medidas de actividad catalítica en la literatura

Si bien en los apartados anteriores expresamos las ecuaciones de rapidez de reacción en función de la concentración, temperatura, y se presentaron los criterios para posibilitar minimizar los problemas asociados con la transferencia de masa y energía cuando realizamos determinaciones de  $(-R_A)$ ; en la literatura científica encontramos una amplia variedad de formas en las cuales se reportan ecuaciones de rapidez de reacción, desde aquellas reacciones “modelo” en las cuales se busca encontrar el mecanismo cinético y se requiere observar incluso los reactivos adsorbidos, hasta reacciones más complejas en las cuales se utiliza un sistema de reacciones simplificado, y únicamente se cuantifica la conversión. Incluso podemos encontrar reportes en los que, aparentemente, ignorarían los temas antes mencionados, pero con poderosas razones para operar de esa manera. A continuación se exponen algunos ejemplos, comenzando con una reacción sencilla y terminando con reacciones más complejas. En el artículo “Obtención y análisis de expresiones de ci-

nética química. II. Optimización y evaluación de parámetros cinéticos” (ver en este número) se encontrarán otros ejemplos.

### Reacción de oxidación de CO

Empezaremos con un ejemplo relativamente simple. La reacción de oxidación de  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . Esta reacción de oxidación se ha estudiado en catalizadores de Au soportado en titanía o ceria y ha sido una de las reacciones más estudiadas. A pesar de la sencillez de la ecuación estequiométrica, actualmente se han propuesto múltiples mecanismos y su correspondiente ecuación cinética teórica, pero no se ha alcanzado consenso acerca de la naturaleza de los sitios activos y los detalles del mecanismo. Varios investigadores han desarrollado técnicas que permiten “observar” las especies adsorbidas y conocer su concentración.

El trabajo de Del Río (2014), por caso, mostró que el CO se adsorbe tanto en especies de  $\text{Au}^0$  como  $\text{Au}^{\delta-}$  y que mientras las especies adsorbidas en  $\text{Au}^{\delta-}$  son rápidamente oxidadas a  $\text{CO}_2$ , el CO adsorbido en  $\text{Au}^0$  se transforman más lentamente; asimismo, se encontró que la presencia de  $\text{CO}_2$  en la fase gas retarda la oxidación de las especies de CO adsorbido en Au debido a la adsorción competitiva entre CO y  $\text{CO}_2$  en vacantes de oxígeno.

En este caso se usó un microrreactor de pulsos y técnicas espectroscópicas, lo que permitió expresar el mecanismo en función de las especies adsorbidas sobre distintos sitios de oro en el catalizador. Específicamente para la oxidación de CO adsorbido en sitios de  $\text{Au}^{\delta-}$  se pudo plantear la siguiente ecuación:

$$r_{\text{CO-Au}^{\delta-}} = k_{\text{CO-Au}^{\delta-}} [\text{O}_2(\text{g})]^{1/2} [\text{CO-Au}^{\delta-}(\text{ads})]$$

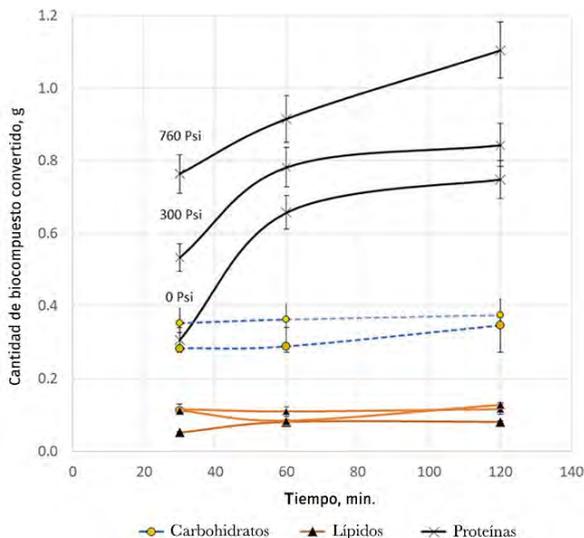
Donde se observa que la expresión incluye la especie CO adsorbida sobre Au, lo que no puede expresarse con una ley de potencia.

### Producción de biocrudo utilizando microalgas

El biocrudo es un combustible cuyo origen es la biomasa y tiene una composición química similar a la del petróleo crudo de origen fósil. Debido a que durante la descomposición pirolítica en presencia de un catalizador la biomasa produce un número muy grande de compuestos a partir de varios tipos de biocompuestos (proteínas, carbohidratos y azúcares), en esta reacción se desconocen las posibles rutas de reacción. Esto impide que se pueda seguir la reacción con las variables “típicas” de conversión (X) o incluso de concentración. Una práctica común en la literatura es reportar los balances de masa y rendimientos en masa, como se muestra en la figura 5.

Utilizando el experimento anterior, una primera aproximación de las ecuaciones de rapidez de reacción podría ser:

**FIGURA 5.** Conversión por biomolécula en el proceso de solvólisis de un consorcio de microalgas rico en *Spirulina sp* utilizando zeolita HZSM-5 en función de la presión.



Fuente: Elaboración de los autores.

$$r_{Proteínas} = k_{Proteínas} X_{Proteínas}$$

$$r_{Carbohidratos} = k_{Carbohidratos} X_{Carbohidratos}$$

$$r_{Lípidos} = k_{Lípidos} X_{Lípidos}$$

Las ecuaciones anteriores suponen que cada familia de bio-moléculas reacciona de forma irreversible y que todas las reacciones pueden considerarse inicialmente de orden 1. Pero proceder de esta manera no nos proporciona información sobre qué tipo de productos se están obteniendo.

## Conclusiones

En la obtención de expresiones cinéticas para la descripción de una reacción es necesario partir de mediciones experimentales de la rapidez de reacción. La expresión cinética es una función matemática que nos permite comparar entre varios catalizadores, diseñar reactores y estudiar la influencia de las variables de operación, entre otras cosas. Por lo cual es imprescindible que la ecuación represente adecuadamente los resultados experimentales y que estos, a su vez, proporcionen información de la reacción catalítica. Cuando se está trabajando con catalizadores sólidos es necesario evitar los problemas de transferencia de masa y energía. De tal modo, en este artículo se dieron varios criterios que permiten asegurar que las mediciones de rapidez de reacción únicamente consideran la reacción en sí misma, esto nos posibilita obtener datos correctos acerca de la actividad de nuestros catalizadores.

## Nomenclatura

- $\beta_e$  = Número de Prater externo  
 $\beta_i$  = Número de Prater interno  
 $\gamma$  = Número de Arrhenius  $\gamma = \frac{E_a}{RT_p}$   
 $\varepsilon$  = Fracción de lecho vacío  
 $\lambda_{eff}$  = Conductividad térmica efectiva ( $J\ m^{-1}\ s^{-1}$ )  
 $\mu_g$  = Viscosidad dinámica del gas ( $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ )  
 $\rho_g$  = Densidad del gas ( $kg\ m^{-3}$ )  
 $\eta$  = Factor de efectividad  
 $\phi$  = Módulo de Thiele  $\phi = L\sqrt{k_v/D_{eff}}$   
 $\kappa$  = Número adimensional de perfil de flujo (sin unidades)  
 $a'$  = Área específica externa de la partícula catalítica ( $a' = 6/d_p$  para partículas esféricas) ( $m^2\ m^{-3}$ )  
 $A_0$  = Factor pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius  
 $b$  = Fracción diluyente en el lecho catalítico  
 $Bi_w$  = Número de Biot en la pared del reactor ( $Bi_w = h_w d_p / \lambda_{eff}$ )  
 $B_0$  = Número de Bodenstein ( $B_0 = \frac{u d_p}{D_{ax}}$ )  
 $C_a$  = Número de Carberry ( $C_a = \frac{r_{v,obs}}{\alpha^2 k_f c_b} = \frac{(c_b - c_s)}{c_b}$ )  
 $C$  = Concentración molar  
 $d_p$  = Diámetro de la partícula de catalizador (m)  
 $d_t$  = Diámetro del reactor  
 $D$  = Coeficiente de difusión del reactivo ( $m^2\ s^{-1}$ )  
 $D_{eff}$  = Difusividad efectiva en la partícula ( $m^2\ s^{-1}$ )  
 $D_{rad}$  = Difusividad radial ( $m^2\ s^{-1}$ )  
 $d_t$  = Diámetro del reactor (m)  
 $E_A$  = Energía de activación ( $J\ mol^{-1}$ ) o ( $cal$ )( $mol$ ) $^{-1}$ )  
 $F_A$  = Flujo volumétrico del reactivo A ( $m^3\ s^{-1}$ )  
 $h$  = Coeficiente de transferencia de calor gas-sólido ( $J\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$ )  
 $k_f$  = Coeficiente de transferencia de masa ( $k_f = \frac{Sh D}{a_p}$ ) ( $m\ s^{-1}$ )  
 $k$  = Coeficiente cinético, unidades de acuerdo con el orden de reacción  
 $L$  = Dimensión característica de la partícula de catalizador (m)  
 $L_b$  = Longitud del lecho (m)  
 $n$  = Orden de reacción (sin unidades)  
 $P_{tot}$  = Presión total (Pa)  
 $R$  = Constante universal de los gases ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )  
 $r_{v,obs}$  = Rapidez de reacción observada por unidad de volumen de partícula ( $mol\ s^{-1}\ m_p^{-3}$ )  
 $T$  = Temperatura (K)  
 $T_b$  = Temperatura del lecho (K)  
 $T_w$  = Temperatura en la pared del reactor (K)  
 $SV$  = Espacio velocidad ( $s^{-1}$ )  
 $u$  = Velocidad superficial ( $m\ s^{-1}$ )

$V$  = Volumen ( $m^3$ )

$x$  = Conversión (sin unidades)

$\Delta p_b$  = Caída de presión en el lecho catalítico (Pa)

$\Delta H_r$  = Entalpía de reacción ( $J mol^{-1}$ )

## Referencias

- Berthelot, M. y Saint-Gilles, L. (1862). Recherches sur les affinités. (Translation: Studies on affinities). *Annales Chimie et Physique*, 65: 382-422.
- Carberry, J. J. (1964). Designing laboratory catalytic reactors. *Industrial Engineering Chemistry*, 56: 39-46. <https://doi.org/10.1021/ie50659a007>
- Del Río, E., Collins, S. E., Aguirre, A., Chen, X., Delgado, J. J., Calvino, J. J., Bernal, S. (2014). Reversible deactivation of a Au/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.38</sub>O<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation: A systematic study of CO<sub>2</sub>-triggered carbonate inhibition. *Journal of Catalysis*, 316: 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.016>
- Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical engineering progress*, 48: 89-94.
- Fogler, H. S. (1992). *Elements of chemical reaction engineering*, 2a ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Gleaves, J. T., Ebner, J. R. y Kuechler, T. C. (1988). Temporal analysis of products (TAP) —A unique catalyst evaluation system with submillisecond time resolution. *Catalysis Reviews*, 30 (1): 49-116. <https://doi.org/10.1080/01614948808078616>
- Perego, C. y S. Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, 52: 133-145. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1)
- Pérez-Ramírez, J., R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J. Moulijn. (2000). The six-flow reactor technology. A review on fast catalyst screening and kinetic studies. *Catalysis Today*, 60: 93-109. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00321-7)
- Siegel, S., J. Outlaw y N. Garti. (1978). The structure of reactive sites on platinum metal catalysts for the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, 52 (1): 102-115. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90127-6)
- Smith, J. M. y J. M. Smith. (1981). *Chemical engineering kinetics/Ingeniería de la cinética química*, 2da ed./6ta reimpr. Mc Graw Hill/CECSA.
- Weisz, B., C. D. Prater. (1954). Interpretation of measurements in experimental catalysis. En W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky, E. K. Rideal (eds.), *Advances in catalysis*, 143-196. Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60390-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60390-9)



# Obtención y análisis de expresiones de cinética química

## II. Optimización y evaluación de parámetros cinéticos para catalizadores<sup>◇</sup>

## Obtaining and analyzing chemical kinetic expressions

### II. Optimization and evaluation of kinetic parameters for catalysts

Rogelio Cuevas García\*

**ABSTRACT:** Given the importance of the fitting of a mathematical model that describes the kinetic behavior of a chemical reaction, this article describes the general method to achieve such adjustments. It emphasizes the importance of the least squares procedure and how to achieve the minimization of the sum of square errors, presenting examples of the algorithms when the kinetics to be adjusted is simple (one reaction and one kinetic equation), where the linear least squares procedure is used; or for complex kinetics where, then, it is necessary to adjust systems of equations that are probably nonlinear, here we are talking about Newton-Raphson, Gauss-Newton and Levenberg-Marquart algorithms. Once the adjustments were made, there is, also, presentation about how to show the goodness of the fit through graphs. Different cases of how the scientific literature displays the catalytic activity data and the best kinetic model are shown.

**KEYWORDS:** chemical reaction rate, catalytic activity, least squares, Gauss-Newton algorithm (GNA), descent gradient algorithm (DGA), Levenberg-Marquart algorithm (LMA), catalytic activity measures.

**RESUMEN:** Dada la importancia de los ajustes para crear un modelo matemático que describa el comportamiento cinético de una reacción química, en este artículo se describe la manera general para alcanzar dichos ajustes. Se destaca la importancia de la suma de los errores al cuadrado como función objetivo, y de ahí lograr la minimización de la suma de errores. A esta manera de proceder se la conoce como mínimos cuadrados. En el artículo se muestran los algoritmos necesarios para lograr la minimización cuando la cinética a ajustar es simple (una reacción y una ecuación cinética), donde se utiliza el procedimiento de mínimos cuadrados lineal; o para cinéticas complejas donde es necesario ajustar sistemas de ecuaciones que probablemente sean no lineales, aquí se necesitan algoritmos más robustos como Gauss-Newton, gradiente descendente y Levenberg-Marquart. Se presenta un ejemplo breve de cómo realizar

Recibido: 27 de febrero de 2020.

Aceptado: 16 de agosto de 2020.

<sup>◇</sup> El autor agradece el apoyo financiero para la realización y utilización de recursos del proyecto PAIPA-FQ UNAM 5000-9272.

\* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Investigaciones en Catálisis (UNICAT), Departamento de Ingeniería Química.  
Correo electrónico: cuevas@unam.mx

el ajuste de una cinética con cuatro reacciones utilizando el método GRG2 en solver de Microsoft Excel™. También se toca la representación de la bondad del ajuste a través de diferentes gráficas y se habla de diferentes formas en las que la literatura científica representa los datos de actividad catalítica para mostrar el ajuste del mejor modelo cinético.

**PALABRAS CLAVE:** rapidez de reacción, actividad catalítica, mínimos cuadrados, algoritmo Gauss-Newton (GNA), algoritmo del gradiente descendente (DGA), algoritmo Levenberg-Marquart (LMA), medidas de actividad catalítica.

## Introducción

En el artículo “Obtención y análisis de expresiones de cinética química. I. Obtención de datos cinéticos y criterios para evitar los problemas de transferencia de masa y energía utilizando catalizadores heterogéneos” (en este número) se abordaron las descripciones de rapidez de reacción, los tipos de reactores químicos y cómo evitar que datos obtenidos en el laboratorio estén afectados por la presencia de fenómenos de transferencia de masa y energía. A partir de lo desarrollado con anterioridad, en este trabajo se parte de que tenemos datos experimentales idóneos (i.e. datos donde solo se está midiendo el efecto de la reacción química) y de ahí obtendremos los parámetros cinéticos confiables que proporcionen información del modelo cinético de reacciones catalíticas. En este artículo se describe el procedimiento en general para realizar el ajuste de los coeficientes cinéticos. Para alcanzar el ajuste, se utiliza la sumatoria de errores al cuadrado (SSE: *sum of square errors*) como la función objetivo de la minimización lineal o no. Esta manera de proceder se conoce como mínimos cuadrados y ha mostrado, desde los años en que se implementó, que es un estimador robusto, consistente y que muestra variaciones pequeñas. En situaciones en que se está ajustando una reacción química simple (la reacción puede describirse con una ecuación estequiométrica y una ecuación cinética), la minimización puede alcanzarse con relativa facilidad; pues la función objetivo es escalar y puede considerarse lineal. En esta situación estamos hablando de la regresión lineal; pero, es conveniente aclarar que esta NO es método de mínimos cuadrados; en realidad es el método más simple de los métodos de mínimos cuadrados. Con reacciones complejas (más de una ecuación estequiométrica y más de una ecuación cinética) el procedimiento de minimización se complica y se requieren métodos de minimización más robustos. Es relativamente fácil darse cuenta del aumento de la complejidad cuando consideramos que en lugar de ajustar un coeficiente cinético  $k$  (parámetro) se deben encontrar los valores óptimos para la minimización de varias  $k$ s y, entonces, en lugar de un parámetro ahora tendríamos un vector de parámetros ( $\mathbf{k}$ s).

En este artículo se destaca la importancia de la sumatoria de errores al cuadrado (SEE), que representa las diferencias (errores) entre los datos experimentales con el modelo matemático a ajustar. La SSE se utiliza como función objetivo para alcanzar la minimización. Se habla brevemente de los métodos para la minimización más comunes empezando por la regresión lineal

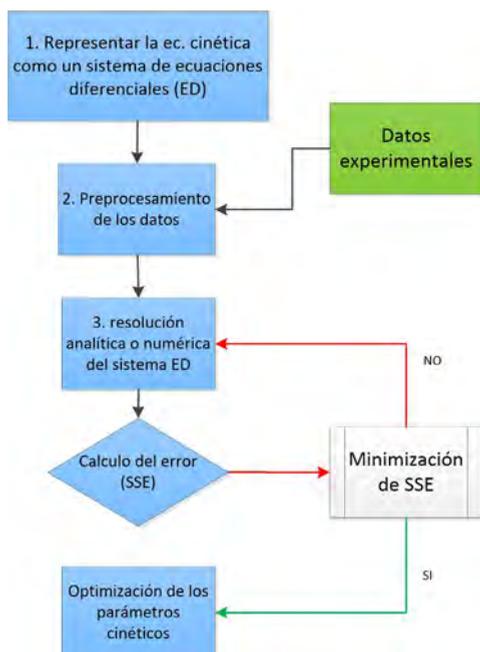
y los métodos para casos no lineales. Finalmente, se muestran algunas maneras en que la literatura científica presenta los resultados de los ajustes; la “bondad” del ajuste se refiere a que se obtuvieron resultados adecuados para la representación matemática de la actividad catalítica. Este artículo no pretende ser exhaustivo en la demostración de los métodos, más bien se enfoca en que un lector interesado tenga los elementos para elegir mejor cuál de los métodos de mínimos cuadrados se ajusta a sus necesidades.

## Optimización (ajuste) de parámetros cinéticos

En general, el algoritmo que nos conduce al mejor ajuste, o a la obtención de parámetros cinéticos óptimos, se presenta en la figura 1.

Para cumplir con la etapa 1, plantear el sistema de ecuaciones diferenciales (ED), se debe tener un cierto conocimiento químico, que a su vez incluye cierta experiencia en cuanto al posible comportamiento de la reacción. En los casos más sencillos se conoce la reacción, también la estequiometría y con ellas se propone una ecuación cinética muy simple. En casos más complejos se establece un esquema de reacción que se representa con sus posibles expresiones matemáticas. Si se conoce el mecanismo se describen matemáticamente todos los pasos.

FIGURA 1. Algoritmo general para optimizar los parámetros cinéticos utilizando mínimos cuadrados.



Fuente: Elaboración del autor.

Las etapas número dos y tres están íntimamente relacionadas. Con el preprocesamiento de los datos nos referimos a la manera en la cual se deben presentar los datos (generalmente a un programa matemático) y con ello facilitar los cálculos inherentes al paso 3. Esto puede incluir pasos como: simplificar la forma en que resultó la solución analítica de sistema ED o normalizar los datos, entre otros.

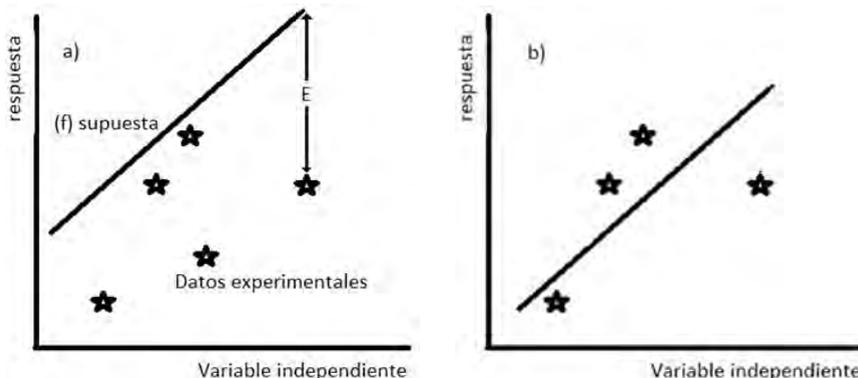
Etapas tres (integrador). Aquí la operación fundamental es resolver el sistema de ED. Hay ecuaciones muy simples que se pueden integrar fácilmente. Algunos sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias también tienen resoluciones analíticas y, en cambio, también existen sistemas más complejos que solo tienen resolución numérica. Algunos de los métodos numéricos más utilizados en este punto son del tipo Runge-Kutta.

El procedimiento que lleva al ajuste es la minimización de la SSE, líneas abajo se presenta cómo se genera esta suma y su importancia en el ajuste. El procedimiento para la minimización de la SSE puede ser muy simple si estamos ajustando una sola reacción (porque la ecuación cinética asociada es muy simple) o complicada, por ejemplo, con un sistema de varias reacciones. Generalmente, el criterio de decisión es si ya se alcanzó un valor predeterminado en la SSE; si es así terminamos la optimización. En caso contrario se tienen que predecir unos nuevos parámetros, regresar a la resolución del sistema ED y comparar los valores de esta solución con los datos experimentales, y de nuevo evaluar la suma de errores. El error (E) por cada punto se define como:

$$E = \text{dato experimental} - f(\text{supuesta}) \quad (1)$$

¿Por qué es importante la suma de errores SSE? Tómese en cuenta la figura 2. Con la optimización de parámetros lo que buscamos es, con una función (f) propuesta, responder la pregunta: ¿con cuáles parámetros f se acerca lo más posible a los datos experimentales? Al obtener esos parámetros tendríamos el ajuste. Inicialmente requerimos una buena suposición de los valores de los parámetros (coeficientes cinéticos en nuestro caso) que describen el esquema de reacción. Con esta suposición, se traza la función supuesta (f), véase la figura (2a). Se calcula la distancia (E) entre la curva y los puntos experimentales (ecuación 2). El ajuste debe pasar a la menor distancia posible a los puntos. Esta distancia es la sumatoria de todos los errores  $\Sigma(E)$ . Para trabajar solo con números positivos se usa el cuadrado de cada distancia. Se genera una nueva suposición (figura 2b), si la nueva suposición se realiza en la dirección correcta  $\Sigma(E)^2$  debe disminuir. En la figura 2, como puede observarse la suposición fue simplemente un menor valor del parámetro ordenada en el origen. Así, estamos trabajando con la sumatoria del cuadrado de los errores (SSE). A la suma de cuadrados de errores también se acostumbra llamarla suma de residuos. La connotación de residuo es, entonces, la diferencia entre los puntos generados por la función supuesta y los datos experimentales.

**FIGURA 2.** Ajuste de parámetros: a) inicio del ajuste de parámetros con una suposición de parámetros inicial; b) con la metodología el ajuste mejora suposición.



Fuente: Elaboración del autor.

Si bien algunos casos son simples y se ajusta un único valor de  $k$ , para algunos otros problemas debemos ajustar más de un parámetro, de esta manera se usa un conjunto de parámetros (vector  $\mathbf{k}^T = \{k_1, k_2, k_3, \dots, k_n\}$ ). Entonces,  $f(\text{supuesta})$  es una función de los parámetros a ajustar (coeficientes cinéticos) y la variable independiente (tiempo), es decir  $f(t, \mathbf{k})$ . De tal modo, debemos buscar cuál valor para todas las  $k$  (parámetros en el modelo) da lugar a la menor  $SSE = \Sigma(E)^2$ . Entonces, la suma de los cuadrados de los errores  $SSE(\mathbf{k})$  es la función objetivo que se minimiza.

$$SSE(\mathbf{k}) \equiv \operatorname{argmin}_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^i [y_i - f(t, \mathbf{k})]^2 \quad (2)$$

$\operatorname{argmin}$  significa que realizamos una búsqueda de los parámetros ( $\mathbf{k}$ ) que convierten la sumatoria en un mínimo. Además, como se utilizan cuadrados, se acostumbra llamar a los métodos de búsqueda de los mejores parámetros **métodos de mínimos cuadrados**. La forma más simple de este tipo de métodos es el método de mínimos cuadrados lineal (regresión lineal) y también hay métodos para mínimos cuadrados no lineales.

## Métodos de optimización de valores de los parámetros por mínimos cuadrados

### Regresión lineal

El ajuste más simple de mínimos cuadrados se corresponde con una función lineal. Resulta que el procedimiento de optimización es tan simple que admite una solución analítica. El matemático francés Andréi-Marie Legendre fue el primero en publicarlo en 1805, aunque existen indicios de que antes trabajó en el tema el matemático alemán Carl Friedrich Gauss, quien lo planteó en 1794; pero, no lo publicó sino hasta 1809 (Mayorga y Osear 1988).

El método de regresión lineal se define como el procedimiento de análisis numérico en el que, dados un conjunto de datos experimentales de los que se sospecha siguen un comportamiento determinado por una función simple lineal con la variable independiente, se intenta determinar la recta (línea de mejor ajuste o línea de regresión) que mejor se aproxime a los datos experimentales. Dado que se tiene una gráfica, la representación sencilla proporciona una demostración visual de la relación entre los puntos (véase figura 2).

El término lineal es porque la función supuesta se refiere a la ecuación de una línea recta:

$$y = mx + b \quad (3)$$

Donde  $m$  es la pendiente y  $b$  la ordenada en el origen. Para este caso, el mejor estimado por mínimos cuadrados es:

$$m = \frac{n \cdot \sum(x \cdot y) - \sum x \cdot \sum y}{n \cdot \sum x^2 - |\sum x|^2} \quad (4)$$

para la pendiente, y:

$$b = \frac{\sum y \cdot \sum x^2 - \sum x \cdot \sum(x \cdot y)}{n \cdot \sum x^2 - |\sum x|^2} \quad (5)$$

para la ordenada en el origen, donde  $x$  es la variable independiente  
 $y$  = datos experimentales o la respuesta  
 $n$  = número de datos experimentales.

El ajuste se obtiene de manera directa realizando las operaciones de las ecuaciones (4) y (5). En contraste con lo anterior, cualquier ajuste no lineal es mucho más difícil de realizar. A continuación se hablará de los métodos para la minimización de una función no lineal. Téngase en mente que se sigue hablando de la minimización de los residuos.

## Optimización de funciones multivariable no lineales por mínimos cuadrados

Con la finalidad de explicar cómo funcionan en general los métodos de optimización no lineal, empezaremos recordando el método de Newton utilizando métodos numéricos para obtener las raíces de una función.

### Método de Newton

El método de Newton, también conocido como Newton-Raphson, fue implementado por Newton originalmente para obtener la raíz de un polinomio. Es conveniente aclarar que Newton veía su método como puramente algebraico y no hizo ningún intento de conectarlo al cálculo. A diferencia de la versión

original del método, la versión moderna implementa las sucesiones y, por lo tanto, crea un algoritmo (Kerst 1946). En su versión más simple el método de Newton-Raphson es un algoritmo para encontrar las raíces (o ceros) de una función de una variable  $f(x)$  que es diferenciable. Esta función tiene su dominio en los valores reales (R). El método produce sucesivamente mejores aproximaciones a las raíces con la regla de sucesión:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (6)$$

La sucesión empieza con  $x_0$  como suposición inicial y debe localizarse razonablemente cerca de la raíz buscada. El método se basa en que se estima el valor de  $f(x) = y$  y con la tangente de la función, es decir, su derivada  $f'(x)$ , esto es, el nuevo valor predicho de, y sería:

$$y = f'(x)(x_{i+1} - x_i) + f(x_i) \quad (7)$$

Ahora necesitamos el valor de la nueva suposición  $x_i + 1$ . Su valor se calcula de la intersección con el eje de las abscisas, esto es cuando  $y = 0$

$$0 = f'(x)(x_{i+1} - x_i) + f(x_i) \quad (8)$$

Finalmente, al despejar  $x_{i+1}$  se obtiene la fórmula de Newton-Raphson, ecuación (6). Cuando el valor de  $x_{i+1}$  se acerca a  $x_i$ , dentro del criterio que se asignó para el error, se dice que se localizó la raíz y el método converge.

Aunque el método es confiable, pueden surgir diversos problemas, entre ellos:

- El método falla en llegar a la convergencia, en ocasiones puede suceder que los valores sucesivos entren en un ciclo.
- Depende demasiado de la suposición inicial, una mala suposición puede causar la no convergencia o un número de iteraciones excesivo.
- El cálculo de la derivada puede ser difícil, incluyendo el que la derivada no exista en el punto asociado con la raíz.
- Si la primera derivada no tiene un buen comportamiento y el método se dispara, es decir, el siguiente valor supuesto se aleja de la solución.
- Existe la posibilidad de que el método alcance un punto estacionario y entonces los valores sucesivos ya no se mueven y no se cumple el criterio de convergencia.

### Método de Newton multivariable

El método de Newton puede extenderse a variables múltiples, pero se debe considerar que en este caso cada variable tiene su raíz (cero) que atrae al punto de convergencia.

## Método para k variables (o parámetros), k funciones

También se puede utilizar el método de Newton para resolver sistemas de k ecuaciones (no lineales), lo que equivale a encontrar los ceros de las funciones que deben ser diferenciables donde, también el vector de funciones está definido en los números reales:  $\mathbf{f}(x_1, x_2, \dots, x_k) : \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}^k$ . La ecuación en este caso es análoga a la del método de Newton para una variable (ecuación 8) tiene su equivalente en:

$$x_{i+1} = x_i + J_f(x_i)^{-1} f(x_i) \quad (9)$$

Donde  $J_f$  es la matriz del jacobiano de la función, esto es:

$$J_f = \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \quad (10)$$

La comparación con el método de Newton original muestra que como resultado de trabajar con funciones multivariable se sustituye la multiplicación de  $1/f'(x)$  por la inversa de la matriz jacobiana  $J_f^{-1}(x_i)$ .

Al realizar las operaciones de cómputo se puede ahorrar tiempo cuando en lugar de resolver la inversa de la matriz jacobiana, se resuelve el sistema de ecuaciones lineales:

$$J_f(x_i)(x_{i+1} - x_i) = -f(x_i) \quad (11)$$

Quizá en este momento nos preguntamos: ¿y esto qué tiene que ver con la optimización? Pues regresemos a las clases de cálculo diferencial e integral. ¿Cómo se localiza un mínimo (o máximo)? Pues el criterio más simple es utilizar la primera derivada. En el mínimo (o máximo) la primera derivada tiene un valor de cero. Así que, en el contexto de la optimización de parámetros, la optimización se realiza con la búsqueda del conjunto de parámetros que acerquen el valor de la SSE a cero, es decir, la minimizan.

## Algoritmo Gauss-Newton

El ajuste de funciones no lineales es complicado porque requiere encontrar matrices jacobianas y derivadas parciales (Glen, 2017). No obstante, existen algoritmos para realizarlo, por ejemplo, el algoritmo Gauss-Newton (GNA: por sus siglas en inglés Gauss-Newton *algorithm*) que es una modificación del método de Newton. El GNA es un algoritmo iterativo para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados. Iterativo significa que utiliza una sucesión de cálculos basados en conjeturas iniciales ( $x_0$ ) para calcular valores ( $x_i$ ) donde cada valor de  $x_i$  se acerca a la solución. El GNA se utiliza generalmente para encontrar el modelo teórico de mejor ajuste, aunque también podría ser utilizado para localizar un solo punto. Dado que el algoritmo está basado en el método de Newton puede presentar los siguientes problemas:

- Si la conjetura inicial no es buena, encontrar una solución es muy difícil —de encontrar (converger)— o puede que no se halle una en absoluto.
- El procedimiento no es adecuado para matrices jacobianas que están mal condicionadas o deficientes en el rango.
- Si los residuos relativos son muy grandes, el procedimiento perderá una gran cantidad de información.

En algunos casos, el GNA puede llevarse cientos de iteraciones el encontrar una solución (suponiendo que exista). Por lo tanto, se realiza casi exclusivamente con *software*. Los pasos básicos que realizará el *software* (tome en cuenta que los pasos siguientes son para una sola iteración):

1. Haga una suposición inicial  $x_0$  para  $x_i$
2. Haga una suposición para  $i = 1$
3. Crear un vector  $\mathbf{f}(x_i)$  con las funciones  $f(x_i)$
4. Crear una matriz jacobiana para  $\mathbf{J}_F$
5. Resolver  $(\mathbf{J}_F(x_i)(x_{i+1} - x_n) = -\mathbf{f}(x_n))$
6. La siguiente suposición corresponde a la ecuación recursiva:  
$$x_{i+1} = x_i + \mathbf{J}_F(x_i)^{-1} \mathbf{F}(x_i).$$
7. Repita los pasos 1 a 6 hasta la convergencia.

### Método del gradiente (descendente)

Consideremos la siguiente situación: tenemos que subir en bicicleta una cuesta muy empinada. Esto es más fácil si se sigue un camino en zigzag, porque después de cada vuelta el ángulo de subida es menor al de la pendiente; pero la distancia recorrida es mayor. En contraste, si tuviéramos la fuerza de piernas, podríamos subir más rápidamente. En la situación contraria, si queremos llegar rápidamente a la parte más baja de la colina (equivalente a un valle o en matemáticas un mínimo), podemos tomar el camino recto (y quizá tendríamos problemas con el control). El algoritmo del gradiente descendente DGA (*descent gradient algorithm*), se obtiene con la traducción de este concepto a términos matemáticos. Para encontrar el mínimo de una función en un menor número de pasos debemos tomar la dirección contraria a donde se produce el cambio máximo. La derivada direccional de máximo cambio de una función es una de las definiciones de gradiente. Por lo tanto, la regla recursiva para realizar las iteraciones (equivalente a la ecuación 8) es:

$$x_{i+1} = x_n - \gamma \nabla f(x_i) \quad (12)$$

Donde  $\gamma$ , pertenece a los números reales. El vector gradiente de una función ( $\nabla F(x_i)$  o  $\text{grad}(\mathbf{F}(x_i))$ ) está definido por:

$$\nabla f(x) = \left( \frac{\partial f(x)}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right) \quad (13)$$

En la ecuación 12, si  $\gamma$  es lo suficientemente pequeña y como la dirección elegida es contraria a incrementos de  $f(x_i)$ ; entonces se genera una secuencia monotónica descendente:

$$f(x_0) \geq f(x_1) \dots f(x_{i-1}) \geq f(x_i) \quad (14)$$

Y entonces esperamos que converja en un mínimo, que de preferencia debe ser global.

### Algoritmo Levenberg-Marquardt

El algoritmo Levenberg-Marquardt (LMA, Levenberg-Marquardt *algorithm*). Realiza una interpolación entre los métodos Gauss-Newton y el gradiente descendente. Este algoritmo fue publicado en 1944 por Kenneth Levenberg y redescubierto por Donald Marquardt (Marquardt, 1963). Regresando al problema de la minimización por mínimos cuadrados planteado, más arriba, en la ecuación (2):

$$SSE(\mathbf{k}) \equiv \operatorname{argmin}_k \sum_{j=1}^i [y_i - f(t, \mathbf{k})]^2 \quad (2)$$

Para empezar la búsqueda del mínimo, debemos proponer un vector de estimaciones iniciales  $\mathbf{k}^T = (k_1, \dots, k_i)$ . Para la búsqueda del mínimo global, las suposiciones de cada uno de los parámetros  $\mathbf{k}$  (en las mediciones cinéticas, los coeficientes) deberían estar preferentemente cerca de la solución final.

En el algoritmo LMA, la regla de sucesión ocupa ligeras modificaciones del vector de parámetros  $\mathbf{k}$ , que es remplazado por una nueva estimación  $\mathbf{k} + \boldsymbol{\delta}$  en principio, el desplazamiento ( $\boldsymbol{\delta}$ ) también puede ser un vector. Entonces, la nueva respuesta  $f(x_i, \mathbf{k} + \boldsymbol{\delta}_i)$  se estima considerando una linealización de la función  $f(x_i, \mathbf{k})$ :

$$f(x_i, \mathbf{k} + \boldsymbol{\delta}) \approx f(x_i, \mathbf{k}) + \mathbf{J}_i \boldsymbol{\delta}_i \quad (15)$$

Donde  $\mathbf{J}_i$  es de nuevo la matriz jacobiana; pero ahora, note que  $f$  es función de  $x_i$  y del vector de parámetros  $\mathbf{k}_i$ .

$$\mathbf{J}_i = \frac{\partial f(x_i, \mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (16)$$

En este momento, la nueva aproximación para la suma de residuos  $SSE(\mathbf{k})$  sería:

$$SSE(\mathbf{k} + \boldsymbol{\delta}) \equiv \sum_{j=1}^i [y_i - f(x_{i-1}, \mathbf{k}) + \mathbf{J}_i \boldsymbol{\delta}_i]^2 \quad (17)$$

Tomando la derivada de  $SSE(\mathbf{k} + \boldsymbol{\delta})$  con respecto de  $\boldsymbol{\delta}$ , e igualando el resultado a cero, el sistema se resuelve con:

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \boldsymbol{\delta} = \mathbf{J}^T [y - f(x_i, \mathbf{k})] \quad (18)$$

La contribución del método LMA es que se sustituye la ecuación anterior con:

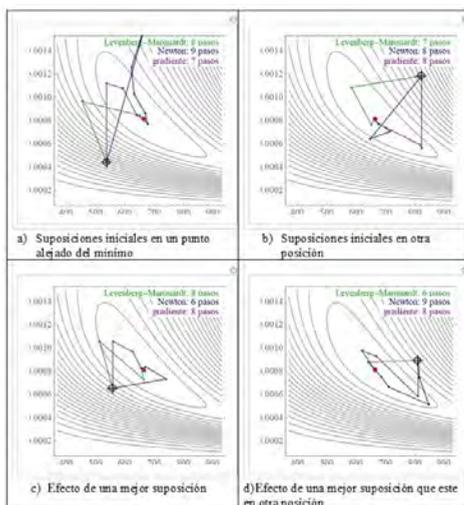
$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \mathbf{I}) \boldsymbol{\delta} = \mathbf{J}^T [y - f(x_i, \mathbf{k})] \quad (19)$$

### Comparación del comportamiento de los diferentes métodos de minimización

En la siguiente serie de gráficas es posible estudiar el comportamiento de los métodos de minimización. El ajuste que se está realizando es el crecimiento de levadura, modelado con la ecuación logística. El punto rojo es el mínimo de la función, que tiene la forma de un tazón. También se presentan las curvas de nivel. Las figuras se realizan en el *software* MATHEMATICA™ y son adaptadas de una demostración de Ruskeepää (Ruskeepää 2009).

En la figura 3a, se observa claramente la forma de proceder del método Newton-Raphson, la primera iteración se proyecta fuera de la gráfica. Mientras que la segunda ya se acerca al mínimo; pero está del lado contrario de las suposiciones iniciales. Para el método del gradiente descendente note en las figuras 3a y 3c que el camino para el mínimo es el mismo; porque es el que tiene el valor de máximo cambio. El algoritmo Levenberg-Marquardt es una

**FIGURA 3.** Comparación del comportamiento de métodos de minimización Levenberg-Marquardt, Gauss-Newton, y Gradiente en cuanto cambian las suposiciones iniciales.



Fuente: Elaboración del autor.

combinación de los de Newton-Raphson y GNA y en la segunda iteración ya está muy cerca del mínimo. También se presenta el comportamiento si se trabaja con mejores suposiciones iniciales.

### Ejemplo 1:

La condensación del formaldehído (F) con el parasulfonato de sodio (B) fue estudiada por Stults y McCarthy (1952) en un reactor intermitente. Los datos de la rapidez de formación del monómero (MA) se siguieron a 100 °C y pH = 8.35. Inicialmente, las cantidades presentes de A y B eran iguales. Ajuste la expresión de ley de potencias.

**TABLA 1.** Datos obtenidos en laboratorio.

$C_r$ , gmol/L	0.131	0.123	0.121	0.117	0.111	0.104
t, min	0	10	20	30	40	60

Fuente: Elaboración del autor.

Empezaremos suponiendo una ley de potencia de primer orden; la ecuación es tan simple que la solución analítica es inmediata:

$$(R_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Separando variables e integrando:

$$kdt = -\frac{dC_A}{C_A}; kt = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -\ln C_A \Big|_{C_{A0}}^{C_A} = -[\ln C_A - \ln C_{A0}] = -\left[ \ln \frac{C_A}{C_{A0}} \right] = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$$

Lo que nos pide la ecuación anterior es que el preprocesamiento de los datos es simplemente calcular  $-\ln(C_A/C_{A0})$ , obtenemos:

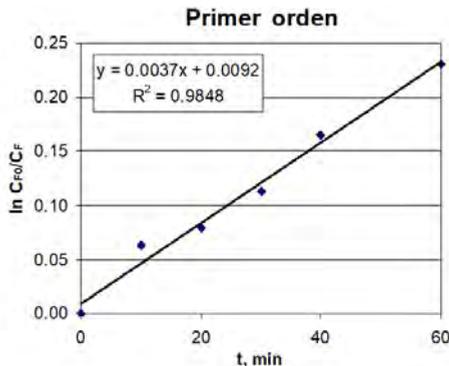
**TABLA 2.** Datos a utilizar en el ajuste para un primer orden.

t, min	0	10	20	30	40	50
$C_{A0}/C_A$	1	1.0650	1.0826	1.1196	1.1801	1.2596
$\ln C_{A0}/C_A$	0	0.0630	0.0794	0.1130	0.1657	0.2308

Fuente: Elaboración del autor.

La ecuación resultante es una línea recta  $kt = -\ln(C_A/C_{A0})$ ; así es que una regresión lineal simple es nuestro método de minimización y es suficiente. Esto se puede realizar con *software*, por ejemplo, Microsoft Excel™. El agregar una línea de tendencia nos da la pendiente  $k$  y el coeficiente de correlación. Es más recomendable trabajar con Excel™ regresión lineal en la sección análisis de datos. Los resultados se presentan en la figura 4.

FIGURA 4. Resultado del ajuste de primer orden de una cinética.



Fuente: Elaboración del autor.

### Criterios de confiabilidad estadística para el ajuste de una función

Una vez que la computadora arroja el resultado de un ajuste corresponde al investigador decidir qué tan bueno es el ajuste y aceptar o no los resultados. Para ello se apoya en criterios estadísticos para tomar la decisión. A continuación, se discutirán algunos de los criterios más comunes.

### Coefficiente de correlación ( $R^2$ )

El coeficiente de correlación se utiliza para determinar la “bondad” de un ajuste. Esto quiere decir qué tan cercanos son los valores del ajuste a los datos experimentales. El coeficiente de correlación siempre se encuentra en el intervalo  $0 \leq R^2 \leq 1$ . Algunos autores consideran que el ajuste es bueno si  $R^2 \geq 0.98$ , pero esto en realidad depende del número de datos experimentales.

### Residuos

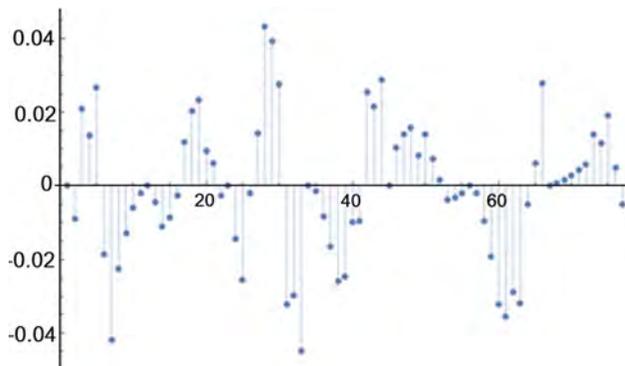
Recordando nuestra función para los mínimos cuadrados:

$$SSE(\mathbf{k}) \equiv \operatorname{argmin}_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^i [y_i - f(t, \mathbf{k})]^2 \quad (2)$$

Los residuos o errores  $SE(\mathbf{k})$  son las diferencias entre los datos experimentales y el mejor ajuste obtenido. Esto se puede representar en la figura 5.

Los residuos deben distribuirse normalmente alrededor de la línea cero. Dicha línea representa el caso en que no hay diferencia entre el modelo ajustado y el valor predicho. También existe un menor error si los valores en el eje de las ordenadas, residuos, son lo más pequeños posibles. Nótese que con esta grafica se pueden identificar algunos de los puntos problemáticos, es decir, fuera del comportamiento normal; o, si hay un patrón en la distribución de los puntos, ambos casos significarían que se debe buscar un mejor ajuste.

FIGURA 5. Gráfica de residuos después del ajuste de un modelo cinético.



Fuente: Elaboración del autor.

### Gráfica de paridad

La gráfica de paridad compara los datos experimentales contra los valores predichos del modelo ajustado. En estas gráficas se acostumbra representar la línea  $x = y$  como referencia; esta línea significa que los valores experimentales ( $x$ ) son exactamente los predichos por el modelo ( $y$ ). Lo ideal en esta representación es que en un buen modelo los puntos se localicen cerca de esa línea. Como ejemplo de este tipo de gráficas se tiene la figura 11 (Alonso-Ramírez *et al.* 2019).

### Intervalo de confianza

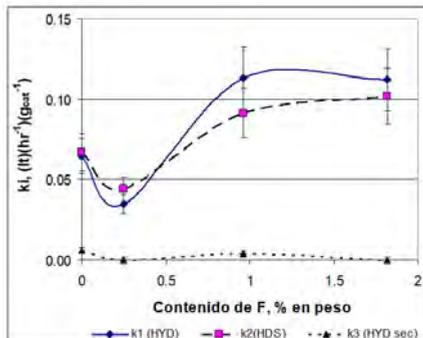
El objetivo de esta gráfica es mostrar los límites donde al menos cae un porcentaje de los datos con los parámetros ajustados. Así, un límite de 95% significa que se tiene un 95% de probabilidad de que el valor “verdadero” del parámetro esté en ese intervalo. En otras palabras, si se realizaran experimentos independientes, para cada experimento y a partir de los datos obtenidos y sus respectivos ajustes, el valor del parámetro estaría en ese intervalo del 95% de las experiencias. En general, cuanto más cerca estén los límites de confianza del 95% del valor del parámetro, mejor será el ajuste. Como ejemplo se presenta la figura 6.

Aquí se introduce otra situación para mejorar los resultados y la confianza que podemos tener en nuestros resultados; se está hablando de la repetición de los experimentos. Existen técnicas estadísticas para calcular cuál es el mínimo número de experimentos necesarios para dar confianza a los resultados, estamos hablando del diseño (estadístico) de experimentos, tema fuera del objetivo este artículo.

### Gráfica de perturbaciones

Ya se señaló que cuando estamos realizando un ajuste de una ecuación con varios parámetros, cada parámetro presenta su propio ajuste, y durante el

**FIGURA 6.** Gráfica del ajuste de los coeficientes cinéticos de la reacción del dibenzotiofeno (DBT) para catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Nota: Se incluyen los intervalos de confianza.  
Fuente: Cuevas-García (2004).

ajuste cada una de las  $k$  estimadas tienden a su mínimo. Entonces, ¿cómo se distingue si nos encontramos en el mínimo global? Para ello se realiza la gráfica de perturbaciones. Con el ajuste obtenido se elige cualquiera de los parámetros (coeficientes cinéticos) y se le agrega (o resta) una cierta cantidad, creando, con ello, una perturbación en el modelo. Se calculan los valores de las otras  $k$  y se grafican los resultados. Estamos en un mínimo global si las perturbaciones en todas las  $k$  coinciden al mismo mínimo independientemente de la perturbación creada. Un ejemplo de este tipo de graficas se presenta en la figura 13.

## Medidas de actividad catalítica en las publicaciones

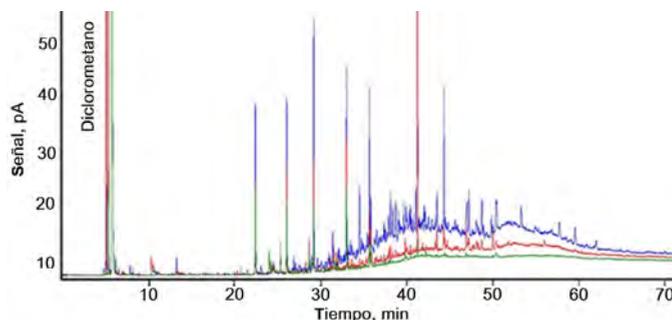
En esta sección revisaremos algunos ejemplos de cómo se ha reportado en la literatura la actividad catalítica. Se muestran dos ejemplos que tienen esquemas de reacción muy complejos y cómo se ha avanzado en esos campos. En general, para las medidas de conversión se reportan intervalos de confianza. Si se han desarrollado y aceptado esquemas de reacción se pueden ajustar coeficientes cinéticos y cuando se conoce más se obtiene información sobre cómo funciona el nanocatalizador.

### Producción de biocrudo utilizando microalgas

Si se está analizando un sistema muy complejo, por ejemplo, en el caso de producción de biocrudo a partir de biomasa el número de productos es muy grande. Se procesan diferentes tipos de biocompuestos: proteínas, carbohidratos y lípidos. Los carbohidratos pueden ser simples (azúcares) o complejos (celulosa). Por su parte, los lípidos pueden ser: fosfídicos, polares, no polares, entre otros. Cada biocompuesto es susceptible de sufrir reacciones distintas, por lo cual se generan demasiados compuestos; se desconocen también las posibles

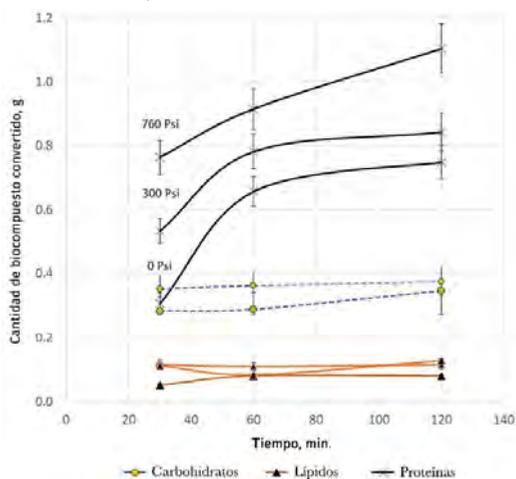
rutas de reacción. En la figura 7, se presenta un cromatograma típico del biocrudo obtenido con el proceso HTL (*hydrothermal liquefaction*),<sup>1</sup> donde se observa el gran número de compuestos químicos formados y de ahí la complejidad de estos. Con los problemas descritos, solo se está en condiciones de reportar balances en masa y los rendimientos, también en masa. En la figura 7 se presentan cromatogramas después de procesar un consorcio de microalgas. Y en la figura 8 las conversiones por biocompuesto que pueden obtenerse (González-Gálvez *et al.* 2020).

**FIGURA 7.** Cromatogramas de biocrudo obtenidos para tres condiciones de cosechado de microalgas.



Fuente: Nava Bravo *et al.* (2019).

**FIGURA 8.** Conversiones por biomolécula en el proceso de solvólisis de un consorcio de microalgas rico en *Spirulina sp.* En función de la temperatura.



Fuente: González-Gálvez *et al.* (2020).

<sup>1</sup> La HTL consiste en el tratamiento de la microalga con agua como solvente, pero en condiciones subcríticas o supercríticas.

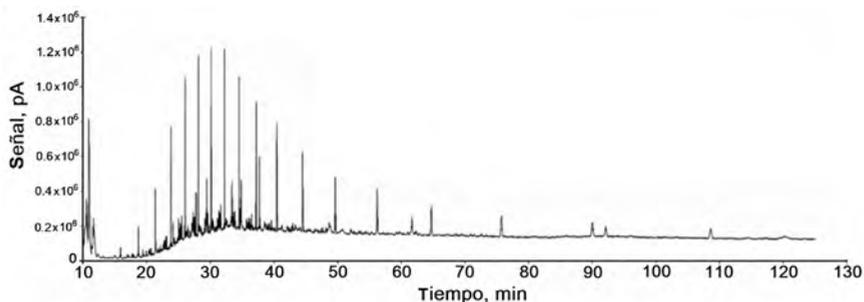
De cualquier manera, en este tema, por el momento, todo experimento debe repetirse y entonces habrá que advertir cómo se reportan intervalos de confianza para cada medición.

## Mejoramiento de crudos pesados

El objetivo de estos procesos es lograr un mejor aprovechamiento del crudo, transformando gran parte de los cortes más pesados (asfaltenos, residuos de vacío y atmosféricos) a cortes más ligeros. Se consideran mucho más valiosos los llamados destilados intermedios, porque en estos cortes encontramos a los precursores del diesel, keroseno, turbosina y gasolina. No es recomendable “sobretreatar” el crudo porque entonces se pierden destilados intermedios al producir demasiado gas. El problema en este tema es el número de componentes que se encuentran en el crudo. Como ilustración se presenta, en la figura 9, un cromatograma de solo una fracción del crudo que es la fracción de saturados (compuestos donde predomina el comportamiento químico de las olefinas). La mezcla total de crudo incluye, además, las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos. Destacan como los picos de mayor intensidad precisamente los saturados, empezando por el heptano (C7) cerca de los 10 min y llegando hasta C27.

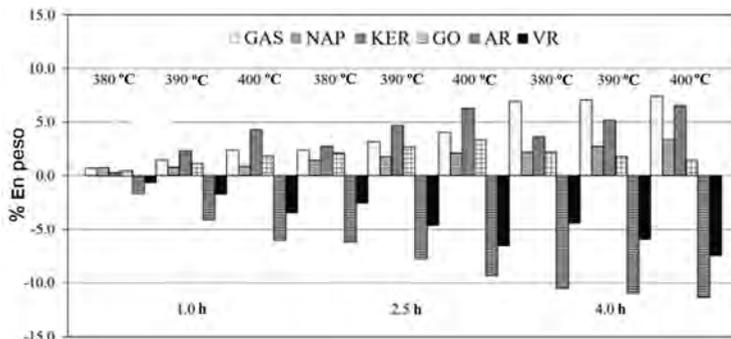
Discutiremos algunas gráficas tomadas del trabajo de Alonso-Ramírez *et al.* (2019), en cuyos experimentos se estudia el efecto de la temperatura (380, 390 y 400 °C) y tiempo (1, 2.5 y 4 horas) sobre la posible distribución de productos después de la destilación primaria. Como se puede observar, la figura 10 está construida con porcentaje en peso. En las refinerías, la destilación primaria genera cortes distribuidos en función de la temperatura de ebullición. Los principales son gases ligeros (GAS), nafta (NAP), keroseno (KER), gasóleo (GO), residuo atmosférico (AR) y residuo de vacío (VR). Cuando tratamos un crudo pesado y si el proceso funciona consumimos AR y VG y sus rendimientos son negativos. Si estuviéramos interesados en producir gasóleo (GO) o keroseno (KER), lo mejor sería trabajar a 400 °C por 2.5 horas. Pero para nafta (antecedente de la gasolina) sería preferible operar por 4h y 400 °C.

FIGURA 9. Cromatograma de la fracción de saturados de un crudo pesado.



Fuente: Alonso-Ramírez *et al.* (2019).

**FIGURA 10.** Rendimiento a diferentes fracciones después del proceso de mejoramiento de un crudo pesado en función de la temperatura y tiempo de reacción.



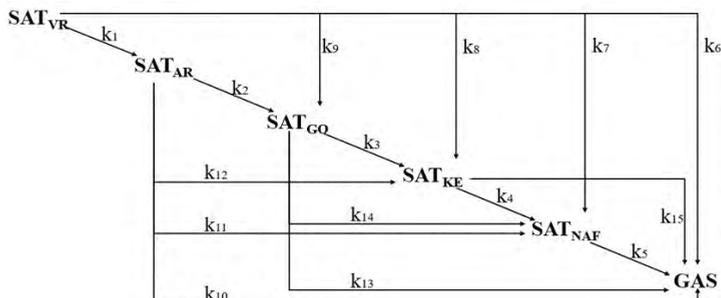
Fuente: Alonso-Ramírez *et al.* (2019).

Pero las investigaciones están avanzando y es posible predecir de qué corte antecedente puede provenir el corte generado y así optimizar las condiciones de operación para obtener el mejor rendimiento. Pero, para ello, hay que proponer un esquema de reacción. Para llegar al esquema de reacción optimizado se propusieron y analizaron hasta 50 esquemas distintos. El esquema optimizado se muestra en la figura 11.

Los ajustes se consiguieron con el algoritmo Levenberg-Marquardt (LMA). Para analizar la confianza en los resultados, se crea la gráfica de paridad de los valores de fracción en masa experimentales *versus* los predichos con el modelo (figura 12). Un modelo confiable es cuando los valores predichos corresponden con los experimentales. Lo que está señalado con la línea a 45° en la gráfica.

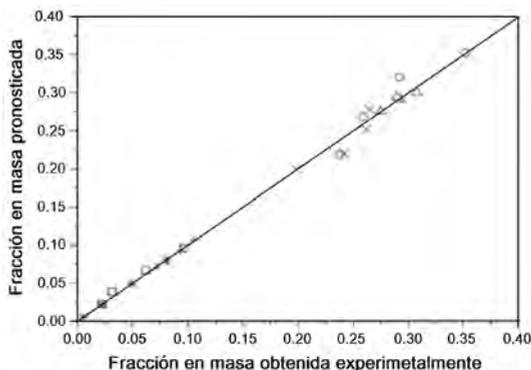
Como se ajustan hasta 15 coeficientes cinéticos, el trabajo no termina ahí, pues se debe garantizar que se alcanza un mínimo global, lo cual se realiza con la gráfica de perturbaciones.

**FIGURA 11.** Esquema de reacción de la fracción de saturados y sus efectos en los cortes de la destilación primaria.



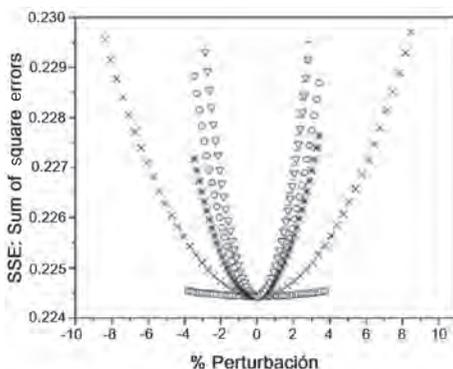
Fuente: Alonso-Ramírez *et al.* (2019).

FIGURA 12. Curva de paridad para un modelo cinético propuesto por Alonso-Ramírez *et al.* (2019).



Fuente: Alonso-Ramírez *et al.* (2019).

FIGURA 13. Gráfica de perturbaciones para los coeficientes cinéticos calculados en el modelo presentado por Alonso-Ramírez *et al.* (2019).



Fuente: Alonso-Ramírez *et al.* (2019).

## Reacción de HDS del dibenzotiofeno

Ahora se hablará de un esquema bastante más desarrollado en el tema de los nanocatalizadores de hidrot ratamiento (HDT). Los catalizadores de (HDT) se utilizan para eliminar heteroátomos de diferentes cortes de crudo, en particular el azufre. Así, gracias a estos catalizadores tenemos gasolinas y diesel con bajos contenidos de azufre y se evitan problemas de contaminación. Los catalizadores de HDT son sulfuros de Mo, NiMo o CoMo soportados en alúmina. En estos nanocatalizadores se ha identificado plenamente la fase activa; en general, se habla de dos tipos de sitios donde ocurren reacciones de hidrogenación o reacciones de desulfuración. Se han aplicado varias técnicas de caracterización para identificar y cuantificar los sitios activos. Esta información es importante para mejorar el diseño del catalizador y/u orientar la preparación para procesar de mejor manera los distintos cortes de crudo.

### Ejemplo 2:

Analizaremos la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT). Y la utilizaremos para mostrar todo el proceso de ajuste usando Microsoft Excel™. Para esta reacción, se conoce el esquema de reacción, véase la figura 14. Los tetra y hexahidro DBT son intermediarios de reacción, así que, generalmente, no los podemos detectar y se puede considerar que la reacción va del DBT al CHB y DF. En algunos nanocatalizadores se considera que la reacción del DF al CHB no existe. Y si el catalizador presenta una función hidrogenante fuerte se produce DCH

El proceso se realiza a presiones de hidrogeno altas; así, cada reacción se considera de pseudo primer orden. Del esquema construimos el sistema de ecuaciones diferenciales, en este caso ordinarias (EDO) (Cuevas-García, 2004):

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} = (k_1 + k_2) C_{DBT} \quad (20)$$

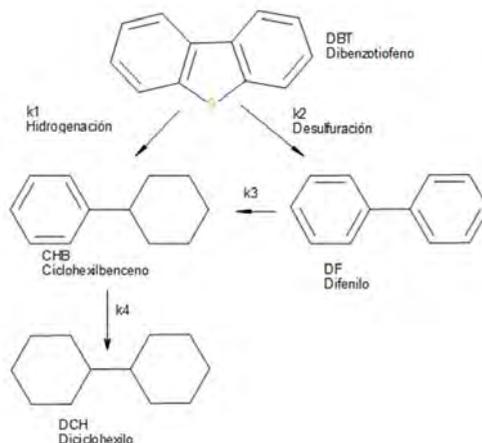
$$\frac{dC_{DF}}{dt} = k_2 C_{DBT} - k_3 C_{DF} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = k_4 C_{CHB} \quad (23)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales puede resolverse analíticamente (Cuevas-García 2004), para obtener:

FIGURA 14. Esquema de reacción para el DBT.



Fuente: Cuevas-García (2004).



Los valores de los coeficientes cinéticos para el ajuste se presentan en las celdas B1: B6; en la captura de pantalla se muestra que la suposición inicial fue que todas las  $k = 1$ . Procedemos a realizar la minimización con la función solver de Microsoft Excel™. Se muestra en la figura 16 otra captura de pantalla con los datos para usar solver. Se elige la celda N23 porque ahí se encuentra la SSE, como objetivo para la minimización; que se da a través de cambiar los valores de las  $k$  celdas B1: B6. Un buen método para la minimización en solver es el GRG (*Generalized reduced gradient*), versión basada en el método GDA.

A continuación, se muestra cómo funciona el ajuste de los parámetros en Excel™; para ello, se presentan los resultados de ciertos pasos en la iteración que se va realizando, donde se busca la minimización de la SEE, como es usual, en el modelo se presenta como una línea recta y los puntos corresponden a las experiencias experimentales. En la figura 17a se presentan las funciones considerando que los coeficientes cinéticos valen todos 1 (valores iniciales). Las figuras 17b-17d muestran claramente que la minimización sigue un buen camino pues las distancias entre la función supuesta con los valores de  $k$  de la iteración están disminuyendo todas simultáneamente. En la figura 17e, se muestra qué valores se van alcanzando con la reducción del SSE, para diferentes números de iteraciones. Finalmente, elegimos si se alcanza el criterio de convergencia  $SSE \leq 1(10^{-4})$ , la optimización termina. Por seguridad, también debe elegirse un número de iteraciones.

## Recomendaciones

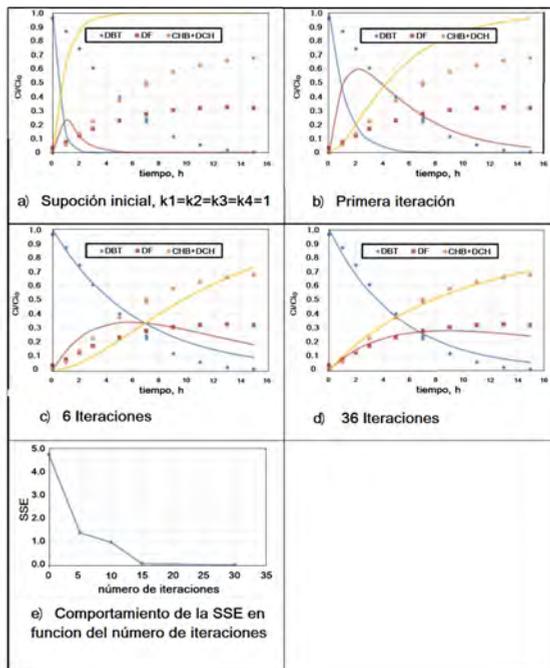
En este artículo se revisaron los métodos numéricos para realizar un ajuste para una ecuación cinética, y se describe la manera de realizar estos ajustes. Se presentó un ejemplo (esquema DBT) desde el punto de vista de cómo se realiza el ajuste. Aunque se trabaje con ecuaciones más complejas, básicamente, el procedimiento a implementar es el mismo; aunque la etapa de resolución debe de ser numérica. Si la complejidad del sistema es alta, se requiere el uso de *software* matemático más avanzado como MATHEMATICA™ y Matlab™. Este último tiene una nueva aplicación para ajustes cinéticos; pero, independientemente de la facilidad del uso del *software*, el conocimiento de

FIGURA 16. Localización de solver en una hoja de Microsoft Excel™ y parámetros para la minimización.



Fuente: Elaboración del autor.

**FIGURA 17.** Comportamiento del ajuste para los coeficientes cinéticos de la reacción de hidrodesulfuración del DBT utilizando Microsoft Excel™ y su herramienta solver.



Nota: Se muestran diferentes números de iteraciones antes de llegar al ajuste aceptado.  
Fuente: Elaboración del autor.

cómo operan los métodos de mínimos cuadrados es fundamental para no caer en la equivocación de aceptar los resultados sin criterio.

## Conclusiones

Por el momento el ajuste de las ecuaciones cinéticas tiene como fundamentos los métodos de mínimos cuadrados. La manera en que se crea un método de mínimos cuadrados es tener la suma de errores al cuadrado (SSE) como función objetivo y después se le aplica un método de minimización, lineal o no. La optimización consta de las etapas de representación de las ecuaciones cinéticas como un sistema de ecuaciones, obtención y preprocesamiento de los datos experimentales, resolución numérica o analítica del sistema de ecuaciones diferenciales resultantes y obedece en gran medida al método de minimización por mínimos cuadrados. Dependiendo del sistema de ecuaciones diferenciales a resolver cambia el método de minimización y entre los métodos se cuenta con regresión lineal, Newton-Raphson, Gauss-Newton, Gradiente descendente y Levenberg-Marquardt, entre otros. La decisión sobre la bondad del ajuste descansa sobre criterios estadísticos y existen varias formas de

mostrar la confiabilidad de los resultados, entre ellas la presentación del coeficiente de correlación, la gráfica de residuos, representación del intervalo de confianza, la gráfica de paridad y las gráficas de perturbaciones.

## Nomenclatura

**Las letras negritas** se refieren a funciones vectoriales.

Letra normal: Funciones escalares.

$\delta$ : Pequeño incremento (o disminución).

$\nabla f(x_i)$  = Gradiente de  $f(x_i)$ ,  $\nabla f(x) = \left( \frac{\partial f(x)}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} \right)$

$\lambda$  = Matriz de eigen valores; para resolver un sistema de ecuaciones.

b: En la ecuación de una línea recta, la ordenada en el origen.

$f(x)$ : Función matemática, aquí función que se está probando en el ajuste.

$f'(x)$ : Derivada de  $f(x)$ .

$J_f$  es la matriz del jacobiano de la función:  $J_f = \frac{\partial f_i}{\partial x_j}$

k: Parámetro(s) a ajustar, aquí, comúnmente, coeficientes cinéticos.

I: Matriz identidad.

m: En la ecuación de una línea recta, la pendiente.

y: Respuesta del análisis, aquí, los datos experimentales.

x: En el método de Newton Raphson, valor de la variable independiente que se usa en la sucesión.

$x(0)$  = Suposición inicial.

## Referencias

- Alonso-Ramírez, G., Cuevas-García, R., Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Moreno-Montiel, M., Ancheyta, J. y Carbajal-Vielman, R. 2019. Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst: I. Study of the transformation of isolated saturates fraction obtained from SARA analysis. *Catalysis Today*, 1-10, julio. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.031>
- Cuevas-García, R. 2004. *Modificación con F y Cl en catalizadores de hidrot ratamiento Mo y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Glen, S. 2017. Statics how to: Gauss-Newton method: Brief overview. Consultado: febrero 7, 2020. <https://www.statisticshowto.datasciencecentral.com/ gauss-newton-method/>
- González-Gálvez, O. D., Nava Bravo, I., Cuevas-García, R., Velásquez-Orta S. B, Harvey, A. P., Cedeño Caero, L. y Orta Ledesma, M. T. 2020. Bio-oil production by catalytic solvent liquefaction from a wild microalgae consortium. *Biomass Conv. Bioref.* <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00716-y>
- Kerst, D. W. 1946. Historical development of the Newton-Raphson method. *Nature*, 157(3978): 90-95. <https://doi.org/10.1038/157090a0>
- Marquardt, D. W. 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parame-

- ters. In *J. Soc. Indust. Appl. Math*, 11: 1-30. [https://www.cambridge.org/corehttp://www.siam.org/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book\\_part](https://www.cambridge.org/corehttp://www.siam.org/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book_part)
- Mayorga, J. H. y Osear, A. 1988. El análisis de regresión: Perspectiva histórica. *Revista Colombiana de Estadística*, 9: 17-18.
- Nava-Bravo, I., Velásquez-Orta, S. B., Cuevas-García, R., Monje-Ramírez, I., Harvey, A. y Orta Ledesma, M. T. 2019. Bio-crude oil production using catalytic hydrothermal liquefaction (HTL) from native microalgae harvested by ozone-flotation. *Fuel*, 241: 255-263. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.12.071>
- Ruskeepää, H. 2009. *Mathematica navigator mathematics, statistics and graphics*, 3a ed. Elsevier Inc.
- Stults, Moulton y McCarthy. 1952. *Chem. Eng. Prog. Symposium series*, 4: 38.



# Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos

## Nanostructured metal-organic frameworks (MOFs) applied to controlled drug delivery

Jesús A. Claudio-Rizo,\* Lucia F. Cano Salazar,\* Tirso E. Flores-Guia,\*  
Denis A. Cabrera-Munguia\*<sup>†</sup>

**ABSTRACT:** Metal-organics frameworks are coordination polymers constituted of a metallic center and an organic ligand that can be designed using biocompatible metal ions (e.g. Fe<sup>+3</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Mo<sup>+6</sup>) and bioactive organic ligands yielding to the modulation of the structure and properties materials in the nano scale. The aim of this work is provide an outlook about the materials applied for drug delivery systems, emphasizing the advantages, advances and challenges in the controlled drug delivery using nanostructured MOFs, the delivery mechanism, degradability and antimicrobial activity is also presented.

**KEYWORDS:** MOFs, nanostructure, controlled drug delivery, biocompatibility.

**RESUMEN:** Las estructuras metal-orgánicas (MOFs) son polímeros de coordinación que se componen por un centro metálico y un ligando orgánico, que pueden diseñarse empleando iones metálicos biocompatibles (Fe<sup>+3</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Mo<sup>+6</sup>) y ligandos orgánicos bioactivos, permitiendo la modulación de la estructura y propiedades a escala nanométrica. El objetivo del presente trabajo es dar a conocer un panorama de los materiales empleados en la liberación de fármacos, enfatizando las ventajas, avances y retos en la liberación de fármacos con MOFs nanoestructurados, así como su mecanismo de liberación, degradación y actividad antimicrobiana.

**PALABRAS CLAVE:** MOFs, nanoestructura, liberación controlada de fármacos, biocompatibilidad.

## Introducción

La nanotecnología y la nanomedicina se han enfocado en el desarrollo de materiales capaces de almacenar y liberar de manera controlada moléculas terapéuticas. En este sentido, la biomedicina se ha inspirado en estudiar el efecto de la estructura y la naturaleza que este tipo de materiales exhiben en la modulación de la respuesta celular, asociada con procesos fisiológicos y/o patológicos involucrados en una enfermedad. El principal objetivo de la liberación controlada de fármacos es la transferencia del mismo a un tejido, órgano o grupo de células específico, sin dañar o causar efectos secundarios en regiones sanas del organismo. Para lograrlo, es necesario conocer los efectos de la solubilidad y toxicidad del fármaco, así como los productos de degrada-

Recibido: 15 de febrero de 2020.

Aceptado: 6 de julio de 2020.

\* Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>†</sup> Autora de correspondencia: dcabrera@uadec.edu.mx

ción del vehículo liberador sobre la respuesta celular, evitando así que los procesos de crecimiento, división e interacción celular; rutas de señalización hormonal y regulación metabólica sean afectados negativamente (Rasheed *et al.*, 2019).

Hasta el momento se han empleado nanopartículas inorgánicas metales (Paul y Sharma, 2010), óxido de hierro (Anirudhan y Christa, 2020), sílice mesoporosa (Angelos *et al.*, 2008) y nanotubos de carbono (Kaur *et al.*, 2019), así como liposomas (Bruch *et al.*, 2019), dendrímeros (Sherje *et al.*, 2018) y nanopartículas orgánicas a base de polímeros sintéticos y biopolímeros (celulosa, quitosano, ciclodextrina, colágeno, gelatina) (Barclay *et al.*, 2019). La escala nano de estas partículas facilita su difusión dentro de las células, permitiendo la internalización del material y la posterior liberación del fármaco contenido. El principal problema de las partículas inorgánicas es la liberación total del fármaco dentro de las células objetivo (ej. células de un tumor), debido a su baja permeabilidad, nula estabilidad coloidal y bajo tiempo de retención en el sistema circulatorio.

Lo ideal sería poder combinar las propiedades de las nanopartículas inorgánicas como porosidad, área superficial, estabilidad mecánica, propiedades ópticas y magnéticas, junto con las propiedades de baja toxicidad, biodegradabilidad, estabilidad coloidal y control de la solubilidad en agua de nanopartículas orgánicas (Couvreur, 2012; Li Chong *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2019).

Una potencial alternativa a esta problemática, lo presentan las estructuras metal orgánicas (MOFs), una clase de materiales con una estructura cristalina ordenada, tamaño de poro modulable y una gran área superficial; lo que le otorga un amplio potencial de aplicación en los campos de adsorción y separación, catálisis, sensores, imagenología biológica y liberación de fármacos (Horcajada *et al.*, 2010). Los MOFs nanoestructurados presentan características ideales como área superficial y propiedades dependientes del tamaño de partícula, que podrían ser aprovechadas para la adsorción de moléculas con interés terapéutico y ser liberadas al internalizarse dentro de células objetivo. Con esto en mente, algunas de las ventajas que ofrecen los MOFs son una alta capacidad de almacenamiento del fármaco asociada con su nanoestructura, biocompatibilidad dependiente de la composición y la capacidad de regular la liberación de los terapéuticos encapsulados modificando la fuerza iónica, temperatura y pH del medio exhibiendo perfiles controlados y sostenibles, potencializando la eficacia de los fármacos. A pesar de haberse sintetizado un sinnúmero de MOFs, solo algunos han podido ser aplicados en la liberación de fármacos, al demostrar tener una alta capacidad de almacenamiento, un efecto prolongado de liberación de fármacos y estabilidad en un medio acuoso fisiológico (Liu Chong *et al.*, 2019). El presente artículo de revisión detalla las principales características de los MOFs necesarias para la liberación controlada de fármacos, incluyendo su síntesis, funcionalización y recubrimiento, el mecanismo de liberación de fármacos, de-

gradación y toxicidad; así como los avances e investigación futura en esta relativamente nueva área del conocimiento.

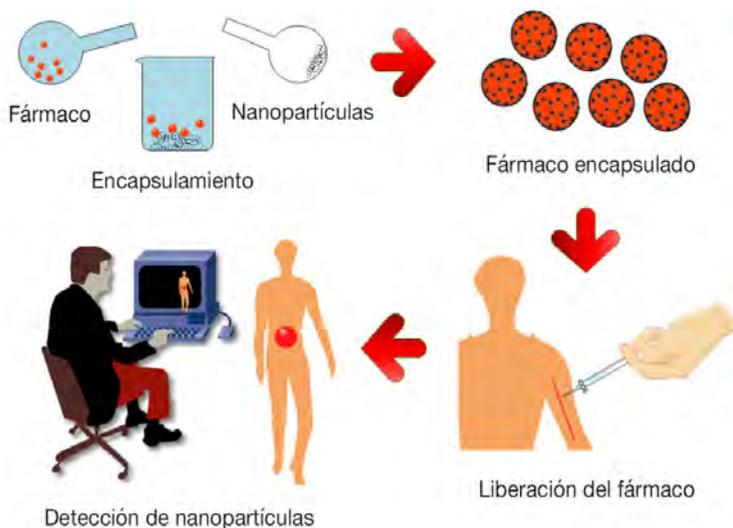
## Liberación controlada de fármacos

Básicamente existen dos sistemas de liberación de fármacos: los convencionales y los sistemas de liberación controlada. Los fármacos convencionales pueden ser liberados de manera oral, bucal/sublingual, rectal, intravenosa, subcutánea e intramuscular. En estos métodos la concentración de los agentes terapéuticos no es constante durante el tratamiento, requiriéndose de una administración frecuente de la dosis.

El objetivo de los sistemas de liberación controlada (figura 1) es transportar y dirigir al fármaco al sitio específico del cuerpo donde se necesita, con una rapidez de liberación y una dosis óptima para disminuir los efectos secundarios respecto a la administración convencional y mejorar la biodisponibilidad del fármaco, además de poder ser monitoreados mediante técnicas de fluorescencia, resonancia magnética nuclear o con tomografía (Li, Sheng *et al.*, 2018).

De este modo, los nanomateriales empleados como vehículo transportador de fármacos deben de ser capaces de: i) encapsular una gran cantidad del fármaco (asociado con interacciones de adsorción); ii) controlar la rapidez de liberación del fármaco (relacionado con la degradación hidrolítica del material) y evitar el efecto de explosión (liberación importante en los primeros minutos, que implica altas dosis en periodos cortos de contacto); iii) controlar

**Figura 1.** Elementos necesarios en la liberación controlada de fármacos.



Fuente: Elaboración de los autores.

la degradación de la matriz que contiene el fármaco (vinculado con la composición química del material); iv) la posibilidad de modificar su superficie con la finalidad de controlar el transporte a su destino en pruebas *in vitro* e *in vivo* (Horcajada *et al.*, 2010); v) biodegradabilidad para evitar su acumulación en el organismo; vi) nula toxicidad y fácil excreción de los productos de degradación; vii) ser fácilmente detectado por técnicas de imagen, y, viii) que su síntesis sea económica, verde y escalable (Christodoulou *et al.*, 2020).

## Materiales empleados en la liberación controlada de fármacos

### Nanopartículas inorgánicas

Diversos grupos de investigación han sintetizado nanopartículas (100 nm o menor) de metales nobles (Ag, Au, Pd), materiales magnéticos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$ , FePt) y semiconductores (CdS, CdSe, ZnS, InP, PbS, Si,  $\text{TiO}_2$ ) (Kaur *et al.*, 2019). Para mejorar la solubilidad y biocompatibilidad de las nanopartículas inorgánicas en el medio fisiológico (figura 2) es necesario su funcionalización con grupos como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , y  $-\text{COOH}$  que permiten el acoplamiento con macromoléculas para su uso como vehículo liberador de fármacos. Además, las nanopartículas inorgánicas con fármacos adsorbidos pueden mostrar mecanismos de liberación dependientes de estímulos físicos como el pH, campos eléctricos o magnéticos y radiación electromagnética. Dentro de esta estrategia, nanopartículas de oro pueden liberar moléculas terapéuticas de forma controlada como respuesta a un estímulo de radiación de infrarrojo cercano (Paul y Sharma, 2010).

### Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas presentan una alta área superficial, comportamiento paramagnético, baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradación (figura 2). Se ha preferido el uso de nanopartículas de óxido de hierro, en vez de materiales magnéticos como Fe, Co y Ni, como nanotransportadores en aplicaciones como separación celular *in vitro*, liberación de genes y liberación controlada de fármacos. Esto se debe a que las nanopartículas magnéticas de hierro son capaces de liberar el fármaco de forma dirigida, lo cual depende de su estructura química rica en grupos  $-\text{OH}$  que permiten interacciones de fisisorción con los agentes biológicos encapsulados, las cuales pueden ser modificadas al entrar en contacto con fluidos corporales (pH y la fuerza iónica) (Amini-Fazl *et al.*, 2019).

Las nanopartículas magnéticas son vehículos que presentan perfiles de liberación dependientes de la intensidad de un campo magnético, lo cual puede ser aprovechado para alcanzar el área afectada; su aplicación se limita a tejidos más externos debido la movilidad limitada en tejidos superficiales (Anirudhan y Christa, 2020; Forouzandehdel *et al.*, 2020). Sin embargo, en aplicaciones en modelos *in vivo*, su falta de estabilidad coloidal causa su fácil

remoción del flujo sanguíneo mucho antes de realizar la liberación dirigida del fármaco. Para contrarrestar este problema se han utilizado polímeros como recubrimiento y así obtener una dispersión acuosa estable de nanopartículas de óxido de hierro, mejorando considerablemente la compatibilidad sanguínea y liberación dirigida del fármaco (Amini-Fazl *et al.*, 2019).

### Nanopartículas de sílice mesoporosa

Las nanopartículas de sílice mesoporosa son materiales con alta área superficial (mayor a 500 m<sup>2</sup>/g) y un volumen de poro de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>/g (figura 2). Dichas características permiten la adsorción de moléculas del fármaco; las cuales son adsorbidas en forma de una estructura amorfa incrementando significativamente su capacidad de liberación y biodisponibilidad. La degradación de la sílice mesoporosa involucra la hidrólisis ácida o alcalina generando siloxanos (Si-O-Si) de bajo peso molecular que no presentan carácter citotóxico a las células. Sin embargo, debe regularse el tamaño de sus partículas para regular su toxicidad y el efecto de explosión (Qian y Bogner, 2012; Bigham *et al.*, 2016).

Por otro lado, la funcionalización de sílice mesoporosa (SBA-15 y MCM-41) con grupos amino (-NH<sub>2</sub>) permite una significativa mejora en la capacidad de almacenamiento del fármaco como consecuencia en el incremento de la interacción anfitrión-huésped (Gaudin *et al.*, 2012). Estas nanopartículas de sílice son sensibles a estímulos externos (luz, electricidad) o químicos (cambios de pH) haciéndolos materiales útiles para la liberación controlada de fármacos (Angelos *et al.*, 2008; Yao *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2020).

### Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son nanomateriales de grafito huecos y ordenados, con una alta área superficial y con diámetro de 1 a 100 nm. Sus propiedades de semiconducción, estructura unidimensional y alta área superficial, los convierte en materiales con potencial aplicación en biomedicina (Li *et al.*, 2018). Pero antes, deben someterse a un tratamiento de purificación para eliminar restos de grafito, metales (Fe, Mo, Co, Ni, Y) del catalizador para la síntesis de los mismos, carbón amorfo y pequeños fullerenos; para ello existen tratamientos magnéticos con HNO<sub>3</sub>.

Los nanotubos de carbono tienen una superficie altamente hidrofóbica y no son solubles en medios acuosos; siendo conveniente su funcionalización mediante el método covalente (formación de un enlace químico) y un enlace no covalente (adsorción física).

La funcionalización por enlace no covalente es la más ampliamente utilizada para su aplicación en liberación controlada de fármacos. La funcionalización es efectuada con moléculas de surfactante (dodecil sulfato de sodio (SDS), dodecil bencensulfonato de sodio (SDBS)) o polímeros anfifílicos (polietilenglicol) o biopolímeros (quitosano, oligonucleótidos, polipéptidos y lisofosfolípidos) preservándose las propiedades físicas de los nanotubos de

carbono. Debido a su tamaño, los nanotubos de carbono son capaces de cruzar diferentes barreras biológicas, facilitando el transporte y liberación de los fármacos (Li *et al.*, 2017; Maleki *et al.*, 2020; Kaur *et al.*, 2019; Raphey *et al.*, 2019). No obstante, es importante un conocimiento más profundo sobre los mecanismos fisiológicos que provocan la administración de nanotubos de carbono (Sharma *et al.*, 2019).

## Liposomas

Los liposomas son vesículas concéntricas de bicapas de lípidos compuestas de fosfolípidos y colesterol (figura 2). Los liposomas unilaminares y multilaminares son candidatos como vehículos para el transporte de fármacos para enfermedades como cáncer, infecciones fúngicas y degeneración muscular, debido a su alta biocompatibilidad al parecerse estructuralmente a las biomembranas, y su gran capacidad de atrapamiento de especies hidrofílicas e hidrofóbicas son aprovechadas en estrategias para liberación controlada. Típicamente los liposomas son sintetizados por secado en frío, desafortunadamente esta técnica es poco eficiente y consume mucho tiempo y dinero (Wang *et al.*, 2017; Bruch *et al.*, 2019).

Su uso como agente de liberación oral está limitado debido a su inestabilidad en el tracto gastrointestinal y en las dificultades para cruzar la membrana celular (internalización). Para mejorar la estabilidad y la permeabilidad de los liposomas puede modularse la composición de las bicapas de lípidos por la adición de polímeros, proteínas y quitosano (Parker *et al.*, 2019; He *et al.*, 2019). La introducción de liposomas vía parenteral no es práctica, pues son fácilmente eliminados del torrente sanguíneo y terminan en órganos y tejidos del sistema retículo-endotelial, nuevamente se sugiere su recubrimiento con polímeros (polietilenglicol) para evadir el sistema retículo-endotelial y prolongar así su tiempo de residencia en el sistema circulatorio (Lu Ju-Yen *et al.*, 2019; Bunker *et al.*, 2016).

## Dendrímeros

Son una familia de polímeros sintéticos tridimensionales, altamente ramificados y con una estructura bien definida (figura 2). El término dendrímero viene del griego *dendron* que hace referencia a su estructura ramificada como la de un árbol (Guo y Jiang, 2020; Sherje *et al.*, 2018).

Un dendrímero es típicamente formado por un núcleo con dos o más grupos reactivos y capas internas repetidas unidas covalentemente al núcleo. Debido a sus cavidades internas y la presencia de grupos funcionales terminales, los dendrímeros son considerados vehículos prometedores para el transporte de fármacos. En la actualidad, existen sistemas de liberación de fármacos comerciales basados en dendrímeros de poli(amido-amina), poli(propileno-imina) y poli(L-lisina). Su principal inconveniente es que no se degradan en un ambiente fisiológico, lo cual causa efectos adversos conduciendo a su acumulación dentro de células y tejidos. Una forma de lograr su degradabilidad ha sido el entrecruzamiento

con ligandos biodegradables como poliésteres, poliacetales y bioproteínas (Huang y Wu, 2018).

### Nanopartículas de biopolímeros

Los biopolímeros (figura 2) más utilizados por su biodegradabilidad, bicompatibilidad y facilidad de procesamiento son los polímeros de ácido láctico, ácido glicólico (PLGA) y sus copolímeros (Zhang *et al.*, 2013). Un polímero biodegradable a diferencia de un polímero sintético no debe provocar un efecto inflamatorio y no debe producir sustancias tóxicas durante su degradabilidad; además, es abundante en la naturaleza y tiene bajo costo. Entre los biopolímeros degradables se tienen los polisacáridos, los cuales están unidos por un enlace glucosídico, se caracterizan por su alta estabilidad, bicompatibilidad, biodegradabilidad y su fácil modificación. En esta familia se encuentran el ácido hialurónico, quitosano, dextrina, ciclodextrina, polulano y alginato. Otros biopolímeros naturales incluyen polímeros de proteínas como gelatina, colágeno y lecitinas (Duan *et al.*, 2019; Guo y Jiang, 2020; Rajkumar *et al.*, 2019; Prajapati *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2020).

Las técnicas empleadas para la obtención de nanoesferas de polímeros de sacáridos o proteínas son secado en aerosol (bajo rendimiento), extrusión y el método de emulsificación/gelificación; estas dos últimas parecen ser métodos potenciales para la encapsulación de fármacos. El mecanismo de liberación de fármacos empleando nanoesferas de biopolímeros puede dividirse en dos posibles rutas: i) la liberación del fármaco vía la degradación de la estructura del biopolímero, y, ii) la difusión del fármaco a través de la estructura del biopolímero; este último es el que se desea para asegurar la liberación controlada del fármaco (Nguyen Thi Thanh Uyen *et al.*, 2020).

### Estructuras metal-orgánicas (MOFs) nanoestructuradas

Los MOFs pueden ser clasificados con base en su estructura en: i) MOFs de primera generación, son MOFs normales con la estructura básica del polímero de coordinación; ii) MOFs de segunda generación, que corresponden a MOFs funcionalizados o recubiertos, y, iii) MOFs de tercera generación, también llamados MOFs inteligentes compuestos de cationes biocompatibles, capaces de incorporar dentro de su estructura o en su superficie fármacos y moléculas bioactivas (Beg *et al.*, 2017). Dentro de estos tipos de MOFs, los de gran interés de aplicación biomédicas son los de segunda y tercera generación; ya que pueden emplearse en: i) la encapsulación, protección y liberación de fármacos; ii) imagen biomédica para el rastreo y distribución en tiempo real del fármaco, y, iii) como agentes terapéuticos, especialmente en el tratamiento contra el cáncer (Banerjee *et al.*, 2020).

Los MOFs nanoestructurados para la liberación de fármacos son el resultado del ensamble de *clusters* metálicos y ligandos orgánicos con grupos carboxílicos, fosfatos e imidazolatos; los cuales son grupos reactivos para la

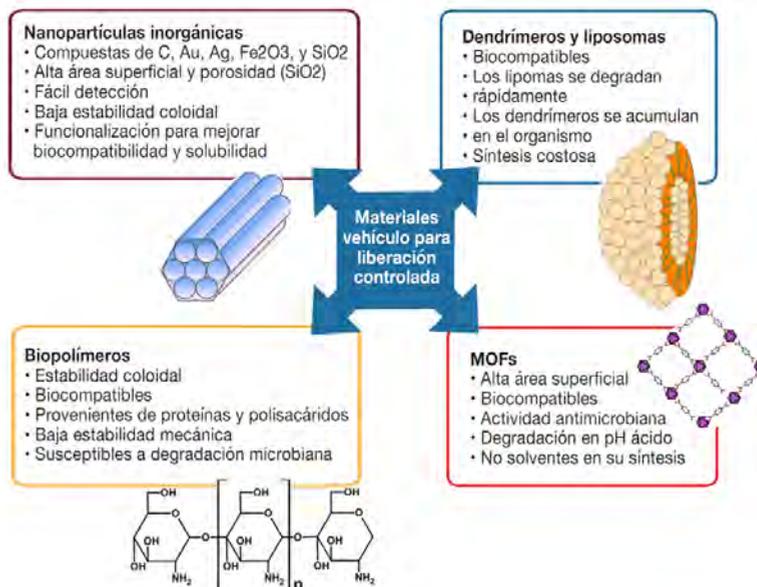
formación de nuevas funcionalidades (figura 2). Así, la estructura química del nanoMOF presenta regiones hidrofílicas e hidrofóbicas que modulan su compatibilidad sanguínea. Además, su alta área superficial implica mayores sitios de adsorción para las moléculas terapéuticas y el mecanismo de liberación puede ser influenciado por la estructura química del ligando orgánico (Zhang *et al.*, 2018; Abanades y Forgan, 2019). La presencia de un catión metálico específico influye en la porosidad del material nanoestructurado y en la modulación de la respuesta biológica de las células implicadas en el proceso de curación (Horcajada *et al.*, 2010).

Los nanoMOFs son bioplataformas para la aplicación de terapias combinadas: 1) la encapsulación de dos o más ingredientes activos (fármacos, biomoléculas, gases, metales) simultáneamente o secuencialmente; 2) la liberación controlada en un sitio específico mediante un estímulo externo (luz infrarroja, campo magnético); 3) el monitoreo de la administración a través de biomagen; 4) la combinación de la liberación y diagnóstico (teragnosis), y, 5) la detección de diferentes analitos empleando biosensores (Vahed *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

### Biocompatibilidad de los nanoMOFs

La biocompatibilidad de los MOFs depende de su composición química: el ión metálico, el ligando orgánico e incluso el solvente empleado en su síntesis. Se recomienda la síntesis de nanoMOFs empleando iones metálicos bio-

Figura 2. Características principales de los materiales para liberación controlada de fármacos.



Fuente: Elaboración de los autores.

compatibles como  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  y  $Zn^{+2}$ . Adicionalmente, existen metales encontrados en trazas en el cuerpo humanos que son esenciales (Cu, Mn, Se, Mo, Cr, V) actuando como cofactores de enzimas o como sitios activos para ellas, así como metales inertes (Au, Ag, Zr) que pueden ser utilizados (Horcajada *et al.*, 2010; Rojas *et al.*, 2019).

Dentro de los ligandos empleados se tiene a fosfonatos, carboxilatos, imidazolatos y aminas, los cuales causan irritación en el tracto respiratorio (boca, nariz), ojos y piel (Mohammed *et al.*, 2019). No obstante, los ligandos orgánicos con grupos carboxílicos e imidazolatos, debido a su gran polaridad pueden removerse fácilmente de los animales mediante la orina y heces (Christodoulou *et al.*, 2020; Pandey *et al.*, 2020). Por otro lado, el ligando orgánico también puede ser una molécula endógena del organismo como los son los aminoácidos, péptidos, proteínas, bases nucleicas, carbohidratos, fosforina o moléculas exógenas como ácido nicotínico, curcumina y la olsalazina (Rojas *et al.* 2019). En relación con el solvente, la preparación del MOF implica solventes como etanol, cloroformo, dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF), cuyos residuos en el MOF pueden causar toxicidad renal y hepática; siendo recomendable solo el uso de agua o etanol como solvente (Lakshmi y Kim, 2019; Mohammed *et al.*, 2019). De esta manera, los MOFs más explotados en la liberación de fármacos comprenden los MOF de las familias ZIF-8, UiO-66 y MIL (MIL-53, MIL-88, MIL-89, MIL-100 y MIL-101) (Christodoulou *et al.*, 2020).

### ZIF (Zeolitic imidazolate frameworks)

Son una clase de MOFs no tóxicos basados en  $Zn^{2+}$  con el 2-metilimidazol y el 3-metilimidazol aplicados en biomedicina (figura 3). Los MOFs del tipo ZIF-8 han sido los más estudiados para la liberación de fármacos debido a su especial estabilidad termoquímica, alta capacidad de almacenamiento, modulación de sus sitios funcionales, un gran tamaño de poro, habilidad de adsorción y liberación de fármacos.

El ZIF-8 tiene ventajas únicas como vehículo de macromoléculas debido a: i) sus interacciones hidrofóbica y por puente de hidrógeno entre la molécula huésped y el grupo imidazol (fisisorción incrementada), facilitando el almacenamiento de la misma; ii) se prepara obteniendo el tamaño de la partícula en escala nanométrica, siendo útil para la liberación de fármacos dirigida a nivel celular; iii) los iones de zinc se disocian del ligando imidazol en un rango de pH de 5-6 debido a su protonación, es decir, permite la liberación controlada de la macromolécula dentro del citoplasma celular, exhibiendo un perfil de liberación controlada (Banerjee *et al.*, 2020; Zhong *et al.*, 2019). Aunque, su rápida degradación en un rango de pH ácido, que genera que una cierta cantidad de iones zinc, sea también lixiviada del MOF, resultando en la generación de especies de oxígeno reactivas y por consecuencia en la muerte de células normales (Vahed *et al.*, 2019).

### UiO (Universitet i Oslo)

La familia de MOFs UiO son *clusters* de estructuras octaédricas del tipo  $[Zr_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}]$  unidas a ligandos orgánicos de dicarboxilatos lineales (figura 3) dentro de una estructura altamente porosa con fórmula  $[Zr_6O_4(OH)_4(L)_6]_n$ . La primera serie de MOFs de la familia UiO se realizó utilizando como ligando al ácido tereftálico (BDC, 1,4-Bencendicarboxilato) mostró un área de  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  y un volumen de poro de  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . El uso de ligandos que contienen grupos carboxilatos permite la modificación post-sintética de los MOFs, ya que los grupos carboxilatos de la superficie pueden ser sustituidos por otros (intercambio de ligando) o en su defecto realizar reacciones de conjugación usando los grupos carboxilatos obteniendo diversas funcionalidades (Shijun Tai *et al.*, 2016; Pander *et al.*, 2018; Abanades y Forgan, 2019). Recientemente, se ha incrementado el interés en MOFs a base de  $Zr^{4+}$ , debido a la baja toxicidad del zirconio y al relativo tamaño amplio de sus poros (Zhang *et al.*, 2020). La fuerte naturaleza ácido-base de los enlaces Zr-grupos carboxílicos, los convierte en un material con mejores propiedades químicas y mecánicas que un MOF a base de hierro u otro de valencia alta; lo cual facilita su posterior funcionalización sin comprometer su estructura química, porosidad y capacidad de almacenamiento, permitiendo modular la biodegradación y, por lo tanto, presentar perfiles de liberación controlada (Pander *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019).

### MIL (Materials of Institute Lavoisier)

La familia MIL (53, 88, 100 y 101) está formada por centros metálicos trivalentes y ligandos compuestos de ácidos carboxílicos, posee poros hidrofóbicos de 25-34 Å, una superficie de  $3100\text{-}5900 \text{ m}^2/\text{g}$ ; siendo ideal para el encapsulamiento de fármacos poco solubles en agua (Huxford *et al.*, 2010). Típicamente se han empleado centros metálicos como el  $Al^{3+}$  y el  $Fe^{3+}$ , este último debido a su alta biocompatibilidad (figura 3). Más aun, la funcionalidad de los grupos carboxílicos de sus ligandos orgánicos ha sido modificada con grupos amino, haciendo posible el acomodo de macromoléculas en sus cavidades, por interacciones de fisisorción. Estos grupos amino son susceptibles a reaccionar a cambios de pH, lo cual puede estimular la liberación del fármaco luego de atravesar la membrana celular y mejorar la liberación sostenible del fármaco (Cabrera-García *et al.*, 2019).

### Estructuras metal-orgánicas biodegradables (BioMOFs)

Para resolver el inconveniente de la toxicidad del ligando, se han sintetizado bioMOFs a base de ligandos biodegradables endógenos como lo son enzimas, anticuerpos, bases nucleicas, péptidos, proteínas y porfirinas, así como ligandos biodegradables exógenos como la ciclodextrina, fumarato, galactarato y el ácido azelaico (Beg *et al.*, 2017; Cai *et al.*, 2019; Christodoulou *et al.*, 2020; Lakshmi y Kim, 2019).

Así, las bases nucleicas como la adenina y purina son las moléculas más ampliamente estudiadas para la construcción de bioMOFs debido a su bajo



como carboxilatos, tioles, fosfatos e imidazolatos para facilitar su funcionalización *in situ* en la síntesis del MOF o post-síntesis.

### Funcionalización post-síntesis

La funcionalización post-síntesis puede dividirse en: i) coordinativa; ii) covalente; iii) no covalente, y, iv) modificación externa del MOF.

En la funcionalización post-síntesis coordinativa, se realiza un intercambio del ligando orgánico. Este proceso se puede efectuar también en el proceso de síntesis utilizando un ligando monodentado (modulador) que contenga grupos COOH-, el cual se añade a la mezcla de reacción que contiene ligandos polidentados. De esta forma, la adición de un ligando monodentado puede regular la coordinación debido a una competición con el ligando polidentado para coordinarse con el ión metálico. De esta forma, la relación de concentraciones del ligando modulador y del ligando incorporado regula y controla el proceso de nucleación de los cristales del MOF (Khan *et al.*, 2018; Pandey *et al.*, 2020). En la modificación post-sintética se utilizan ligandos con grupos nucleófilos que incluyen fosfatos, tioles, carboxilatos e imidazoles para modificar la superficie del MOF; así, las biomoléculas que se quiere incorporar remplazan a los ligandos de la superficie (Zhang *et al.*, 2020).

En la funcionalización covalente, el ligando sirve como plataforma para reacciones químicas posteriores para cambiar los grupos funcionales terminales del ligando orgánico o incrementar el tamaño de su cadena hidrocarbonada. Por ejemplo, se puede dar la conjugación de péptidos a los grupos amino libres del ligando del MOF MIL-68-NH<sub>2</sub>. Además, los grupos nucleófilos de las proteínas como los grupos -NH<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup> y SH<sup>-</sup> permiten su conjugación covalente con el ligando del MOF mediante sustitución nucleófila (Zhang *et al.*, 2020). Estas estrategias pueden ser aprovechadas para mejorar tanto la solubilidad, compatibilidad sanguínea, fisisorción y degradación del MOF para aplicaciones biomédicas (Pandey *et al.*, 2020).

La modificación post-sintética no covalente se utiliza principalmente para la modificación de la superficie empleando macromoléculas como proteínas lo cual involucra interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y fuerzas de dispersión (Pandey *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020).

La modificación de la naturaleza de la superficie del MOF permite su adecuada interacción con el medio fisiológico (solvente, proteínas, lípidos, iones, enzimas, etc.). Por ejemplo, el reconocimiento y la adherencia de proteínas a la superficie de los nanoMOFs, proceso conocido como opsonización, puede afectar su distribución dentro del cuerpo, lo cual resulta en su eliminación mediante el sistema reticuloendotelial (RES) y, finalmente, del cuerpo. Así, para ganar propiedades de bioadherencia de los MOFs, su superficie externa puede ser revestida con sílice, polivinil pirrolidona, polisacáridos como el dextrano, biotina, ciclodextrina o quitosano, liposomas, heparina, fluoresceína o ácido fólico (Rojas *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2020).

Para lograr la adherencia de los polímeros a las partículas de nanoMOFs es necesario que los polímeros contengan grupos funcionales de: i) naturaleza iónica como fosfatos, sulfatos y carboxilatos, para lograr una fuerte interacción, o, ii) mediante interacciones débiles (puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) para lograr un efecto cooperativo fuerte. Por caso, la ciclodextrina puede ser modificada con iones fosfato para adherirse a nanopartículas de MOFs; de este modo, la ciclodextrina interacciona primero electrostáticamente con la superficie del MOF, y luego los iones fosfato son coordinados selectivamente con los sitios ácidos de Lewis (centros metálicos coordinativamente insaturados, CUS) de la superficie del MOF. Otra forma de adherencia de los polímeros es mediante enlace covalente de los grupos reactivos del polímero con los ligandos formando una capa protectora, este tipo de recubrimiento se puede realizar durante la síntesis o post-síntesis (Giménez-Marqués *et al.*, 2016; Beg *et al.*, 2017).

## Síntesis de MOFs nanoestructurados

### Método solvotermal/hidrotérmico

Involucra la disolución de los precursores metálicos en solventes polares y de los precursores inorgánicos en solventes orgánicos bajo condiciones moderadas de temperatura (80-180 °C) y presión con tiempos de reacción en un rango de 21-96 horas (Bashir *et al.*, 2020) (figura 4). Algunas familias de MOFs sintetizadas mediante este método son las del tipo MIL-88A, MIL-88B, MIL-89, MOF-5, UiO-66 y ZIF-8. Los parámetros a controlar son la temperatura, el tiempo de reacción, el pH y la relación molar metal/ligando orgánico (Giménez-Marqués *et al.*, 2016).

### Síntesis asistida por microondas

Esta técnica es una alternativa al calentamiento tradicional, permitiendo la rápida cristalización de los MOFs (figura 4). Especialmente usando microondas favoreciendo la formación de puntos calientes (30-100 °C), y una rápida transferencia de calor obteniendo partículas con tamaño de partícula homogéneo en tiempos de 0.1 a 4 horas (Bashir *et al.*, 2020; Giménez-Marqués *et al.*, 2016). Sin embargo, se requiere encontrar el método adecuado para la evaporación del solvente, incluyendo el desarrollo de cristales en soluciones saturadas y mejorar la solubilidad con la temperatura, obteniendo así los cristales durante la fase de enfriamiento (Beg *et al.*, 2017; Khan *et al.*, 2018; Safaei *et al.*, 2019). Dada la temperatura alcanzada por este método, este no es útil para emplear proteínas como ligando (Pandey *et al.*, 2020).

### Método sonoquímico

Uso de energía alta de ultrasonido (10 MHz) a una mezcla de reacción a temperatura ambiente (una temperatura máxima de 40 °C) lográndose la dispersión de pequeños aglomerados de partículas (figura 4). Las reacciones químicas

cas se efectúan en el líquido que presenta cavitación en la interfase o en el medio donde existen fuerzas de cizallamiento, incluso puede darse la formación de radicales (Safaei *et al.*, 2019). No es recomendable usar mucho tiempo de ultrasonido (0.5 a 3 horas) pues se incrementa el tamaño de partícula y el MOF comienza a degradarse (Pandey *et al.*, 2020).

### Síntesis mecanoquímica

Esta síntesis se realiza mediante la molienda de la mezcla de las sales de los metales de los precursores o sus óxidos metálicos junto con las sales de ligando inorgánico (figura 4), obteniéndose solo agua como subproducto (Pandey *et al.*, 2020). Las ventajas de esta síntesis es que no requiere de ningún solvente para su preparación y se obtienen altos rendimientos en tiempos cortos de reacción (0.5 a 2 horas) (Bashir *et al.*, 2020; Safaei *et al.*, 2019). Pero parece estar limitada a MOFs cuya síntesis se realiza bajo condiciones suaves de reacción, excluyendo MOFs de metales como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$ ; los cuales solo pueden obtenerse mediante un método solvotermal o hidrotérmico (Giménez-Marqués *et al.*, 2016; Nadizadeh *et al.*, 2018).

### Síntesis por microemulsión

Este procedimiento involucra una dispersión termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles en presencia de un emulsificante o agente surfactante (figura 4). La morfología y tamaño de la partícula quedan restringidas a la relación agua/surfactante. Este procedimiento también ha sido aplicado en la metodología sol-gel para modular la morfología y tamaños de las nanopartículas (Giménez-Marqués *et al.*, 2016; Ren *et al.*, 2017).

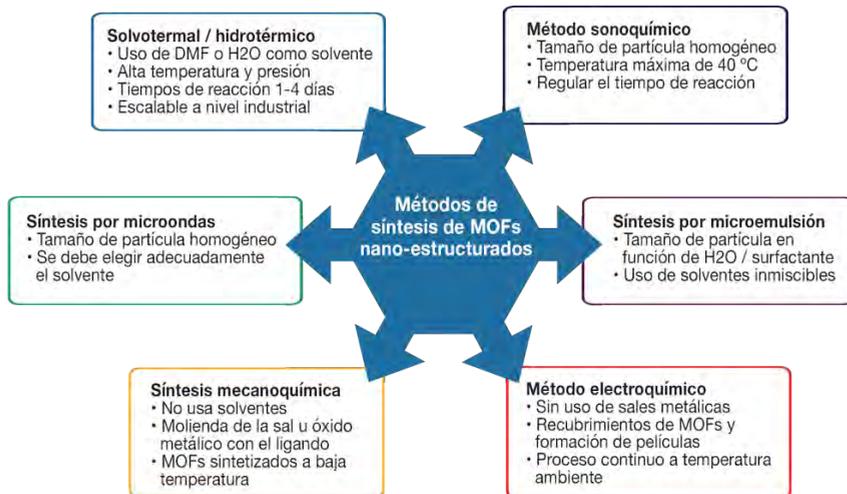
### Método electroquímico

Los MOFs en polvo se producen a escala industrial con este método, se evita el uso de sales metálicas y se alcanza una temperatura máxima de 30 °C y tiempos de reacción entre 10 a 30 minutos (Bashir *et al.*, 2020; Safaei *et al.*, 2019). El ión metálico se obtiene a través del ánodo mientras que el ligando se disuelve en la mezcla de reacción junto con el electrolito (figura 4). La deposición del ión metálico desde el ánodo al cátodo es suprimido por el uso de solventes próticos en la mezcla de reacción. Esta metodología sirve para el recubrimiento de MOFs y la formación de películas de MOFs (Lakshmi y Kim., 2019; Pandey *et al.*, 2020).

### Producción a escala industrial

Solo algunos MOFs con tamaño de partícula en la escala micrométrica han sido sintetizados a escala industrial entre ellos Basolite A100 (MIL-53(Al)), Basolite C300 (HKUST-1), Basolite F300 (FeBTC), Basolite Z1200 (ZIF-8) y Basosive M050 (Mg *formate*). Se prefieren los procesos de flujo continuo para la producción a escala industrial, este se efectúa utilizando la síntesis por el método solvotermal utilizando un reactor continuo (figura 4), con

Figura 4. Metodologías de síntesis de MOFs nanoestructurados.



Fuente: Elaboración de los autores.

base en el reactor desarrollado en 1990 para la fabricación industrial de zeolitas (Evans *et al.*, 2019). En este caso, el factor más importante para la síntesis de los MOFs es el solvente empleado, delimitando la temperatura de reacción, presión de operación y la concentración de la mezcla de reacción (Shijun Tai *et al.*, 2016).

## Métodos de encapsulamiento en MOFS

### Impregnación

Es uno de los métodos más comunes para la encapsulación de fármacos o moléculas bioactivas. En esta técnica las moléculas que se deben encapsular, se disuelven en soluciones acuosas o etanólicas, proceso en el cual las moléculas del fármaco se incorporan dentro de los poros del MOFs por difusión, mediante interacciones no covalentes con los sitios metálicos o el ligando. (Christodoulou *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020).

### Encapsulación *in-situ*

Cuando el tamaño de las moléculas a encapsular es mayor al tamaño de los poros del nanMOFs, la encapsulación *in-situ* resulta una buena opción, por ejemplo, las proteínas. Para ello, se dispersan proteínas dentro de la solución donde son sintetizadas las partículas de MOFs, eventualmente, las partículas de nanoMOFs se construyen alrededor de las proteínas. En este caso, las interacciones hidrofóbicas y los puentes de hidrógeno entre las proteínas y los agregados metálicos son la base para el éxito de la encapsulación (Zhang *et al.*, 2020; Gulcay y Erucar, 2020).

## Encapsulación de moléculas bioactivas

La encapsulación de biomoléculas como proteínas para terapia de remplazo de proteínas y enzimas de ADN para terapia genética pueden ser incorporadas en sistemas de liberación de estímulo-respuesta (MOFs inteligentes), siendo preferible que las unidades estructurales de los MOFs en sí no sean tóxicos. Un ejemplo es el uso del MOF UiO-66 con alta estabilidad debido a su composición de carboxilatos de zirconio, el cual puede modular la liberación de su carga respecto a cambios de pH, temperatura o incluso concentración de iones para impedir o permitir la liberación de las biomoléculas que transporta (Banerjee *et al.*, 2020; Xu y Li., 2020).

## Encapsulación dentro de los poros del MOF

Se puede modular el tamaño de poro de los MOFs obteniendo materiales ultra-microporosos hasta mesoporosos. Este es el método más directo y más ampliamente usado para la encapsulación de biomoléculas, pues no se compromete la estructura química de la biomolécula (figura 5). Se requiere de MOFs con una buena estabilidad al agua y un amplio tamaño de poro. En este proceso las biomoléculas deben entrar con una diferente estructura conformacional, pudiendo retener su actividad. Los MOFs PCN-332 y PCN-333 han llamado la atención debido a su alta estabilidad en agua y capacidad de atrapar enzimas (Wang *et al.*, 2018; An *et al.*, 2019).

## Biomoléculas adheridas a la superficie del MOF

En este caso, el tamaño de poro del MOF no es una restricción y el proceso de inmovilización es rápido y fácil comparado con otros métodos (figura 5a). Sin embargo, su principal desventaja es el lixiviado de la biomolécula. Las interacciones por puente de hidrógeno e interacciones  $\pi$ - $\pi$  contribuyen principalmente a la atracción anfitrión-huésped entre las biomoléculas y el ligando (An *et al.*, 2019).

## Biomoléculas unidas al MOF por enlace covalente

Para evitar el lixiviado de las moléculas, es necesario crear enlaces covalentes entre la estructura del MOF y las biomoléculas (figura 5b), para lo cual se usan grupos nucleófilos como grupos amino, carboxílicos, fenólicos, tioles, imidazol, indol e hidroxilo en las biomoléculas, las cuales pueden formar interacciones covalentes con el ligando del MOF. Además, la superficie de los cristales del MOF también presenta grupos terminales (carboxílico, amino, hidroxilo) que pueden ser acoplados con biomoléculas. Hasta el momento existen tres métodos (An *et al.*, 2019; Gulcay y Erucar, 2020) para incorporar covalentemente biomoléculas:

- a) Las biomoléculas pueden unirse a agentes entrecruzantes como el glutaraldehído formando una monocapa alrededor de la superficie del MOF.

- b) Las biomoléculas pueden acoplarse directamente a los agregados metálicos del MOF por enlaces covalentes.
- c) Las biomoléculas pueden previamente ser conjugadas con ligandos orgánicos y luego sintetizar el MOF (An *et al.*, 2019).

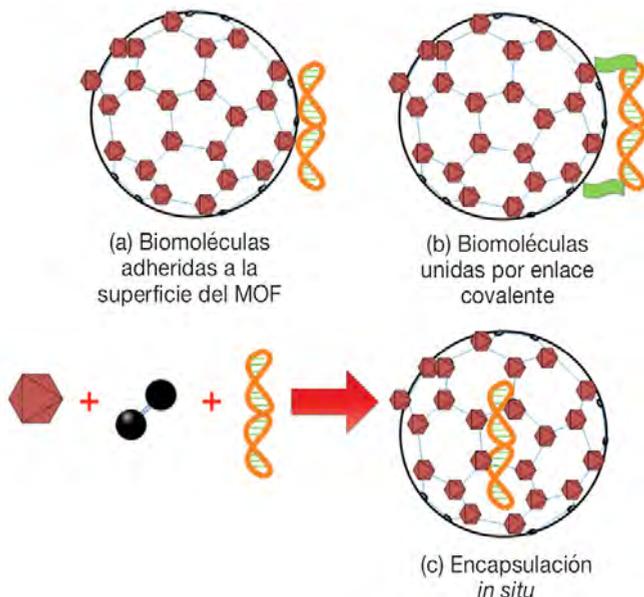
### Encapsulación *in-situ*

En esta técnica los cristales del MOF crecen alrededor de las biomoléculas dando lugar a una alta eficiencia de absorción y casi no se presenta lixiviado (figura 5c). La nucleación e inmovilización ocurren simultáneamente en un solo paso. No obstante, el proceso solo puede efectuarse con soluciones acuosas bajo condiciones suaves de temperatura y evitando el uso de solventes orgánicos (An *et al.*, 2019).

### Mecanismo de liberación de fármacos con MOFs

La liberación de fármacos y agentes biológicos en un sitio específico es una de las aplicaciones más populares de los MOFs inteligentes, capaces de responder a estímulos externos como luz, pH, temperatura, presión u otros campos externos (campo magnético) para regular la liberación de la carga. De esta manera, se puede rastrear en tiempo real la ubicación y distribución del MOF dentro del organismo mediante imagen por resonancia magnética o tomografía por emisión de positrones (Banerjee *et al.*, 2020). La velocidad

Figura 5. Estrategias de encapsulación de moléculas bioactivas.



Fuente: Elaboración de los autores.

de liberación de cada tipo de carga depende de la interacción de esta con el MOF. Así, una fuerte interacción puede dificultar la liberación, en tanto que una débil interacción entre el huésped y el MOF vuelve ineficiente la encapsulación (Banerjee *et al.*, 2020).

La estructura del MOF debe ser estable durante el proceso de encapsulación, recubrimiento y durante su circulación en el organismo vivo, hasta que llegue al sitio específico. Los MOFs deben ser recubiertos en un cascarón que les permita alcanzar su objetivo biológico y que además sea biodegradable (Christodoulou *et al.*, 2020).

El pH del microambiente de un tumor (pH 5.7-7.8), endosoma (pH 5.5-6.0) y lisosoma (4.5-5.0) tiende a ser más ácido del pH encontrado en tejido y sangre sana (7.35-7.45). Muchas de las familias de MOFs (ZIF, MIL y UiO) empleadas como vehículos de fármacos son fácilmente hidrolizadas en medio ácido debido a la labilidad de los enlaces amina, oxima, ester, imina y poliacetal. La hidrólisis ácida de los MOFs genera oligómeros de bajo peso molecular que tienden a liberar el fármaco dentro de la célula, facilitando la llegada a los receptores celulares específicos; por ello y para evitar la muerte celular, estos oligómeros deben poseer baja citotoxicidad.

Por ejemplo, en MOFs a base de  $Zr^{4+}$  esto puede efectuarse mediante el encapsulamiento del fármaco en la superficie y defectos superficiales del MOF mediante enlaces de fisiorción, lo cual hace que el pH del fluido fisiológico o concentración de fosfatos induzcan la liberación del fármaco. Así, la eficiencia terapéutica de cualquier tipo de vehículo transportador de fármaco está limitada a su capacidad de atravesar membranas celulares (parte hidrofóbica del MOF) y liberar el fármaco a los diversos compartimentos de la célula (Abanades y Forgan, 2019).

### Protonación inducida del ligando

En este caso los MOFs se componen de ligandos orgánicos de grupos funcionales ionizables como el imidazol, amina, carboxílico, piridina, imino; los cuales son desprotonados en un medio fisiológico con pH = 7.4 (figura 6a). Sin embargo, pueden ser protonados otra vez en un microambiente generado por un tumor, resultando en el rompimiento de los enlaces de coordinación entre el metal y el ligando orgánico y la liberación de carga del fármaco en el sitio del tumor. Las familias de MOFs que resaltan por seguir este mecanismo de liberación son los MOFs tipo ZIF, MIL, UiO y DUT (Wang *et al.*, 2019).

### Rompimiento de enlaces sensibles al pH

Una manera de adherir los fármacos al vehículo liberador es mediante un enlace covalente para tener una alta selectividad hacia un tumor objetivo (figura 6b). La liberación del fármaco se alcanzará mediante la hidrólisis de enlaces a pH bajo entre el fármaco y el MOF. La rapidez con que el pH puede romper estos enlaces puede ser modulada seleccionando ligandos sensibles al pH con grupos funcionales como la hidracina, enlace epoxidico, imina y

amida. En un pH ácido el rompimiento de estos enlaces resulta en la liberación del fármaco. Suelen utilizarse los enlaces tipo amida para la unión entre el fármaco y el MOF; por caso, algunos fármacos anticancerígenos son ricos en grupos amino los cuales se anclan covalentemente con MOFs que contiene grupos carbonilo ( $-C = O$ ) (Wang *et al.*, 2019).

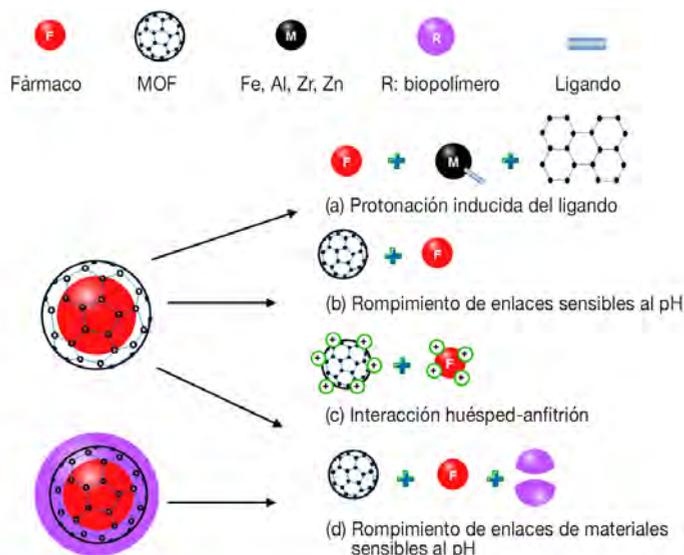
### Interacción huésped-anfitrión

Este tipo de interacciones ocurren entre el fármaco y el MOF (figura 6c). Involucra interacciones del tipo electrostáticas, por puente de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , que al entrar en contacto con un pH ácido provocan un debilitamiento de estas interacciones y por ende la liberación controlada del fármaco (Wang *et al.*, 2019).

### Rompimiento de enlaces de materiales sensibles al pH

Se utiliza como recubrimiento del MOF un material sensible al pH como los biopolímeros; el material es degradado, para luego permitir la degradación controlada del MOF y por ende la liberación del fármaco (figura 6d). Por mencionar alguno, en el caso de quitosano con grupos terminales amino ( $-NH_2$ ), estos generan especies  $NH_3^+$  a un pH menor a 6.3. Lo cual da lugar a una fuerte estructura con puentes de hidrógeno internos, que permiten modular la liberación del fármaco del vehículo. En este tipo de sistemas de liberación controlada, el MOF puede formar el núcleo encapsulando el fármaco o ser parte del recubrimiento del fármaco (Wang *et al.*, 2019).

Figura 6. Estrategias de encapsulación de moléculas bioactivas.



Fuente: Elaboración de los autores.

## MOFs como agentes terapéuticos contra el cáncer

En el proceso de liberación de fármacos efectivos contra el cáncer, se requiere que el sistema de liberación controlada entre y circule dentro del sistema circulatorio, luego que se acumule en el tumor, que penetre lo más que se pueda dentro del tejido del tumor y que se interne dentro de las células del tumor para permitir la liberación del fármaco (Mohammed *et al.*, 2019)

Los nanoMOFs son materiales prometedores para su uso en el combate contra el cáncer debido a sus características que incluyen: 1) su alta capacidad de ligarse a células cancerígenas; 2) mejora la citotoxicidad del fármaco; 3) los nanoMOFs pueden liberar el fármaco como respuesta a estímulos como el pH y la luz (Dong *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2019; Lu *et al.*, 2019; Mohammed *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2019).

Los nanoMOFs tienen una buena interacción con las nanomoléculas preexistentes para el combate de cáncer como liposomas, proteínas, micelas poliméricas con elementos inorgánicos como oro, plata, sílice mesoporosa y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Además, su naturaleza con entidades hidrofílicas e hidrofóbicas permite la adsorción de fármacos y su aplicación como agente antibacterial, angiogénesis y terapia génica (Mohammed *et al.*, 2019).

Fármacos como doxorubicina, 5-fluorouracil, zoledronato cis-platino y metotrexato han sido conjugados exitosamente a nanoMOFs, además de ser eficaces contra el cáncer debido a la adecuada retención del fármaco y la acumulación del nanoMOF en el tumor objetivo; aunado a su monitoreo en tiempo real con alguna técnica de imagen (Cai *et al.*, 2019; Mohammed *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019).

## Actividad antimicrobiana de MOFs

Los MOFs pueden actuar como vehículo transportador de nanopartículas metálicas con propiedades antibactericidas como la plata. Se sabe que las propiedades químicas, el tamaño y forma de la partícula, junto con el potencial zeta; son factores que determinan la actividad antibactericida de los sólidos. Así, las nanopartículas metálicas previenen la formación de agregados de partículas y promueven su interacción con las bacterias pudiendo atravesar sus paredes celulares e inhibir su crecimiento.

La actividad biocida de nanopartículas de metales y óxidos metálicos es atribuida a la formación de especies de oxígeno reactivos mediante un agente externo como la fotoactivación por luz UV. La capacidad bactericida de los MOFs se relaciona con los precursores orgánicos e inorgánicos, los cuales determinan su estructura química. La propiedad antimicrobiana del MOF se asocia con la interacción del MOF con la pared celular bacteriana, relacionada con su parte hidrofóbica (ligando orgánico). Otra importante hipótesis indica que la acción antimicrobiana del MOF se relaciona con la liberación del ión metálico (Wyszogrodzka *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2019).

## Avances recientes e investigación futura en la liberación de fármacos empleando nanoMOFs

Los MOFs han sido empleados como vehículos de fármacos desde 2006 debido a su alta porosidad, capacidad de almacenamiento, modulación de su estructura/propiedades y fácil funcionalización. Su baja toxicidad, fácil preparación de nanopartículas y relativa labilidad de los enlaces metal-ligando favorecen su biodegradabilidad. Además, son eficientes como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética, tomografía por computadora e imagenología óptica, como agentes sensores en terapia fototermal y fotodinámica, y como sistemas de liberación de fármacos (Cabrera-García *et al.*, 2019).

En un trabajo reciente (Unamuno *et al.*, 2018), se efectuó la encapsulación de gentamicina en dos MOFs biocompatibles de carboxilatos de hierro y zirconio mediante una simple impregnación. Consiguiendo una encapsulación reproducible de 600  $\mu\text{g}$  por mg de MOF, se obtienen nanopartículas mesoporosas de MOFs de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ .

Otra tendencia en el uso de MOF como sistema de liberación de fármacos para evitar su rápida degradación es su recubrimiento con biopolímeros, especialmente para el transporte de fármacos anticancerígenos. Javanbakht *et al.* (2019) reportan el encapsulamiento del fluoracil, un fármaco anticancerígeno, encapsulado en un MOF-5 a base de  $\text{Zn}^{2+}$  mediante la impregnación del MOF en una solución del fármaco. Luego, el MOF-5 cargado con fluoracil fue recubierto de carboximetilcelulosa, cuya función fue formar una nanopartícula en estado hidrogel capaz de proteger al MOF del pH ácido en medios fisiológicos, efectuar la liberación controlada del fármaco, mejorar su estabilidad coloidal, permeabilidad y estabilidad mecánica (Wang *et al.*, 2016; Nadar *et al.*, 2019).

Por otro lado, la investigación a futuro en la liberación de fármacos empleando MOFs debe incorporar métodos de síntesis que no involucren el uso de solventes, que utilicen metales biocompatibles como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ . Además de utilizar ligandos orgánicos biológicamente aceptables como péptidos, carbohidratos, aminoácidos y derivados de la ciclodextrina para disminuir la citotoxicidad de sus productos de degradación (Rajkumar *et al.*, 2019; Guo y Jiang, 2020).

El control de la cinética de liberación de un vehículo transportador de fármaco representa un reto mayor que solo el proceso de encapsulamiento. Para ello son necesarios más estudios de encapsulación/liberación de varios fármacos modelos para predecir el mejor MOF para un fármaco dado y el tiempo de liberación en condiciones determinadas para aplicaciones biomédicas.

El control de la degradación del MOF involucra su estabilidad y compatibilidad sanguínea, permitiendo su degradación hasta llegar a las células objetivo para la liberación controlada y sostenible del fármaco. Los sistemas en

estado hidrogel basados en biopolímeros que incluyan MOFs nanoestructurados con terapéuticos adsorbidos representan una alternativa para modular estos requerimientos; los estudios *in vitro* de este tipo de materiales inteligentes podrían proporcionar evidencia de los mecanismos de liberación de los terapéuticos encapsulados y la evaluación de la respuesta biológica, mientras que estudios *in vivo* podrían asegurar la eficacia del terapéutico por el control de las propiedades de degradación, hinchamiento y mecánica que este sistema representaría. Por último, los MOFs representan un medio para hacer posible la liberación controlada de fármacos que aún no han sido comercializados debido a una baja solubilidad y estabilidad a condiciones fisiológicas (Horcajada *et al.*, 2010; Wuttke *et al.*, 2017), por lo cual estudiar estos sistemas de materiales representa un campo de investigación prometedor.

## Conclusiones

Los MOFs nanoestructurados son materiales de naturaleza orgánica e inorgánica que combinan las propiedades de las nanopartículas inorgánicas como una alta capacidad de adsorción, estabilidad mecánica y las propiedades intrínsecas de las nanopartículas (eléctricas, ópticas y magnéticas); junto con las propiedades de las nanopartículas orgánicas como biodegradabilidad, baja citotoxicidad y actividad antimicrobiana regulada. Todas estas características convierten a los MOFs en un material ideal para la liberación controlada y dirigida de fármacos. A la fecha, es necesario diseñar sistemas terapéuticos basados en MOFs para asegurar la eficacia biomédica, lo cual puede lograrse controlando su estructura y propiedades. Específicamente, la regulación de la capacidad de liberación controlada de un fármaco adsorbido en un MOF debe incluir asegurar la internalización celular, lo cual está asociado con la estructura orgánica, y que los subproductos de degradación no presenten carácter citotóxico, algo que puede ser regulado usando cationes metálicos y ligandos biocompatibles. Por lo tanto, el desarrollo de este tipo de materiales representa una alternativa con potencial aplicación en estrategias de biomedicina.

## Referencias

- Abanades Lázaro, Isabel, Ross S. Forgan. (2019). Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*, 380: 230-259. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.09.009>
- Amini-Fazl, Mohammad, Reza Mohammadi, Karim Kheiri. (2019). 5-Fluorouracil loaded chitosan/polyacrylic acid/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite hydrogel as a potential anticancer drug delivery system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132: 506-513. <http://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.005>
- An, Hongde, Mingmin Li, Jia Gao, Zhenjie Zhang, Shengqian Ma, Yao Chen. (2019). Incorporation of biomolecules in metal-organic frameworks for advanced appli-

- cations. *Coordination Chemistry Reviews*, 384: 90-106. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.001>
- Angelos, Sarah, Monty Liong, Eunshil Choi, Jeffrey I. Zink. (2008). Mesoporous silicate materials as substrates for molecular machines and drug delivery. *Chemical Engineering Journal*, 137(1): 4-13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.074>
- Anirudhan, T. S., J. Christa. (2020). Temperature and pH sensitive multi-functional magnetic nanocomposite for the controlled delivery of 5-fluorouracil, an anti-cancer drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 55: 101476. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101476>
- Bashir, Sajid, Sai Raghuveer Chava, Daqiang Yuan, Srinath Palakurthi, Jingbo Liu. (2020). Chapter 16 – Metal-organic frameworks and exemplified cytotoxicity evaluation. En Masoud Mozafari (ed.), *Metal-organic frameworks for biomedical applications*. Woodhead Publishing, 347-381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00018-4>
- Banerjee, Sayan, Christina T. Lollar, Zhifeng Xiao, Yu Fang, Hong-Cai Zhou. (2020). Biomedical integration of metal-organic frameworks. *Trends in Chemistry*, 2(5): 467-479. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.01.007>
- Barclay, Thomas G., Candace Minththu Day, Nikolai Petrovsky, Sanjay Garg. (2019). Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 221: 94-112. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.067>
- Beg, Sarwar, Mahfoozur Rahman, Atul Jain, Sumant Saini, Patrick Midoux, Chantal Pichon, Farhan Ahmad, Sohail Akhter, Sohail. (2017). Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications. *Drug Discovery Today*, 22(4): 625-637. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.10.001>
- Bigham, Ashkan, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, Mohammad Rafienia, Hossein Salehi. (2016). Ordered mesoporous magnesium silicate with uniform nanochannels as a drug delivery system: The effect of calcination temperature on drug delivery rate. *Ceramics International*, 42(15): 17185-17191. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.009>
- Bruch, Gisele E., Lorena F. Fernandes, Beatriz L. T. Bassi, Marco Túllio R. Alves, Isabelle O. Pereira, Frédéric Frézard, André R. Massensini. (2019). Liposomes for drug delivery in stroke. *Brain Research Bulletin*, 152: 246-256. <https://doi.org/10.1016/j.brainresbull.2019.07.015>
- Bunker, Alex, Aniket Magarkar, Tapani Viitala. (2016). Rational design of liposomal drug delivery systems, a review: Combined experimental and computational studies of lipid membranes, liposomes and their PEGylation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1858(10): 2334-2352. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2016.02.025>
- Cabrera-García, Alejandro, Elisa Checa-Chavarria, Eva Rivero-Buceta, Victoria Moreno, Eduardo Fernández, Pablo Botella. (2019). Amino modified metal-organic frameworks as pH-responsive nanoplatfoms for safe delivery of camptothecin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 541: 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.042>

- Cai, Hong, Yong-Liang Huang, Dan Li. (2019). Biological metal–organic frameworks: Structures, host–guest chemistry and bio-applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 378: 207-221. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.003>
- Couvreur, Patrick. (2012). Nanoparticles in drug delivery: Past, present and future. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(1): 3-21. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2012.04.010>
- Christodoulou, Ioanna, Christian Serre, Ruxandra Gref. (2020). Chapter 21 Metal-organic frameworks for drug delivery: Degradation mechanism and *in vivo* fate. En Masoud Mozafari (ed.), *Metal-organic frameworks for biomedical applications*. Woodhead Publishing, 467-489. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00023-8>
- Dong, Peng, K. P. Rakesh, H. M. Manukumar, Yasser Hussein Eissa Mohammed, C. S. Karthik, S. Sumathi, P. Mallu, Hua-Li Qin. (2019). Innovative nano-carriers in anticancer drug delivery-a comprehensive review. *Bioorganic Chemistry*, 85: 325-336. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.01.019>
- Duan, Qianqian, Lan Ma, Boye Zhang, Yixia Zhang, Xiaoning Li, Tao Wang, Wendong Zhang, Yi Li, Shengbo Sang. (2019). Construction and application of targeted drug delivery system based on hyaluronic acid and heparin functionalised carbon dots. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 188: 110768. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110768>
- Evans, Jack D., Bikash Garai, Helge Reinsch, Weijin Li, Stefano Dissegna, Volodymyr Bon, Irena Senkowska, Roland A. Fischer, Stefan Kaskel, Christoph Janiak, Norbert Stock, Dirk Volkmer, (2019). Metal–organic frameworks in Germany: From synthesis to function. *Coordination Chemistry Reviews*, 380: 378-418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.002>
- Forouzandehdel, Shayan, Sherwin Forouzandehdel, Mina Rezaghi Rami. (2020). Synthesis of a novel magnetic starch-alginic acid-based biomaterial for drug delivery. *Carbohydrate Research*, 487: 107889. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2019.107889>
- Gaudin, C., D. Cunha, E. Ivanoff, P. Horcajada, G. Chevé, A. Yasri, O. Loget, C. Serre, G. Maurin. (2012). A quantitative structure activity relationship approach to probe the influence of the functionalization on the drug encapsulation of porous metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 157: 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.011>
- Giménez-Marqués, M., T. Hidalgo, C. Serre, P. Horcajada, (2016). Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 307(2): 342-360. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.008>
- Gulcay, Ezgi, Ilknur, Erucar. (2020). 6. Metal-organic frameworks for biomedical applications. En Raju Khan, Shaswat Barua (eds.), *Two-dimensional nanostructures for biomedical technology*, 173-210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817650-4.00006-1>
- Guo, Qin, Chen Jiang (2020). Delivery strategies for macromolecular drugs in cancer therapy. *Acta Pharmaceutica Sinica B*. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2020.01.009>
- He, Haisheng, Yi Lu, Jianping Qi, Quangang Zhu, Zhongjian Chen, Wei Wu. (2019). Adapting liposomes for oral drug delivery. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 9(1): 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2018.06.005>

- Horcajada, Patricia, Tamim Chalati, Christian Serre, Brigitte Gillet, Catherine Sébrié, Tarek Baati, Jarrod Eubank, Daniela Heurtaux, Pascal Clayette, Christine Kreuz, Jong-San Chang, Young Kyu Hwang, Veronique Marsaud, Phuong-Nhi Bories, Luc Cynober, Sophie Gil, Gerard Férey, Patrick Couvreur, Ruxandra Gref. (2010). Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*, 9: 8-172. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
- Huang, Da, Decheng Wu. (2018). Biodegradable dendrimers for drug delivery. *Materials Science and Engineering: C*, 90:713-727. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.03.002>
- Huxford, Rachel C., Joseph Della Rocca, Wenbin Lin. (2010). Metal-organic frameworks as potential drug carriers. *Current Opinion in Chemical Biology*, 14(2): 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.12.012>
- Javanbakht, Siamak, Afsaneh Hemmati, Hassan Namazi, Abolfazl Heydari. (2019). Carboxymethyl cellulose-coated 5-fluorouracil@MOF-5 nano-hybrid as a bio-nanocomposite carrier for the anticancer oral delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.007>
- Kaur, Jashandeep, Gurlal Singh Gill, Kiran Jeet. (2019). Chapter 5 - Applications of carbon nanotubes in drug delivery: A comprehensive review. En Shyam S. Mohapatra, Shivendu Ranjan, Nandita Dasgupta, Raghvendra Kumar Mishra, Sabu Thomas (eds.), *Micro and nano technologies, characterization and biology of nanomaterials for drug delivery*, 113-135. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814031-4.00005-2>
- Khan, Nazmul Abedin, Zubair Hasan, Sung Hwa Jhung. (2018). Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized and analogous MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, 376: 20-45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.07.016>
- Kumar, Pawan, Bhaskar Anand, Yiu Fai Tsang, Ki-Hyun Kim, Sadhika Khullar, Bo Wang. (2019). Regeneration, degradation, and toxicity effect of MOFs: Opportunities and challenges. *Environmental Research*, 176: 108488. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.019>
- Lakshmi, Buddolla Anantha, Sanghyo Kim. (2019). Current and emerging applications of nanostructured metal-organic frameworks in cancer-targeted theranostics. *Materials Science and Engineering: C*, 105: 110091. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110091>
- Li, Chong, Jiancheng Wang, Yiguang Wang, Huile Gao, Gang Wei, Yongzhuo Huang, Haijun Yu, Yong Gan, Yongjun Wang, Lin Mei, Huabing Chen, Haiyan Hu, Zhiping Zhang, Yiguang Jin. (2019). Recent progress in drug delivery. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 9(6): 1145-1162. <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2019.08.003>
- Li, Sheng, Jun Zhang, Dan-Dan Ju, Xin Li, Jun-Cheng Zhang, Xu Yan, Hong-Di Zhang, Feng Song, Yun-Ze Long. (2018). Flexible inorganic composite nanofibers with carboxyl modification for controllable drug delivery and enhanced optical monitoring functionality. *Chemical Engineering Journal*, 350: 645-652, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.166>

- Li, Zixian, Andre Luis Branco de Barros, Daniel Cristian Ferreira Soares, Sara Nicole Moss, Laleh Alisaraie. (2017). Functionalized single-walled carbon nanotubes: cellular uptake, biodistribution and applications in drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 524(1-2): 41-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.03.017>
- Liu, Weicong., Yuyu Zhong, Xiaoxiong Wang, Canfeng Zhuang, Junhao Chen, Dong Liu, Weiwei Xiao, Ying Pan, Jianjing Huang, Jianqiang Liu. (2019). A porous Cu(II)-based metal-organic framework carrier for pH-controlled anticancer drug delivery. *Inorganic Chemistry Communications*, 111: 107675. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107675>
- Lu, Yu-Jen, Er-Yuan Chuang, Yu-Hsin Cheng, T.S. Anilkumar, Huai-An Chen, Jyh-Ping Chen. (2019). Thermosensitive magnetic liposomes for alternating magnetic field-inducible drug delivery in dual targeted brain tumor chemotherapy. *Chemical Engineering Journal*, 373:720-733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.055>
- Maleki, Reza, Hamid Hassanzadeh Afrouzi, Mirollah Hosseini, Davood Toghraie, Sara Rostami. (2020). Molecular dynamics simulation of Doxorubicin loading with N-isopropyl acrylamide carbon nanotube in a drug delivery system. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 184: 105303. <https://doi.org/10.1016/j.cmpb.2019.105303>
- Mohammed, Razeeth Shait Mohammed, Varish Ahmad, Abrar Ahmad, Shams Tabrez, Hani Choudhry, Mazin A. Zamzami, Muhammed A. Bakhrebah, Aftab Ahmad, Samina Wasi, Hasan Mukhtar, Mohammad Imran Khan. (2019). Prospective of nanoscale metal organic frameworks [NMOFs] for cancer therapy. *Seminars in Cancer Biology*. <https://doi.org/10.1016/j.semcan.2019.12.015>
- Nadar Shamraja S., Leena Vaidya, Shefali Maurya, Virendra K. Rathod. (2019). Polysaccharide based metal organic frameworks (polysaccharide-MOF): A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 396: 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.05.011>
- Nadzadeh, Zahra, M. Reza Naimi-Jamal, Leila Panahi. (2018). Mechanochemical solvent-free *in situ* synthesis of drug-loaded {Cu<sub>2</sub>(1,4-bdc)<sub>2</sub>(dabco)<sub>n</sub> MOFs for controlled drug delivery. *Journal of Solid State Chemistry*, 259: 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.12.027>
- Nguyen Thi Thanh Uyen, Zuratul Ain Abdul Hamid, Nguyen Xuan Thanh Tram, Nurazreena Ahmad. (2020). Fabrication of alginate microspheres for drug delivery: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 153: 1035. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.233>
- Pander, Marzena, Anna Żelichowska, Wojciech Bury. (2018). Probing mesoporous Zr-MOF as drug delivery system for carboxylate functionalized molecules. *Polyhedron*, 156: 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.006>
- Pandey, Abhijeet, Namdev Dhas, Prashant Deshmukh, Carlos Caro, Pravin Patil, Maria Luisa García-Martín, Bharath Padya, Ajinkya Nikam, Tejal Mehta, Srinivas Mutalik. (2020). Heterogeneous surface architected metal-organic frameworks for cancer therapy, imaging, and biosensing: A state-of-the-art review. *Coordination Chemistry Reviews*, 409: 213212. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213212>
- Parker, Christina L., McSweeney Morgan D., Lucas Andrew T., Jacobs Timothy M., Wadsworth Daniel, Zamboni William C., Lai Samuel K. (2019). Pretargeted deliv-

- ery of PEG-coated drug carriers to breast tumors using multivalent, bispecific antibody against polyethylene glycol and HER2. *Nanomed-Nanotechnol*, 21: 102076. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2019.102076>
- Paul, Willi, Chandra Sharma. (2010). Chapter 13 Inorganic nanoparticles for targeted drug delivery. En Chandra P. Sharma (ed.), *Biointegration of medical implant materials: Science and design*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 204-235. <http://doi.org/10.1533/9781845699802.2.204>
- Prajapati, Shiv Kumar, Ankit Jain, Aakanchha Jain, Sourabh Jain. (2019). Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery. *European Polymer Journal*, 120: 109191. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.08.018>
- Qian, Ken K., Robin H. Bogner. (2012). Application of mesoporous silicon dioxide and silicate in oral amorphous drug delivery systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101(2): 444-463. <https://doi.org/10.1002/jps.22779>
- Rajkumar, T., Deepak Kukkar, Ki-Hyun Kim, Jong Ryeul Sohn, Akash Deep. (2019). Cyclodextrin-metal-organic framework (CD-MOF): From synthesis to applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72: 50-66. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.048>
- Raphey, V. R., T. K. Henna, K. P. Nivitha, P. Mufeedha, Chinnu Sabu, K. Pramod. (2019). Advanced biomedical applications of carbon nanotube. *Materials Science and Engineering: C*, 100: 616-630. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.043>
- Rasheed, T., F. Nabeel, A. Raza, M. Bilal, H. M. N. Iqbal. (2019). Biomimetic nanostructures/cues as drug delivery systems: A review. *Materials Today Chemistry*, 13: 147-157. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.06.001>
- Ren, Jianwei, Xoliswa Dyosiba, Nicholas Musyoka, Henrietta W. Langmi, Mkhulu Mathe, Shijun Liao. (2017). Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coordination Chemistry Reviews*, 352: 187-219. <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.005>
- Rojas, Sara, Ana Arenas-Vivo, Patricia Horcajada. (2019). Metal-organic frameworks: A novel platform for combined advanced therapies. *Coordination Chemistry Reviews*, 388: 202-226. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.032>
- Safaei, Mohadeseh, Mohammad Mehdi Foroughi, Nasser Ebrahimipoor, Shohreh Jahani, Ali Omid, Mehrdad Khatami. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Trends in Analytical Chemistry*, 118: 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
- Sharma, Suraj, Sweet Naskar, Ketousetuo Kuotsu (2019). A review on carbon nanotubes: Influencing toxicity and emerging carrier for platinum based cytotoxic drug application. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 51: 708-720. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.02.028>
- Sherje, Atul P., Mrunal Jadhav, Bhushan R. Dravyakar, Darshana Kadam. (2018). Dendrimers: A versatile nanocarrier for drug delivery and targeting. *International Journal of Pharmaceutics*, 548(1): 707-720. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.07.030>
- Shijun, Tai, Weiquan Zhang, Jinsheng Zhang, Genxiang Luo, Yu Jia, Mingli Deng, Yun Ling. (2016). Facile preparation of UiO-66 nanoparticles with tunable sizes in a

- continuous flow microreactor and its application in drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 220: 148-154. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.037>
- Unamuno, X, E. Imbuluzqueta, F. Salles, P. Horcajada, M. J. Blanco-Prieto. (2018). Biocompatible porous metal-organic framework nanoparticles based on Fe or Zr for gentamicin vectorization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 132: 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.08.013>
- Vahed, Tahereh Azizi, M. Reza Naimi-Jamal, Leila Panahi. (2019). Alginate-coated ZIF-8 metal-organic framework as a green and bioactive platform for controlled drug release. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 49: 570-576. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.12.022>
- Wang, Julia, Jonah A. Kaplan, Yolonda Colson, Mark Grinstaff. (2016). Mechanoresponsive materials for drug delivery: Harnessing forces for controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 108: 68-82. <http://www.org/10.1016/j.addr.2016.11.001>
- Wang, Lei, Min Zheng, Zhigang Xie. (2018). Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: A conventional platform with new promise. *Journal of Materials Chemistry B*, 6: 707-717. <https://doi.org/10.1039/C7TB02970E>
- Wang, Ying, Yan Jianhua, Wen Nachuan, Xiong Hongjie, Shundong Cai, He Qunye, Hu Yaqin, Peng Dongming, Liu Zhenbao, Liu Yanfei. (2019). Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery. *Biomaterials*, 230: 119619. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2019.119619>
- Wang, Zhe, Xiangping Deng, Jinsong Ding, Wenhu Zhou, Xing Zheng, Guotao Tang. (2017). Mechanisms of drug release in pH-sensitive micelles for tumor targeted drug delivery system: A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 535(1-2): 253-260. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.003>
- Wei, Shi, Yern Chee Ching, Cheng Hock Chuah. (2020). Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review. *Carbohydrate Polymers*, 231: 115744. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115744>
- Wuttke, Stefan, Marjorie Lismont, Alberto Escudero, Bunyarat Rungtaweeworanit, Wolfgang J. Parak. (2017). Positioning metal-organic framework nanoparticles within the context of drug delivery – A comparison with mesoporous silica nanoparticles and dendrimers. *Biomaterials*, 123: 172-183. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.01.025>
- Wyszogrodzka, Gabriela, Bartosz Marszałek, Barbara Gil, Przemysław Dorożyński, (2016). Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications. *Drug Discovery Today*, 21(6): 1009-1018. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.04.009>
- Xu, Min, Nan Li. (2020). Chapter 12 - Metal-based nanocontainers for drug delivery in tumor therapy. En Phuonng Nguyen-Tri, Trong-On Do, Tuan Anh Nguyen (eds.), *Smart nanocontainers: In micro and nano technologies*, 195-215. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816770-0.00012-5>
- Yao, Qingqing, Liu Yangxi, Selvaratnam Balaranjan, Koodali Ranjit, Sun Hongli. (2018). Mesoporous silicate nanoparticles/3D nanofibrous scaffold-mediated dual-drug delivery for bone tissue engineering. *Journal of Controlled Release*,

- 279: 69-78. <http://www.doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.04.011>
- Zhang, Lei, Yan Chen, Rui Shi, Tingguo Kang, Guangsheng Pang, Boran Wang, Yue Zhao, Xu Zeng, Changxin Zou, Peng Wu, Jiayang Li. (2018). Synthesis of hollow nanocages MOF-5 as drug delivery vehicle to solve the load-bearing problem of insoluble antitumor drug oleanolic acid (OA). *Inorganic Chemistry Communications*, 96: 20-23. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.029>
- Zhang, Shu, Xibo Pei, Huile Gao, Song Chen, Jian Wang. (2020). Metal-organic framework-based nanomaterials for biomedical applications. *Chinese Chemical Letters*, 31(5): 1060-1070. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.11.036>
- Zhang, Ying, Hon Fai Chan, Kam W. Leong. (2013). Advanced materials and processing for drug delivery: The past and the future. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(1): 104-120. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.10.003>
- Zhang, Zhan, Wei Sang, Lisi Xie, Yunlu Dai. (2019). Metal-organic frameworks for multimodal bioimaging and synergistic cancer chemotherapy. *Coordination Chemistry Reviews*, 399: 213022. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213022>
- Zheng, Yilin, Li Ziyang, Chen Haijun, Gao Yu. (2020). Nanoparticle-based drug delivery systems for controllable photodynamic cancer therapy. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 144: 105213. <http://doi.org/10.1016/j.ejps.2020.105213>
- Zhong, Xiaofang, Yunting Zhang, Lu Tan, Tao Zheng, Yingying Hou, Xiaoyu Hong, Guangsheng Du, Xiaoyan Chen, Yuandong Zhang, Xun Sun. (2019). An aluminum adjuvant-integrated nano-MOF as antigen delivery system to induce strong humoral and cellular immune responses. *Journal of Controlled Release*, 300: 81-92. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2019.02.035>
- Zhu, Wenjun, Jiayue Zhao, Qian Chen, Zhuang Liu. (2019). Nanoscale metal-organic frameworks and coordination polymers as theranostic platforms for cancer treatment. *Coordination Chemistry Reviews*, 398: 113009. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.006>



## Temática y alcance

*Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* es una revista científica de acceso abierto revisada por pares, dirigida a especialistas en nanociencias y nanotecnología. Tiene como objetivo dar a conocer los principales resultados de investigación en el área, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Por su naturaleza es una publicación de alcance internacional. Publica artículos exclusivamente de investigación y revisiones del campo de conocimiento de interés, escritos tanto en inglés como en español.

Se publica dos veces al año (los meses de enero y julio), en formato impreso y electrónico. Editada y patrocinada desde 2008 de forma ininterrumpida por la Universidad Nacional Autónoma de México.

## Política de secciones

### Editorial

Escrita por los integrantes del Comité Editorial y, cuando así corresponda, también por los editores invitados. Los textos aquí incluidos destacan las temáticas abordadas en cada fascículo, haciendo énfasis en las principales tendencias de investigación en el área. De igual forma, es un espacio donde se presentan los avances y logros de la revista, así como temas de interés editorial.

### Artículos de revisión

Por invitación de los editores o del Comité Editorial. Versan sobre los avances y controversias en el campo de las nanociencias y la nanotecnología, con una amplia revisión bibliográfica, destacando puntos de vista analíticos. Su principal propósito es ofrecer una actualización integral acerca de los temas que trata la revista. Todas las colaboraciones solicitadas para esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

### Artículos de investigación

Artículos de alto nivel producto de investigaciones originales e inéditas dentro del campo de las nanociencias y la nanotecnología, tomando en consideración sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Hallazgos o resultados originales de proyectos de investigación que evidencien una postura teórica, metodología clara, resultados, discusión y conclusiones. Todas las colaboraciones dirigidas a esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

## Dictamen editorial

Los autores que postulen un artículo para su posible publicación en *Mundo Nano* deberán remitir—completa y en su versión final— la documentación indicada en la sección [requisitos para la postulación de originales](#). Una vez que el equipo editorial acredite el cumplimiento de todos los requisitos de postulación, el texto será remitido a dictamen editorial el cual contempla las siguientes etapas:

1. Acreditar una revisión bajo la herramienta aprobada por el Comité Editorial para detección de plagio. Sólo posterior a ello será posible continuar con las siguientes etapas del dictamen editorial.
2. Se verificará que el texto postulado guarde relación con el enfoque y alcance de la revista. No se considerarán

aquellos trabajos que no contemplen explícitamente como componente relevante la dimensión nano.

3. Se revisará que el texto cumpla con todas y cada una de las indicaciones de forma señaladas en los [requisitos para la postulación de originales](#) y [requisitos para la entrega de originales](#) así como en las [instrucciones para los autores](#).
4. Se revisará que la bibliografía a la que se recurre sea pertinente y actualizada, y que esté debidamente estandarizada según la norma Chicago ver: [http://www.chicagomanualofstyle.org/tools\\_citationguide.html](http://www.chicagomanualofstyle.org/tools_citationguide.html)
5. De acuerdo con los lineamientos de política editorial aprobados por el Comité Editorial, se dará prioridad a los textos cuya bibliografía se entregue gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI respectivos, en todos los casos que así corresponda.

Una vez que el artículo postulado acredite el dictamen editorial, se notificará formalmente al autor de contacto el registro e inicio del proceso de dictamen académico.

## Dictamen académico

Los artículos deberán acreditar favorablemente el proceso de dictamen académico el cual operará bajo la modalidad de doble revisión por pares ciegos, donde la identidad tanto de los autores como de los dictaminadores permanecerán en anonimato, para ello se tomarán en consideración los siguientes lineamientos:

1. Los artículos que acrediten el dictamen editorial serán enviados a académicos expertos en la misma área disciplinar y temática que las del texto postulado. Los revisores serán seleccionados de entre la cartera de árbitros—integrada por especialistas de instituciones nacionales e internacionales— quienes emitirán comentarios acerca de la pertinencia y calidad académica del texto propuesto y determinarán la factibilidad de la publicación del texto en cuestión.
2. Los dictaminadores tendrán bajo su responsabilidad revisar y analizar la pertinencia académica, teórica y metodológica de todos y cada uno los artículos que les sean asignados. Serán ellos los responsables de revisar la presencia explícita del apartado teórico-metodológico, así como su congruencia respecto del campo de estudios, la coherencia entre el aporte académico y la relevancia de los hallazgos descritos, así como la actualidad y oportunidad de la bibliografía a la que se recurre.
3. Todos los textos serán remitidos a dos expertos—adscritos a una institución distinta de la adscripción de los autores— quienes emitirán sus comentarios. En caso de discrepancia en los dictámenes, se recurrirá a un tercer evaluador para que dirima el desacuerdo.
4. Finalmente, con base en las recomendaciones de los revisores, la decisión de los editores de *Mundo Nano* será:
  - a. Recomendar su publicación sin modificaciones.
  - b. Recomendar su publicación con cambios menores, y que no hacen necesaria una segunda revisión por parte de los árbitros.
  - c. Condicionar su publicación a la realización de cambios importantes, lo que obliga a una nueva revisión por parte de los revisores. Este proceso se puede repetir hasta un máximo de tres rondas, si a este

punto el documento aún no es recomendado para su publicación, el artículo será rechazado sin opción a un nuevo envío.

d. No recomendar su publicación.

5. Para que un texto sea aprobado para su publicación es indispensable que al menos dos de los tres dictámenes sean positivos.
6. La dirección editorial garantizará, en todos los casos, que los dictámenes entregados a los autores contengan argumentos sólidos que respalden la decisión editorial.
7. Los resultados del proceso de dictamen académico serán inapelables en todas las circunstancias.
8. En caso de recibir observaciones, el autor tendrá un plazo de veintidós días naturales para hacer llegar al editor la nueva versión del trabajo. De hacerlo fuera de este plazo, el documento iniciará un nuevo proceso de dictamen.
9. El tiempo para que el documento sea turnado a dictamen estará en función del número de artículos en la lista de espera. Los árbitros, una vez recibido el artículo, tendrán cuatro semanas para realizar la revisión y entregar el resultado.
10. Los documentos aceptados iniciarán el proceso de edición (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación, maquetación etc.), para, posteriormente, ser incluidos en el fascículo que corresponda, según la decisión de los editores responsables.
11. Una vez concluido el proceso editorial (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación y maquetación), la versión preliminar del texto será turnada a los autores para su última revisión y aprobación. Los autores tendrán un plazo de tres días naturales para la entrega del visto bueno, si no se entregaran comentarios en dicho plazo, la coordinación editorial de la revista asumirá que los autores han dado su aprobación tácita.

## Política de acceso abierto

Los autores que publiquen en *Mundo Nano* aceptan las siguientes condiciones:

1. De acuerdo con la legislación de derechos de autor, *Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* reconoce y respeta el derecho moral de los autores, así como la titularidad del derecho patrimonial, el cual será transferido —de forma no exclusiva— a la revista para su difusión en acceso abierto.
2. *Mundo Nano* no realiza cargos a los autores por enviar y procesar artículos para su publicación.
3. Todos los textos publicados por *Mundo Nano* —sin excepción— se distribuyen amparados bajo la licencia *Creative Commons 4.0 Atribución-No Comercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)*, que permite a terceros utilizar lo publicado siempre que mencionen la autoría del trabajo y a la primera publicación en esta revista.
4. Los autores pueden realizar otros acuerdos contractuales independientes y adicionales para la distribución no exclusiva de la versión del artículo publicado en *Mundo Nano* por ejemplo incluirlo en un repositorio institucional o darlo a conocer en otros medios en papel o electrónicos, siempre que indique clara y explícitamente que el trabajo se publicó por primera vez en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*.

5. Para todo lo anterior, los autores deben remitir el formato de carta-cesión de la propiedad de los derechos de la primera publicación debidamente requisitado y firmado. Este formato debe ser remitido en archivo PDF al correo: mundonano@unam.mx



Esta obra está bajo una licencia *Creative Commons* Reconocimiento-No Comercial 4.0 Internacional.

## Código de ética

*Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se suscribe al código de ética para la actuación y desempeño de los actores involucrados en el proceso de publicación de esta revista (editores, comité editorial, autores y revisores) establecidos por el Comité de Ética para Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés) y disponible en <https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

## Detección de plagio

En *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se utiliza un software especializado para la detección de plagio. Los textos recibidos serán sometidos a revisión antes de enviarlos a dictamen editorial y académico, se rechazarán si el porcentaje de similitud con otro texto publicado o disponible en internet sea superior a 50%.

Si se detecta o sospecha el uso de información redundante o duplicada en un texto postulado, el procedimiento a seguir es el que COPE resume en el siguiente diagrama: <https://publicationethics.org/files/Spanish%20%281%29.pdf>

## Preservación de archivos

Esta revista utiliza el sistema LOCKSS para crear un sistema de almacenamiento distribuido entre las bibliotecas participantes y permite la creación de archivos permanentes en la revista con fines de conservación y restauración ver más: <https://www.lockss.org/>

## Lineamientos y buenas prácticas editoriales

Estos lineamientos hacen referencia a las políticas de buenas prácticas editoriales del COPE y disponible en: <http://publicationethics.org/resources/guidelines>

### Funciones y responsabilidades del Comité Científico

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.
- Sugerir lineamientos académicos para actualizar la política editorial de la revista.
- Promover la difusión de la revista en medios académicos nacionales e internacionales.
- Participar como dictaminadores de trabajos recibidos para su publicación o recomendar a otros expertos como dictaminadores.

### Funciones del Comité Editorial

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.

- Apoyar en la selección de los dictaminadores para los trabajos recibidos, así como deliberar sobre las mejores opciones de dictaminadores en casos necesarios.
- Decidir sobre la pertinencia de publicación de los materiales recibidos, apoyándose en los dictámenes de expertos.
- Aprobar el contenido propuesto para cada número de la revista.
- Revisar y evaluar cada número publicado.
- Colaborar con las instancias correspondientes para mantener la periodicidad establecida para la publicación.

#### Funciones y responsabilidades del editor en jefe y editores

- Coordinar las acciones conducentes al cumplimiento de los objetivos de la revista.
- Procurar un alto nivel académico en el contenido que se publica.
- Recibir los trabajos propuestos para su publicación y solicitar los dictámenes académicos.
- Vigilar el cumplimiento de las recomendaciones de los dictaminadores.
- Informar a los autores la fase del proceso editorial en la que se encuentre el texto enviado.
- Informar al Comité Editorial sobre el proceso de arbitraje de todos los materiales recibidos, cuidando la confidencialidad
- Proponer al Comité Editorial el contenido de cada número de la revista, a partir de los textos que estén corregidos y aprobados al momento.

#### Funciones y responsabilidad del editor asociado

- Coordinar el proceso de dictamen editorial.
- Planificar y coordinar el proceso de producción editorial de la revista.
- Supervisar el procesamiento técnico de los materiales aprobados por el Comité Editorial, una vez que han cubierto los requisitos académicos establecidos.
- Supervisar la corrección de estilo y la calidad técnica de la revista.
- Colaborar para mantener la periodicidad establecida para la publicación de la revista y para que la difusión y distribución de cada número inicie durante el primer mes del periodo correspondiente.

#### Responsabilidades de los autores

- Atender los requisitos de publicación de la revista relativos a: originalidad, que el texto sea inédito, pertinencia.
- Presentar sus resultados con honestidad y sin mentira, falsificación o manipulación de datos.
- Asumir la responsabilidad colectiva, si es el caso, para el trabajo presentado y publicado.
- Las fuentes de financiamiento y los conflictos de interés pertinentes deben señalarse en el artículo.
- Citar el trabajo de los demás con precisión y sólo referir publicaciones utilizadas en el texto.
- Los autores deben informar a los editores si los resultados han sido publicados con anterioridad o si varios informes o análisis múltiples de un mismo conjunto de datos están bajo consideración para su publicación en otro lugar. Los autores deben proporcionar copias de las publicaciones o trabajos afines presentados a otras revistas.

#### Responsabilidades de los dictaminadores

- Aceptará la revisión de textos que se ajusten a su área de especialidad, con el fin de realizar una evaluación adecuada.
- Declarará desde el inicio del proceso si existe conflicto de interés. Si se tiene sospecha de la identidad del autor(es), notificar a la revista si este conocimiento plantea cualquier posible conflicto de intereses.
- Rechazará la revisión de inmediato si no le es posible entregarla en el plazo acordado.
- Emitirá su evaluación basándose en la originalidad, la contribución del artículo a la temática, la metodología empleada, la pertinencia y actualidad de la bibliografía utilizada; el estilo, la coherencia y la calidad en la estructura y en la redacción del texto.
- Informará a la revista, de inmediato, si durante la evaluación encuentra o descubre que no tiene la experiencia necesaria para evaluar todos los aspectos del texto.
- Sus críticas serán objetivas, específicas y constructivas.
- Definirá con claridad la aprobación, rechazo o condicionamiento del texto.
- Emitirá su evaluación en el plazo acordado.
- Respetará la confidencialidad durante y después del proceso de evaluación.
- No utilizará contenido del texto revisado o en revisión.
- No involucrará a otras personas en la revisión que le fue solicitada.
- Comunicar a la revista si detecta similitud del texto con otro que haya revisado o si identifica cualquier tipo de plagio.
- No se permite transferir la responsabilidad de realizar un dictamen a ninguna otra persona, asistente o colaborador.

#### Registro en directorios y bases de datos de contenido científico

 <b>DOAJ</b> DIRECTORY OF OPEN ACCESS JOURNALS	Directory of Open Access Journals
	Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal (Latindex-Catálogo)
	Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico (REDIB)
	Índice de Citas Latinoamericanas en Ciencias Sociales y Humanidades de la UNAM (CLASE)
	Bibliografía Latinoamericana (Biblat)
	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
	Scientific Electronic Library Online

## Envíos online

¿Ya cuenta con nombre de usuario/contraseña para *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*?

VAYA A IDENTIFICACIÓN

¿Necesita un nombre de usuario/a/contraseña?

VAYA A REGISTRO

Es necesario registrarse e identificarse para poder enviar artículos *online* y para comprobar el estado de los envíos.

## Requisitos para la postulación de originales

Los artículos que sean postulados para su posible publicación en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* deberán remitir la siguiente documentación completa y en su versión final a través de la interfase Open Journal Systems. No se aceptarán postulaciones que no sean enviadas por este medio:

1. **Carta de originalidad y no postulación simultánea**, esta carta también debe ser llenada con los datos del autor o autores, y, en el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos. Se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. **Formato de cesión de derechos patrimoniales**, debe ser llenado y firmado con los datos del autor o autores. En el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos, y se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
3. Anexar el contenido completo del artículo que se postula y los archivos adicionales, en su versión final. No se aceptarán cambios una vez iniciado el proceso.

## Requisitos para la entrega de originales

Para la entrega del material se deberán tomar en consideración los siguientes criterios:

1. **Página de presentación**: se deberá anotar el título del artículo, el cual deberá ser corto y atractivo; el nombre del autor —o autores— y una breve semblanza curricular de no más de tres líneas. Se deberán indicar las instituciones de adscripción de cada autor, con las direcciones postales y electrónicas, así como los números telefónicos. En esta página también se deberá precisar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. Entregar el contenido textual en archivos en formato electrónico para procesador de textos, sin clave de contraseña (el envío de archivos en PDF no es pertinente para el proceso editorial).
3. Entregar fotografías e imágenes en archivos electrónicos en formato jpg (o compatible) con al menos 300 dpi de resolución. Es indispensable anexar las gráficas, tablas o cuadros en hoja de cálculo por separado. Las imágenes de gráficas, cuadros o tablas no son pertinentes para el proceso editorial.
4. Contar con los derechos de reproducción del material gráfico, imágenes, fotografías, obra artística, etcétera, ya sea por parte del propio autor (autores), o bien de terceros.
5. Una vez cumplidos los requisitos de postulación el texto será remitido a **Dictamen Editorial**.

## Instrucciones para autores

1. **Naturaleza de los trabajos**: las contribuciones que se reciban para su eventual publicación deben ser resultados originales derivados de un trabajo académico de alto nivel. Sólo se aceptarán documentos vinculados con la nanociencia y la nanotecnología, incluyendo abordajes que destaquen sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, con la condición de presentar de manera explícita y detallada las estrategias teórico-metodológicas a las que se recurre y enfatizar los hallazgos producto de su aplicación.
2. **Extensión y formato**: los artículos de investigación podrán tener una extensión de entre 8,000 y 10,000 palabras, y las revisiones de entre 5,000 y 8,000 palabras. Deberán estar escritos en procesador de textos, en tamaño carta con márgenes de 2.54 centímetros, Times New Roman de 12 puntos, interlineado doble, sin espacio entre párrafos. Las páginas deberán estar foliadas desde la primera hasta la última en el margen inferior derecho. La extensión total incluye abordaje textual, bibliografía, tablas, gráficas, figuras, imágenes y todo material adicional.
3. **Exclusividad**: los trabajos enviados a *Mundo Nano* deberán ser inéditos y sus autores se comprometen a no someterlos simultáneamente a la consideración de otras publicaciones, por lo que es necesario adjuntar este documento: **Carta de originalidad y no postulación simultánea**.
4. **Coautorías**: de acuerdo con la política editorial y respecto de la autoría colectiva, se aceptarán como máximo cuatro autores, si se postularan artículos con más autores se deberá justificar la razón y naturaleza de la coautoría, quedando a juicio del Comité Editorial la aceptación o rechazo editorial del documento. En todos los casos se deberá indicar el tipo de participación de cada uno de los autores. Por ningún motivo se aceptará cambio en el orden en que fueron presentados los autores al momento de la postulación, y no será posible omitir ni agregar ningún autor que no hubiese sido señalado desde el inicio, por lo que será necesario identificar dicha información en los datos de registro.
5. **Frecuencia de publicación**: cuando un autor ha publicado en *Mundo Nano*, deberá esperar un año para publicar nuevamente.
6. **Idiomas de publicación**: se recibirán textos escritos tanto en español como en inglés.
7. **ID Autores**: es indispensable que todos y cada uno de los autores proporcionen su número de identificador normalizado ORCID. Para mayor información ingresar a [www.orcid.org](http://www.orcid.org)
8. **Institución de adscripción**: es indispensable señalar la institución de adscripción y país de todos y cada uno de los autores, evitando el uso de siglas o acrónimos. Se debe evitar la traducción de los nombres de instituciones.
9. **Anonimato en la identidad de los autores**: los artículos no deberán incluir en el cuerpo del artículo, ni en las notas a pie de página información que revele su identidad, ello con el fin de asegurar una evaluación anónima por parte de los pares académicos que realizarán el dictamen. Si es preciso, dicha información podrá agregarse una vez que se acredite el proceso de revisión por pares.
10. **Estructura de los artículos**: los artículos incluirán una introducción que refleje con claridad los antecedentes

del trabajo, el método o estrategia de análisis a la que se recurre, discusión, resultados, conclusiones y bibliografía. Si así lo consideran los autores se podrán presentar secciones y apartados propiamente jerarquizados y diferenciados sólo con el uso de tipografía (sin usar números arábigos o romanos).

11. **Título:** el título del artículo de máximo 15 palabras deberá estar en español e inglés y deberá expresar de manera clara, concisa y descriptiva el contenido.
12. **Resumen y abstract:** deberá integrarse un resumen en español e inglés, de máximo 150 palabras, donde se describa el tema, propósito y resultados principales del trabajo. Se recomienda que el resumen responda a los siguientes temas: pregunta a la que responde el texto, marco o perspectiva teórica asumida, metodología empleada y principales hallazgos.
13. **Palabras clave y keywords:** se deberá incluir una lista de 3 a 5 palabras clave en español e inglés.
14. **Uso de siglas y acrónimos:** para el uso de acrónimos y siglas en el texto, la primera vez que se mencionen, se recomienda escribir el nombre completo al que corresponde y enseguida colocar la sigla entre paréntesis. Ejemplo: Petróleos Mexicanos (Pemex), después sólo Pemex.
15. **Anexos y apéndices:** los artículos no incluirán anexos o apéndices, para ese caso se sugiere al autor el depósito de los mismos en repositorios de datos y, en su caso, indicar el DOI correspondiente para consulta.
16. **Notas:** las notas deberán indicarse a pie de página, estar numeradas y ser las estrictamente necesarias. Las notas a pie de página se reservarán para ampliaciones al texto o aclaraciones del/la autor/a, no podrán utilizarse para indicar bibliografía con locuciones latinas.
17. **Tablas y figuras:** se incluirán al final del artículo con la anotación precisa para su inclusión en el lugar donde son mencionados en el texto. Por ejemplo: Aquí tabla 1. La numeración de las tablas será consecutiva, en orden ascendente y con números arábigos. De igual manera el título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de tabla. Los autores tendrán la obligación de revisar que la fuente de todas las tablas y figuras esté indicada en la bibliografía final.
18. **Elementos gráficos:** todos los elementos gráficos, esquemas, mapas, etc., se nombrarán Figuras y tendrán una numeración consecutiva en números arábigos. El título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de cada figura. El autor tendrá la obligación de revisar que las fuentes de todas las figuras estén indicadas en la bibliografía final. Además de incluirlos en el artículo, todo elemento gráfico se entregará en archivo independiente en formato jpg (o compatible), con una resolución mínima de 300 dpi. Si las gráficas son elaboradas en Microsoft Excel, se deberá anexar el archivo fuente.
19. **Información adicional:** los artículos no incluirán epígrafes ni dedicatorias.
20. **Las referencias y citas bibliográficas:** al final del artículo deberán indicarse todas y cada una de las fuentes citadas en el cuerpo del texto (incluyendo notas, fuentes de las tablas y figuras). El autor debe revisar cuidadosamente que no haya omisiones ni inconsistencias entre las obras citadas y la bibliografía. Se incluirán en la lista de referencias sólo las obras citadas en el cuerpo y notas del artículo. La bibliografía deberá presentarse estandarizada recurriendo a la norma Chicago, tomando como guía los siguientes ejemplos:

Artículos en revistas (no se abrevien los títulos ni de los artículos ni de las revistas):

- Takeuchi, N. 1998. Cálculos de primeros principios: un método alternativo para el estudio de materiales. *Ciencia y Desarrollo*, 26(142): 18.
- Libros:
- Delgado, G. C. 2008. *Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la nanotecnología*. México: CEIICH, UNAM.
- Internet:
- NobelPrice.org. 2007. The Nobel Prize in Physics 1986. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1986/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html)

Estos lineamientos fueron aprobados por el Comité Científico y el Comité Editorial de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, el día 12 de febrero de 2018, y se reflejará en los contenidos que se publiquen a partir de 2019).

### Lista de comprobación de preparación de envíos

Como parte del proceso de envío, se les requiere a los autores que indiquen que su envío cumpla con todos los siguientes elementos, y que acepten que envíos que no cumplan con estas indicaciones pueden ser devueltos al autor.

1. El envío no ha sido publicado previamente ni se ha enviado previamente a otra revista (o se ha proporcionado una explicación en Comentarios al / a la editor/a).
2. El archivo enviado está en procesador de palabras, sin contraseña de lectura.
3. Se han añadido direcciones web para las referencias donde ha sido posible.
4. El texto tiene interlineado simple; el tamaño de fuente es 12 puntos; se usa cursiva en vez de subrayado (exceptuando las direcciones URL); y todas las ilustraciones, figuras y tablas están dentro del texto en el sitio que les corresponde y no al final del todo.
5. El texto cumple con los requisitos bibliográficos y de estilo indicados en las instrucciones para autores, que se pueden encontrar en Acerca de la revista.
6. Si está enviando a una sección de la revista que se revisa por pares, tiene que asegurarse de que las instrucciones en garantizar una evaluación por pares anónima han sido seguidas.

### Declaración de privacidad

Los nombres y direcciones de correo-e introducidos en esta revista se usarán exclusivamente para los fines declarados por esta revista y no estarán disponibles para ningún otro propósito u otra persona.

### Garantizar una evaluación por pares anónima

Para asegurar la integridad de la evaluación por pares anónima para el envío a la revista, se debe intentar que los autores y los revisores desconozcan sus identidades entre ellos. Esto implica que los autores, editores y revisores (los cuales suben documentos como parte de su revisión) comprueben si los siguientes pasos se han seguido cuidadosamente en cuanto al texto y las propiedades del archivo:

1. Los autores del documento han eliminado sus nombres del texto, con "Autor/a" y el año que se usa en las referencias y en las notas a pie de página, en vez del nombre de los autores/as, el título del artículo, etcétera.
2. En los documentos de Microsoft Office, la identificación del autor también debe eliminarse de las propiedades del archivo.

Para **Microsoft 2003** y versiones previas, y versiones de Word de **Macintosh**:

- Seleccione en el menú Archivo: Guardar como > Herramientas (u Opciones en Mac) > Seguridad > Eliminar información personal en las propiedades del archivo al guardar > Guardar.

Para **Macintosh Word 2008** (y futuras versiones):

- En el menú Archivo seleccione "Propiedades".
- En la pestaña Resumen elimine la información identificativa de todos los campos.
- Guarde el archivo.

Para **Microsoft 2007** (Windows):

- Haga clic en el botón de Office en la esquina superior izquierda de la aplicación Office
- Seleccione "Preparar" en el menú Opciones.
- Seleccione "Propiedades" para el menú Opciones de "Preparar".

- Elimine toda la información de los campos de propiedades del documento que aparecen debajo de menú principal de opciones.
- Guarde el documento y cierre la sección de campos de propiedades del documento.

Para **Microsoft 2010** (Windows):

- En el menú Archivo seleccione "Preparar para compartir".
- Haga clic en el icono "Comprobación de problemas".
- Haga clic en el icono "Inspeccionar documento".
- Desmarque todas las casillas excepto "Propiedades del documento e información personal".
- Ejecute el inspector de documento, el cual realizará una búsqueda en las propiedades del documento e indicará si algún campo de propiedades del documento contiene alguna información.
- Si el inspector de documento encuentra información se lo notificará y le dará la opción "Eliminar todo", en la cual tendrá que hacer clic para eliminar todas las propiedades del documento y la información personal.

Para archivos **PDF**:

- En los PDFs, los nombres de los autores/as también deben ser eliminados de las propiedades del documento que se encuentran debajo de Archivo en el menú principal de Adobe Acrobat.





Coordinación de la  
Investigación Científica



COORDINACIÓN  
DE HUMANIDADES



CENTRO DE NANOCIENCIAS  
Y NANOTECNOLOGÍA



**ICAT**  
Instituto de Ciencias  
Aplicadas y Tecnología

