



# VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

## DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICAS MESOPOROSAS NANOESTRUCTURADAS A PARTIR DE MOLDEANTES RENOVABLES PARA SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO.

**Eliana Vaschetto<sup>a\*</sup>, Gabriel Ferrero<sup>a</sup>, Germán Carrillo<sup>a</sup>, Joaquín Pérez-Pariente<sup>b</sup>, Griselda Eimer<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Universidad Tecnológica Nacional (UTN), Facultad Regional Córdoba– Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, 5000, Córdoba, Argentina.

<sup>b</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, ICP-CSIC, C/ Marie Curie 2, 28049, Madrid, España.

\*elivaschetto@hotmail.com

### Resumen

En este trabajo se diseñaron, sintetizaron y caracterizaron sílicas mesoporosas nanoestructuradas a partir de agentes moldeantes renovables (monoestearato de glicerilo y glicerol) para desarrollar catalizadores heterogéneos, a fin de evaluarlos en la reacción de degradación/fragmentación de glifosato bajo condiciones de reacción extremadamente suaves: presión atmosférica y temperatura ambiente. Estos materiales se desarrollaron mediante el método de impregnación húmeda con diferentes contenidos de hierro (2,5; 5; 10 y 20% p/p) y por incorporación directa del metal con relación molar Si/Fe=20. Los catalizadores se caracterizaron por DRX, Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>, UVvis-DR e ICP. Los catalizadores fueron evaluados mediante oxidación húmeda catalítica con aire, logrando niveles de degradación del herbicida del orden del 70%. De esta manera se pretende aportar sustentabilidad a la industria química, a partir del empleo de glicerol residual y/o monoestearato de glicerilo para la síntesis del soporte catalítico mesoporoso presentando una interesante tecnología con menor impacto ambiental para la remediación de aguas contaminadas con glifosato.

**Palabras clave:** porógenos renovables, sílicas mesoporosas, degradación de glifosato.

### Abstract

In this work nanostructured mesoporous silicas from renewable molding agents (glyceryl monostearate and glycerol) were successfully designed, synthesized and characterized to develop heterogeneous catalysts, in order to evaluate them in the degradation/fragmentation reaction of glyphosate under extremely mild reaction conditions: atmospheric pressure and room temperature. These materials were developed by wet impregnation method with different iron contents (2.5; 5; 10 and 20% w/w) and by direct incorporation of the metal (molar ratio Si/Fe=20). The catalysts were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms, UVvis-DR and ICP. The catalysts were evaluated by catalytic wet oxidation with air, achieving herbicide degradation levels of about 70%. In this way, it is intended to add sustainability to the chemical industry from the use of residual glycerol and/or glyceryl monostearate in the synthesis of the mesoporous catalytic supports, for its application in an lower environmental impact technology for the remediation of water contaminated with glyphosate.

**Keywords:** Renewable porogens, mesoporous silicas, glyphosate degradation.

*Estamos muy interesados y dispuestos a someter nuestro trabajo al volumen especial dedicado al CMC-2021 en caso de que los revisores y el comité científico seleccionen nuestro trabajo.*

## 1. Introducción

En 1992 se comenzaron a sintetizar los materiales mesoporos silíceos del tipo MCM-41 [1], utilizando agentes moldeantes/surfactantes comerciales. Sus características como gran área superficial (del orden de 1000 m<sup>2</sup>/g), estructura altamente porosa y ordenada (diámetros de poros entre 2 y 10 nm) y alto volumen de poro (hasta 1,3 cm<sup>3</sup>/g), son las principales propiedades responsables de que estos materiales presenten una alta capacidad de adsorción incluso de moléculas voluminosas [2]. Mediante la modificación de los materiales mesoporos con diferentes metales [2,3], se han desarrollado catalizadores aptos para numerosas reacciones químicas. Por otro lado, la estructura final del material depende de una serie de factores como concentración del metal, tratamiento hidrotérmico, tiempo de síntesis, entre otros. Desde la creación de estos catalizadores silíceos, ha habido una intensa actividad de investigación en su síntesis. Se han evaluado diversos tensioactivos, iónicos y neutros, que actúan como agentes plantillas o moldeantes de la estructura [2-5]. Sin embargo, estos tensioactivos son caros y no ecológicos debido a la baja biodegradabilidad y que requieren además envejecimiento térmico durante mucho tiempo o uso de solventes tóxicos como agente de hinchamiento para expandir el tamaño de poro. Estas características hacen que las aplicaciones de sílice mesoporosa a escala industrial sean desventajosas. Por lo tanto, el desarrollo de vías sintéticas más ecológicas y económicas, como el uso de tensioactivos o porógenos de recursos renovables, sigue siendo un desafío en el campo de la síntesis de estos sólidos. Actualmente, hay interés en la síntesis de materiales a base de sílice mesoporosa impulsada por el nuevo enfoque sintético que pone énfasis en el uso de materiales derivados biológicamente encontrados en la naturaleza o extraídos de los recursos de biomasa [6]. Es por ello, en el afán de reemplazar estos surfactantes, se contempló la utilización de agentes moldeantes ó porógenos económicos y de alta disponibilidad comercial, específicamente el Glicerol y el Monoestearato de Glicerilo, los cuales son derivados de la industria oleoquímica como consecuencia de la producción de biodiesel. Además, estos moldeantes no iónicos presentan ventajas como: la fácil remoción, tendencia a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejoraría la estabilidad y la textura porosa del material. Estas características hacen que sean sumamente interesantes para la síntesis de sílicas

mesoporosas. Así, se plantea utilizar los catalizadores sintetizados en la reacción de degradación/fragmentación de glifosato en medios acuosos mediante procesos de oxidación húmeda con aire. Se ha demostrado que la adición de un catalizador sólido al sistema puede promover la formación de radicales en la superficie, acelerar la velocidad de reacción y mejorar la eficiencia, reduciendo drásticamente la severidad de las condiciones operativas.

Por lo tanto, se plantea una evaluación crítica del procedimiento de la síntesis de materiales de sílice mesoporosa modificadas con Fe (mediante impregnación húmeda y por incorporación directa del metal) con el fin de fomentar la utilización de la biomasa como materia prima potencial para la síntesis si se prevé el desarrollo a gran escala de materiales mesoporosos a un costo razonable y con relativamente menos impacto en el medio ambiente [6]. Además, se evaluarán catalíticamente estos sólidos en la degradación del herbicida en medios acuosos contaminados, presentando así una interesante tecnología con menor impacto ambiental y mayor sustentabilidad para la remediación de aguas contaminadas con glifosato.

## 2. Experimental

### *Síntesis de los materiales*

Los materiales se sintetizaron por dos vías: impregnación húmeda e incorporación directa del metal en el gel de síntesis. Mediante el *método de incorporación directa*, se usó tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de Si, como agente plantilla o porógeno se utilizó glicerol (Gli) o monoestearato de glicerilo (MEG) y como solvente etanol. Como regulador de pH se utilizó ácido clorhídrico (pH=2) y fluoruro de sodio para iniciar la reacción de condensación de la sílice. Se utilizó cloruro férrico como fuente de Fe, posteriormente a su agregado en la síntesis se mantuvo con agitación vigorosa (variable de síntesis: 1, 3 y 5h). Por último, se trató térmicamente el gel obtenido a 85 °C en reactores de autoclave (variable de síntesis: 1, 3 y 5 días). Las muestras se secaron a 60 °C y posteriormente el agente plantilla fue evacuado mediante calcinación con flujo de aire y a temperatura controlada (550 °C). Los sólidos sintetizados vía incorporación directa fueron identificados como Si/Fe=20(xh-yd) Porógeno, donde Si/Fe=20 es la relación Si-Fe, “x”: horas de agitación del gel de síntesis e “y”: días de tratamiento hidrotérmico. Mediante el método de síntesis de *impregnación húmeda*, se sintetizaron inicialmente las matrices silíceas puras con MEG y Gli, las cuales fueron impregnada en un balón utilizando como solvente

etanol y la fuente de metal en distintos contenidos (2,5; 5; 10 y 20% p/p). Estos materiales se los identificó como: Fe-z Porógeno, donde “z” simboliza el contenido de Fe en % p/p. Se identificaron a las matrices síliceas como Matriz MEG y Matriz Gli.

### Caracterización

Se utilizó un Difractómetro de RX Policristal X'Pert Pro PANalytical recogiendo los datos entre  $2\theta = 0.5-6$  (bajo ángulo) y  $10-90^\circ$  (alto ángulo). El área superficial, la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro se determinaron a partir de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  usando un equipo ASAP 2420 Micromeritics previo desgasado de las muestras a  $130^\circ C$  por 16h bajo flujo de  $N_2$ . El área superficial fue determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Las distribuciones del tamaño de poro se determinaron mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El contenido de Fe en los materiales sintetizados se determinó mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) en un equipo PlasmaQuant PQ 9000 Analytik Jena. Para determinar la especiación de hierro en función del contenido de metal, se registraron espectros de reflectancia difusa UVvis (UVvis DR) usando un espectrómetro Jasco 650 con una esfera integradora en el rango de longitud de onda de 200-900 nm.

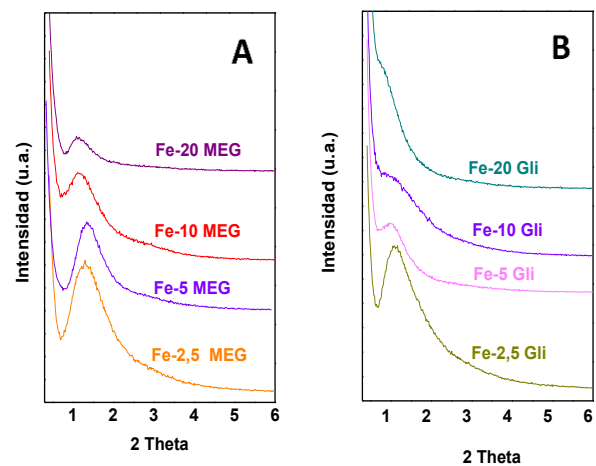
### Evaluación catalítica

Los sólidos se evaluaron catalíticamente en la reacción de degradación del glifosato por oxidación húmeda con aire. Se utilizó un reactor de flujo descendente de lecho fijo, de vidrio de 8 mm de diámetro y 35 cm de longitud, operando a temperatura ambiente y presión atmosférica empleando 0,2 g del catalizador. Se alimentó una solución de glifosato en agua (15 ppm) mediante una bomba de jeringa (10 ml/h) y se utilizó aire como fuente de oxígeno (30 ml/min). Las muestras fueron analizadas mediante cromatografía iónica (Dionex ICS-1100, 5890 Serie II Plus, Ion Pac AS18 Anionic Column, AG18 Column Guard y KOH como eluyente). Los productos de degradación se identificaron mediante comparación con patrones cromatográficos.

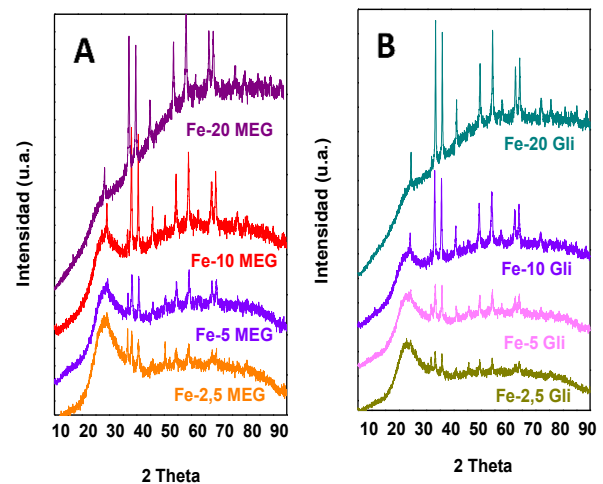
### 3. Resultados y discusión

Los difractogramas de RX a bajo ángulo de los catalizadores sintetizados mediante el método de impregnación húmeda (Figura 1 A-B) evidenciaron en todos los casos un patrón característico de los

materiales mesoporosos (señal 2 Theta  $1-2^\circ$ ) aunque es menos definido para los materiales sintetizados con Gli, Figura 1B [2].



**Figura 1.** DRX a bajo ángulo de materiales sintetizados mediante método de impregnación húmeda con porógeno: A) MEG y B) Gli.



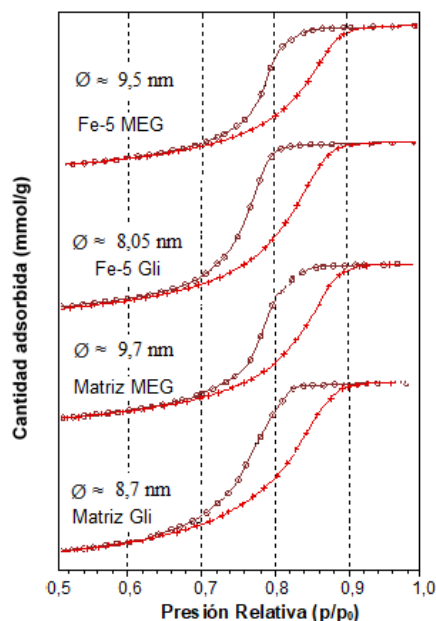
**Figura 2.** DRX a alto ángulo de materiales sintetizados mediante método de impregnación húmeda con porógeno: A) MEG y B) Gli.

La Figura 2 muestra los difractogramas a alto ángulo de los materiales sintetizados bajo el mismo método, donde se detecta un pico amplio en  $2\theta$  entre  $20-30^\circ$  asignado a sílice amorfa [7]. También se observa que las muestras con las mayores cargas de Fe presentaron picos más definidos y con mayor intensidad correspondientes a la presencia de óxidos de hierro formados en el material. Estas líneas de difracción distintivas ( $2\theta$  mayor a  $30^\circ$ ) se correlacionan con el patrón de difracción de hematita [8]. Así, podría corroborarse la presencia de hematita formada en la superficie externa de los materiales sintetizados.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y valores de degradación de glifosato.

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	Cont. de Fe (%p/p)	Degradación glifosato <sup>a</sup>
Matriz MEG	347	0	1.5
Fe-2,5 MEG	305	2,09	28
Fe-5 MEG	338	4,449	44.5
Fe-10 MEG	386	10,06	48.46
Fe-20 MEG	390	20,9	60
Matriz Gli	338	0	0
Fe-2,5 Gli	205	2,1	38.11
Fe-5 Gli	226	4,56	54.6
Fe-10 Gli	267	9,96	64.72
Fe-20 Gli	289	19,8	66.15

<sup>a</sup>Toma de muestra a los 15 minutos de reacción

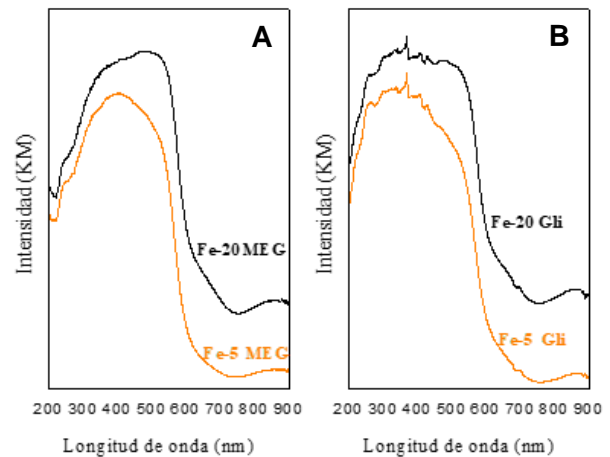


**Figura 3.** Isotermas de muestras representativas: Fe-5 MEG, Fe-5 Gli, Matriz MEG, Matriz Gli.

En la Figura 3 se observan las Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> correspondientes a muestras representativas sintetizadas utilizando impregnación húmeda. Las isotermas mostradas pudieron ser clasificadas de tipo IV, siendo típicas de estructuras mesoporosas, donde las curvas de histéresis exhibieron una marcada inflexión para una presión relativa de alrededor de 0,65 a 0,7 característica de condensación capilar dentro de los mesoporos [9]. También se observaron diámetros de poro del orden de los 8-9 nm típicos de materiales mesoporosos. Estos resultados son consistentes con los valores de área específica (200-400 m<sup>2</sup>/g), Tabla 1.

En cuanto a los resultados de los contenidos de Fe, arrojados por ICP, oscilaron entre 2 y 20 % p/p

dependiendo de la carga de metal utilizada en la síntesis (Tabla 1). Se evidenció que, a mayor contenido utilizado en la síntesis, mayor presencia del metal en el catalizador.

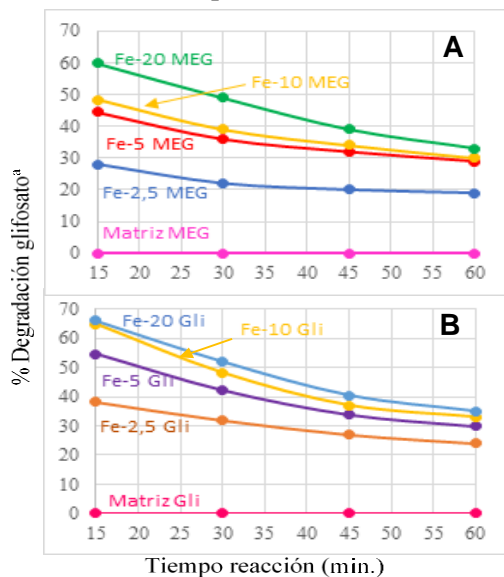


**Figura 4.** Espectros de UVvis-DR de muestras representativas.

Se aplicó espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa para estudiar la naturaleza de las especies de hierro desarrolladas en silicatos mesoporosos modificados con diferentes cargas de Fe. Los espectros de la Figura 4 A y B muestran cuatro regiones de absorción principales [10]. La región en longitudes de onda más cortas, entre 230 y 300 nm, se asigna a especies metálicas aisladas (iones Fe<sup>+3</sup>). La segunda región, entre 300 y 400 nm, resulta de la absorción de iones Fe presentes en nanoclusters de pequeño tamaño. La tercera región, entre 400 y 500 nm, corresponde a nanoclusters de óxidos (FeO)<sub>n</sub> de mayor tamaño. La última región de absorción a longitudes de onda superiores a 500 nm se atribuye a nanopartículas de óxido más grandes (probablemente segregadas fuera de los mesocanales y ya evidenciadas por DRX). Es importante notar que la capacidad de absorción de los sólidos es consistente con el contenido de metal. Así, los materiales con mayores cargas metálicas presentaron señales más intensas en todo el rango de longitudes de onda. Para estas muestras (con mayores cargas), la contribución de las especies de hierro segregadas más grandes que absorben a longitudes de onda >400 nm, nanoclusters de óxido de hierro más grandes y nanopartículas, aumenta notablemente. En concordancia, los patrones de DRX de las muestras con estas cargas más altas mostraron picos correspondientes a la presencia de óxidos de hierro (hematita). Para los sólidos modificados con los menores contenidos de Fe, se evidencia una mayor proporción de especies de Fe dispersas

(iones de Fe aislados y nanoclusters muy pequeños, que absorben a longitudes de onda menores a 400 nm) [10].

Los materiales sintetizados por impregnación húmeda se evaluaron catalíticamente en la reacción de degradación del glifosato (Tabla 1). Los catalizadores con contenido de Fe más alto condujeron a las mayores degradaciones del herbicida, del orden del 60% para el material con MEG y 66% para el sólido con Gli (a los 15 min de reacción). Bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente se logró la fragmentación del herbicida hacia los iones: acetato, nitrato, nitrito y fosfato (caracterizado por cromatografía líquida iónica). Con las matrices silíceas puras no se logró la degradación del herbicida, evidenciando esto la actividad del sólido referida a la presencia de Fe en el material.



<sup>a</sup> Por cromatografía líquida iónica.

**Figura 5.** Degradación de glifosato en función del tiempo de reacción utilizando los sólidos impregnados con Fe y Matrices silíceas.

En la Figura 5 se observan los porcentajes de degradación del herbicida a distintos tiempos de reacción con los materiales sintetizados. En todos los casos, se observa un decaimiento de la curva de degradación/fragmentación de glifosato con el tiempo de reacción. Para los materiales sintetizados con MEG (Figura 5A) y carga del 2,5% p/p, la degradación disminuyó alrededor de un 32%, para la de 5% p/p disminuyó un 35%, para la de 10% p/p decayó un 39% su degradación y para la de 20% p/p se redujo un 45%. Esto probablemente es debido a que el Fe impregnado en los sólidos fue lixiviado de la estructura al ponerse en contacto con la solución acuosa de glifosato, perdiendo así eficiencia los materiales.

Un comportamiento similar se logró con los catalizadores sintetizados con glicerol como agente moldeante (Figura 5B).

Ante estos resultados, se continuó la investigación evaluando el método de incorporación directa para sintetizar sólidos con la intención de mantener el metal en la estructura lo más fuertemente anclado. Para ello se seleccionó el menor contenido de Fe (2,5% p/p) ya que estos sólidos fueron los que manifestaron un menor lixiviado de Fe. Los materiales con cargas superiores a 5% p/p poseen especies de Fe de mayor tamaño segregadas como nanoclusters de óxido de Fe y nanopartículas (evidenciadas por DRX y por UV-Vis), las cuales presentarían una mayor tendencia al lixiviado después de los primeros 15 min de reacción (evidenciado también por el color de los productos extraídos), motivo por el cual la fragmentación de glifosato disminuyó notablemente con el tiempo.

Se eligió una relación Si/Fe=20 para la síntesis de incorporación directa ya que con esta se logró un contenido semejante al de una síntesis con impregnación del 2,5% p/p, analizando las variables de tiempo de agitación del gel de síntesis (h) y tiempo de tratamiento hidrotérmico (días). Los resultados de contenido de Fe y degradación del herbicida se muestran en la Tabla 2.

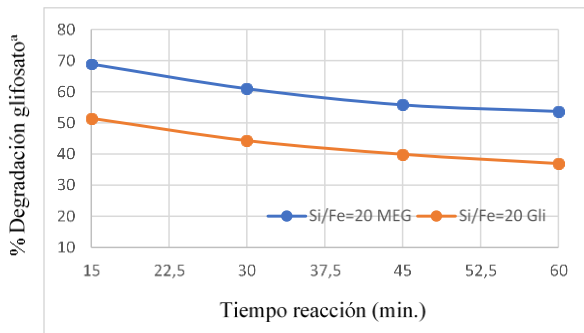
**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados y valores de degradación de glifosato.

Catalizador	Contenido Fe (%p/p)	% Deg. glifosato <sup>a</sup>
Si/Fe=20 (1h-3d) MEG	0,62	11,5
<b>Si/Fe=20 (3h-3d) MEG</b>	<b>2,66</b>	<b>68,92</b>
Si/Fe=20 (5h-3d) MEG	0,5	8,25
Si/Fe=20 (3h-1d) MEG	1,5	25,4
Si/Fe=20 (3h-5d) MEG	0,93	15,6
Si/Fe=20 (1h-3d) Gli	0,58	10,2
<b>Si/Fe=20 (3h-3d) Gli</b>	<b>2,71</b>	<b>51,5</b>
Si/Fe=20 (5h-3d) Gli	0,49	7,4
Si/Fe=20 (3h-1d) Gli	1,1	21,1
Si/Fe=20 (3h-5d) Gli	0,89	13,4

<sup>a</sup> Toma de muestra a los 15 minutos de reacción

Se logró la mejor incorporación de Fe (utilizando ambos porógenos) con 3h de agitación del gel inicial y 3 días de tratamiento hidrotérmico a 85°C. Bajo estas condiciones se encontró la estructura mesoporosa deseada, evidenciada por DRX e Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> (figuras no mostradas). Además de los resultados estructurales, se logró mejorar la degradación del glifosato, aumentando su valor alrededor del 70% utilizando el material con MEG con la misma

cantidad de metal que en la impregnación del 2,5% p/p (degradación del 28%). En la Figura 6 se muestran los resultados de la evaluación catalítica en función del tiempo de reacción con los materiales sintetizados.



<sup>a</sup> Por cromatografía líquida iónica.

**Figura 6.** Degradación de glifosato en función del tiempo de reacción (Si/Fe=20MEG y Si/Fe=20Gli).

La disminución de la degradación con el tiempo se vio menos influenciada para los materiales sintetizados bajo *incorporación directa* del metal en comparación con los sólidos sintetizados por *impregnación*, ya que por incorporación directa se logró contener el metal en la estructura y disminuir el lixiviado de Fe de los materiales. El mejor resultado obtenido con el sólido Si/Fe=20(3h-3d) MEG podría también estar relacionado con el diámetro de poro de dicho material mesoporoso ( $\varnothing \approx 10$  nm) que sería originado al utilizar MEG como agente moldeante. Con Gli se obtuvieron diámetros de poro de menor tamaño ( $\varnothing \approx 8$  nm), evidenciado por isothermas de ads-des. de N<sub>2</sub>. El mayor diámetro de poro del material facilitaría la formación de un complejo entre el glifosato y el Fe conjuntamente con el aporte del oxígeno del aire logrando así la degradación/fragmentación del herbicida [11]. De esta manera, con la ingeniería de materiales empleada para el diseño y la síntesis de soportes catalíticos mesoporosos basada en moldeantes renovables, se tiene como meta aportar sustentabilidad a un proceso de obtención de sólidos mesoporosos con proyección a su comercialización en la industria química, mediante un método de síntesis directa que ofrezca varias ventajas como: procedimientos más simples, más ecológicos, de menor costo e idoneidad para aplicaciones industriales, en este caso, la degradación de herbicidas de aguas contaminadas.

## Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente materiales mesoporosos a partir de agentes moldeantes

renovable (monoestearato de glicerilo y glicerol) mediante método de impregnación húmeda y por incorporación directa con Fe. La estructura fue corroborada por DRX y por isothermas de ads-des. N<sub>2</sub>. Estos materiales fueron evaluados catalíticamente mediante reacción de degradación de glifosato utilizando oxidación húmeda con aire. Los mejores resultados obtenidos mostraron un 69% de degradación de glifosato con condiciones de reacción suaves, obteniéndose iones de cadena corta cuando se utilizó el material Si/Fe=20(3h-3d) MEG logrando incorporar Fe en la estructura. Así, se pudo lograr desarrollar un nanomaterial potencialmente activo para la degradación de glifosato, transformándolo en moléculas menos tóxicas y más biodegradables.

## Agradecimientos

A la Fundación Carolina (España), UTN-FRC y CONICET (Argentina).

## 4. Referencias

- [1] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmidt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schenkler, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [2] E. Vaschetto, G. Pecchi, S. Casuscelli, G. Eimer. *Microp. and Mesop. Mater.* 200 (2014) 110.
- [3] V. Elías, M. Oliva, E. Vaschetto, S. Urreta, G. Eimer, S. Silveti. *J. of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3438.
- [4] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *J. Non. Cryst. Solids* 355 (2009) 1269.
- [5] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* 236 (2016) 218.
- [6] A. Akinjokun, T. Ojumu, A. Ogunfowokan <http://dx.doi.org/10.5772/63463> (2016) 103.
- [7] L. Bing Sun, J. Hui Kou, Y. Wang, J. Hua Zhu, Z. Gang Zou. *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4199.
- [8] V. Elías, P. Ochoa Rodriguez, E. Vaschetto, G. Pecchi, C. Huck-Iriart, S. Casuscelli, G. Eimer. *Molecular Catalysis.* 481 (2020) 1.
- [9] C. Cheng, Z. Luan, J. Klinowski, *Langmuir* 11 (1995) 2815.
- [10] Cuello, N., Elías, V., Crivello, M., Torres, C., Oliva, M. y Eimer, G. *Microporous and Mesoporous Mater.* 203 (2015). 106.
- [11] E. Vaschetto, M. Sicardi, V. Elías, G. Ferrero, P. Carraro, S. Casuscelli, G. Eimer. *Adsorption* 25 (2019) 1299.