



Asociación  
Mexicana de  
Carbono, A.C.



# Congreso de la **AMEXCarb** 2017

Del 14 al 17 de Noviembre



**IPICYT**

INSTITUTO POTOSINO DE  
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Noviembre, 2017

## **BIENVENIDA**

Segundo Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono  
AMEXCarb2017

A nombre del comité organizador, les doy la mas cordial bienvenida al AMEXCarb2017. Este es el segundo congreso de la Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb), en el que nos reunimos investigadores, estudiantes y colegas de la industria con el fin de discutir ideas de interés mutuo que involucran aspectos científicos y tecnológicos de materiales a base de carbono.

Tendremos el gusto de presenciar cuatro conferencias plenarias de distinguidos investigadores procedentes de Francia, México, Estados Unidos de América y Chile, además de 69 contribuciones de diversas instituciones de educación superior y de la industria. Es una gran satisfacción constatar que Centros de Investigación, Universidades e Industria Privada, están participando cada vez más con la AMEXCarb. Lo anterior se ha reflejado en una excelente participación de Investigadores Mexicanos en los Talleres de la Federación Latinoamericana de Carbono (<http://fedlatcarbono.org>), que se han llevado a cabo en Uruguay y Chile. Cabe mencionar que la AMEXCarb tiene el compromiso de llevar a cabo el cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC4) en México en el 2020, por lo que su colaboración será primordial.

El comité organizador agradece la importante contribución de cada uno de sus resúmenes en extenso y su valiosa asistencia al AMEXCarb2017. Con la colaboración de todos Ustedes, esperamos que los congresos de la Asociación Mexicana de Carbono se conviertan en una referencia importante a nivel nacional.

Nuevamente, sean bienvenidos al AMEXCarb2017 y esperamos que tengan una excelente estancia en San Luis Potosí.

Atentamente,

Dr. René Rangel Méndez

AMEXCarb  
Presidente

## Asociación Mexicana de Carbono

La **Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb)** es una agrupación sin fines de lucro, la cual organizará un congreso bianual con invitados de diversos grupos de investigación e industrias que aportan a la ciencia y al desarrollo tecnológico en el área de materiales de carbono. Esto permitirá la colaboración industria-academia y entre investigadores. A través de la AMEXCarb se podrán difundir los avances científicos relacionados a la formación, estructura, propiedades, comportamiento y aplicación tecnológica de los materiales a base de carbono. Lo anterior incluye pero no está limitado a las siguientes líneas de investigación: adsorción, aplicaciones médicas y ambientales, catálisis, capacitores, carbonizados, composites, electroquímica, grafito, materiales magnéticos, nanoestructuras de carbono, síntesis de carbones activados y surfactantes.

### Objetivos:

- Promover las relaciones entre los grupos mexicanos que hacen investigación científica básica y aplicada en torno al carbono para favorecer el crecimiento de esta importante área de Investigación, Desarrollo e Innovación.
- Promover la colaboración entre grupos de investigación que permita la formación de recursos humanos de nivel licenciatura y de posgrado, con la finalidad de generar a corto y mediano plazo un número importante de nuevos investigadores y técnicos en esta área del conocimiento.
- Promover la creación de la Revista Mexicana de Carbono, para la divulgación de la ciencia, tecnología y cualquier otro aspecto relativo a la síntesis y uso de materiales a base de carbono.
- Servir de puente de comunicación entre investigadores, estudiantes, productores y usuarios, para establecer una relación que permita el desarrollo de prototipos industriales.
- Promover ante el ejecutivo federal un plan intenso de inversión Nacional en torno a la investigación básica y aplicada en las diferentes formas de carbono.
- Promover la celebración de congresos científicos bianuales con la denominación de "Encuentro de la Asociación Mexicana de Carbono", y organizar cursos sobre los fundamentos, aplicaciones y desarrollo tecnológico de los materiales a base de carbono.
- Promover la incorporación y participación de la Asociación Mexicana de Carbono en la Federación Latinoamericana de Carbono (FLC) y en las Conferencias Mundiales Anuales de Carbono que se celebran alternativamente cada año en Asia, Europa y América.

## Segundo Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono AMEXCarb2017

### COMITÉ CIENTÍFICO

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta	(CIQA)
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	(IPICYT-DMA)
Dr. Felipe Caballero Briones	(IPN-Altamira)
Dr. Gerardo García Naumis	(UNAM-IF)
Dr. Jaime Ortiz López	(IPN-ESFM)
Dra. Margarita Miranda Hernández	(UNAM-IER)
Dr. René Rangel Méndez	(IPICYT-DCA)
Dr. Roberto Leyva Ramos	(UASLP-CQ)

### COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	(IPICYT)
M. en C. Dulce Partida Gutiérrez	(IPICYT)
Dr. Héctor Javier Amézquita García	(UANL)
Dra. María Luisa García Betancourt	(UAEM)
Dra. Nancy Verónica Pérez Aguilar	(UAdeC)
Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores	(UASLP)
Dr. René Rangel Méndez	(IPICYT)
Dra. Virginia Hernández Montoya	(ITA)

Asociación  
Mexicana de  
Carbono, A.C.

## -CONFERENCISTAS INVITADOS-



### **PROF. CONCHI ANIA**

Centre National de la Recherche  
Scientifique Orléans, Francia

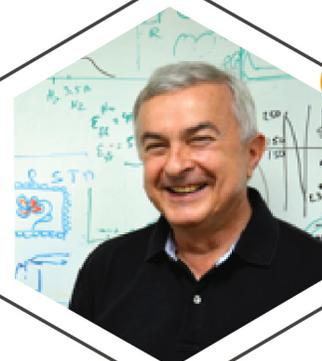
Fotoquímica y carbones: perspectivas  
y retos hacia nuevos materiales y  
aplicaciones



### **PROF. ELENA GOLOVATAYA**

Centro de Ciencias Aplicadas y  
Desarrollo Tecnológico Universidad  
Nacional Autónoma de México

Química Verde de Nanocarbons



### **DR. JACEK JAGIELLO**

Micromeritics Instrument  
Corporation, EUA

Employing Adsorption of Oxygen Instead  
of Nitrogen for the Characterization of  
Carbon Nanopore Structure



### **PROF. JUAN MATOS LALE**

Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT),  
Universidad de Concepción (UdeC), Chile  
Nanomateriales a Base de Carbono para la  
Producción de Energía Sostenible y la  
Remediación Ambiental

## PATROCINADORES

This congress was sponsored by the Department of the Navy, Office of Naval Research

### ORO



# C<sup>a</sup>rbotecnia

### PLATA



### BRONCE





## PROGRAMA GENERAL

**· NOVIEMBRE 2017 ·**



Asociación  
Mexicana de  
Carbono, A.C.

### **MARTES 14**

- 16:00-17:00 — Registro
- 17:00-20:00 — Cocktail de Bienvenida

### **MIÉRCOLES 15**

- 8:00-9:00 — Registro / Ceremonia de inauguración
- 9:00-10:00 — Sesión plenaria
- 10:00-10:20 — Coffee Break
- 10:20-11:20 — Sesión plenaria
- 11:20-12:20 — Presentaciones Orales
- 12:20-12:40 — Coffee Break
- 12:40-14:00 — Presentaciones Orales
- 14:00-16:00 — Comida
- 16:00-17:20 — Presentaciones Orales
- 17:20-19:00 — Sesión de posters

### **JUEVES 16**

- 8:00-9:00 — Registro
- 9:00-10:00 — Sesión plenaria
- 10:00-10:20 — Coffee Break
- 10:20-12:00 — Presentaciones orales
- 12:00-12:20 — Coffee Break
- 12:20-13:40 — Presentaciones Orales
- 13:40-15:40 — Comida
- 15:40-17:00 — Presentaciones Orales
- 17:00-19:00 — Sesión de posters
- 20:00 — Cena de gala

### **VIERNES 17**

- 8:00-9:00 — Registro
- 9:00-10:00 — Sesión plenaria
- 10:00-10:20 — Coffee Break
- 10:20-12:00 — Presentaciones Orales
- 12:00-12:20 — Coffee Break
- 12:20-13:40 — Presentaciones Orales
- 13:40-14:00 — Ceremonia de Clausura
- 14:00-16:00 — Comida

## MIÉRCOLES 15 DE NOVIEMBRE DE 2017

	08:00-09:00	Registro y Ceremonia de Bienvenida AMEXCarb <i>Dr. René Rangel Méndez</i>	
PLENARIA	09:00	Fotoquímica y Carbones: Perspectivas y Retos hacia Nuevos Materiales y Aplicaciones <i>Prof. Conchi O. Ania</i>	
	10:00-10:20	<b>RECESO</b>	
PLENARIA	10:20	Employing Adsorption Of Oxygen Instead of Nitrogen for the Characterization of Carbon Nanopore Structure <i>Dr. Jacek Jagiello</i>	
		<b>Moderador: Dr. Emilio Muñoz</b>	
M1	11:20	<i>B.A. Maya Domínguez, C. Guarneros Aguilar, E. Cruz Zaragoza, F. Caballero Briones</i>	Preparación y caracterización de materiales basados en grafeno para dosimetría de radiación gamma
M2	11:40	<i>L. Rodríguez, M. Moreno, U. Sierra, S. Fernández</i>	Síntesis en un paso de nanocompuestos de Grafeno-Ag y Magnetita por exfoliación-dopado de grafito
M3	12:00	<i>C. C. Quintero-González, A. J. Cortés-López, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Decoración de nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno y nanopartículas de plata: nanotubos de carbono
M4	12:40	<i>A. Gomis-Berenguer, C.O. Ania</i>	Fotocorrosión de ánodos de carbono nanoporosos por acción de irradiación visible y UV
M5	13:00	<i>S.L. Romo-Ávila, A. Bañuelos Frías, E. Muñoz Sandoval, R.A. Guirado-López</i>	Síntesis y Estructura de Complejos tipo Liposomas/Nanotubos de Carbono: Nuevos Compositos para posibles aplicaciones Biológicas

M6	13:20	A.H. Gómez-Gutiérrez, N.V. Pérez-Aguilar, M.C. Barriocanal-Rueda, J.E. Hernández Chavero, C. Nieto Delgado, E. Oyervides Muñoz	Evaluación de la plasticidad para identificar un carbón adecuado para coquización
M7	13:40	B.S. Barajas Elías, J.R. Rangel-Méndez, F. Caballero-Briones, J.A. Arcibar-Orozco	Transformación de residuos de la curtiduría en materiales carbonáceos funcionalizados con nanopartículas metálicas para la remoción de contaminantes de solución acuosa
14:00-16:00 <b>COMIDA</b>			
<b>Moderador: Dra. Elena Golovataya</b>			
M8	16:00	G. Grosó Cruzado	Cuando el carbón activado perfecto en el laboratorio, resulta no serlo en la práctica
M9	16:20	A.Z. Martínez-Elena, G. Ortega-Cervantes, G. Rueda-Morales J. Ortiz-López	Estudio del transporte eléctrico de compósitos conformados por nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz polimérica
M10	16:40	J.L. Fajardo-Díaz, A.J. Cortés-López, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval	Influencia de las condiciones de síntesis en el crecimiento de nuevas nanoestructuras de carbono
M11	17:00	E. Vences Álvarez, E. Razo Flores, J.R. Rangel Méndez	Efecto de la sustitución de agua de pozo por agua residual tratada en la capacidad de adsorción de oro de carbón activado
17:20-19:00 <b>PRESENTACIÓN DE POSTERS</b>			

## ● JUEVES 16 DE NOVIEMBRE DE 2017

PLENARIA 09:00 **Química Verde de Nanocarbonos**  
Prof. Elena Golovataya

10:00-10:20 **RECESO**

**Moderador: Dra. Margarita Miranda**

J1	10:20	A.I. Zárate, L.V. González, L.A. Godínez, J. Manríquez, R. Antaño	Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón para su potencial aplicación en procesos electroquímicos
J2	10:40	C.E. Flores-Chaparro, C.J. Barbosa-DeCastilho, I. Külaots, R.H. Hurt, J.R. Rangel-Méndez	Materiales híbridos de óxido de grafeno pilaredo con quitosano para la remoción de compuestos aromáticos en agua
J3	11:00	S. Vélez	Beneficios y aplicaciones de la técnica de Carbón Orgánico Total (TOC) en el laboratorio ambiental, procesos de fotocatalisis, alimentos e industria farmacéutica
J4	11:20	M. Martínez Cartagena, S. Fernández Tavizon, J. Romero	Síntesis Biomimética de Compósitos PANI/óxidos de Nitruro de Carbono Grafíticos y su Uso en Almacenamiento de Energía
J5	11:40	N. Gutiérrez-Pérez, E. García-Díaz, M.P. Elizalde-González	Grupos superficiales ácidos como sitios activos efectivos en la adsorción de tiofenos sobre carbón activado
12:00-12:20 <b>RECESO</b>			
<b>Moderador: Dr. Carlos Ávila</b>			
J6	12:20	J. Bernal-Martínez, R. Betancourt-Galindo, F. Caballero-Briones, K. Chávez, E. Pérez, R. Godínez-Fernández	Óxido de grafeno magnético y nanomagnetita modulan el comportamiento de nado del <i>Paramecium</i>
J7	12:40	R. Sánchez Salas, F. López Urías, E. Muñoz Sandoval, R. Cruz Silva, Takeuchi Kenji, M. Endo, A. Morelos Gómez	Water desalination treatment by Graphene Oxide membrane (effect in the variation of synthesis and local parameters)
J8	13:00	H.J. Amezquita-García, J.R. Rangel-Mendez	Factores que afectan la transformación química de los contaminantes H <sub>2</sub> S y 4-nitrofenol sobre fibras de carbón activado como mediadores redox

J9	13:20	<i>J.I. Bueno-López, J.R. Rangel-Méndez, F.J. Cervantes</i>	Efecto de las interacciones óxido de grafeno y almidón en el proceso de digestión anaerobia
13:40-15:40 <b>COMIDA</b>			
<b>Moderador: Dr. Jaime Ortiz</b>			
J10	15:40	<i>E. Toral-Sánchez, R.H. Hurt, F.J. Cervantes, J.R. Rangel-Méndez</i>	Síntesis de nanosacos magnéticos de óxido de grafeno y su aplicación en la transformación de iopromida
J11	16:00	<i>N. Pino, D. López</i>	Efecto de la interacción metal-soporte en la hidroxilación del anisol
J12	16:20	<i>R. Ocampo-Pérez, V. Díaz-Blancas, C.G. Aguilar Madera, A. Parra-Marfil, R. Leyva-Ramos</i>	Papel de la Difusión Intraparticular durante la Adsorción de Contaminantes sobre Materiales de Carbono
J13	16:40	<i>M. Navarro Rosales, C.A. Ávila Orta, M.G. Neira Velázquez, J. Valdez-Garza, P. González Morones</i>	Síntesis de Nanohíbridos de grafeno/ Poliamida-6 mediante un método de Química Verde. Evaluación de propiedades eléctricas
17:00-19:00 <b>PRESENTACIÓN DE POSTERS</b>			
20:00 <b>CENA AMEXCarb</b>			

## VIERNES 17 DE NOVIEMBRE DE 2017

PLENARIA 09:00 **Nanomateriales a Base de Carbono para la Producción de Energía Sostenible y la Remediación Ambiental**  
*Prof. Juan Matos Lale*

10:00-10:20 **RECESO**

**Moderador: Dr. Roberto Leyva**

V1	10:20	<i>L.A. Romero-Cano, L.V. González-Gutiérrez, H. García-Rosero, F. Carrasco Marín, D.P. Nava-Gómez, G. Ramos-Sánchez</i>	Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía
V2	10:40	<i>A. Lara Aceves, L.F. Cházaro Ruiz, M. Arroyo, A. Ramírez-Monroy</i>	Fulereo C <sub>60</sub> como Dopante de un Polímero Organometálico de Hierro
V3	11:00	<i>C.A. Covarrubias-Gordillo, F. Soriano-Corral, C. A. Ávila-Orta, V.J. Cruz-Delgado, J.M. Mata-Padilla, R. Sierra-Ávila, J.A. Valdez-Garza</i>	Estudio de la modificación por plasma de nanopartículas de carbono sobre la morfología y propiedades eléctricas de una matriz de polipropileno
V4	11:20	<i>P.L. Lugo de León, C. St. Thomas, R. Guerrero Santos</i>	Nanopartículas poliméricas autoensambladas como agente porógeno en la activación de carbón de origen vegetal
V5	11:40	<i>M.L. García-Betancourt, H.G. Silva Pereira, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Efecto del tratamiento térmico a temperatura moderada y tiempos prolongados sobre las funcionalidades del compuesto de nanotubos de carbono nitrogenados y de hierro
12:00-12:20 <b>RECESO</b>			
V6	12:20	<i>R. Cervantes-Alcalá, G. Arroyo García, W. García-García, M. Miranda Hernández</i>	Efecto de la activación del papel carbono "Toray" en la respuesta electroquímica como electrodo en celdas de flujo
V7	12:40	<i>A. Casanova, A. Gomis-Berenguer, M.D. Calzada, C.O. Ania</i>	Preparación de materiales grafénicos nanoporosos
V8	13:00	<i>J.J. Vivas-Castro, G.L. Rueda-Morales, G. Ortega-Cervantes, J. Ortiz-López</i>	Síntesis de grafeno usando como fuente de carbono cinta adhesiva conductora de Cu

V9	13:20	G. Z. Velasco Álvarez, L.A. Romero Cano, L.V. González Gutiérrez	Estudio del mecanismo de adsorción de Ag <sup>+</sup> sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja empleando electrodos de pasta de carbono
	13:40-14:00	<b>Ceremonia de Clausura AMEXCarb 2017</b> Dr. René Rangel Méndez	
	14:00-16:00	<b>COMIDA</b>	

## PRESENTACIÓN DE POSTERS



### MIÉRCOLES 15 DE NOVIEMBRE DE 2017 / 17:20-19:00

	AUTORES	TÍTULO
PM1	A.A. Acosta Herrera, L.F. Cházaro Ruíz, J.A. Arcibar Orozco, J.R. Rangel Méndez	Desulfuración y desnitrógenación de un diésel modelo con carbón activado modificado con (oxi)hidróxidos de Fe y Mn
PM2	J. Bernal-Martínez, F. Caballero-Briones and R. Godínez-Fernández	El carbón activado y nanomateriales de carbono eliminan la urea de las soluciones fisiológicas
PM3	L.A. Herrera-Haro, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías	Efecto del azufre en la producción de nanoesponjas de carbono
PM4	A. Rivera Tostado, O. Aguilar Juárez	Prospección, caracterización y evaluación del potencial productor de H <sub>2</sub> en cultivos en lote de vinazas tequileras
PM5	J.M. Baas López, D.E. Pacheco Catalán, G. Canche Escamilla, S. Duarte Aranda	Evaluación del desempeño de materiales carbono para capacitores electroquímicos obtenidos a partir biomasa de plantas nativas del estado de Yucatán
PM6	O. Morales Cruz, F. López Urías, E. Muñoz Sandoval, S. Tehuacanero Cuapa, M.L. García Betancourt	Nanocintas de carbono y estudio de sus nanopartículas metálicas catalizadoras

PM7	<i>S.J. Segovia Sandoval, M.S. Berber Mendoza, R. Ocampo Pérez, N.A. Medellín Castillo, P.E. Díaz Flores, M. Gallegos García, G.K. Loredó Martínez, L.G. Hernández de la Rosa</i>	Adsorción de Pb (II) y Metronidazol sobre carbones activados modificados con ácido cítrico
PM8	<i>M.A. González Lara, R. Santoyo Cisneros, J.R. Rangel Méndez, L.F. Cházaro Ruiz</i>	Modelación Matemática del Proceso de Electroadsorción de As(V) Empleando Carbón Activado Granular
PM9	<i>M. Moreno, L. Rodríguez, U. Sierra, S. Fernández</i>	Síntesis de rGO-Cu por oxidación controlada de nanoplaquetas de grafeno
PM10	<i>A.H. Gómez-Gutiérrez, N.V. Pérez-Aguilar, M.C. Barriocanal-Rueda, J.E. Hernández Chavero, A. Rodríguez Monreal, C. Nieto Delgado, E. Oyervides Muñoz</i>	Influencia del tamaño de partícula en la oxidación del carbón lavado con medios densos
PM11	<i>A. González-Cisneros, J. Ortiz-López</i>	Detección de moléculas simples mediante listones de grafeno bicapa usando cálculo de primeros principios
PM12	<i>C. K. Rojas Mayorga A. Bonilla Petriciolet, J. Silvestre Albero, I. A. Aguayo Villareal, F. J. Barragán Vázquez, V. Ibarra Galván</i>	Propiedades del carbón de hueso modificado con especies metálicas para la defluoración del agua
PM13	<i>M.C. Fernández de Córdoba, L. Balán, C.O. Ania</i>	Síntesis fotoasistida de materiales de carbono nanoporosos
PM14	<i>A. Ortiz-Morales, B. Leal Acevedo, J. Ortiz-López, G.L. Rueda-Morales, G. Ortega-Cervantes</i>	Alótropos de carbono expuestos a campos de radiación gamma analizados con Luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) para su posible uso en dosimetría
PM15	<i>R. Santoyo Cisneros, L.F. Cházaro Ruiz, J.R. Rangel Méndez</i>	Electroadsorción de arseniato sobre electrodos de carbón activado granular: efecto de la química superficial

PM16	<i>L. Delgadillo Velasco, V. Hernández Montoya, F.J. Cervantes, M.A. Montes-Morán, D. Lira-Berlanga</i>	Obtención de un Adsorbente Carbonoso con Propiedades Antibacterianas para la Remoción de Fluoruros del Agua
PM17	<i>A.J. Cortés-López, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Producción de Esponjas de Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno Usando Isopropanol por el Método AACVD
PM18	<i>R. González-Campuzano, J. M. Saniger, D. Mendoza</i>	Resonancias Plasmónicas en Sistemas Híbridos Formados por Nanocavidades en Placas de Aluminio y Multicapas de Grafeno

## PRESENTACIÓN DE POSTERS



Asociación  
Mexicana de  
Carbono, A.C.

**JUEVES 16 DE NOVIEMBRE DE 2017 / 17:00-19:00**

	AUTORES	TÍTULO
PJ1	<i>K. Ramirez-Muñiz, S. Song, S. Berber</i>	Recuperación de complejos de oro (Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) sobre carbón activado impregnado con azufre en solución acuosa
PJ2	<i>G. Pareyon, Ch.O. Chavarría-Velázquez, R. López-Martínez</i>	Harmonic Piezoelectric Induction onto Carbon-based Biostructures using Ultrasonic Frequency Modulation
PJ3	<i>J.A. Olvera-Martínez, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y boro
PJ4	<i>L. Chena González, D.E. Pacheco Catalán, G. Canché Escamilla, A.K. Cuentas Gallegos, J.M. Baas López S. Duarte Aranda</i>	Obtención de carbón a partir de residuos de Agave angustifolia para su potencial aplicación en supercapacitores
PJ5	<i>R. Méndez Ontiveros, C. Nieto Delgado, L. Yáñez Espinosa, J.D. Flores Rivas, J.R. Rangel Méndez</i>	Salinidad y óxido de grafeno: su influencia en la germinación de semillas y desarrollo de plántulas de dos variedades de frijol ( <i>Phaseolus vulgaris</i> L.)

PJ6	<i>M. García Becerra, O. Aguilar Juárez</i>	Aplicación de adsorbentes para la detoxificación de vinazas tequileras para su utilización como sustrato para la producción de hidrógeno
PJ7	<i>A.K. Jiménez Peña, M.S. Berber Mendoza, P.E. Díaz Flores, C. Nieto Delgado, S.J. Segovia Sandoval, N.A. Medellín Castillo, J. Mendoza Barrón</i>	Remoción de diclofenaco en solución acuosa, mediante carbón activado de cáscara de nuez pecana
PJ8	<i>U. Sierra, A. Mercado, S. Fernández</i>	Alternativas de bajo costo para la producción de materiales tipo grafeno a partir de asfalto
PJ9	<i>J.R. Rangel-Méndez, J. Matos, L. F. Cházaro-Ruíz, A. C. González-Castillo, G. Barrios-Yáñez</i>	Síntesis asistida por microondas de materiales híbridos nanoestructurados de TiO <sub>2</sub> y ZnO dopados con C para celdas solares sensibilizadas
PJ10	<i>C.L. Rodríguez-Corvera, J.L. Fajardo Díaz, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías</i>	Estudios experimentales y modelados en la incorporación de nitrógeno en nanoestructuras de carbono
PJ11	<i>R. Gómez-Aguilar, J. Ortiz-López</i>	Grafeno inducido por láser (LIG) y su uso como electrodos en transistores orgánicos flexibles
PJ12	<i>D.E. Tahuilan-Anguiano, V. Meza-Laguna, E.V. Basiuk, T. Yu Gromovoy, V.A. Basiuk</i>	Adición nucleofílica de aminas macrocíclicas a fullereno
PJ13	<i>L.E. Jiménez-Ramírez, J.L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Síntesis de Nano-estructuras de Carbono Usando un Sustrato/Catalizador no Convencional
PJ14	<i>J. Bernal-Martinez, E. Mendoza Ortega, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia-Borunda, R. Godinez-Fernández</i>	Efecto de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre el receptor a dopamina en neuronas de <i>Helix aspersa</i>
PJ15	<i>C. Nieto Delgado, J.A. Gasca Torres, J.R. Rangel Méndez</i>	Efectos de la química superficial del carbón activado y de la composición química de un lixiviado en la recuperación de oro

PJ16	<i>T. Ortiz-López, J.L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval</i>	Adsorción de moléculas orgánicas utilizando esponjas de carbono dopadas con nitrógeno sintetizadas por el método de deposición química de vapor (CVD)
PJ17	<i>I.A. Aguayo-Villareal, M.A. Montes-Morán, C.K. Rojas-Mayorga, R. Muñiz-Valencia, J. González</i>	Efecto de la química superficial y las propiedades texturales del carbón de cáscara de hueso de durazno ( <i>Prunus persica</i> ) en la adsorción de SO <sub>2</sub>
PJ18	<i>M.A. Cárdenas-Gutiérrez, A. Carrillo-Parra, F. Correa-Méndez, F.E. Pedraza-Bucio, P. López-Albarrán, J.G. Rutiaga-Quiñones</i>	Estudio preliminar sobre el análisis químico de la biomasa de diferentes maderas con fines dendroenergéticos

## Preparación y caracterización de materiales basados en grafeno para dosimetría de radiación gamma

Maya Domínguez B. A.\*, Guarneros Aguilar C.\*\* , Cruz Zaragoza E.\*\*\*.  
Caballero Briones F.\*

\*Instituto Politécnico Nacional, GESMAT, CICATA Altamira.

\*\*CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, GESMAT, CICATA Altamira.

\*\*\*Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México.

**Palabras clave:** Termoluminiscencia, Grafeno, ZnS.

### Resumen.

Los dosímetros termoluminiscentes miden la emisión de luz de un material, que puede ser aislante o semiconductor, después de la absorción de energía procedente de una fuente de radiación. Las ventajas que muestran estos dispositivos son una sensibilidad alta a los fotones gamma, estabilidad química y al medioambiente. En trabajos recientes se ha determinado que el óxido de grafeno decorado con ZnS presenta una respuesta lineal en un amplio rango de dosis de radiación gamma (1-50 kGy). En este trabajo se prepara óxido de grafeno por el método de Hummers y se decora con ZnS por dos diferentes métodos, hidrotérmico y ultrasonido. Se estudia el efecto de la concentración de precursores y tiempo de reacción sobre los parámetros de estructura, composición, morfología y estructura electrónica del grafeno decorado con ZnS sobre las propiedades termoluminiscentes del material a diferentes dosis de radiación gamma. Se discute la aplicación de los materiales preparados en dosímetros termoluminiscentes en el rango terapéutico de la radiación gamma.

### Introducción.

La radiación ionizante, es un tipo de energía liberada en forma de ondas electromagnéticas (fotones gamma o fotones X) o partículas (alfa, beta y neutrones).

En particular, la radiación gamma se utiliza como tratamiento en diferentes tipos de cáncer [1], ya que se aprovechan los efectos de la radiación ionizante sobre las células cancerígenas haciendo roturas en su ADN, evitando que crezcan y se dividan, y de esta manera destruirlas. Sin embargo, la desventaja de este tipo de tratamiento es que las células sanas cercanas son afectadas por la radiación, por lo que conocer la dosis necesaria absorbida es de gran importancia para lograr un tratamiento eficaz [2,1]. Los dosímetros para el área médica deben ser sensibles, precisos, exactos, tener una respuesta a las dosis de radiación intensa, y ser estables químicamente [1].

Los dosímetros termoluminiscentes (*thermoluminescent dosimeters* – TLD) miden la emisión de luz en un material aislante o semiconductor después de la absorción de la energía de una fuente de ionización, que es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado [2], las ventajas que muestran estos dispositivos son una estructura

sencilla de la curva de brillo, alta sensibilidad a los fotones gamma, estabilidad química, respuesta lineal (dosis *versus* Termoluminiscencia), tamaño pequeño y posible operación para mediciones *in vivo* [2]. Entre los materiales para TLDs se han estudiado películas policristalinas de diamante depositadas químicamente en fase vapor (CVD) con espesores de de 180 y 500  $\mu\text{m}$  y se expusieron a los fotones gamma en intervalos de dosis de 1 a 300 Gy; ambas películas mostraron un comportamiento de dosis lineal en el intervalo de 1 a 50 Gy y un comportamiento sublineal para dosis más altas, las ventajas que muestra el diamante CVD es el costo relativamente bajo comparado con el diamante natural, la compatibilidad que tiene con el tejido humano, es químicamente inerte, sin embargo, el estado de la técnica CVD no permite la reproducibilidad de los lotes del material [3].

También se ha estudiado la respuesta termoluminiscente del óxido de grafeno (Graphene oxide – GO), óxido de grafeno reducido (reduced graphene oxide – RGO) y grafeno decorado con ZnS en un intervalo de dosis de 1 a 50000 Gy, encontrándose que el RGO no presenta respuesta, el GO tiene una tendencia lineal en intervalos de 1 a 100 Gy y el grafeno decorado muestra una tendencia lineal en un intervalo de 1 a 50000 Gy, lo cual en principio lo hace un buen material, sin embargo, no se reporta la influencia de las propiedades modificables del material como la distribución de las partículas de ZnS sobre el GO en la linealidad o la sensibilidad a cada rango de dosis y tampoco se describe el mecanismo por el cual el uso de GO favorece la respuesta del material [4].

Por lo tanto, en este trabajo se estudiará el efecto de la concentración de precursores, y tiempo de reacción para variar la relación ZnS/GO en grafeno decorado con ZnS y sobre las propiedades termoluminiscentes del material a diferentes dosis de radiación gamma.

### **Materiales y métodos.**

Los reactivos son de grado analítico y se utilizan sin purificación adicional. El procedimiento de síntesis GO consiste en el método de Hummers modificado mezclando 1g grafito, 0.50 g  $\text{NaNO}_3$  y 23 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado mantenido a 5 °C en agitación continua durante 5 min. Después, se añadió lentamente 3 g de  $\text{KMnO}_4$ . Manteniendo la mezcla a 5 °C agitando durante 2 h elevar su temperatura de reacción a 35 °C y manteniéndola por 30 min con agitación vigorosa. Añadimos 46 ml de agua desionizada a la suspensión en consecuencia del calor de hidratación elevando la temperatura a 98 °C. Después, añadimos 140 ml de agua desionizada y 10 mL de peróxido de hidrógeno (10 % v/v). El producto resultante se separó por filtración al vacío. El GO resultantes se lava repetidas veces con solución de HCl diluido (5 %) y agua desionizada. Después el agua atrapada se remueve secando a 60 °C en un horno por 12) [5].

La síntesis de G-Zn consiste en mezclar GO,  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y agua destilada, seguido por la adición de una solución de  $\text{NH}_3$  para ajustar el pH aproximadamente a 9. A continuación, una cantidad de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  se disuelve en agua destilada, y se añade a la mezcla anterior. Después se da tratamiento con ultrasonido durante 30 min, la suspensión se transfiere a un reactor de Teflón que se introduce al autoclave, que se mantiene a una temperatura de 140 °C durante 10 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto resultante se lava con agua destilada varias veces, y se seca a vacío a 50 °C durante 24 h. Otro procedimiento de elaboración del Grafeno decorado con ZnS fue vía *in situ* en ultrasonido por una hora, siguiendo el procedimiento anterior sin la autoclave, variando las concentraciones de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para obtener diferentes relaciones ZnS/GO [6]. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X con

radiación CuK $\alpha$ , por microespectroscopia Raman usando un láser de excitación de 632 nm y por microscopia electrónica de transmisión. La conductividad y la densidad de portadores del material se midió por efecto Hall. Se estudió la respuesta de fotoluminiscencia y la respuesta termoluminiscente se midió después de irradiar las muestras con dosis de 1 a 100 Gy.

## Resultados y discusiones.

En la Figura 1 se muestran los patrones de XRD del GO y el grafeno decorado con ZnS. La muestra de GO muestra señales en 2 theta en 11.13° y 42.5°, que corresponden a los planos (002) y (100). En las muestras decoradas con ZnS por los diferentes métodos y concentraciones de ZnS aparecen señales en 28°, 47° y 56° que corresponden a los planos (111), (220) y (311) de la estructura cubica del ZnS; los ángulos en 12-14° y 42° son asignados al GO. El material preparado por método hidrotérmal presenta mayor cristalinidad respecto a los preparados por ultrasonicación y ya no se observan los picos del GO como en las segundas muestras. Esto podría reducir la respuesta a bajas dosis de radiación, ya que está reportado que el GO tiene respuesta lineal en este rango [3].

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman; en el GO las señales que se observan son en 1615 cm<sup>-1</sup> (banda G) que corresponde al modo vibracional del grafito E<sub>2g</sub> y relacionado con el modo vibracional sp<sup>2</sup> de la red de grafito en la red hexagonal, y la señal 1351 cm<sup>-1</sup> (banda D) está asociada con defectos presentes en la red del grafeno [5]. La intensidad de las bandas D y G asociadas al GO se incrementan conforme se reduce la proporción de ZnS. No se observaron los picos LO característicos del ZnS a bajos números de onda, lo que sugiere que estos modos se enmascaran por la presencia del GO.

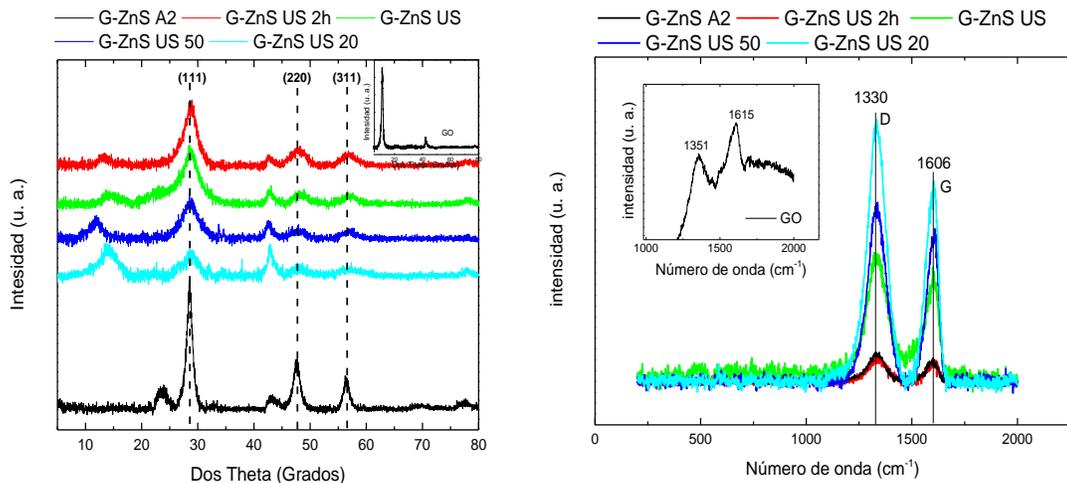


Figura 1. – Patrones de XRD del GO (inserto) y G-ZnS con diferente proporción ZnS/GO y preparado hidrotérmalmente y por sonicación.

Figura 2. – Espectro Raman del GO (inserto) y G-ZnS con diferente proporción ZnS/GO.

### Agradecimientos.

Proyecto financiado por SIP-IPN 20161804. Agradecemos al Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”-BUAP las facilidades otorgadas en la realización de las medidas de Micro Raman, así como al MC Sebastian Pacheco Buendia por su apoyo en las mediciones de XRD.

### Referencias

1. Funaro, M., Sarno, M., Ciambelli, P., Altavilla, C., & Proto, A. (2013). Real time radiation dosimeters based on vertically aligned multiwall carbon nanotubes and graphene. *Nanotechnology*, **24**(7), 075704.
2. Pekpak, E., Yilmaz, A., & Ozbayoglu, G. (2010). An overview on preparation and TL characterization of lithium borates for dosimetric use. *The Open Mineral Processing Journal*, **3**(1) 14-24.
3. Gastélum, S., Cruz-Zaragoza, E., Meléndrez, R., Chernov, V., & Barboza-Flores, M. (2006).  $\gamma$  radiation thermoluminescence performance of HFCVD diamond films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **248**(1), 103-108.
4. Sharma, G., & Gosavi, S. W. (2014). Thermoluminescence properties of graphene–nano ZnS composite. *Journal of Luminescence*, **145**, 557-562.
5. Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, **153**, 209-220.
6. Xue, L., Shen, C., Zheng, M., Lu, H., Li, N., Ji, G., ... & Cao, J. (2011). Hydrothermal synthesis of graphene–ZnS quantum dot nanocomposites. *Materials letters*, **65**(2), 198-200.

## Síntesis en un paso de nanocompuestos de Grafeno-Ag y Magnetita por exfoliación-dopado de grafito

Lucía Rodríguez, Melissa Moreno, Uriel Sierra\*, Salvador Fernández\*.

\* Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

**Palabras Clave:** grafeno, nanocompuestos-grafeno.

### Resumen.

Se presenta procedimiento para preparar polvos de nanoplaquetas de grafeno (NPG) a partir de grafito por tratamiento de alto esfuerzo de corte en diferentes solventes. Los polvos se funcionalizan por adición de (nanopartículas) NPs de metales u óxidos de metales de transición o, en un solo paso, por la adición de sus precursores a las suspensiones de nanoplaquetas generadas durante la exfoliación y la posterior conversión de los precursores a metales o sus óxidos. Durante el tratamiento las NPs se depositan sobre la superficie de las láminas de grafeno generando compuestos de grafeno-NPs.

### Introducción.

El grafeno es el nombre dado a una mono-capa de átomos de carbono empaquetados en una red parecida a un panal de abejas en 2D, y esto es el componente básico de los materiales grafiticos<sup>1</sup>. El grafeno tiene muchas cualidades entre las que destacan: la rigidez mecánica, resistencia, elasticidad y gran conductividad térmica y eléctrica por mencionar algunas que lo hacen un material supremo<sup>2</sup>. Estas propiedades sugieren que el grafeno podría reemplazar a otros materiales en aplicaciones existentes<sup>3</sup>. Las tecnologías para la producción de grafeno a partir de grafito (exfoliación en fase líquida, oxidación, exfoliación, reducción) se encuentran entre las más prometedoras desde un punto de vista industrial ya que pueden ser fácilmente escaladas a un costo relativamente bajo<sup>4</sup>. Recientemente se ha publicado un nuevo método para obtener grafeno libre de defectos utilizando exfoliación por corte en diferentes disolventes<sup>5</sup> y demuestran que es una alternativa escalable para evitar la exfoliación por sonicación para obtener un material de grafeno. Tomando en cuenta estas aportaciones, el objetivo de este trabajo es preparar grafeno por corte de alto esfuerzo y al mismo tiempo poder funcionalizar con NPs metálicas en un solo paso.

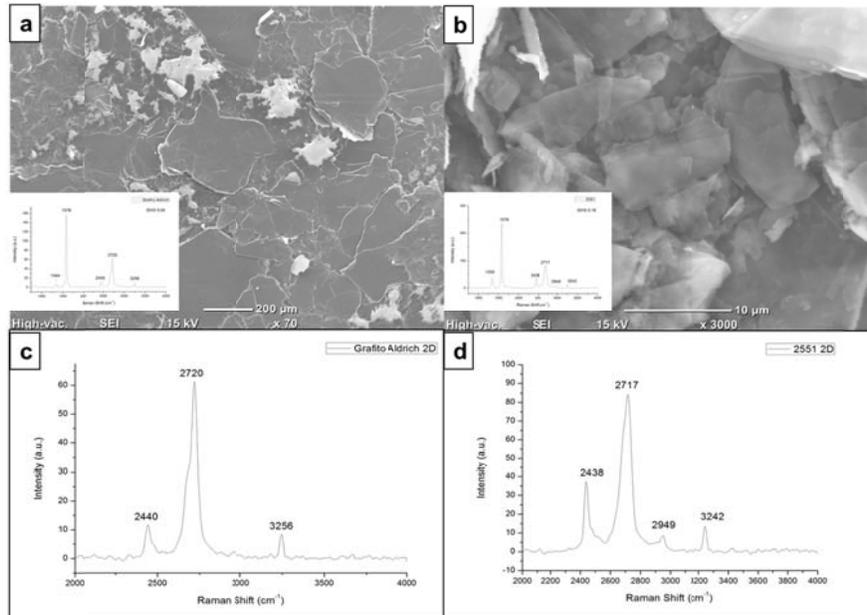
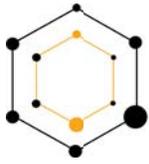
### **Materiales y métodos.**

Las nanoplaquetas de grafeno se obtuvieron por tratamiento de suspensiones de grafito o grafito expandible Asbury tratado térmicamente para lograr su expansión, los grafitos se mezclaron por tiempos variables utilizando un mezclador de alto esfuerzo de corte en diferentes solventes (agua, isopropanol, glicerol), las suspensiones se filtraron de forma directa mientras que la obtenida en glicerol se diluyó en metanol (MeOH) y el sólido se lavó repetidamente con MeOH caliente para lograr la total remoción del glicerol. Los polvos se secaron en horno eléctrico y caracterizaron.

Se prepararon suspensiones de las NPG en diferentes solventes y se agregaron NPs de magnetita o plata preparadas separadamente; se utilizaron cloruro férrico y ferroso, sulfato ferroso o nitrato de plata grado reactivo de Aldrich. En una variación, las suspensiones intermedias se mezclaron con los precursores de las NPs y se precipitaron por adición de sosa o de reductores (borohidruro de sodio o ácido ascórbico; grado reactivo Aldrich) para sintetizar las nanopartículas *in situ*. Se emplearon diferentes medios de mezclado (US, Turrax o mezclador de alto esfuerzo de corte Ross), solventes (agua, IPA, etilenglicol), relaciones en peso de NPG-NPs o sus precursores, tiempos de tratamiento y temperatura. Todos los productos resultantes se caracterizaron por FTIR, XRD, SEM, TEM y TGA, después de filtrar, lavar y secar.

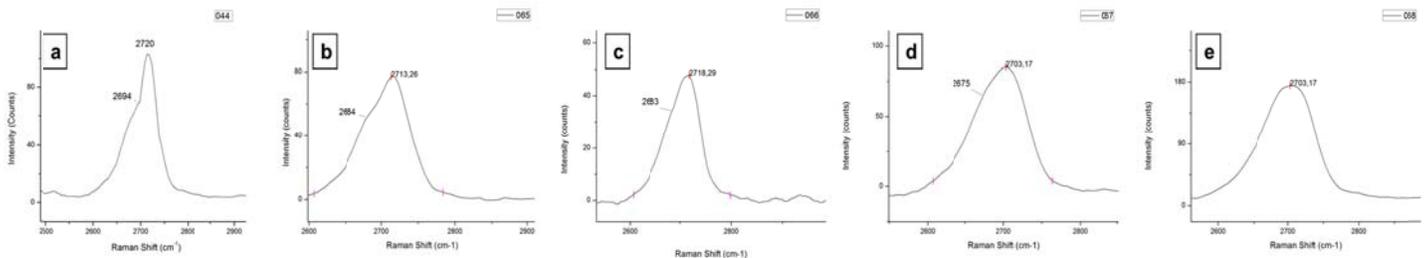
### **Resultados y discusión.**

Al someter grafito Aldrich a tratamiento de alto esfuerzo de corte en diferentes disolventes, variando las proporciones de peso-volumen, los tiempos de tratamiento, la velocidad de mezclado y la temperatura de las mezclas suspendidas, se observa que es posible obtener materiales que, por comparación de la intensidad de la señal de grafito obtenida por difracción de Rayos X (DRX 2 theta), han perdido de 78% hasta 98.5% de intensidad de señal del grafito precursor; se toma esta observación como indicativa del grado de desestructuración del ordenamiento original y como indicio del grado de exfoliación de los materiales carbonosos de partida. En la Figura 1(a y b) se muestran las microfotografías de SEM junto con sus espectros Raman en donde se observa el cambio de la estructura gráfica original y su separación en láminas con bajo número de capas apiladas. La comparación de los espectros Raman 2D (Figura 1, c y d)) del grafito original con el exfoliado muestra cambios en la posición de las señales de las bandas D, G y 2D; el corrimiento de la señal 2D originalmente en 2,720 a 2,717  $\text{cm}^{-1}$  y la modificación de su geometría, la que muestra un marcado crecimiento de su componente 2D<sub>1</sub> indicativo de nanoplaquetas con un bajo número de capas, en concordancia con lo observado en las microfotografías.



**Figura 1.** Imágenes de SEM y Raman de a) grafito de partida Aldrich, b) grafito exfoliado, c) espectro Raman 2D de grafito de partida Aldrich y d) espectro Raman 2D de grafito exfoliado.

Utilizando las NPG para doparlas con magnetita, se encontró que se deposita con facilidad sobre las NPG y se determinó que el método de preparación de los óxidos de Fe modifica los resultados, al igual que: la relación de contenido en peso de G-magnetita, sistema y solvente de mezclado y particularmente la adición de ácido cítrico, el que influye de manera significativa. El seguimiento de los depósitos se hizo a través de DRX, observando la intensidad de la señal gráfica, corroborando con la presencia de las reflexiones características de las magnetitas. La formación in situ de magnetitas en presencia de grafito pre-exfoliado con diferentes relaciones en peso mostró su fácil depósito, la intensidad de las reflexiones DRX aumentó al disminuir la cantidad de magnetita depositada; el desplazamiento de la señal 2D de Raman indica que los materiales están más exfoliados al tener menores proporciones de magnetita, la Figura 2 muestra un comparativo de la posición de las señales y su cambio de geometría, indicativos de la mayor exfoliación a menor contenido.



**Figura 2.** Espectros Raman del pico 2D a) grafeno exfoliado en agua, b) g-magnetita 1:2, c) g-magnetita 1:1, d) G-magnetita 1:0.5, e) g-magnetita 1:0.1.

Similares resultados se obtienen al tratar de igual forma los grafitos, por lo que se concluye que la manera más directa para preparar G-magnetita es la de someter mezclas acuosas de sulfato ferroso con grafito por 45 min a 70 °C seguidos por adición de sosa para llevar el pH de la mezcla a 11 y tratando por 15 minutos adicionales.

Se determinó que el protocolo anterior puede ser empleado con igual facilidad para generar compuestos Ag-G, en este caso por adición de nitrato de plata a suspensiones de NPGs y su posterior reducción in situ por adición de borohidruro de sodio o ácido ascórbico.

### **Conclusiones.**

El método de exfoliación de grafito por tratamiento de mezclado de alto esfuerzo de corte permite la fácil preparación de polvos de nanoplaquetas de grafeno de bajo número de capas. Las NPG pueden ser funcionalizadas secuencialmente o en un solo paso durante la exfoliación de grafito y la formación de las suspensiones de NPG; los nanocompuestos pueden ser sintetizados con diferentes contenidos en peso de grafeno-nanopartículas de magnetita o plata y otros metales y óxidos de metales de transición. Se propone un método sencillo para la obtención de materiales de grafeno que pueden ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de energía.

### **Agradecimientos.**

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 281164 de consolidación del "Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos". Uriel Sierra agradece a el apoyo al Banco Nacional de Obras y Servicios Públicos, S.N.C., en el Fideicomiso No. 2138 denominado "FONDO SECTORIAL CONACYT-SECRETARIA DE ENERGÍA-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA", para la realización de este trabajo.

### **Referencias**

1. Geim A. K. and Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007; 6: 183-191.
2. Geim A. K. Graphene: status and prospects. *Science*. 2009; 324: 1530-1534.
3. Novoselov K. S., Fal'ko V. I., Colombo L., et al. A road map for graphene. *Nature*. 2012; 490: 192-200.
4. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical Methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotech*. 2009; 4: 217-224.
5. Paton Keith R., Varrla E., et al. Scalable production of large quantities of defect-free-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials*. 2014; 13: 624-630.

## Decoración de nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno y nanopartículas de plata: nanotubos de carbono

**Claudia C. Quintero-González, Alejandro J. Cortes-López, Juan L. Fajardo-Díaz, Roque Sánchez-Salas, Florentino López-Urías, Emilio Muñoz-Sandoval\***

\*Departamento de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México.

**Palabras Clave:** nanotubos de carbono, plata, anclaje

### Resumen

En este trabajo se investigó el anclaje de nanopartículas de plata sobre nanotubos de carbono. Se usaron dos tipos de nanotubos: tubos dopados con nitrógeno (N-MWCN<sub>x</sub>) y tubos dopados con nitrógeno además de funcionalizados (FN-MWCN<sub>x</sub>). Éstos fueron sintetizados por deposición química de vapor, los precursores usados fueron ferroceno y bencilamina, para FN-MWCN<sub>x</sub> además de los precursores ya mencionados también se usó isopropanol. Esta muestra fue funcionalizada desde la síntesis, no se realizó ningún tipo de tratamiento químico. Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas por el método de reducción química antes del anclaje en los tubos. Posteriormente la decoración se llevó a cabo por filtración, los nanatubos de carbono fueron dispersados en etanol y filtrados, a esto se le agregó una alícuota de nanopartículas de plata, haciendo pasar a través de éstos las partículas, obteniendo como resultado nanotubos de carbono decorados con plata. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET), difracción de rayos X (DRX) espectroscopía de rayos X (ERX) y Raman. El posible mecanismo de anclaje es discutido.

### Introducción

El carbono es uno de los elementos que presenta alotropías, ejemplo de esto son diamante, grafito, fullerenos, grafeno, nanotubos, etc<sup>[1]</sup>; los cuales han sido de interés en la ciencia debido a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas. Actualmente los nanotubos de carbono están siendo usados como soporte para diferentes materiales como lo son partículas metálicas y de esta manera mejorar las propiedades eléctricas, catalíticas, etc. Ésto no ha sido fácil lograrlo y es que la naturaleza hidrofóbica de los nanotubos resulta en una escasa dispersión, debido a esto es necesario funcionalizarlo. Se han reportado el método covalente (por tratamientos ácidos principalmente) y no covalente (adsorción de polímeros o moléculas surfactantes sobre el nanotubo)<sup>[2]</sup> y de esta manera lograr el anclaje de partículas en los nanotubos. Algunas de las nanopartículas investigadas son Au, Pt, Cu, Ni, Pd, Fe y Ag<sup>[3]</sup>. En el caso de la Ag se busca mejorar las propiedades eléctricas, la actividad catalítica y antibacterial. Sin embargo la interacción entre partícula-nanotubo no está del todo claro y es un tema que sigue estudiando. En este trabajo se busca decorar nanotubos de carbono nitrogenados

con plata, estandarizando un método rápido y amigable al medio ambiente que pueda escalarse a nivel industrial.

### **Materiales y metodología**

Las nanopartículas de plata fueron sintetizadas por el método de reducción química. Primero se preparó 100ml de una solución acuosa al 0.001 M de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), después como agente estabilizador se le agregó 10ml de ácido gálico a la solución anterior, esto se llevó a cabo en agitación constante a condiciones ambientales. Posteriormente se ajustó el pH a 11 con una solución de NaOH al 1.0N. El resultado final es una solución coloidal con partículas de plata cuasi-esféricas de tamaños aproximadamente de 10nm.

Los nanotubos de carbono se sintetizaron por el método de deposición química de vapor, fueron empleados dos tipos: tubos dopados con nitrógeno (N-MWCNx) y tubos dopados con nitrógeno y funcionalizados (FN-MWCNx), cabe mencionar que el funcionalizado se llevo a cabo en la misma síntesis no se realizó ningún tipo de tratamiento para ésto. Los precursores usados fueron ferroceno (Sigma Aldrich, 98%) como catalizador y bencilamina (Sigma Aldrich, 99%) como proveedor de C y N como dopante. N-MWCNx fueron sintetizados a partir de una solución que contenía 2,5% en peso de ferroceno y bencilamina a una temperatura de 850° C en una atmósfera de Ar durante 30 minutos. Para FN-MWCNx se utilizó una mezcla de 97.5% en peso de bencilamina e isopropanol (CTR Scientific, 99.95%), ambos precursores fueron adicionados en una relación molar 1:1 (isopropanol promueve la formación de grupos oxigenados dando como resultado un tubo funcionalizado); además de 2.5% en peso de ferroceno. Ésto se trabajó a 850°C en una atmósfera de Ar durante una hora.

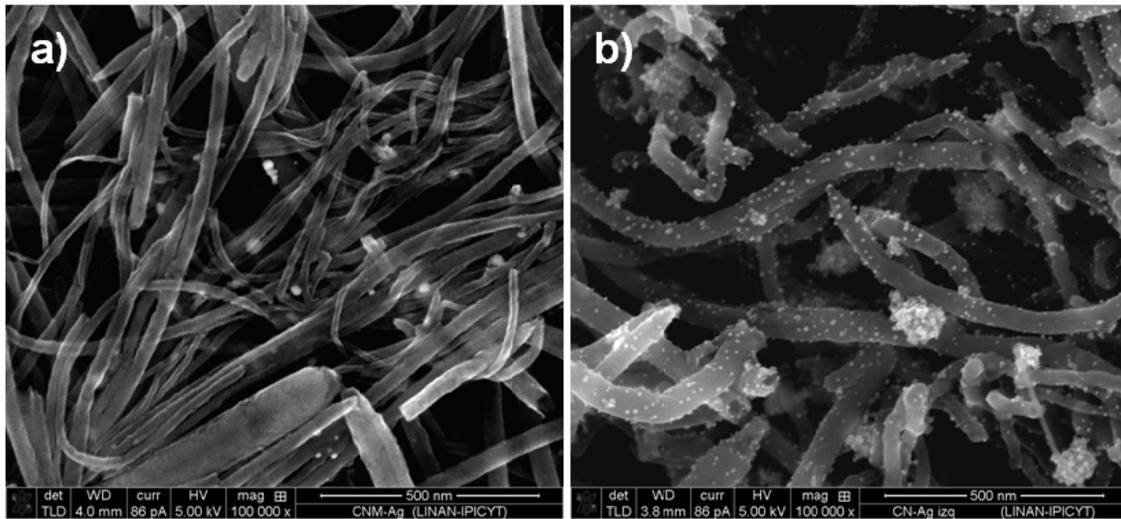
Para el proceso de anclaje de las partículas fueron usados los dos tipos de nanotubos mencionados antes. Para cada muestra se tomaron 50mg de nanotubos de carbono y fueron dispersados en 500ml de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , CTR Scientific, 99.95%), se llevaron a baño ultrasónico durante una hora a condiciones ambientales. Posteriormente se filtraron usando un matraz kitasato y una membrana de 0.200  $\mu\text{m}$ (marca), como se muestra en la figura 1, después se hizo pasar 25ml de la solución de nanopartículas de plata obteniendo como resultado N-MWCNx-Ag y FNMWCNx-Ag.

La caracterización de los nanotubos-Ag fueron realizadas con microscopio electrónico de barrido (MEB, FEI-Helios Nanolab 600), microscopio electrónico de transmisión (HR-TEM, FEI Tecnai F30), espectroscopía Raman (Raman Renishaw), difracción de rayos x (DRX, Rigaku SmartLab X-Ray Diffractometer) y espectroscopía de rayos x (XPS PHI 5000 VersaProbe II, Monochromatic Al-Ka).

### **Resultados y discusión**

A través de imágenes de microscopía electrónica de barrido se identificó la morfología de los tubos, la presencia de partículas de hierro y plata según el caso y se midieron los diámetros de los tubos y el tamaño de partícula en el caso de la plata. Los diámetros encontrados para la muestra N-MWCNx fue de 31nm y en FN-MWCNx fueron diámetros de 46nm, posteriormente esta muestras fueron decoradas con partículas de plata, de la misma manera se midieron los diámetros de las partículas en las imágenes de MEB, lo cual se encontró un tamaño promedio de 14nm en N-MWCNx-Ag y 7nm en la muestra FN-MWCNx-Ag. En la figura 1 se observan los nanotubos después del anclaje de plata,

en FN-MWCNx-Ag (Figura 1b) la cantidad de partículas de plata sobre la superficie es mayor que en N-MWCNx-Ag (Figura 1a), en ésta última la plata aparece mayormente como cúmulos. También se analizaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión, se encontró una morfología tipo bamboo el cual es característico de un nanotubo dopado con nitrógeno, además presenta un aspecto rugoso y sobre la pared se nota un grado de desorden en la estructura, como resultado de la funcionalización, debido a lo anterior es posible encontrar grupos oxigenados en la superficie del nanotubo, lo cual puede favorecer el anclaje de la plata. Posteriormente serán evaluadas las propiedades eléctricas.



**Figura 1.** Nanotubos de carbono después del anclaje de las partículas de plata. a) N-MWCNx y b) FN-MWCNx, en ésta la cantidad de partículas es mayor que en a).

## Agradecimientos

CCQG agradece a CONACYT por la beca para estudios postdoctorales. EMS agradece a la concesión CONACYT CB-2013-220744. Agradecemos a LINAN e IPICYT por las instalaciones para la caracterización. También, damos las gracias a M.C. Beatriz A. Rivera-Escoto, la Dra. Gladis J. Labrada-Delgado, M.C. Ana Iris Peña-Maldonado, la Dra. Mariela Bravo y el Dr. Héctor G. Silva-Pereyra por la caracterización de muestras.

## Referencias

1. Terrones, M. Botello-Méndez, A.R. Campos-Delgado, J. López-Urías, F. Vega-Cantú, Y.I. Rodríguez-Macías, F.J. Elías, A.L. Muñoz-Sandoval, E. Cano-Márquez, A.G. Charlier, J.C. Terrones, H. (2010) Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications *Nano Today* **5**, 351-372.
2. Forati-Nezhad, M. Sadeghi, G.M.M. Yaghmaie, F. Alimohammadi, F. (2015) Affecting the morphology of silver deposition on carbon nanotube surface: From nanoparticles to dendritic (tree-like) nanostructures *Mater. Sci. and Eng. C* **46**, 232-238.
3. Alimohammadi, F. Gashti, M.P. Shamei, A. Kiumarsi, A. (2012) Deposition of silver nanoparticles on carbon nanotube by chemical reduction method: Evaluation of surface, thermal and optical properties *Superlattices Microstruct.* **52**, 50-62.

## Fotocorrosión de ánodos de carbono nanoporosos por acción de irradiación visible y UV

A. Gomis-Berenguer\*, C.O. Ania\*

\* CNRS-CEMHTI, Site Haute Température, 1D Av. de la Recherche Scientifique 45071, Orléans, France

**Palabras Clave:** Materiales de carbono nanoporosos, fotoánodos, modificación superficial.

En este trabajo se ha estudiado la fotocorrosión que sufren los fotoánodos de materiales de carbono nanoporosos con baja funcionalización cuando se utilizan para la oxidación fotoelectroquímica de agua. Con el objetivo de estudiar la influencia de la longitud de onda (UV y visible) se han utilizado diversas fuentes de irradiación y se ha analizado el efecto que tiene cada una de ellas en las propiedades texturales y en la composición química del material de carbono. Una exhaustiva caracterización de los materiales y de los fotoánodos, antes y después de ser irradiados y/o polarizados demuestra que la fotocorrosión está fuertemente influenciada por la funcionalización del material. Durante la irradiación de los ánodos se produce la descomposición del agua, reacción que provoca la fotogeneración de especies radicalarias de oxígeno, modificando su composición química, porosidad y conductividad eléctrica, entre otras propiedades. Estas reacciones de oxidación tienen lugar preferentemente en la superficie del ánodo, y están muy influenciadas por la naturaleza del material de carbono. En este trabajo, se ha demostrado como la exposición del material de carbono a una fuente de irradiación durante un periodo de tiempo prolongado provoca la fotocorrosión del mismo debido a la incorporación de grupos oxigenados a la matriz carbonosa, provocando así un descenso en la eficiencia del ánodo respecto a la fotodescomposición del agua.

### Introducción

La descomposición del agua mediante métodos electroquímicos y fotoasistidos utilizando luz solar para la formación de oxígeno e hidrógeno es uno de los procesos más estudiados actualmente para el desarrollo de tecnologías de generación eléctrica más sostenibles. El problema más común de estos procesos es el elevado coste de los catalizadores convencionales, habitualmente semiconductores, los cuales presentan además bajas eficiencias fotónicas bajo luz solar. Por ello numerosas investigaciones se han centrado en la búsqueda de nuevos materiales con un mejor desempeño fotocatalítico [1,2]. Por otro lado, trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación nos han permitido demostrar la fotoactividad de algunos materiales de carbono nanoporosos en ausencia de semiconductor bajo diversas condiciones de irradiación, utilizándolos como fotoánodos para la oxidación de agua [3,4]; estos resultados revelaron un mayor rendimiento para aquellos materiales funcionalizados, sin embargo también presentaron mayor foto/electrocorrosión.

## Materiales y métodos

En este trabajo se ha investigado la fotocorrosión de materiales de carbono nanoporosos empleados como fotoánodos tras ser irradiados con diversas fuentes de iluminación de energía y longitud de onda diferentes. Como material de carbono se seleccionó un material nanoporoso de baja funcionalización (muestra NC), el cual se caracteriza por presentar respuesta fotocatalítica para la generación de especies radicalarias de oxígeno al ser iluminado en medio acuoso [5]. Con el objetivo de utilizar este material de carbono como fotoánodo, se fabricaron electrodos elaborando una tinta formada por el material de carbono y un aglutinante (fluoruro de polivinilideno, PVDF) para facilitar su adhesión al soporte conductor (lámina de titanio). Asimismo, para minimizar el impacto del aglutinante en los estudios de fotocorrosión, se llevaron a cabo experimentos de irradiación del material de carbono en suspensión acuosa utilizando dos fuentes de irradiación diferentes correspondientes a un intervalo de longitud de onda de 200-600 nm (muestras denominadas lqz) y de 360-600 nm (muestras denominadas lpy).

## Resultados y discusión

El material de carbono NC fue analizado mediante diversas técnicas (adsorción/desorción de gases, SEM, TPD-MS, XPS y análisis elemental) antes y después de ser irradiado con diferentes longitudes de onda, con el fin de analizar los cambios en la estructura porosa, morfología y composición química. Los resultados mostraron, por un lado que la estructura porosa parece no verse afectada por la irradiación del material; por el contrario, en la composición química sí se detectaron modificaciones tras la irradiación.

**Tabla 1.** Distribución relativa de los grupos superficiales (%) obtenidos por deconvolución de los datos de XPS correspondientes a las líneas C1s y O1s para el material de carbono sin irradiar (NC) y para el material irradiado con los dos tipos de irradiación (NC/lqz, 200-600 nm y NC/lpy, 360-600 nm). La cuantificación (at.%) del contenido total de carbono y oxígeno se ha incluido para mayor claridad.

	NC	NC/lqz	NC/lpy
-C-C en carbono grafitico (284.3-284.9 eV)	64.2	64.6	64.2
-C-(O, S, H) en fenólico, alcohólico (285.2-286.0 eV)	15.8	14.0	13.8
-C=O en carbonilo o quinonas (286.56-287.1 eV)	3.9	6.4	6.7
-O-C=O en carboxílico o éster (287.6-288.22 eV)	3.8	2.4	2.5
-carbonato, ocluido CO, $\pi$ -electrones en anillos aromáticos (289.3-289.5 eV)	12.3	12.6	12.9
C1s total (at.%)	96.4	92.3	92.2
-C=O en carbonilo, quinona (530.6-531.9 eV)	13.8	24.0	23.9
-C-O en fenol/epoxy, éter, tioéteres/sulfónico (532.3-533.9 eV)	70.3	64.9	49.5
-O- en carboxílico, agua o especies oxigenadas quimisorbidas (534.7-535.0 eV)	15.9	11.0	26.6
O1s total (at.%)	3.6	7.7	7.8

El análisis elemental y por TPD-MS de las muestras reveló una ligera oxidación del material tras su irradiación en ambas condiciones, mostrando una pequeña fotocorrosión de la matriz carbonosa. La tabla 1 recoge la distribución relativa de los grupos funcionales superficiales obtenidos por la deconvolución de los espectros de XPS tanto de la muestra inicial (NC) como del material de carbono irradiado bajo las dos condiciones de irradiación (NC/lqz y NC/lpy). Se observa un notable aumento de la cantidad de grupos oxigenados superficiales tras la irradiación confirmando la oxidación superficial del material. Por otro lado, se observan valores muy similares al comparar las muestras irradiadas con diferente fuente de irradiación, indicando que el tipo de reacción depende de la naturaleza del material de carbono y no tanto de la longitud de onda de irradiación [6].

Estos resultados ponen de manifiesto que los materiales de carbono sufren un proceso de corrosión al ser irradiados en medio acuoso. Sin embargo no se comportan de igual forma los materiales funcionalizados y los no funcionalizados, siendo estos últimos oxidados a través de la formación de grupos carboxílicos y carbonílicos, provocando así una disminución de su eficiencia tras largos periodos de irradiación.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por European Council Research, consolidator grant (ERC-CoG-648161, PHOROSOL).

### Referencias

1. Gewirth, A.A. and Thorum, M.S. (2010) Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. *Inorg. Chem.*, 49, 3557–3566.
2. Wang, D.; Hisatomi, Takata, T.; Pan, C.; Katayama, M.; Kubota, J. and Domen, K. (2013) Core/shell photocatalyst with spatially separated co-catalysts for efficient reduction and oxidation of water. *Angew. Chem.*, 52, 11252–11256.
3. Ania, C.O.; Seredych, M.; Rodríguez-Castellón, E. and Bandosz, T.J. (2014) Visible light driven photoelectrochemical water splitting on metal free nanoporous carbon promoted by chromophoric functional groups. *Carbon* 79, 432–441.
4. Velasco, L.F.; Gomis-Berenguer, A.; Lima, J.C. and Ania, C.O. (2015) Tuning the Surface Chemistry of Nanoporous Carbons for Enhanced Nanoconfined Photochemical Activity. *ChemCatChem*, 7, 3012–3019.
5. Velasco, L.F.; Fonseca, I.M.; Parra, J.B.; Lima, J.C. and Ania, C.O. (2012) Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. *Carbon*, 50, 249–258.
6. Gomis-Berenguer, A.; Velo-Gala, I.; Rodríguez-Castellón, E. and Ania, C.O. (2016) Surface modification of a nanoporous carbon photoanode upon irradiation. *Molecules*, 21, 1611.

## Síntesis y Estructura de Complejos tipo Liposomas/Nanotubos de Carbono: Nuevos Compositos para posibles aplicaciones Biológicas.

**S. L. Romo-Ávila<sup>\*</sup>, A. Bañuelos Frías<sup>\*</sup>, E. Muñoz Sandoval<sup>\*\*</sup>, R. A. Guirado-López<sup>\*\*\*</sup>.**

<sup>\*</sup> Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Lateral Av. Salvador Nava s/n C.P. 78290 Col. Lomas, San Luis Potosí, SLP.

<sup>\*\*</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a La Presa de San José 2055, San Luis Potosí, SLP.

<sup>\*\*\*</sup> Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, CP 78000, San Luis Potosí, SLP.

**Palabras Clave:** nanotubos de carbono, nitrógeno, liposomas, DMPC.

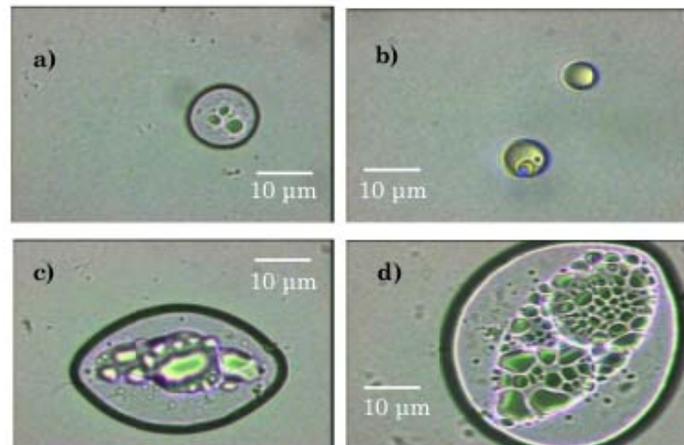
Los nanotubos de carbono pueden considerarse como el arquetipo ideal de los materiales nanotecnológicos. Estos sistemas son únicos por sus dimensiones, forma, y además de que exhiben fascinantes propiedades electrónicas, mecánicas y químicas, las cuales los han convertido en materiales que pueden ser utilizados en diversas áreas como biosensores, dispositivos electrónicos, y optoelectrónicos. Son ligeros, flexibles, térmicamente estables, y son químicamente inertes.

En publicaciones recientes se ha encontrado la presencia de compuestos de carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) o hierro (Fe) depositadas dentro y fuera de las cavidades de nanotubos de carbono a partir de la descomposición catalítica de ferroceno [1,2]. Asimismo, estas partículas poseen propiedades magnéticas e intervienen en los comportamientos electrónicos de los nanotubos de carbono, por lo que pueden ser utilizados en aplicaciones tecnológicas y científicas. Por ejemplo, se ha encontrado a través de imágenes de resonancia magnética que las partículas de hierro actúan como agentes de contraste, las cuales son importantes para terapias de cáncer [3].

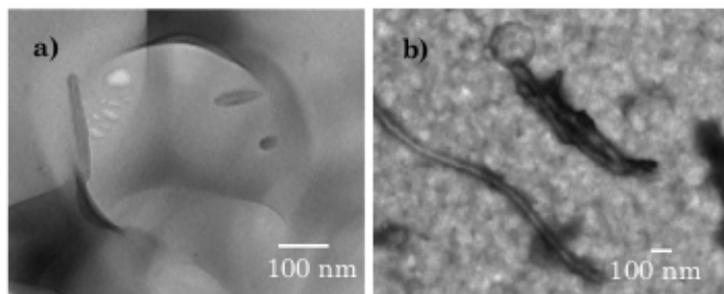
De manera similar, se encontrado una nueva familia de nanotubos de carbono los cuales son dopados al incluir átomos diferentes al carbono de manera sustitucional o piridínica que modifican las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, tales como procesos de transferencia de electrones, y en su aplicación como fuentes de combustible. El análisis de las características estructurales de estas partículas es punto clave para entender el mecanismo de crecimiento de los nanotubos de carbono.

En este proyecto se realizó un estudio experimental para analizar los procesos de crecimiento, estructuración y caracterización de nanotubos de carbono de capa múltiple dopados con nitrógeno ( $\text{CN}_x$ ). La fabricación de los tubos se llevó a cabo mediante la técnica de CVD, usando como precursores a las moléculas de bencilamina y ferroceno. Las imágenes de SEM de muestran la formación de nanotubos de carbono con diferentes longitudes, diámetros, y morfologías. Además nuestras imágenes de HRTEM revelan la

existencia de nanotubos de carbono con configuraciones tipo bamboo que contienen además nanopartículas de hierro en su superficie, generando materiales conocidos como nanobuds. Los resultados de XPS revelan un contenido de N hasta de 2.4% y la existencia de diferentes configuraciones de adsorción para las especies de nitrógeno (e.g., pirrólico, cuaternario, piridínico, molecular y piridínico oxidado). Los nanotubos aquí reportados son muy estables y la existencia de diferentes dopajes puede generar aplicaciones prometedoras como materiales catalíticos. Finalmente, presentamos resultados preliminares relacionados con la interacción de nuestros nanotubos con estructuras tipo liposoma. Para este fin utilizamos una variante del método de electroformación, contaminando la película delgada constituida a base de la molécula DMPC con nuestras nanoestructuras. Encontramos por medio de microscopía óptica que es posible obtener la formación de complejos del tipo nanotubo/liposoma (Fig. 1), los cuales podrían ser utilizados para el diseño de transportadores biológicos novedosos. Más aún se obtuvieron imágenes TEM de estos composites, se evidenció a través de esta técnica la posibilidad de tener dos posibles modelos de formación de materiales tipo nanotubo/liposoma (Fig. 2).



**Figura 1.** a), b), c) y d) Imágenes de microscopía de las vesículas gigantes preparadas por el método de electroformación sobre el electrodo ITO. En a), y b) se observan vesículas con forma esférica y c) y d) vesículas gigantes presentando un configuración irregular debida al estrés provocado por los CN x del centímetro 55.



**Figura 2.** Imágenes TEM de a) nanotubos de carbono dopados con nitrógeno dentro de un liposoma gigantes, y b) liposoma pequeño adherido a la superficie de nanotubos de la posición 55.

## Referencias

1. Mayne, M. (2001) Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols. *Chem. Phys. Lett.* **338**, 101.
2. Pinault, M. (2004) Evidence of strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 473.
3. Mornet, S. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *Mater. Chem.* **14**, 2161.
4. Nasibulin A. G. (2007) A novel hybrid carbon material. *Nat. Nanotechnol* **2**(3), 156–161.
5. Sharifi, T. (2012) Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion, *Carbon* **50**:3535–3541.
6. Zhuang Li (2014) Ultrathin core–sheath fibers for liposome stabilization, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **122** 630–637
7. Estes D., and Mayer, M. (2005) Electroformation of giant liposomes from spin-coated lipid films. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* **42**115-123.
8. Kuribayashi et al. (2006) Electroformation of giant liposomes in microfluidic channels. *Meas. Sci. Technol.* **17** 3121–3126.
9. Nasibulin A. G. (2007) A novel hybrid carbon material. *Nat. Nanotechnol* **2**(3), 156–161.

## Evaluación de la plasticidad para identificar un carbón adecuado para coquización

**A.H. Gómez-Gutiérrez<sup>\*</sup>, N.V. Pérez-Aguilar<sup>\*</sup>, M.C. Barriocanal-Rueda<sup>\*\*</sup>, J.E. Hernández Chavero<sup>\*</sup>, C. Nieto Delgado<sup>\*\*\*</sup>, E. Oyervides Muñoz<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>\*\*</sup> Departamento de Carbón, Energía y Medio Ambiente, INCAR-CSIC, Francisco Pintado 26, 33011, Oviedo, Asturias, España.

<sup>\*\*\*</sup> División de Ciencias Ambientales, IPICYT, Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4 sección, 78216 San Luis Potosí, México.

### Resumen

La coquización de carbón para la producción de coque es una tecnología sofisticada que requiere del conocimiento de la evolución del carbón durante el calentamiento a elevadas temperaturas. En este proceso, es fundamental la comprensión de la transición del mineral sólido a una etapa fluida de elevada viscosidad, que se conoce como etapa plástica del carbón. La determinación de la plasticidad del carbón o de mezclas de coquización es una herramienta que permite identificar si el producto final cumplirá con ciertos requerimientos de reactividad química y de resistencia mecánica. Esta información también permite asociar el comportamiento del material al riesgo relacionado con la operación del horno de coquización, puesto que en esta etapa la emisión excesiva de materia volátil tendría efectos negativos en la estructura del horno. En este trabajo se presentan resultados de la evaluación de la plasticidad por la técnica de plastometría Gieseler para conocer el comportamiento de muestras de carbón mexicano y de mezclas preparadas con coque de petróleo. Los resultados mostraron que esta herramienta es sumamente valiosa y en México es poco el conocimiento que se tiene sobre la misma, sin embargo, permitiría la preparación de mezclas de carbón y aditivos adecuados para diseñar coques de fundición que cumplan las características de calidad que demanda el mercado.

**Palabras Clave:** Carbón Mineral, Plasticidad del Carbón, Coque

### Introducción

La coquización es el proceso de pirólisis de carbón durante el cual su estructura y composición química cambia para producir coque, un combustible sólido que se utiliza en procesos de fundición de hierro y acero. Durante el proceso se rompen los enlaces covalentes de la materia volátil en la matriz del carbón, las reacciones primarias incluyen el rompimiento de los enlaces débiles como C-O y C<sub>alifático</sub>-C<sub>alifático</sub>, a temperaturas desde 350°C a 470°C. Los radicales de carbono libres son estabilizados por la fracción aromática de tres a cinco anillos formando mesógenos, dándole propiedades de cristal líquido. La coalescencia de los mesógenos en mesofase conduce a un producto sólido

con alto ordenamiento molecular, dando como resultado una estructura anisotrópica con mayor resistencia mecánica debido al ordenamiento. Un carbón apropiado para la coquización debe presentar tamaños de partícula menores a 50mm, con índice de hinchamiento libre (FSI) mínimo de 7.5, plasticidad máxima entre 50 y 500 ddpm y contenidos de humedad (%H), ceniza,  $S_{tot}$  y fósforo menor del 11.5, 9, 0.7 y 0.09%, respectivamente (World Resources, 2016). Una forma eficiente de controlar las propiedades del coque de fundición es mediante la formulación de mezclas de coquización, con carbones minerales antracíticos, bituminosos o sub-bituminosos, coque proveniente de proceso del craqueo de petróleo (CqPet), entre otros productos carbonizados (AFS, 1967). Acevedo y Barriocanal (2015) han reportado la utilización de neumáticos desechados como aditivos coquización, mejorando las propiedades de fluidez de mezclas para la obtención de semicoque. El CqPet es un aditivo utilizado para favorecer la plasticidad del carbón durante la coquización y disminuir el riesgo de deformación de las paredes del horno. En esta investigación se presentan resultados preliminares de la evaluación de la plasticidad de carbón lavado y su influencia en las propiedades coquización, así como en mezclas preparadas con carbón y aditivos para la preparación de carbonizados de coque.

## Materiales y Métodos

Dos muestras de carbón, M1 y M2, y dos muestras lavadas en una planta lavadora industrial, que se identificaron como M1-Mx y M2-Mx, se prepararon de acuerdo a la norma ASTM D346-04, para moler hasta un tamaño de partícula menor a 250 $\mu$ m y cuartear hasta obtener 50g de muestra representativa. La caracterización fisicoquímica de las muestras se realizó conforme a la norma ASTM para análisis inmediato, que incluye Materia Volátil (MV), Cenizas, carbón fijo y humedad, el análisis de azufre total y el del poder calorífico. La caracterización petrográfica se realizó para cuantificar el contenido en macerales, así como la reflectancia total de vitrinita, por microscopía de reflectancia de luz blanca ( $\lambda=548\text{nm}$ ). Las muestras M1 y M2 se lavaron con medios densos, utilizando soluciones de nitrato de calcio de  $\rho_r$  1.4 y 1.5; y una solución concentradora de  $\rho_r$  1.4, preparada con diésel de bajo contenido de aromáticos y tetracloroetileno grado reactivo, de  $\rho_r$  0.76 y 1.62 respectivamente. Los carbones lavados se caracterizaron por análisis inmediato e índice de hinchamiento (FSI). El efecto del lavado en la plasticidad de carbones lavados se realizó conforme a la Norma ASTM D2369-04, con un equipo R&B PL 200 Plastometer para conocer el comportamiento de la fase plástica del carbón entre los estados de reblandecimiento y compactación, desde 340 hasta 580°C, con incrementos de 3°C/min. El equipo registró el cambio de fluidez en la etapa plástica con respecto a la temperatura. Adicionalmente se midió el índice de hinchamiento, FSI, para conocer la facilidad de aglomeración de las muestras de carbón, con un gramo de muestra seca en un crisol de sílice, calcinando a 929°C durante 2.5 min. Una vez finalizado el ensayo, el botón se dejó enfriar y su forma se comparó con los estándares de la norma para clasificar su FSI. Finalmente se prepararon mezclas de carbón lavado con coque de petróleo para preparar carbonizados. A las mezclas se determinó su plasticidad de la misma manera que para las muestras de carbón lavado.

## Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta el análisis inmediato de carbón mineral M1 y M2 así como las muestras de referencia M1-Mx y M2-Mx, en los que destacan alto contenido de cenizas. Las muestras correspondieron a un carbón bituminoso con bajo contenido de materia volátil, MV (Krevelen, 1961). Este tipo de carbón es adecuado para preparar coque, pero su contenido de  $S_{tot}$  alrededor de 0.85% superó el de 0.7% que demanda el mercado para un carbón coquizable. Las muestras de la lavadora industrial sugieren que el proceso de beneficio eliminó dos terceras partes de los minerales que contribuyen al contenido de cenizas, pero no fue suficiente para separar los compuestos con azufre. El análisis petrográfico del carbón mostró que la reflectancia promedio de vitrinita en las muestras M1 y M2 fue **1.46 y 1.56**, respectivamente, lo que sugirió que los mantos de donde proceden estas muestras son sitios con evolución geotérmica elevada, por lo que estos carbones podrían ser adecuados para la coquización. Por su reflectancia, M1 y M2 se clasificaron como carbones bituminosos.

**Tabla 1.** Resultados del análisis inmediato de las muestras de carbón todo uno (CTU) y de carbón lavado en una instalación industrial.

Muestra	% Cenizas	% MV	% $S_{tot}$	Carbono	Hidrogeno	Nitrógeno
M1	31.95	16.05	0.85	60.76	3.58	1.17
M2	37.19	18.20	0.97	60.86	3.67	1.17
M1Mx	11.28	20.14	0.86	80.2	4.34	1.47
M2 Mx	13.4	22.12	0.85	77.03	4.24	1.43

En cuanto a las muestras de carbón de la lavadora, M1-Mx y M2-Mx registraron valores máximos de fluidez de 4ddpm a 470°C y 69ddpm a 464°C, respectivamente. El rango plástico para M1-Mx fue de 57°C (entre 437 y 494°C), mientras que para M2-Mx fue de 69°C (entre 410 y 494°C). La muestra M2-Mx registró valores próximos al límite para ser considerado un carbón adecuado para el proceso de coquización con una fluidez máxima mayor a 50ddpm, mientras que la muestra M1-Mx registró una fluidez menor que 50ddpm.

El índice de hinchamiento, FSI registrado para M1 fue 6 y para M2, 7, mientras que las muestras lavadas M1-Mx y M2-M2 mostraron valores de 7 y 8, respectivamente. El incremento del valor del FSI se atribuye a la eliminación de fases que contienen materia mineral por medio de lavado. El resultado del análisis FSI nos dice que estas muestras podrían ser aptas para coquización, sin embargo, la plasticidad indica que no se carbonizarían de manera adecuada, resultando en un material coquizado con características inadecuadas para el proceso de fundición. El análisis de resultados sugirió M2 lavada en el medio iónico con  $\rho_r$  de 1.5 fue la que podría resultar en un material adecuado para preparar coque de fundición.

## Conclusiones

La muestra de carbón lavado M2 muestra valores de plasticidad dentro de los sugeridos para la preparación de coquizados para fundición. La medición de e las propiedades de plasticidad de carbones y mezclas preparadas para coquización, es una herramienta valiosa que permitiría modificar las formulaciones de las mezclas para diseñar productos coquizados de alto valor agregado.

## Agradecimientos

Antonio Gomez agradece al CONACYT por la beca 403150, los autores agradecen las facilidades otorgadas por IMMSA SA de CV, Planta nueva Rosita, el INCAR-CSIC, así como el financiamiento para movilidad de estudiantes de fondos PROFOCIES-SEP 2015, a través de la CGEPI de la Universidad Autónoma de Coahuila.

## Referencias

1. World resources (2016) Coal and coke catalog 2016. [http://www.newworldresources.eu/~media/Files/en/Publications/katalog\\_uhli\\_koks\\_update\\_EN.ashx](http://www.newworldresources.eu/~media/Files/en/Publications/katalog_uhli_koks_update_EN.ashx). Consultado 23/11/2016
2. Van-Krevelen D. W. (1961) Coal typology, chemistry, physics and constitution. Elsevier. Newyork, EEUU.
3. ASTM D2639-04. (2008) Standard test method for plastic properties of coal by the constant torque Gieseler plastometer. Annual Book of ASTM Standards Volume 05.06 Gaseous Fuels; Coal and Coke; Catalysts; Bioenergy and Industrial Chemicals from Biomass. ASTM International. Pennsylvania.

## **Transformación de residuos de la curtiduría en materiales carbonáceos funcionalizados con nanopartículas metálicas para la remoción de contaminantes de solución acuosa.**

**B. S., Barajas Elías<sup>1</sup>, J.R. Rangel-Mendez<sup>2</sup>, F. Caballero-Briones<sup>3</sup> y J. A. Arcibar-Orozco<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup> CIATEC Omega 201, Industrial Delta, 37545. León, Gto. México.

<sup>2</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. IPICYT, San Luis Potosí, SLP

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira (CICATA), Altamira Tamps.

\*Autor de correspondencia: [jarcibar@ciatec.mx](mailto:jarcibar@ciatec.mx), tel. 477 710 00 11 Ext. 13019.

**Palabras clave:** curtiduría, carbón, adsorción, colorantes.

### **Resumen**

El presente trabajo propone la transformación de residuos de la curtiduría en materiales carbonáceos para la remoción de un colorante utilizado en la curtiduría de solución acuosa. Con el objetivo de prevenir la oxidación del cromo trivalente atrapado entre las fibras del residuo, se empleó un proceso de activación química con  $ZnCl_2$  a bajas temperaturas. Se obtuvieron materiales con bajas áreas superficiales (máximo  $304 \text{ m}^2/\text{g}$ ), las cuales aumentaron con el incremento en la temperatura de carbonización; se obtuvo un contenido de cromo menor al 1.5 % en todos los casos. La caracterización demostró fases de cromo en óxidos de cromo 2, 3 y 4, ninguno hexavalente. Mediante estudios de SEM se confirmó la presencia de nanopartículas de óxidos de cromo, los cuales les otorgaron ciertas capacidades por la remoción del colorante. La máxima capacidad de adsorción del negro ácido 210 fue de  $44 \text{ mg/L}$ . El presente trabajo evalúa una forma novedosa de aprovechamiento de residuos peligrosos y representa un avance en el entendimiento de las interacciones de los colorantes con los materiales carbonáceos modificados con nanopartículas.

### **Introducción**

En sus diversos procesos, la industria de la curtiduría produce elevadas cantidades de residuos líquidos y sólidos, los cuales por sus características ocasionan graves impactos ambientales a los sistemas acuáticos, atmosféricos y terrestres. El uso de sales de cromo trivalente es una tecnología tradicional aún en uso, pero potencialmente peligrosa<sup>1</sup>. Residuos conteniendo cromo (III) expuestos a condiciones ambientales no controladas y medios acuosos pueden ser oxidados a su forma hexavalente, el cuál es un contaminante peligroso y cancerígeno.

El mayor residuo sólido producido proviene de la reducción de espesor de la piel, donde se producen una gran cantidad de "virutas de cuero" residuales sin uso y valor. Anualmente se producen alrededor de 2.6 millones de toneladas de estos desechos<sup>2</sup>.

Se ha demostrado que estos residuos tienen el potencial para ser transformados en materiales adsorbentes como lo es el carbón activado<sup>3 4 5</sup>. Las condiciones de síntesis del mismo, son determinantes para modular la obtención de un carbón activado de

propiedades importantes y prevenir que durante la pirolisis se forme cromo hexavalente. Por lo tanto, utilizar temperaturas bajas de producción.

En base a lo anterior, el objetivo del presente estudio fue transformar los residuos de la curtiduría en carbón (activado) y posteriormente emplearlo para la adsorción de contaminantes producidos por las mismas instancias generadoras de contaminación. Para lo anterior utilizó un método de producción químico de carbón activado a bajas temperaturas. El objetivo es obtener partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , las cuales pueden incrementar la densidad de grupos de adsorción por la introducción de grupos oxigenados localizados. El presente estudio busca dar alternativas para el manejo adecuado de residuos y tratamiento de aguas residuales.

## Metodología

El carbón (activado) se obtuvo mediante la impregnación de la “raspa” con diferentes concentraciones de  $\text{ZnCl}_2$ . El material se secó y posteriormente se carbonizó en un horno carbolite HTR 11/150 a temperaturas entre 400 y 600 °C durante 1, 1.5 y 2 h bajo atmósfera inerte. Los materiales se lavaron con agua desionizada (prefijo b, Tabla 1) y posteriormente con HCl 1% (prefijo c, Tabla 1)

Los materiales se caracterizaron por XRD, FTIR, fisisorción de nitrógeno, contenido de cromo, contenido de cenizas, pH superficial y microscopia electrónica. Se obtuvieron sus capacidades de adsorción de negro ácido 210 (un colorante modelo utilizado en la curtiduría) a 25 °C y pH 7. La concentración del colorante se determinó mediante espectroscopia de absorción UV-Vis.

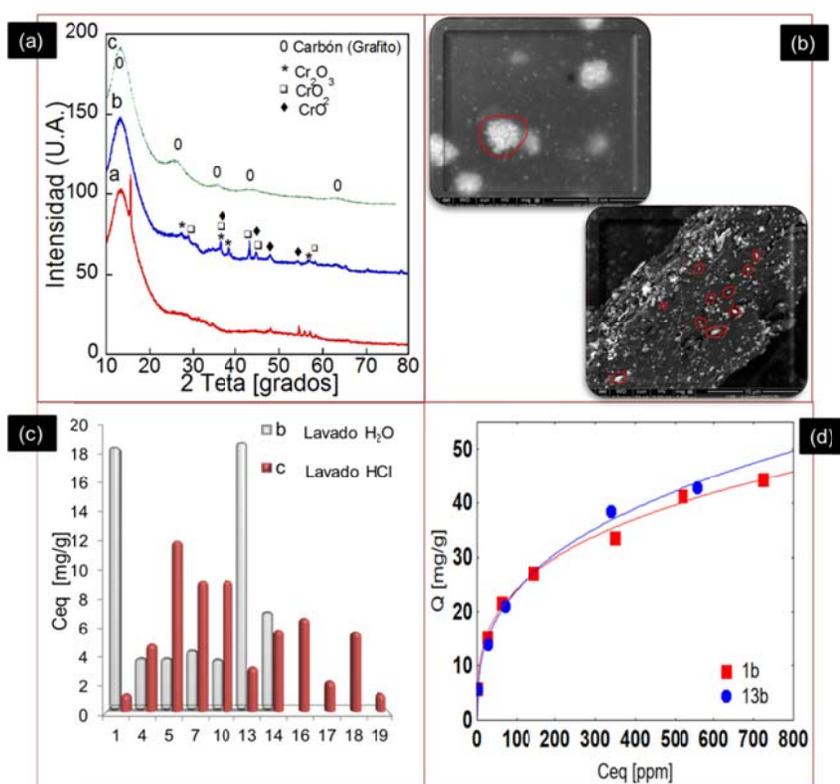
## Resultados

En la Tabla 1 se muestran los resultados de los experimentos de adsorción del negro ácido 210. La muestra que presentó mayor capacidad de adsorción al negro ácido 210 fue 13b seguida de 1b y 5c con 19.1, 18.8 y 12.1  $\text{mgg}^{-1}$  respectivamente. Es notorio que los materiales b presentan una mejor capacidad de adsorción lo cual se debe a su contenido inorgánico, principalmente el cromo. La formación de interacciones específicas entre los grupos oxigenados con los grupos azo y/o aromáticos del adsorbato puede estar influyendo en el proceso de adsorción.

**Tabla 1.** Capacidad de adsorción de carbón activado para el negro ácido 210. En la columna “Condiciones de síntesis” el formato es relación másica Zn/raspa-temperatura de carbonización-tiempo de carbonización.

Nombre de la muestra	Capacidad de adsorción (mg/g)	Condiciones de síntesis	Nombre de la muestra	Capacidad de adsorción (mg/g)	Condiciones de síntesis	Nombre de la muestra	Capacidad de adsorción (mg/g)	Condiciones de síntesis
1c	1.2	1.0-500°C-1.5h	7b	4.3	0.5-400°C-1.5 h	14b	7.1	1.0-600°C-2.0 h
1b	18.8	1.0-500°C-1.5 h	10b	3.7	1.0-400°C-2.0 h	16c	6.6	0.5-300°C-2.0 h
4b	3.8	1.0-500°C-1.5h	10c	9.3	1.0-400°C-2.0 h	17c	2.1	0.5-400°C-2.0 h
5b	3.8	1.0-400°C-1.0 h	13b	19.1	1.0-600°C-1.0 h	18c	5.6	0.5-300°C-2.0 h
5c	12.1	1.0-400°C-1.0 h	13c	3.1	1.0-600°C-1.0 h	19c	1.3	0.5-400°C-2.0 h

Los análisis de XRD demostraron la presencia de diversos óxidos de cromo (II), (III) y (IV), sin embargo ninguna corresponde con alguna especie de cromo hexavalente. Las imágenes de microscopía de la superficie de los materiales revelaron la presencia de nanopartículas de óxidos de cromo, las cuales se forman gracias a las condiciones controladas de pirólisis (Figura 1). El tratamiento ácido de los materiales resultó en la remoción de zinc remanente, pero mantuvo una elevada cantidad de nanopartículas remanentes. Las isoterms de adsorción se ajustaron al modelo de adsorción de Freundlich lo cual puede deberse a la formación de múltiples capas de adsorbato de energía heterogéneas, lo cual sugiere a su vez la ocurrencia de múltiples mecanismos de adsorción operando simultáneamente sobre la superficie de los materiales.



**Figura 1.** Resultados obtenidos de (a) XRD de la muestra 5, (b) SEM de carbón activado para muestras 1c y 13b mostrando cúmulos de nanopartículas y nanopartículas de óxidos de cromo, (c) capacidad de adsorción para el negro ácido 210 a una concentración inicial de 100 mg/L y (d) isoterma de adsorción de colorante negro ácido 210 a 25°C y pH 7.

## Conclusión

Se obtuvo un material con nanopartículas de cromo en su superficie, las cuales le dan cierta reactividad química para la atracción de un colorante de solución acuosa. Ninguna de las especies de cromo detectadas correspondió a cromo hexavalente lo cual demuestra la eficacia del proceso diseñado.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CIATEC A.C. por el financiamiento otorgado para la ejecución del proyecto (0FIA01602). Se agradece a las técnicas de laboratorio Dulce Partida y Ana Iris Peña del IPICYT por el apoyo en la obtención de resultados.

### Bibliografía

1. Mwinyihija M. *Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry*. Vol XVI.; 2010. doi:10.1007/978-1-4419-6266-9.
2. Berry FJ, Costantini N, Smart LE. Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste. *Waste Manag.* 2002;22(7):761-772. doi:10.1016/S0956-053X(01)00046-0.
3. Kantarli IC, Yanik J. Activated carbon from leather shaving wastes and its application in removal of toxic materials. *J Hazard Mater.* 2010;179(1-3):348-356. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.012.
4. Oliveira LCA, Guerreiro MC, Gonçalves M, Oliveira DQL, Costa LCM. Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide. *Mater Lett.* 2008;62(21-22):3710-3712. doi:10.1016/j.matlet.2008.04.064.
5. Yılmaz O, Kantarli IC, Yuksel M, Saglam M, Yanik J. Conversion of leather wastes to useful products. *Resour Conserv Recycl.* 2007;49:436-448. doi:10.1016/j.resconrec.2006.05.006.

## **Cuando el carbón activado perfecto en el laboratorio, resulta no serlo en la práctica**

**G. Groso Cruzado\***

\* Director general de Carbotecnia, S.A. de C.V., calle B 2105 Int. A, Col. El Tigre, 45134 Zapopan, Jalisco, german@carbotecnia.com.mx

**Palabras Clave:** desconocimiento, variables que afectan, gran escala

### **Resumen**

Muy probablemente, la adsorción mediante carbón activado es, después de la filtración (entendida como la retención de sólidos mayores a cierto tamaño), la segunda operación de separación más utilizada por el ser humano en términos de frecuencia. La ciencia ha abordado el tema con interés y profundidad. No es raro que encuentre resultados sorprendentes en el laboratorio, pero que en la aplicación a gran escala no lo sean tanto, representen costos mayores a los previstos, lo que en algunas ocasiones hasta desincentive su uso.

El presente texto tiene como objeto exponer y explicar brevemente algunos de los errores operativos más comunes en la aplicación de carbones activados que ocurren por no considerar variables que no inciden en el laboratorio, pero sí en el ámbito de su aplicación.

### **Introducción**

En su misión de conocer cualquier fenómeno, las ciencias requieren empezar por investigarlo en su estado más puro. Posteriormente lo estudian en sus posibles aplicaciones prácticas y cuando encuentran resultados satisfactorios, lo entregan a la industria. En el último paso, con frecuencia se omite un trabajo que también es ámbito de la ciencia: el estudio de aquellas variables que intervienen y afectan en el resultado cuando el fenómeno se aplica a gran escala. Esto ocurre por la brecha que aún existe entre científicos e industriales, y que dificulta la colaboración y la retroalimentación entre ambos.

El problema mencionado es común a cualquier operación unitaria, pero es mayor en el caso del carbón activado, por el poco conocimiento que se ha difundido entre ingenieros y técnicos sobre este adsorbente.

Con base en treinta años de trabajo en la aplicación de carbones activados para diversos fines, el autor presenta algunos de los problemas operativos que ha encontrado con mayor frecuencia. No incluye los que ocurren cuando el técnico de la industria no toma en cuenta el conocimiento científico, que son muy frecuentes (no considerar distribución de

tamaño de poro, dosis, tamaño de partícula, tiempo de contacto, viscosidad del líquido, temperatura del fluido, etc.) Es importante conocer estos problemas para evitarlos y evitar así el desaprovechamiento del trabajo científico que ha implicado tanto esfuerzo.

### **Algunos de los problemas operativos más comunes en la aplicación de carbones activados**

No considerar los efectos indeseables de los compuestos inorgánicos presentes en el carbón activado. Un carbón activado virgen siempre contiene compuestos inorgánicos. Algunos tienen su origen en los minerales propios del vegetal utilizado como materia prima, y otros provienen del compuesto que se utiliza cuando el carbón se activa químicamente. Pueden ser ácidos o alcalinos. Cuando el carbón se aplica en un líquido, pueden modificar su pH. Cuando se aplica en polvo, si los compuestos inorgánicos tienen algún efecto indeseable, lo hacen en cada lote; cuando se aplican en forma granular, solo afectan a los primeros litros tratados. Cuando se comparan carbones con distinta distribución de tamaño de poro, hay que considerar el tipo y la cantidad de compuestos inorgánicos presentes, pues cabe la posibilidad de que se elija un carbón, no por las características de su estructura, sino por el efecto de estos compuestos inorgánicos. Hay que considerar que estos compuestos pueden neutralizarse o eliminarse del carbón por disolución en el solvente adecuado (que puede ser agua simple o una solución ácida).

Cinética muy lenta debido a que el tamaño de las partículas de un carbón activado es demasiado grande. Es común que no se considere el enorme efecto que tiene el tamaño de partícula del carbón activado en la cinética con la que adsorbe un carbón activado: a menor tamaño, la cinética es mayor. El aumento de la cinética al disminuir el tamaño de partícula de un carbón activado, puede estimarse por el cociente al cuadrado del tamaño promedio de partícula del carbón mayor entre el menor. El efecto es tan grande, que un carbón con poca capacidad pero con menor tamaño de partícula que otro, suele resultar más competitivo. Hay que recordar que dos carbones activados granulares con el mismo rango de tamaño de partícula pueden diferir: uno puede tener partículas que tienden a las de mayor tamaño (dentro del rango) y el otro, a las de menor tamaño. Para definir con más precisión la distribución de partículas dentro de un mismo rango, se puede especificar un rango en el que debe estar el *tamaño efectivo de partícula*, y un valor máximo del *coeficiente de uniformidad*.

Bajo tiempo de vida útil de una cama de CAG, debido a que es demasiado chaparra. Cuando la zona de transferencia de masa con la que trabaja una cama de CAG (que trata a un fluido, sea líquido o gas) es demasiado larga en relación a la profundidad de la cama, el punto de ruptura se alcanza prematuramente. Esto puede resolverse con diseños de cama más esbeltos.

Retrolavado inadecuado de camas de carbón activado granular. La principal aplicación del carbón activado granular (CAG) es el tratamiento de agua, en la que el tiempo de vida útil del carbón suele ser del orden de meses o años. Aunque el agua que llega a la cama de carbón no contenga sólidos suspendidos que queden retenidos y obliguen a retrolavar para evitar taponamientos que aumenten la caída de presión, es indispensable retrolavar la cama con cierta frecuencia y lograr la expansión de la misma. Si no se logra la

expansión, la cama se “petrifica”, luego se quiebra y el flujo se canaliza. Al canalizarse, el agua empieza a circular por las fisuras de la cama, y el usuario interpreta erróneamente que el carbón se ha agotado. Es muy común que, aunque se retrolave la cama de carbón con la frecuencia mínima necesaria, no se logre la expansión correcta de la misma, que debe ser de al menos el 30%. Este es, quizás, el problema operativo más frecuente en la aplicación de CAG. Existen métodos simples para constatar que una cama de carbón se expande adecuadamente.

Agotamiento prematuro de CAG en el tratamiento de agua o de soluciones acuosas incrustantes. El agua puede tener tendencia incrustante, corrosiva o ser equilibrada. Esta tendencia está dada por la concentración y el tipo de los sólidos disueltos presentes, y se predice mediante índices, como el de Langelier. Este último se calcula a partir de los datos de dureza total, alcalinidad total, pH, sólidos disueltos totales y temperatura del agua. Cuando un agua es muy incrustante, genera depósitos de sales en las paredes del carbón, que terminan impidiendo la adsorción o la reacción química que se busca (como es el caso de la decloración). Cuando un agua es altamente incrustante, hay que considerar si es rentable pretratarla con uno de los diversos métodos disponibles para ello (suavizarla, acidificarla, etc.).

Generación de bacterias en camas de CAG que tratan agua. El carbón activado adsorbe compuestos orgánicos y los concentra en sus paredes. Casi siempre, estos son biodegradables. Si el agua a tratar está clorada, no incidirán bacterias a través de la misma. Pero el carbón elimina el cloro libre por reacción química, y el agua que sale del tanque de carbón, ya no está clorada. Cuando para de operar el equipo, una contrapresión puede hacer que el agua de la tubería de salida acarree bacterias y estas incidan en la cama de carbón. El mismo carbón las protege contra el cloro. Las bacterias se desarrollan e inicia así una anaerobiosis que terminará produciendo olores y un agua que no cumple con los parámetros bacteriológicos. Esto ocurre prácticamente en todo adsorbedor que forma parte de un tren de potabilización. Por lo tanto, es importante valorar la calidad bacteriológica del agua y llevar a cabo uno procedimiento adecuado de sanitización con la frecuencia necesaria. También es recomendable minimizar los puntos de posible recontaminación bacteriana, como son goteras, tomas de muestra desprotegidas y otras.

Acumulación de gases en camas de CAG que tratan agua u otro líquido. Por un lado, cuando se pone en operación una cama de CAG, el líquido tarda muchas horas en inundar los poros del carbón, lo que provoca el desprendimiento de burbujas. Por otro, cuando el líquido a tratar es agua, esta también puede desprender gases que contenía disueltos ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ). Y, por otro, hay aplicaciones en las que se desprenden gases por otras razones, como es el caso del carbón activado biológico, que es común como tratamiento terciario de aguas residuales. Si no se coloca el instrumento que permita la salida de estos gases (como los *eliminadores de aire*), pueden acumularse hasta alcanzar la cama de CAG y provocar la disminución del tiempo de contacto del líquido con el carbón, e impedir así la adsorción esperada.

Efectos de la química superficial que no considera ni el fabricante del carbón activado ni el usuario. Los científicos estudian este tema, pero cabe mencionar que muchas de las industrias que producen carbones activados aún no lo consideran. Al no considerarlo, se

puede llegar a conclusiones erróneas en la elección del tipo de carbón activado para una aplicación específica.

Pérdida de dureza de CAG que se utiliza para decolorar o para eliminar algún otro oxidante ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ). No hay que olvidar que el carbón es un reductor y que elimina oxidantes por reacción química. Al hacerlo, se van perdiendo átomos de carbono en las pacas de grafito, y el carbón va perdiendo dureza.

### **Agradecimientos**

Agradezco a Carbotecnia, S.A. de C.V., a su personal y a sus clientes, a través de quienes he adquirido el aprendizaje vertido en los párrafos anteriores.

### **Referencias**

1. Groso, G. (1997) El carbon activado granular en el tratamiento del agua, Aconcagua Ediciones, México.

## Estudio del transporte eléctrico de compósitos conformados por nanotubos de carbono de pared múltiple en una matriz polimérica.

A. Z. Martínez-Elena<sup>\*</sup>, G. Ortega-Cervantez<sup>\*\*</sup>, G. Rueda-Morales<sup>\*\*</sup>,  
y J. Ortiz-López<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-Zacatenco, Instituto Politécnico Nacional, Edif. 1-5, UPALM-Zacatenco, 07738 México D. F., México. Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 54600 E-mail: zefe\_2@yahoo.com.mx

<sup>\*\*</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Edif. 9, UPALM-Zacatenco, 07738 México D. F., México. Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55375 Fax (55) 5729-55015

**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, dieléctrico, polímero.

### Resumen.

Con espectroscopia de impedancia se estudiaron y compararon las propiedades de transporte eléctrico de membranas conformadas por Alcohol Poli-vinílico (PVA) y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple crecidos con Cobalto (MWNTs/Co) y con Cobalto-Molibdeno (MWNTs/CoMo). Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en un rango de frecuencia de 20 Hz a 1 MHz sobre membranas de 2 cm de diámetro y espesores de  $\sim 20 \mu\text{m}$  y concentración de 1 % en peso de MWNTs. La constante dieléctrica  $\epsilon'$  de las membranas con MWNTs-Co y MWNTs/CoMo es mayor en comparación con la membrana de PVA. De los datos experimentales se observó que la parte real de constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la frecuencia muestra un único proceso de relajación, el cual se asocia a la polarización de interfaz entre el PVA y MWNT. La conductividad eléctrica  $\sigma_{CA}$  en función de la frecuencia para la membrana de PVA mejora de 3 a 4 órdenes de magnitud al incorporar MWNTs/Co y MWNTs/CoMo respectivamente.

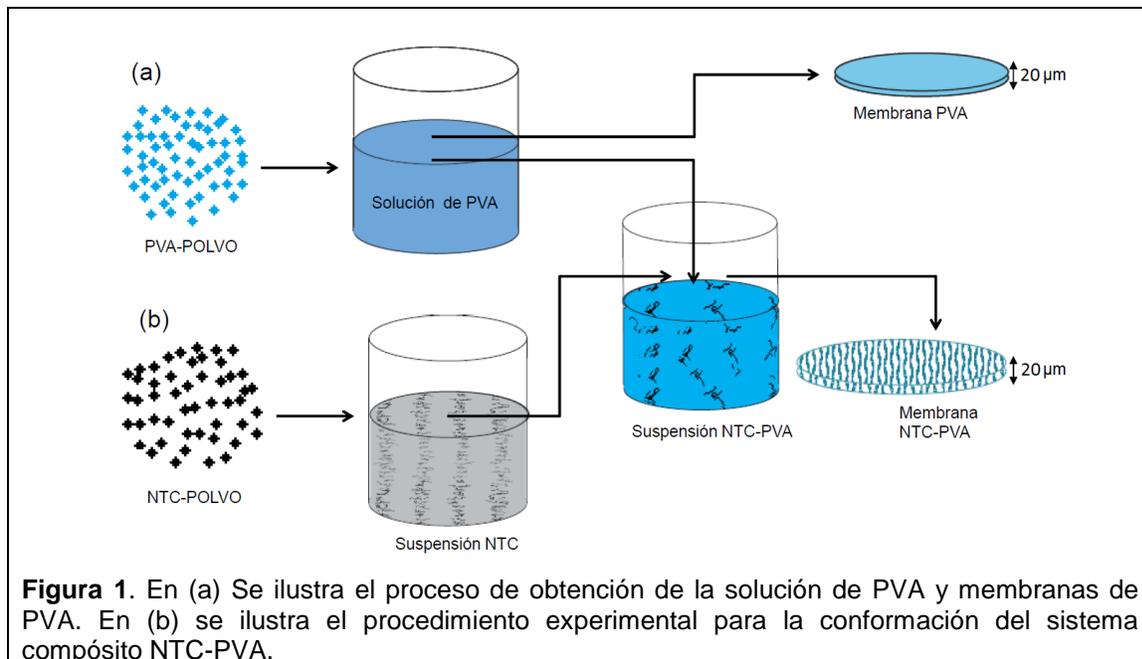
### Introducción.

Los materiales compósitos han causado gran impacto en la investigación y aplicaciones tecnológicas en los últimos años; y uno de los más estudiados son los llamados compósitos de nanotubos de carbono (NTC). Una de las líneas de investigación en compósitos de NTC se enfoca en introducir diversas partículas en las paredes internas y externas del NTC y estudiar las propiedades eléctricas y magnéticas del compósito. Por ejemplo los NTC se han llenado con materiales orgánicos<sup>1</sup>, moléculas y biomoléculas<sup>2</sup>, partículas metálicas y aleaciones magnéticas<sup>3-6</sup>. Otra de las líneas de investigación en compósitos de NTC se enfoca en dispersar NTC en una matriz polimérica con el objetivo de estudiar las propiedades eléctricas y magnéticas del compósito resultante. Por ejemplo, hay reportes<sup>7</sup> de estudios de transporte eléctrico en corriente alterna (CA) y corriente directa (CD) de sistemas compósitos conformados de NTC y alcohol polivinílico (PVA) y se encontró que estos sistemas presentan procesos de relajación dieléctrica que depende de la frecuencia y la temperatura. También hay reportes<sup>8</sup> que indican que este

tipo de compósitos tienen comportamiento, semiconductor o conductor dependiendo de la cantidad de NTC contenidos en la matriz polimérica, y en otros reportes<sup>9-10</sup> se encontró que la conductividad eléctrica de sistemas compósitos de NTC y PVA mejora si se agregan partículas de óxidos metálicos a compósitos de NTC funcionalizados.

### Materiales y métodos.

Para conformar los sistemas compósito o membranas se utilizó Alcohol polivinílico (PVA) con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) sintetizados con la técnica de microondas en los laboratorios de Física avanzada ESFM-IPN usando acetatos de Cobalto (Co) y Cobalto-Molibdeno (CoMo) para obtener los metales que sirven como catalizadores<sup>11</sup>. El polímero PVA en polvo se adquirió en Sigma-Aldrich, es no conductor y posee un peso molecular promedio de 89000-98000 y 99% hidrolizado. La **Figura 1** ilustra esquemáticamente el proceso de obtención de las membranas de PVA y membranas de NTC-PVA. Estas se obtienen de la solución de PVA y de la dispersión de NTC en Dimetilsulfóxido (DMSO). La solución de PVA se obtiene de mezclar 2g de PVA en polvo en 100 ml de agua des-ionizada en agitación térmica a 95 °C por dos horas (**Figura 1a**). La suspensión de MWNTs-Co y MWNTs-CoMo se obtiene de dispersarlos en baño ultrasónico con DMSO por 4 horas a temperatura ambiente (**Figura 1b**). Las membranas de NTC-PVA y PVA se obtienen utilizando la técnica de gelificación/cristalización la cual consiste en verter la suspensión en una caja petri de 2 cm de diámetro y dejar enfriar/secar en vacío por 24 horas a temperatura ambiente.



La espectroscopia de impedancia se utilizó para conocer los procesos de polarización presentes y la conductividad eléctrica en las membranas de MWNTs/Co-PVA y membranas de MWNTs/CoMo-PVA. Las mediciones se realizaron con un analizador de impedancia HP 4284A en un rango de frecuencia de 20 Hz a 1 MHz, las muestras se midieron en la geometría transversal con la ayuda de un Test-Fixture 16451B.

En la **Figura 2a)** y **2b)** se ilustra la dependencia de la conductividad eléctrica  $\sigma_{CA}$  y la dependencia de la parte real de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la frecuencia. Las curvas en 2a) muestran que la conductividad eléctrica de la membrana de PVA es menor por tres y cuatro órdenes en magnitud en comparación con la conductividad de las membranas de MWNT/Co -PVA y MWNT/CoMo- PVA, respectivamente. La curva de la conductividad eléctrica de la membrana de PVA presenta un pequeño cambio de pendiente en  $\sim 10^3$  Hz, al cual se asocia a un posible proceso de polarización de interfaz contactos y membrana de PVA. Para las curvas MWNT/Co-PVA y MWNT/CoMo-PVA, para frecuencias menores a  $10^5$  Hz presentan un comportamiento independiente a la frecuencia, y los valores de  $\sigma_{CA}$  se encuentran relacionados con el valor de conductividad a corriente directa  $\sigma_{CD}$ . Después de esta frecuencia ( $10^5$  Hz) los portadores de carga dejan de seguir la excitación y el sistema se relaja. El incremento en la conductividad de la membrana de PVA al incorporar NTC se asocia a la interconexión de las redes conductoras de los NTC y estos a su vez acoplados eléctricamente con las partículas de Co y partículas de CoMo. También se observa que las partículas de CoMo exhiben un mejor acoplamiento eléctrico con los NTC en comparación con las partículas de Co.

La **Figura 2b)** muestra las curvas logarítmicas de la parte real de la permitividad eléctrica o constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la frecuencia. Se observa que la constante dieléctrica de la membrana de PVA se mantiene casi constante en el rango de frecuencias medido, mientras que para las membranas MWNT/Co-PVA y MWNT/CoMo-PVA  $\epsilon'$  alcanza su máximo valor a bajas frecuencias y disminuye para frecuencias mayores. El cambio de pendiente que se observa en las curvas de  $\epsilon'$  en  $10^5$  Hz para los compositos con NTC indica un único proceso de relajación dieléctrico, asociado a posibles procesos de polarización de interfaz entre el PVA y los NTC.

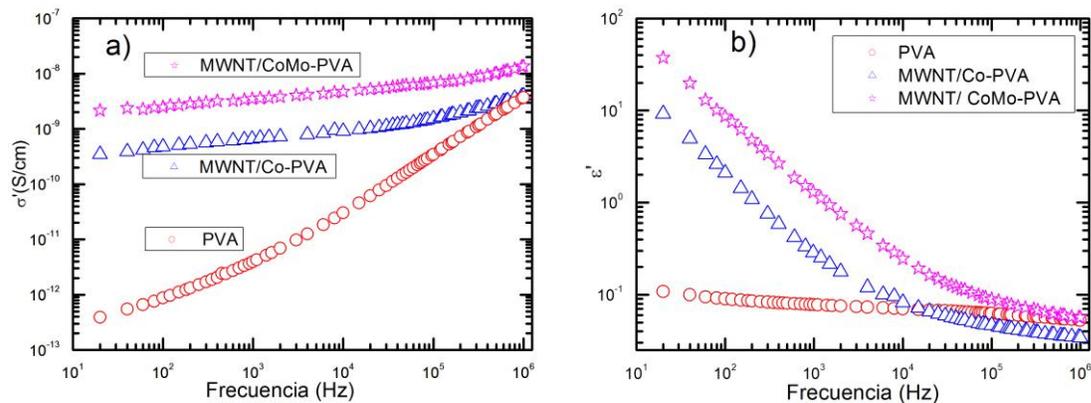


Figura 2. a) Parte real de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia de la membrana PVA y PVA con NTC. En b) Dependencia de la frecuencia de la parte real de la función dieléctrica compleja de los compositos.

### Referencias.

1. Y. Xie, Callum A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai. (2010). *Composites: Part A* 41, 806—819.
2. B. K. Pradhan, T. Toba, T. Kyotani, and A. Tomita. 1998. *Chem. Mater*, 10, 2510-2515.
3. S. Hudziak, A. Darfeuille, R. Zhang, T. Peijs, G. Mountjoy, G. Bertoni and M. Baxendale, (2010). *Nanotechnology* 21, 125505 (8pp).
4. X. H. Wang, H. Orikasa, N. Inokuma, Q. H. Yang, P. X. Hou, H. Oshima, K. Itohb and T. Kyotani, 2007. *J. Mater. Chem*, 17, 986-991.
5. R. Lv, A. Cao, F. Kang, W. Wang, J. Wei, J. Gu, K. Wang, and D. Wu, (2007). *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 30.
6. H. Aurich, A. Baumgartner, F. Freitag, A. Eichler, J. Trbovic, and C. Schönenberger, 2010. *Appl. Phys. Lett.* 97, 153116.
7. G. Chakraborty, A.K. Meikap, R. Babu, W.J. Blau, (2011). *Solid State Communications* 151, 754-758.
8. J. Zhang, M. Minea, D. Zhua, M. Matsuo, (2009). *Carbon* 47, 1311-1320.
9. W. H. Pan, S. J. Lue, C. M. Chang, Y. L. Liu, (2011). *Journal of Membrane Science* 376, 225--232.
10. Mohd Faiz Muaz Ahmad Zamri, Sharif Hussein Sharif Zein, Ahmad Zuhari Abdullah and Nor Irwin Basir. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS* Vol: 11 No: 06.
11. G. Ortega-Cervantez, R. Gómez-Aguilar, G. Rueda-Morales, J. Ortiz-López, (2016), *J Mater Sci: Mater Electron* 27:12642–12648.

## Influencia de las condiciones de síntesis en el crecimiento de nuevas nanoestructuras de carbono

JL Fajardo-Díaz<sup>1</sup>, AJ Cortés-López<sup>1</sup>, F López-Urías<sup>1</sup>, E Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de materiales avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., San Luis Potosí, México.

**Palabras Clave:** Nano-arquitecturas, auto-ensamble, grafeno corrugado.

### Resumen

Una variedad de nanoestructuras de carbono como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno corrugado, estructuras 3D, entre otras, fueron sintetizadas mediante un sistema de deposición química de vapor asistido con un nebulizador. Modificando el tipo de precursor, el tiempo de tratamiento y temperatura de síntesis se lograron crecer estas estructuras de carbono. Mezclas de solventes como bencilamina, etanol y tiofeno fueron empleadas como fuente de carbono, nitrógeno y azufre. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con electrones secundarios y retrodispersados (BSE), espectroscopia Raman, difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X. Se encontró que la morfología de las nanoestructuras encontradas depende de las condiciones térmicas y de presión locales, las cuales son determinadas por la posición longitudinal dentro del horno. Por ejemplo, se logró producir nanotubos de corto alcance y aglomerados empleando etanol como precursor; para la síntesis de nanotubos de forma espiral se empleó bencilamina y para la formación de nanofibras de carbono se incorporó tiofeno en la soluciones. Una solución de bencilamina, etanol y tiofeno favorece el crecimiento tridimensional nanoestructurado de grafeno corrugado.

### Introducción

En la actualidad varias de las rutas de investigación sobre la generación y síntesis de nanoestructuras de carbono se han centrado en la modificación estructural con el fin de mejorar sus propiedades electrónicas, químicas y físicas [1,2]. La forma en la que se busca realizar esta modificación es a través de agentes dopantes como nitrógeno, boro, azufre [3, 4], o el emplear procesos como el tratamiento ácido para la modificación superficial [5], o autoensamble por tratamiento hidrotermal para sintetizar redes macroscópicas [6] o mediante modificaciones estructurales al emplear sistemas bimetalicos [7]. En todos los casos, se sabe que el control de los parámetros operacionales durante el proceso de síntesis impacta considerablemente sobre los mecanismos de crecimiento con el que se desarrollan las nanoestructuras de carbono. Dentro de los parámetros más importantes están los siguientes: i) el tipo de agente catalítico; ii) las características del sustrato; iii) el tipo de precursores empleados; iv) los tiempos de síntesis; v) el tipo de sistema de reacción. Mediante estos cambios se obtienen como resultado una gran variedad de estructuras como lo son los nanotubos de

carbono monocapa y multicapa, los fullerenos, grafeno, nanoesferas, nanofibras entre otras.

## Material y métodos

### Deposición física de vapor:

Un equipo modificado de deposición física de vapor (PVD) Intercovamex V3 vía “sputtering” se empleó como medio de depósito de películas delgadas de cobalto y cobre sobre sustratos de 8 cm x 8 cm de Si/SiO<sub>2</sub> limpios. Durante el proceso de deposición, gas argón, un alto vacío ( $1 \times 10^{-7}$  torr) y una fuente de corriente directa se emplea como medio para la generación del plasma frío. Para el depósito de la película delgada de cobalto una fuente de corriente directa MDX-500 se emplea a una presión de  $2 \times 10^{-2}$  torr y una potencia de 30 W durante 17 min y 7 seg. para depositar 20 nm de espesor (**Figura 1 a-b**). En el caso del depósito de cobre, la presión de la cámara se mantiene a  $1.2 \times 10^{-2}$  torr y una fuente pulsada “Pinnacle plus” se usó a una potencia de 15 W durante 66 segundos para obtener un depósito de 2 nm de espesor (**Figura 1c-d**).

### Deposición química de vapor:

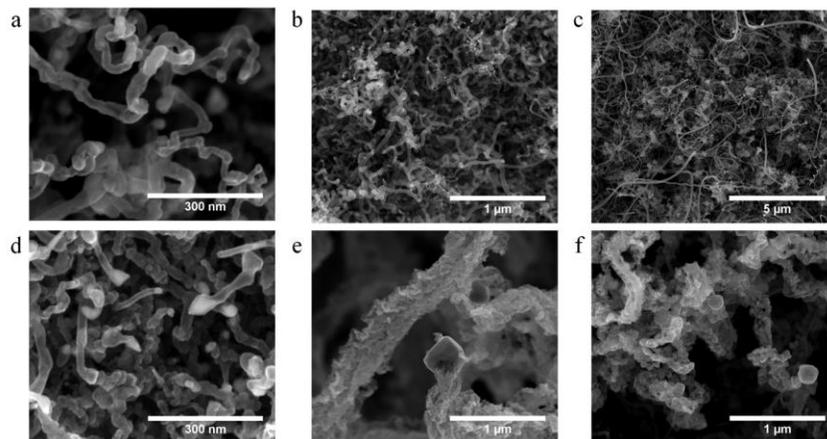
La síntesis de estas nanoestructuras se desarrolló empleando un sistema de deposición química de vapor asistido por un equipo de nebulización (AACVD). Las soluciones empleadas fueron bencilamina, etanol y tiofeno y mezclas de estas como fuente de carbono, nitrógeno y azufre. Los sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> que contienen las películas delgadas de Co/Cu fueron colocadas dentro de un tubo de cuarzo de una longitud de 1.1 m de largo y 2.54 cm de radio interno, con una separación de 2 cm entre cada uno. La **figura 1e** muestra la configuración del sistema de CVD donde el tubo de cuarzo se introduce dentro de dos hornos tubulares cuyas temperaturas de operación son de 750 °C (horno de la izquierda) y de 850 °C (horno de la derecha) y es conectado al sistema de nebulización y a un sistema de enfriamiento con una trampa de acetona. En función de la posición del reactor se pueden obtener distinto tipo de nanoestructura considerando la temperatura de 750 °C (**figura 1f**), la temperatura de transición entre los 750°C y los 850 °C (**figura 1g**) y dentro de la temperatura de 850 °C (**figura 1h**).



**Figura 1:** Esquema representativo de la deposición física de vapor (a-d) para la formación de sustratos de película delgada de cobalto-cobre y del sistema de deposición química de vapor (e-h) donde, al emplear distintos precursores como bencilamina, etanol y tiofeno pueden obtenerse una variedad de nanoestructuras.

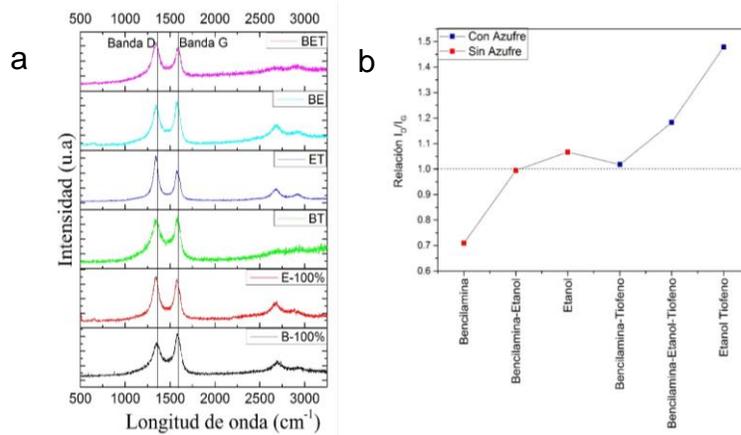
## Resultados y Discusión:

La incorporación de distintos precursores al agente bimetálico cobalto-cobre desencadena la formación de diversas nanoestructuras de carbono. La figura 2 muestra una gama de estructuras obtenidas al modificar el tipo de solvente. Figura 2a muestra la formación de nanotubos de carbono deformados y colapsados derivados del uso de etanol como precursor; a medida que aumenta la concentración de bencilamina a la mezcla (figura 2b y 2c) aumenta la formación de nanotubos curvos y ordenados de forma que al llegar al 100% de concentración de bencilamina se observa nanotubos en forma de “resorte”. Al integrar tiofeno en las mezclas hay un cambio considerable en el mecanismo de crecimiento de las estructuras. En el caso de la mezcla etanol-tiofeno (figura 2d) se observa una disminución en el crecimiento de las estructuras de carbono, además de presentar partículas de cobalto encapsuladas en la punta. En el caso de la mezcla bencilamina-etanol-tiofeno (figura 2e) y bencilamina-etanol (figura 2f) el mecanismo de crecimiento cambia de un crecimiento desde la base “base growth”, a un crecimiento en el que la partícula se mantiene en la punta de la estructura por lo que se pudiera suponer un mecanismo de crecimiento tipo “tip growth”, en ambos casos la estructura se deforma completamente, pasando de nanotubos de carbono a nanofibras de carbono, tomando la forma de un “papel corrugado”.



**Figura 2:** Crecimiento de distintas nanoestructuras de carbono sobre el catalizador bimetálico de cobalto-cobre al modificar el precursor: a) 100% Etanol, b) Mezcla bencilamina-etanol, c) 100% Bencilamina, d) Mezcla etanol-tiofeno, e) Mezcla bencilamina-etanol-tiofeno, f) Mezcla bencilamina-tiofeno.

La figura 3a muestra una comparativa entre los espectros Raman de las mezclas empleadas donde se puede apreciar las respectivas banda D, banda G y banda 2D. Hay un incremento considerable en el nivel de desorden de las capas gráficas al emplear etanol así como tiofeno, muy probablemente como una consecuencia directa de la integración de azufre a la red gráfica y de la dopaje con oxígeno. La figura 3b muestra la relación  $I_D/I_G$  para todos los solventes donde se aprecia cómo la combinación de etanol y tiofeno incrementa considerablemente el nivel de desorden de las nanoestructuras sintetizadas.



**Figura 3:** Espectro Raman; a) comparación de la banda D y la banda G entre los distintos solventes. b) Relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de cada uno de los espectros.

### Referencias

1. Chen, P.Y., Sodhi, J., Qiu, et al. (2016) Multiscale graphene topographies programmed by sequential mechanical deformation. *Advanced Materials*. **28**(18), 3564-3571.
2. Zhnag, J., Terrones, M., et al. (2016). Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon*. 98, 708-732.
3. Terrones, M., Lv, R., et al. (2012). The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on progress in physics*, **75**(6), 062501.
4. Hashim, D.P., Narayanan, N.T., et al. (2012). Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Scientific Reports*. 2, 363.
5. Wapasnack, K., Smith, A., et al. (2011). Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*. 49, 24-36.
6. Chowdhury, S., y Balasubramanian, R. (2016). Holey graphene frameworks for highly selective post-combustion carbon capture. *Scientific Reports*. 6.
7. Chambers, A., Rodriguez, N.M. et al. (1995). Modification of the catalytic behavior of cobalt by the addition of copper. *J. Phys. Chem.* 99, 10581-10589.

## Efecto de la sustitución de agua de pozo por aguas residual tratada en la capacidad de adsorción de oro de carbón activado

E. Vences Alvarez\*, E. Razo Flores\*, J.R. Rangel Méndez\*

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4a Sección, 78216. San Luis Potosí, S. L. P., México.

**Palabras Clave:** Adsorción, Carbón activado, Oro, Cianuro

### Resumen

La grave problemática en cuanto a la disponibilidad de agua y su excesivo uso en el sector minero nos ha llevado a la creciente necesidad de nuevas y mejores estrategias para el manejo de este vital líquido. El uso de agua residual tratada en la extracción de oro mediante la tecnología de lixiviación en pilas con soluciones de cianuro puede ser una estrategia bastante viable para mitigar el excesivo uso de aguas subterráneas en el sector minero. Para ello, se evaluó el efecto del agua residual en la recuperación de oro de las soluciones de cianuro a través del proceso de adsorción con carbón activado (F400), cuando el oro está presente a bajas concentraciones ( $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Para este propósito, se realizaron isotermas de adsorción y cinética de adsorción, también se evaluó el efecto de aniones coexistentes y se realizaron experimentos de adsorción-desorción. Por último, se realizó un análisis de fisorción para evaluar el efecto de los complejos  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en la estructura porosa del carbón activado. Por otro lado, se realizaron titulaciones potenciométricas para determinar la distribución de  $\text{pK}_a$  con la finalidad de evaluar los posibles mecanismos que se llevan a cabo en el proceso de adsorción. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de oro del F400 en agua residual es de  $1500 \mu\text{g g}^{-1}$  a una concentración en el equilibrio de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $\text{pH}_{\text{inicial}} 11$ , 73 % mayor que en agua de pozo. La cinética de adsorción muestra que el equilibrio se alcanza a las 12 horas. Además, la presencia de aniones y cationes coexistentes no tiene ningún efecto adverso sobre la capacidad de adsorción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Finalmente, se logró una recuperación de Au del 76%.

### 1. Introducción

El agua es uno de los recursos más valiosos del mundo ya que es esencial para el desarrollo de la humanidad y brinda múltiples beneficios a diversos sectores industriales. Actualmente, la disponibilidad de agua se está convirtiendo en un problema crítico a nivel mundial, debido a su uso intensivo en diversos sectores. La industria minera es uno de los sectores que usa grandes cantidades de agua en sus procesos. En México, la industria minera es uno de los sectores económicos más importantes por generación de divisas. Sin embargo, sus actividades son a menudo desarrolladas en regiones áridas y semiáridas, siendo considerados comúnmente como importantes consumidores de agua. En particular, la mayoría de la producción mexicana de oro, plata, zinc, cobre y plomo es localizada al norte y noroeste del país, donde los acuíferos están bajo una gran presión (1-3). Debido a lo anterior existe una creciente necesidad de nuevas y mejores estrategias del manejo de este vital líquido. En este sentido, existen diferentes opciones para reducir el impacto ambiental causado por las actividades mineras. Entre estas opciones, se incluye el uso de aguas residuales tratadas en la extracción de oro mediante la tecnología de lixiviación en pilas con soluciones de

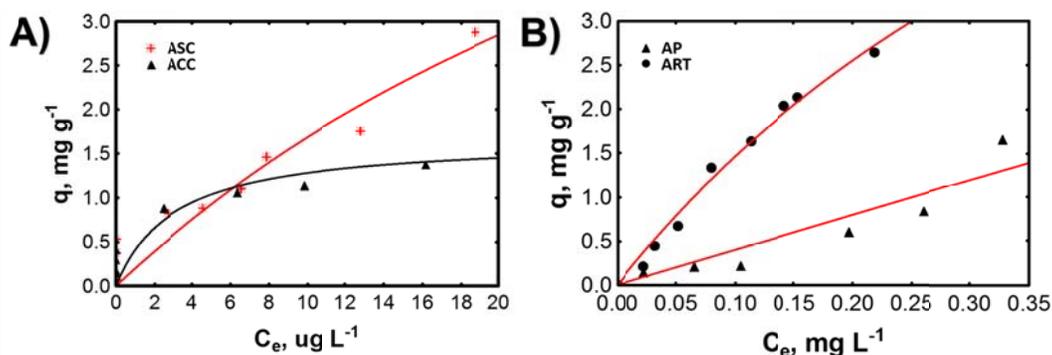
cianuro. Las aguas residuales tratadas son una estrategia con alto potencial para dicha sustitución del agua potable. Esto se debe a que los metales presentes en las aguas residuales tratadas no están en una concentración suficientemente alta para consumir significativamente el cianuro añadido a los sistemas de lixiviación. Debido a lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto del agua residual en la recuperación de oro de las soluciones de cianuro a través de procesos de adsorción con carbón activado (F400), cuando el oro está presente en bajas concentraciones ( $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

## 2. Metodología

Dentro de la metodología experimental se realizaron **Isotermas de adsorción**, para ello se contactó 0.016 g de carbón (F400) con 95 mL de una solución de cianuro de oro a diferentes concentraciones de Au. Dichas soluciones fueron preparadas con agua tratada, de una planta de tratamiento, colectada antes (ASC) y después (ACC) del proceso de cloración, y con agua de pozo (AP) a  $25^\circ\text{C}$  y pH inicial  $\geq 11$ . El carbón activado y la solución se dejaron en contacto por 24 horas. Para las **cinéticas de adsorción** se utilizó una solución de cianuro de oro a una concentración de oro de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada con agua residual tratada (ART). Se adicionó 40 mL de la solución a 12 tubos falcón de polipropileno de 50 mL que contenían 0.0067g del material adsorbente y se colocaron a  $25^\circ\text{C}$  y a 120-130 rev/min en una incubadora. Se tomaron muestras a diferentes tiempos. El **efecto de aniones y cationes coexistentes**, se evaluó mediante el análisis de estos en la cinética realizada con ART.

## 3. Resultados

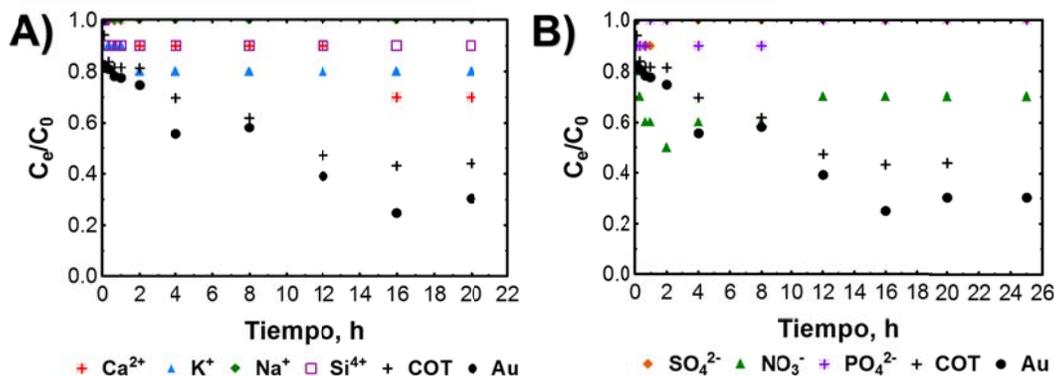
En la Figura 1A, se muestran las isotermas de adsorción usando ASC y ACC, donde se puede observar que el F400 tiene mayor capacidad de adsorción usando ACC con respecto al ASC de  $2.8 \text{ mg g}^{-1}$  y  $1.6 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Esto se puede atribuir en parte a que el ASC presentaba una mayor cantidad de sólidos y materia orgánica en comparación al ACC. Por lo tanto, los siguientes experimentos se realizaron usando ACC, es decir agua residual tratada (ART).



**Figura 1. A)** Isotermas de adsorción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sobre F400 usando agua residual tratada antes (ASC) y después (ACC) del proceso de cloración. **B)** Isotermas de adsorción usando agua residual tratada (ART) y agua de pozo (AP). Los experimentos se realizaron a  $\text{pH}_{\text{inicial}} > 11$  a  $25^\circ\text{C}$

En la Figura 1B se muestra la comparación de las isotermas de adsorción del F400 usando AP y agua residual tratada (ATR) de la planta de tratamiento a  $\text{pH} \geq 11$  a  $25^\circ\text{C}$ . Se puede observar que cuando se utilizó AP, el carbón F-400 muestra una capacidad de adsorción de oro de  $0.21 \text{ mg g}^{-1}$  a una concentración en el equilibrio ( $C_e$ ) de  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$ . Sin embargo, al usar ART se observó una capacidad de  $1.63 \text{ mg g}^{-1}$ , lo cual indica que la capacidad del carbón activado F400 incrementa 3

veces con respecto a la solución preparada con AP. La capacidad de adsorción del F400 usando ART a una  $C_e$  de 0.02 fue de  $0.214 \text{ mg g}^{-1}$ , la cual concuerda con los resultados obtenidos usando agua del último lavado de las pilas de la industria minera, siendo esta similar ( $0.205 \text{ mg g}^{-1}$ ) (4). La alta capacidad de adsorción del F400 usando ART se puede atribuir a la presencia de diversos cationes presentes en la solución que pueden contribuir en la adsorción del  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  en los sitios activos del F400. Por lo tanto, se evaluó el efecto de la presencia de aniones y cationes en las cinéticas de adsorción (Figura 2A y B), donde se observó que el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  tiene mayor interacción con la superficie del adsorbente, lo que se puede atribuir a la formación de complejos de aurocianuro de potasio y/o calcio. Cabe mencionar que la adsorción de estos cationes ocurre debido a que a pH mayores al  $\text{pH}_{\text{PCC}}$  del carbón activado existe una desprotonación de grupos carboxílicos, los cuales podrían jugar un papel importante en la adsorción de los iones metálicos (4). Por otro lado, la presencia de cationes favorece la adsorción del complejo  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  de acuerdo con la teoría de adsorción de par iónico, la cual propone que el cianuro de oro se adsorbe sobre carbón activado como un par iónico de la forma  $\text{M}^{\text{n}+}$ .  $\text{Au}(\text{CN})_2^- \text{M}^{\text{n}+}$  puede ser cualquier catión como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en soluciones básicas o neutras, o  $\text{H}^+$  en soluciones ácidas (5-7).



**Figura 2.** Cinética de adsorción de Au en presencia de cationes (A), aniones (B) y materia orgánica ( $C_{0\text{Au}} = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{inicial}} > 11$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Adicionalmente se evaluó el efecto del  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{2-}$  en la cinética de adsorción. Los resultados se muestran en la Figura 2B donde se puede observar que se remueve el 50 % de la concentración inicial de  $\text{NO}_3^-$  en las primeras 2 horas. A partir de la cuarta hora el nitrato comienza a desorberse hasta alcanzar el equilibrio en menos de 12 horas. Lo anterior se puede atribuir a la competencia de los sitios activos entre estos aniones y el complejo cianurado de oro. Estos resultados nos indican que la presencia de estos aniones no afecta significativamente la capacidad de adsorción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sobre el carbón activado, indicando la alta afinidad del adsorbato por el adsorbente. Por otro lado la presencia de materia orgánica (COT) puede afectar la capacidad de adsorción de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  sobre el F400. Esto debido a que muchos contaminantes orgánicos son hidrofóbicos lo que significa que tienen baja solubilidad en agua, por lo tanto, estos contaminantes son fácilmente adsorbidos en las áreas hidrofóbicas del material carbonoso. Por lo anterior se evaluó la velocidad de adsorción de la materia orgánica y Au, la cual fue de 0.66 y  $0.01 \text{ mg/g}\cdot\text{h}$  en las primeras 12 horas (Figura 2), respectivamente. Finalmente, los experimentos de adsorción muestran que el remplazo del agua de pozo por agua residual tratada incrementaría significativamente la capacidad de adsorción de oro sobre el carbón activado F-400 hasta en un 73%.

#### 4. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto CONACYT-FORDECYT 190966 y MSX. Además, los autores agradecen el apoyo técnico de Rodolfo Palomo Briones, Carmen Rocha Medina, Juan Pablo Rodas, Guillermo Vidriales y Dulce Partida.

#### 5. Bibliografía

1. CAMIMEX (2013), LXXVI Asamblea General Ordinaria. 2013. Informe de la cámara minera de México. México
2. CONAGUA (2012). Atlas del agua en México. D.F., México.
3. E. Vences-Alvarez, E. Razo-Flores, I. Lázaro, R. Briones-Gallardo, G. Velasco-Martínez, and R. Rangel-Mendez, (2017) "Gold recovery from very dilute solutions from a mine in closing process: Adsorption-desorption onto carbon materials," *J. Mol. Liq.*
4. Depci, T., Kul, A. R., & Önal, Y. (2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*, 200–202, 224–236.
5. Adams, M. D., McDougall, G. J., & Hancock, R. D. (1987). Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part III: Comparison between the extraction of aurocyanide by activated carbon, polymeric adsorbents and 1-pentanol. *Hydrometallurgy*, 19(1), 95-115.
6. Davidson, V. M. (1974). The mechanism of gold adsorption on activated charcoal. *Journal of the J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 75, 67.
7. McDougall, G. J., Adams, M. D., & Hancock, R. D. (1987). Models for the adsorption of aurocyanide onto activated carbon. Part I: Solvent extraction of aurocyanide ion pairs by 1-pentanol. *Hydrometallurgy*, 18(2), 125–138.

## Estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón para su potencial aplicación en procesos electroquímicos.

**A.I. Zárate\*, L.V. González, L.A. Godínez, J. Manríquez, R. Antaño.**

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, 76703 México. \*azarate@cideteq.mx

### Resumen

El presente trabajo muestra un estudio fundamental de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado para ser utilizado en procesos electroquímicos como cátodo 3D. Se estudiaron distintos niveles de compactación del carbón y se evaluaron sus propiedades eléctricas mediante espectroscopia de impedancia. Se estudió el efecto de la química del carbón en esta propiedad, mostrando que la presencia de grupos oxigenados en su superficie tiene influencia directa en la conductividad del material. Finalmente, los estudios de espectroscopia de impedancia se ajustaron a un circuito equivalente para electrodos porosos mostrando que a lo largo del lecho empacado de carbón se pueden detectar dos procesos: el primero a altas frecuencias asociado al *bulk* de las partículas de carbón y el segundo a bajas frecuencias asociado a fenómenos de difusión de iones. Mediante los resultados obtenidos será posible mejorar la eficiencia de este sistema y reducir los costos de operación, de tal forma que sea factible su escalamiento.

**Palabras clave:** Lecho empacado de carbón activado, electrodo 3D, densidad de compactación, espectroscopia de impedancia.

### Introducción

En años recientes ha ganado gran aceptación el uso de electrodos tridimensionales (3D) en procesos electroquímicos, tales como Electrofenton, Electrocoagulación y Electro-oxidación directa de contaminantes [1]. Los resultados reportados hasta el momento muestran que este tipo de electrodos proporcionan una excelente solución a las desventajas que limitan a la aplicación de los electrodos 2D. En un electrodo 3D las partículas de carbón activado granular (CAG) son sometidas a la influencia de un campo eléctrico y mediante la aplicación de un voltaje apropiado pueden ser polarizadas formando micro-electrodos que proporcionan una gran área superficial, mejoran la conductividad y la transferencia de masa. Este tipo de arreglos han sido utilizados para dar soluciones medioambientales obteniendo excelentes porcentajes de remoción de contaminantes recalcitrantes presentes en solución acuosa [2]. Sin embargo, el reto frente al cual se encuentran este tipo de procesos es lograr su escalamiento para ser utilizados como tecnología de tratamiento de aguas a escala industrial, para conseguirlo es necesario realizar un estudio fundamental sobre los aspectos teóricos del proceso, estudiar el tipo de CAG y sus propiedades fisicoquímicas, y la conductividad del lecho empacado de las partículas de carbón y así lograr mejorar la eficiencia del proceso y reducir costos de operación mediante una

modificación y mejora de las propiedades conductoras del material, lo que permitirá mejorar los tiempos de reacción y evitar pérdidas de energía durante el proceso.

El presente trabajo muestra el estudio de las propiedades eléctricas de un lecho empacado de carbón activado granular, en el cual se estudió el efecto de la compactación del lecho, así como la influencia de la química del carbón en estas propiedades mediante estudios de espectroscopia de impedancia.

## Materiales y Métodos

Para conformar el lecho empacado de carbón se empleó un carbón activado granular proporcionado por Clarimex (CAGR 8x30, de origen lignítico) al cual se denominó como **C**. Con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas y estudiar el efecto de la química superficial sobre estas propiedades la muestra **C** fue modificada químicamente empleando una solución de  $\text{HNO}_3$  a una concentración del 10% v/v. Este nuevo carbón fue denominado **C-AC**. Ambos materiales fueron caracterizados para determinar los grupos funcionales y la cantidad de sitios activos disponibles en su superficie mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) y el método de Boehm. Con la finalidad de estudiar las propiedades eléctricas de los materiales se construyó un sistema experimental Figura 2b basado en la metodología reportada por Pantea y col., [4]. Se estudiaron distintas densidades de compactación de las muestras de carbón activado las cuales fueron definidas por la distancia vertical existente entre cátodo y ánodo al compactar una masa de 1 g de Carbón. Se estudiaron 7 densidades, esto para las dos muestras de carbón activado, las distancias estudiadas fueron:  $n_1 = 10.0$  mm,  $n_2 = 9.5$  mm,  $n_3 = 9.0$  mm,  $n_4 = 8.5$  mm,  $n_5 = 8.0$  mm,  $n_6 = 7.5$  mm y  $n_7 = 7.0$  mm que corresponden a una densidad de 0.39, 0.41, 0.44, 0.46, 0.49, 0.52, 0.55  $\text{g cm}^{-3}$  respectivamente. Las mediciones de impedancia se realizaron en un intervalo de frecuencia de 1 MHz a 100 mHz y como electrolito se empleó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.05 M. Los datos obtenidos fueron analizados empleando el software *Zview 2.7*.

## Resultados y Discusión

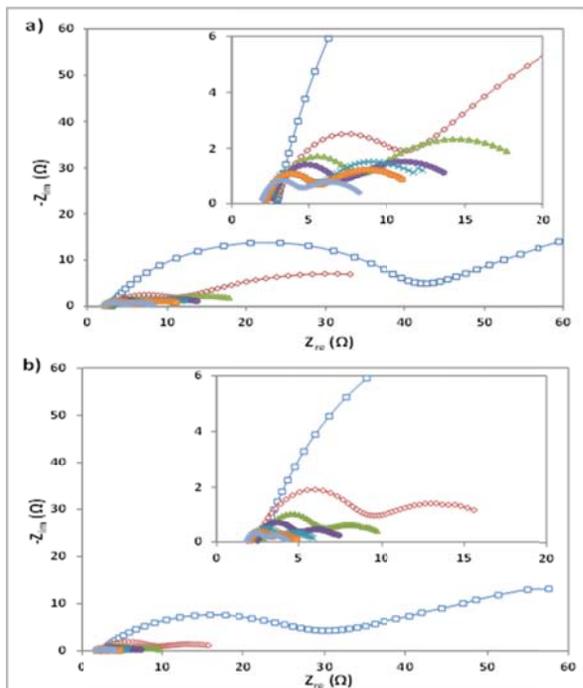
### Caracterización del C y C-AC.

Al comparar los espectros FT-IR de las muestras **C** y **C-AC**, se observa la aparición de nuevas bandas de absorción posterior al tratamiento químico que corresponden a grupos funcionales oxigenados. Se pueden observar señales intensas en 1450, 1520, 1710 y 3735  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la presencia de grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo, respectivamente. Con el propósito de cuantificar estos sitios activos, se se empleó el método de Boehm, encontrándose que la cantidad de sitios totales ácidos para las muestras **C** y **C-AC** fue de 0.30 y 0.55  $\text{mmol g}^{-1}$  respectivamente, mostrando un incremento en un factor de 1.8 atribuido al fuerte carácter oxidante del ácido nítrico.

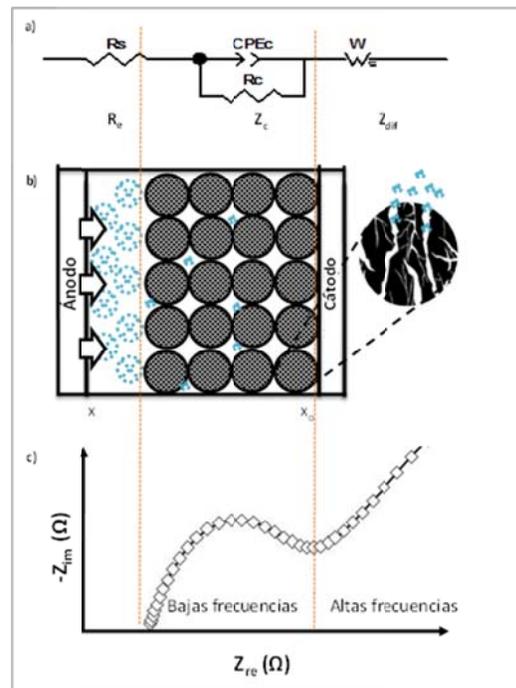
### Estudio por Espectroscopia de Impedancia de C y C-AC.

Los espectros de impedancia obtenidos se muestran en la Figura 1a y 1b. Para analizar los datos experimentales se propuso un circuito equivalente (Fig. 2a) con base en modelos previamente reportados en la literatura [4] y en la forma del espectro de obtenido. Para evaluar el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente se empleó el estadístico  $\chi_r^2$ , obteniéndose valores en el rango de 0.0006 - 0.0050 para todos los datos ajustados, con ello se determinó que el circuito equivalente propuesto ajusta adecuadamente a los datos experimentales. Por lo tanto, se propone que se llevan a cabo

dos procesos diferentes en el lecho de carbón: el primer proceso ocurre en la región de medias y altas frecuencias (1MHz – 100Hz) donde se forma un semicírculo achatado, el cual es asignado al *bulk* de las partículas de carbón en el lecho empacado y se asocia con un elemento de fase constante (CEP), el cual es comúnmente utilizado en la modelación de electrodos porosos o rugosos. El segundo proceso se observa a bajas frecuencias (10Hz – 100mHz), en donde se observa un semicírculo incompleto el cual se puede atribuir a procesos de difusión de iones dentro de los poros del carbón activado y puede ser modelado empleando un elemento de difusión de longitud finita (Ws) (Fig. 2c). La impedancia total puede dividirse en tres componentes principales de acuerdo con el gráfico de Nyquist: La resistencia del electrolito ( $R_e$ ), la impedancia de la conducción eléctrica en el *bulk* de las partículas en el lecho empacado ( $Z_c$ ), y la impedancia asociada a la difusión de iones en la estructura porosa ( $Z_{dif}$ ). El efecto de la densidad de compactación del material se puede observar en la disminución del diámetro de ambos semicírculos en el gráfico de Nyquist, los cuales decrecen a medida que incrementa la densidad de compactación.



**Figura 1.** Gráfico de Nyquist para: a) C , b) C-AC a distintos niveles de compactación:  $\square$   $n_1$ ,  $\diamond$   $n_2$ ,  $\blacktriangle$   $n_3$ ,  $\bullet$   $n_4$ ,  $\times$   $n_5$ ,  $\blacksquare$   $n_6$ ,  $\blacklozenge$   $n_7$ .



**Figura 2.** Y representación de los espectros de impedancia en el lecho empacado: a) Circuito equivalente propuesto, b) Sistema experimental c) Gráfico de Nyquist.

El diámetro de los semicírculos correspondiente a la impedancia  $Z_c$  y  $Z_{dif}$  disminuyeron en **C-AC** con respecto a la muestra **C**, debido a la presencia de grupos funcionales ácidos (-OH, -COOH, -C=O), ya que este tipo de grupos superficiales mejora la hidrofiliidad del carbón mediante la formación de grupos funcionales polares, lo que facilita la difusión del electrolito hacia el interior de los poros del carbón [5]. Por tanto, la conductividad del material muestra un incremento proporcional a la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón, esto implica que a medida que se incremente la

concentración de grupos funcionales ácidos en la superficie se mejorarán las propiedades eléctricas del material.

### Agradecimientos

A.I. Zárate agradece a CONACYT por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado

### Bibliografía

- 1 Wang, L., Wu, B., Li, P., Zhang, B., Balasubramanian, N., & Zhao, Y. (2016). Kinetics for electro-oxidation of organic pollutants by using a packed-bed electrode reactor (PBER). *Chem. Eng. J.*, **284**, 240-246.
2. Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chem. Eng. J.*, **228**, 455-467.
3. Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Sümchen, L., & Roy, C. (2001). Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. *Carbon*, **39(8)**, 1147-1158.
4. Philippeau, B., Mauvy, F., Nicollet, C., Fourcade, S., & Grenier, J. C. (2015). Oxygen reduction reaction in Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub>/Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> half cells: an electrochemical study. *J. Solid State Electr.*, **19(3)**, 871-882.
5. Fan, L. Z., Qiao, S., Song, W., Wu, M., He, X., & Qu, X. (2013). Effects of the functional groups on the electrochemical properties of ordered porous carbon for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **105**, 299-304.

## **Materiales híbridos de óxido de grafeno pilareado con quitosano para la remoción de compuestos aromáticos en agua**

**C. E. Flores-Chaparro\***, **C.J. Barbosa-DeCastilho\*\***, **I. Külaots\*\***, **R. H. Hurt\*\***,  
**J. R. Rangel-Mendez\***

\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México

\*\* Division of Engineering, Brown University, 182 Hope Street, Providence, RI 02912, USA

**Palabras Clave:** Óxido de grafeno, quitosano, hidrocarburos solubles.

### **Resumen**

El óxido de grafeno (OG) es un alótropo de carbono con potencial aplicación en la remoción de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Actualmente, su aplicación se ha visto limitada debido a su aglomeración y baja área específica ( $S_{BET}$ ). Ante esta problemática, la síntesis de sólidos laminares pilareados representa una alternativa al incrementar el área de adsorción y los sitios activos disponibles. El propósito principal de este estudio fue determinar el efecto de la co-precipitación de quitosano entre los espacios interlaminares del óxido de grafeno, y su afinidad por los principales hidrocarburos (HC) solubles en agua (benceno, tolueno y naftaleno). La proporción Ch/GO = 0.1 empleando quitosano de bajo peso molecular, registró el mayor incremento del  $S_{BET}$  (47 m<sup>2</sup>/g). Con el fin de elucidar los mecanismos de adsorción involucrados, se evaluó la afinidad por los HC de estudio a diferentes condiciones de pH, temperatura y presencia de materia orgánica.

### **Introducción**

Actualmente la liberación de hidrocarburos (HC) al medio acuático (> 6000 toneladas en 2016), es uno de los problemas emergentes de mayor impacto al ambiente [1]. Una de las principales fuentes de emisión son los derrames de HC por actividades de la industria petroquímica. La emisión de HC produce efectos negativos en ecosistemas hídricos [2]. De acuerdo a estudios, los HC más solubles son los más tóxicos para organismos acuáticos [3]. Las principales estrategias de respuesta contemplan el uso de tecnologías de filtración, aireación, biodegradación y fotocátalisis [4,5]. Todas ellas reportan diferentes rendimientos de remoción, sin embargo, comparten importantes desventajas como altos requerimientos de energía, largos periodos de tratamiento y altos costos operativos. Por lo anterior, las tecnologías de adsorción representan una estrategia potencial para la remoción de HC en solución. En años recientes, las investigaciones se han orientado a la búsqueda de materiales alternativos que permitan la remoción de contaminantes con capacidades de remoción similares a los adsorbentes comerciales.

El óxido de grafeno (OG), es uno de los alótropos de carbono que más relevancia ha adquirido como adsorbente de contaminantes orgánicos e inorgánicos [6,7]. Muchas de sus relevantes propiedades están asociadas a la presencia de una sola lámina, de un átomo de espesor. No obstante, el OG tiende a formar aglomerados en solución a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  y tipo van der Waals. Este fenómeno disminuye su área específica y su aplicación a procesos de adsorción. Ante esta problemática, la co-deposición de pequeñas moléculas o polímeros en las superficies interlaminares del OG, representa una potencial alternativa que da lugar a la formación de pilares cuando el medio de solvatación es eliminado. Como resultado, se forman los llamados sólidos laminares pilareados [8]. De acuerdo a la literatura, pilares de nanotubos de carbono y cationes metálicos son los principales agentes para la separación de láminas grafiticas, sin embargo, su toxicidad podría restringir su empleo en sistemas acuáticos. A través del uso de polímeros policatiónicos de origen natural, como el quitosano (Ch), podría superarse esta limitación, incrementando al mismo tiempo la remoción de hidrocarburos solubles en agua.

El objetivo general de este proyecto consiste en analizar el efecto de pilareado sobre el incremento del área específica de compositos de OG-Ch. Finalmente, con los resultados obtenidos se pretende evaluar su afinidad por los principales compuestos aromáticos solubles en agua (benceno, tolueno y naftaleno).

### **Materiales y Métodos**

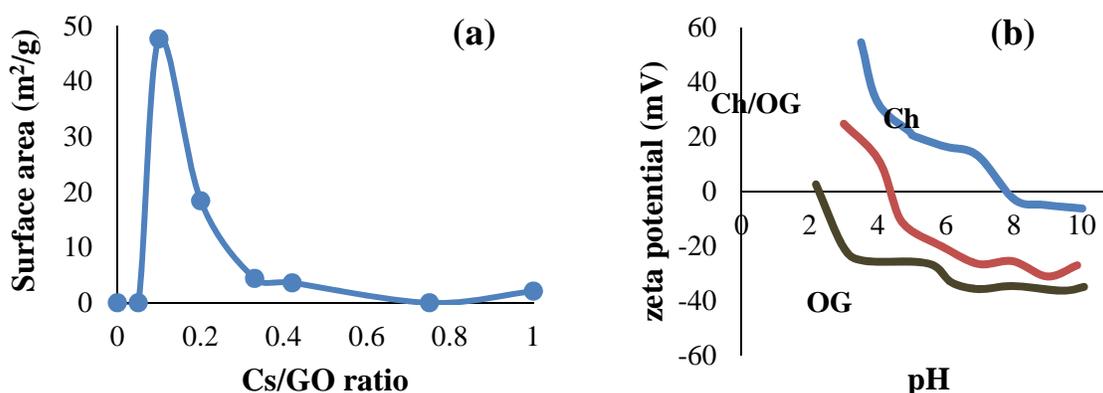
Todos los reactivos empleados fueron grado analítico con una pureza >99%. Se preparó diferentes soluciones de quitosano (bajo, mediano y alto peso molecular), al disolver 0.12 g en 50 mL de ácido acético 2.5% (v/v). Diferentes proporciones de Ch (25, 50 y 75% w/w), se dispersaron en la solución de óxido de grafeno a través de sonicación (10 min) para homogenizar la mezcla. Después de 12 horas adicionales de agitación, el composito final se colocó en una estufa a 60°C hasta eliminar el solvente.

El área específica ( $S_{BET}$ ) se determinó mediante el cálculo de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando el analizador Autosorb-1 (Quantachrome). El potencial zeta (PZ) se midió a través de dispersión de luz dinámica con el equipo Malvern Nano-ZS. Los experimentos completos de caracterización para el composito seleccionado incluyen análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman, FT-IR, XRD y titulaciones potenciométricas.

Para las isothermas de adsorción se realizaron soluciones patrón a partir de los valores máximos de solubilidad reportados para cada contaminante [7]. Se adicionó 5 mg del composito a 35 mL de solución. Los experimentos se realizaron a 25 °C sin control de pH y a 120 rev/min. Al alcanzar el equilibrio, se determinó la concentración final de los contaminantes en las soluciones por el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de onda de 254.5, 261 y 284 nm para benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente. La capacidad de adsorción se determinaron por medio de un balance de masa, y las isothermas de adsorción fueron ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich detallados en reportes previos [8].

## Resultados y Discusión

Durante la primera etapa del proyecto, se sintetizaron diferentes proporciones de Ch/GO y para cada material se evaluó su área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Los resultados señalaron que la proporción Ch/GO= 0.1 empleando quitosano de bajo peso molecular, registró el máximo valor de  $S_{\text{BET}}$  con  $47 \text{ m}^2/\text{g}$  (Figura 1a). Los composites de OG-Ch reportados como adsorbentes en la literatura, no habían considerado la proporción óptima de Ch que maximiza el área específica del material. Los resultados de este estudio sugieren la factibilidad del uso del composite Ch/OG =0.1, como adsorbente de compuestos aromáticos en solución acuosa dado el significativo incremento del área específica, y la disponibilidad de grupos funcionales afines a los HC.



**Figura 1.** (a) Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) para diferentes proporciones de Cs/OG. La proporción Cs/OG de cero significa 100% de OG y una proporción Cs/GO de 1 significa 100% Ch; (b) Curvas de carga superficial de los precursores Cs, Cs/GO = 0.25 y OG.

Moléculas de quitosano de mediano y alto peso molecular son incapaces de difundir por los espacios interlaminares del GO, lo que derivó en la obtención de bajos valores de  $S_{\text{BET}}$ . La interacción entre Ch y el OG es está dada por: (1) interacciones electrostáticas entre la superficie negativa del OG y el carácter catiónico del Ch (Figura 1b), así como la (2) formación de un grupo amida entre los grupos carboxílicos del OG y los grupos amino del Ch. En este estudio, será evaluado adicionalmente el efecto del pH, la temperatura y la presencia de materia orgánica en la capacidad de remoción de los HC de estudio. El conjunto de análisis de las propiedades fisicoquímicas de los materiales y sus capacidades de adsorción, serán empleados para la explicación de los mecanismos de remoción involucrados.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo por la DCA-IPICYT y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) por la beca recibida (424187). Este trabajo fue financiado gracias al proyecto PDCPN-01-247032. CE Flores agradece la colaboración con el laboratorio de Environmental and Health Nanoscience, en Brown University (USA).

Los autores aprecian el apoyo técnico y especializado recibido de la Dra. MC Rodríguez, M. en C. DI Partida, M. en C. G. Vidriales, M en C. JP Rodas y E. Cortez.

## Referencias

1. Oil Tanker Spill Statistics 2015 - ITOPF, *The International Tanker Owners Pollution Federation Limited*, United Kingdom, 2016. <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/oil-tanker-spill-statistics-2013/> (accessed April 16, 2016).
2. P.F. Kingston (2002), Long-term Environmental Impact of Oil Spills, *Spill Sci. Technol. Bull.* **7**, 53–61.
3. M.R. Riazi, Y.A. Roomi (2008) A Model to Predict Rate of Dissolution of Toxic Compounds into Seawater from an Oil Spill, *Int. J. Toxicol.* **27**, 379–386.
4. B. Chen, Y. Wang, D. Hu (2010) Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi, *J. Hazard. Mater.* **179** 845–851.
5. R.L. Zioli, W.F. Jardim (2002) Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **147** 205–212..
6. H. Yan, H. Yang, A. Li, R. Cheng (2016) pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water, *Chem. Eng. J.* **284** 1397–1405.
7. L. Liu, C. Li, C. Bao, Q. Jia, P. Xiao, X. Liu, Q. Zhang (2012) Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II), *Talanta.* **93** 350–357.
8. S.B.C. Pergher, A. Corma, V. Fornes (1999) Pillared layered materials: preparation and properties, *Quím. Nova.* **22** 693–709.

## Beneficios y aplicaciones de la técnica de Carbón Orgánico Total (TOC) en el laboratorio ambiental, procesos de fotocátalisis, alimentos e industria farmacéutica.

**Dr. S Vélez**

Coordinador Internacional de Ventas y Servicios de la División Analítica, Shimadzu Scientific Instruments

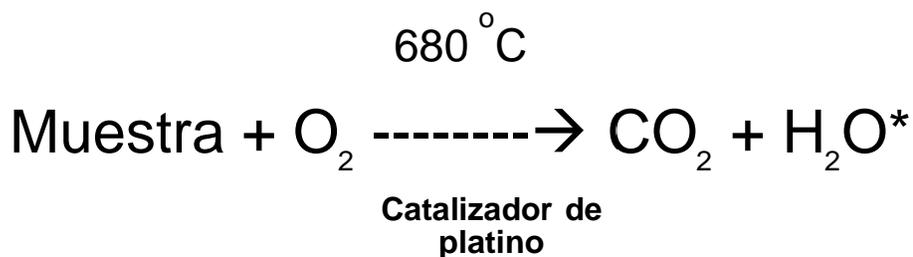
Palabras clave: Analizador de carbono, Calidad del agua, Aplicaciones

Desde el comienzo de la humanidad el ser humano ha buscado formas de mejorar su calidad de vida creando sistemas que nos ayuden a controlar la calidad de los productos y procesos que interaccionan con nuestras actividades diarias. Una de las actividades y necesidades fundamentales para nosotros como seres humanos lo es la calidad del agua que consumimos y enviamos al medio ambiente. Por tal razón es de suma importancia contar con herramientas que nos ayuden a medir y cuantificar la calidad del agua que consumimos a diario.

Una forma de controlar la calidad del agua que consumimos lo es a través del uso de la técnica del analizador de *Carbono Orgánico Total* o TOC por sus siglas en ingles. La técnica de TOC es mundialmente conocida por su aportación al control de microorganismos en el agua a través del conteo de carbonos orgánicos e inorgánicos que se encuentran disueltos en el agua. Desde el control de calidad del agua en la industria farmacéutica donde se observan bajo contenido de carbono, hasta el control del contenido de carbonos en el agua de desechos, ríos y pozos donde la concentración es más alta.

La técnica de Carbón orgánico total TOC, con los distintos modos de operación que se utilizan, tales como TOC, NPOC, IC y POC, se basan en la oxidación de la muestra para convertir el Carbono a CO<sub>2</sub>, mismo que es analizado por Infrarrojo no dispersivo para su cuantificación.

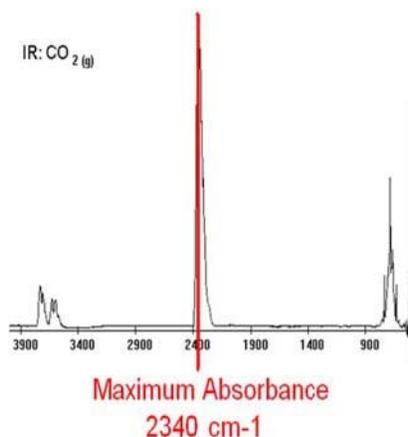
Oxidación por combustión catalítica



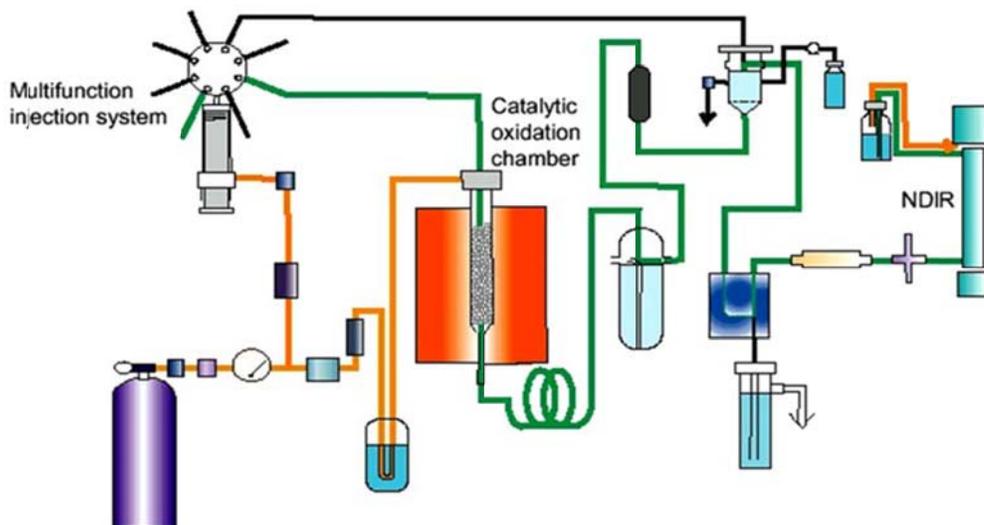
**Figura 1.** Reacción de oxidación, fundamento de técnica de análisis de carbón.

Método de detección: infrarrojo no dispersivo.

El CO<sub>2</sub> pasa a través de la celda y absorbe la luz. La cantidad absorbida es proporcional a la concentración de Carbón en la muestras.



**Figura 2.** Detección de CO<sub>2</sub>, Infrarrojo no dispersivo a 2340 cm<sup>-1</sup>



**Figura 3.** Ruta de una muestra en el analizador de carbono orgánico total.

Aplicaciones más comunes: en la industria tanto farmacéutica, alimentos y bebidas, ambiental, suelos, etc.

Revisión sobre como los principios fundamentales de TOC, pueden ser aplicados dentro de nuestras áreas de investigación para poder tomar decisiones técnicas analíticas en función de las líneas de investigación.

## Referencias

1. TOC APPLICATION HANDBOOK. Shimadzu Europa GmbH. [www.shimadzu.eu](http://www.shimadzu.eu)

## Síntesis Biomimética de Compósitos PANI/óxidos de Nitruro de Carbono Grafíticos y su Uso en Almacenamiento de Energía

M. Martínez Cartagena<sup>\*</sup>, S. Fernández Tavizon<sup>\*\*</sup>, J. Romero<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

<sup>\*\*</sup>Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

<sup>\*\*\*</sup>Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Herosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

\*eduardocartaa@gmail.com

**Palabras Clave:** Supercapacitores, Nitruros de Carbono Grafíticos, Biomimética

### Resumen.

Los nitruros de carbono grafíticos producidos por medio de la polimerización térmica en masa son materiales bidimensionales cuyas láminas se estabilizan por interacciones de van der Waals que llevan a su apilamiento. Al explorar la posibilidad de llevar a cabo la formación de nitruros de carbono grafíticos bajo condiciones solvotermales, se han sintetizado derivados poliméricos de urea al someter suspensiones a temperaturas superiores a los 200 °C en autoclave. El procedimiento permite la preparación de materiales grafíticos con rendimientos en peso del 60 al 70%, se ha demostrado su naturaleza basado en análisis de los difractogramas de Rayos X (XRD) así como micrografías obtenidas por microscopía AFM y TEM. El análisis elemental de los productos muestra un alto contenido de oxígeno, presencia que se corrobora por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y FTIR. Dichas nanoplaquetas de g-OCN se han empleado exitosamente para soportar una hematoporfirina con propiedades catalíticas en la síntesis bioinspirada de PANI<sup>1,2</sup>, generando nanocompositos PANI/g-OCN in situ, mismos que han sido evaluados mediante CV, CP y PEIS, obteniendo valores de capacitancia específica de hasta 300 Fg<sup>-1</sup> a 5 A/g.

### Introducción

El denominado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, es el análogo polimórfico más estable del nitruro de carbono y ha sido objeto de gran atención en la última década. La *topología macro* identificada en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se presume es una poli(tri-s-triazina) con puentes de N, rica en defectos. Como el anillo de la s-heptazina (C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>, tecton unitario) es aromático, un polímero bidimensional conjugado de s-heptazina tiende a formar capas planas π-conjugadas como las del grafito. Sin embargo se ha estudiado de forma insuficiente la formación de nanocompositos entre nitruros de carbono y materiales con propiedades pseudocapacitivas. Dentro de los potenciales recursos para almacenaje de energía se encuentran los polímeros conductores intrínsecos, particularmente la Polianilina ha demostrado ser uno de los más prominentes materiales en esta área. Pese a la existencia de sistemas binarios PANI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aun no se ha indagado su potencial como interfases supercapacitivas, amén de no encontrarse información sobre el sistema binario PANI/g-CN oxido, el cual debido a las interacciones intermoleculares de las cadenas de la PANI sobre las láminas de nitruro de carbono oxidado debe incrementar la adhesión entre las fases con posibles repercusiones positivas en las propiedades electroquímicas.

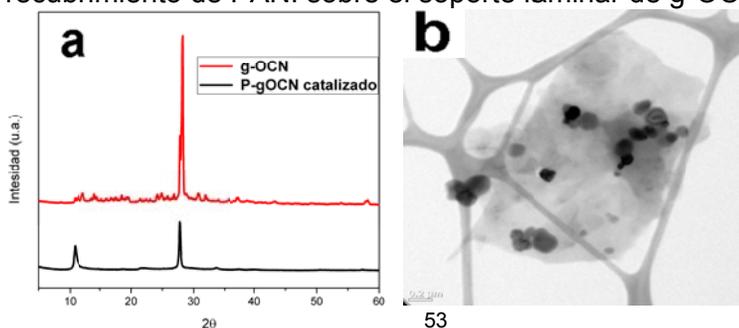
## Metodología

**Síntesis Solvotermal de g-CN.** Una cantidad específica de urea es secada por 24 horas a 70 °C, posteriormente es transferida a un vial de vidrio, adicionando un solvente no polar, la dispersión obtenida es vertida en un cilindro de teflón y sellado en una autoclave de acero inoxidable, posteriormente tratada a 200 °C. El producto obtenido se lava, seca por 24 h a 70 °C, un protocolo análogo se siguió para el dopaje con P, adicionando una fuente de Fósforo Inorgánico.

**Síntesis Biomimética asistida por Hematina Soportada en g-OCN.** Los composites de polianilina fueron sintetizados in situ mediante una estrategia biomimética<sup>2</sup> en la que una cantidad adecuada de Hematoporfirina/g-OCN y ácido p-Toluensulfónico se dispersan en ultrasonido, posteriormente una dosificación en  $\mu\text{L}$  de anilina es incorporada al sistema. Una cantidad específica en  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% se adiciona regulando el flujo de ingreso, controlando temperatura. El sólido verde oscuro recuperado es lavado, filtrado, secado a 70 °C por 24 h y almacenado en oscuridad para pruebas posteriores.

## Resultados y discusión

En las condiciones descritas la conversión de la urea condujo a la formación de óxido de Nitrógeno de Carbono Gráfico (g-OCN) en un solo paso a 200 °C con un rendimiento del 70%. La estructura del g-OCN obtenido (**Fig. 1a**) presenta dos planos de difracción, el de mayor intensidad está en  $2\theta=28.27^\circ$  ( $d=0.315\text{ nm}$ ), y corresponde al plano  $d_{002}$  que señala la distancia de apilamiento entre láminas de tri-s-triazina oxidada, es importante remarcar que en los nitrúros de carbono no oxidados existe un segundo pico en  $2\theta=12.40^\circ$  ( $d=0.714\text{ nm}$ ) correspondiente al plano 100 alusivo a la distancia entre fragmentos ( $\text{C}_6\text{N}_7$ ) en la lámina  $\text{C}_3\text{N}_4$ , para el caso del g-OCN dicho pico se ha desplazado a  $2\theta=10.79^\circ$  ( $d=0.818\text{ nm}$ ), de acuerdo con Kharmalov.<sup>3</sup> El análisis XPS fue desarrollado para examinar la composición y enlaces químicos presentes en la muestra preparada por síntesis solvotermal de urea, confirmando presencia de C, N y O. La composición química de la superficie es 43.2% C, 36.2% N y 20.6% O, lo que supone el contenido más alto de oxígeno reportado en la literatura para un nitrúro de carbono oxidado<sup>4,5,6</sup>. El uso de Zn acelera la conversión de urea y su dopado con fósforo. Las micrografías obtenidas por TEM, son mostradas en la **Fig. 1b**, la forma de las láminas es irregular, cuya explicación subyace en la catálisis misma de las reacciones de policondensación que conducen a la formación de láminas, el AFM (**Fig.1c**) permitió obtener el grosor de las partículas sobre un sustrato de mica, demostrando la existencia de láminas discales con diferencias importantes de tamaño, de lo micrométrico a lo nanométrico. Respecto a la síntesis Biomimética de PANI mediante una hematoporfirina soportada en g-OCN; la **Fig. 1d** muestra una micrografía TEM para el composite PANI/P-g-OCN, en ella es posible observar láminas de tamaño micrométrico, en las cuales se ha formado un recubrimiento de PANI sobre el soporte laminar de g-OCN.



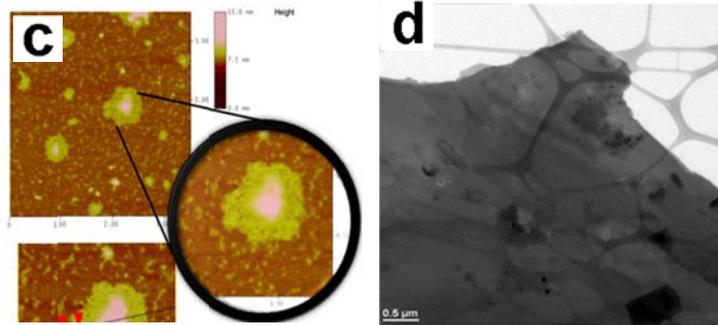


Figura 1. (a) XRD g-OCN, (b) TEM g-OCN, (c) AFM g-OCN y (d) TEM PANI/g-OCN

La caracterización electroquímica se realizó bajo una configuración típica de tres electrodos, GCE como electrodo de trabajo, Pt como contra-electrodo y una referencia Ag/AgCl. El comportamiento electroquímico se evaluó por voltamperometría cíclica, carga-descarga galvanostática y espectroscopia de impedancia electroquímica. El cálculo de la capacitancia específica ( $C_s$ ), la densidad de energética ( $E$ ) y la densidad de potencia ( $P$ ) se desarrolló empleando las siguientes ecuaciones:

$$C_s = \frac{i \times \Delta t}{\Delta V \times m} \text{ (F/g)}$$

$$E = \frac{C_s \times \Delta V^2}{7.2} \text{ (Wh/kg)}$$

$$P = E \times 3600/t \text{ (W/kg)}$$

El electrodo de trabajo se preparó por recubrimiento de la superficie de GCE, mediante una dispersión generada a partir de PANI/g-OCN y etanol:H<sub>2</sub>O:nafion 5 wt%, el electrolito fue una solución 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y la ventana de potencial se fijó en 1.1V, la curva voltamperométrica muestra el perfil generado a 100mV/s (**Fig. 2a**), mientras que la **Fig. 2b** expone los tiempos de carga-descarga a una densidad de corriente constante (5 A/g), a partir de dicho perfil galvanostático se calculó una capacitancia específica de 300 F/g a 5 A/g para el compuesto PANI/g-OCN mientras que para la PANI sin modificación fue de 84 F/g. La densidad energética para el PANI/g-OCN es igual a 50.4 Wh/kg y una densidad de potencia de 2.92 kW/kg en comparación con 14 Wh/kg y 1.71 kW/kg para la polianilina libre, debe recalcar que el compuesto perdió solo 8% de capacidad de retención de carga tras 500 ciclos contra 30% de pérdida para el polímero puro, estos valores demuestran que el compuesto PANI/g-OCN tiene un desempeño superior al mostrado por la PANI sintetizada sin la presencia de las láminas de g-OCN, corroborando la hipótesis de sinergia molecular en el nuevo sistema binario, cuyas cualidades en cuanto a estabilidad y capacitancia se suman a su bajo impacto ambiental en la fabricación, métodos relativamente accesibles hacia el escalamiento de producción y materias primas económicas, convirtiendo al sistema PANI/g-OCN en una opción viable dentro del desarrollo de materiales basados en carbono avocados al campo emergente de almacenamiento de energía vía supercapacitores.

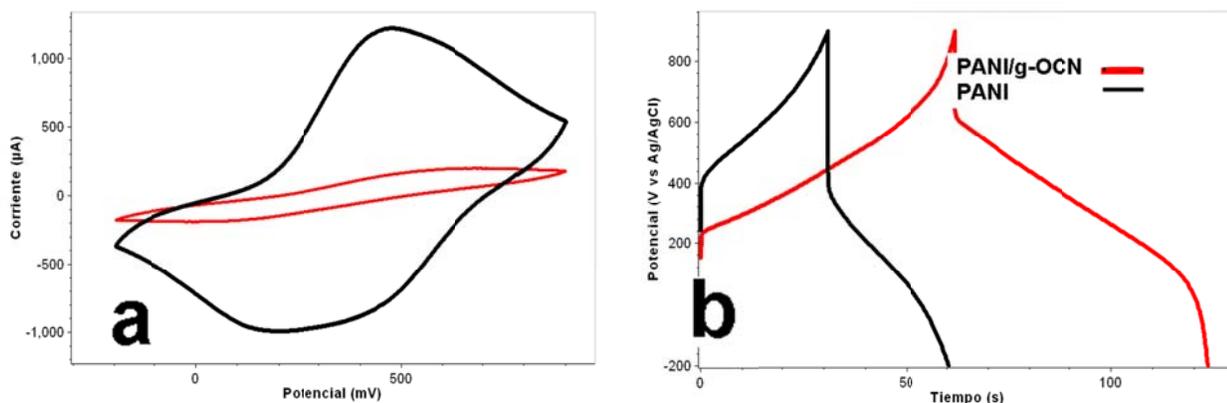


Figura 2. (a) Voltamperograma cíclico PANI/g-OCN vs PANI no modificada, (b) Curvas cronopotenciometricas de carga-descarga PANI/g-OCN vs PANI blanco

### Conclusiones

Se ha desarrollado un nuevo procedimiento de síntesis solvotermal de g-OCN en un solo paso a partir de urea. Las condiciones operativas del proceso (proporciones, rendimientos y temperaturas de trabajo) son adecuadas para producción de grandes cantidades con bajo impacto ambiental, La Polimerización Biomimética de Anilina, asistida por una hemato porfirina soportada en g-OCN genera rendimientos de hasta el 89%, los compositos obtenidos in situ muestran una capacitancia específica de hasta 300 F/g a 5 A/g. El enfoque global de síntesis, es ideal para producción a escala de materiales orientados al almacenamiento de energía, además de ser el primero estudio reportado sobre el sistema PANI/g-OCN.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 281164 de consolidación 2017 del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos”

### Referencias:

1. Akkara, J. A., Wang, J., Yang, D. P., & Gonsalves, K. E. (2000). Hematin-catalyzed polymerization of phenol compounds. *Macromolecules*, 33(7), 2377–2382. <https://doi.org/10.1021/ma9906534>
2. Cruz-Silva, R., Romero-García, J., Angulo-Sánchez, J. L., Ledezma-Pérez, A., Arias-Marín, E., Moggio, I., & Flores-Loyola, E. (2005). Template-free enzymatic synthesis of electrically conducting polyaniline using soybean peroxidase. *European Polymer Journal*, 41(5), 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.11.012>
3. Kharlamov, A., Bondarenko, M., Kharlamova, G., & Fomenko, V. (2016). Journal of Solid State Chemistry Synthesis of reduced carbon nitride at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)O, 241, 115–120.
4. Kharlamov, A., Bondarenko, M., Kharlamova, G., & Gubareni, N. (2016). Features of the synthesis of carbon nitride oxide (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)O at urea pyrolysis. *Diamond and Related Materials*, 66, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.012>
5. Kharlamov, A. I., Bondarenko, M. E., & Kharlamova, G. A. (2014). New method for synthesis of oxygen-doped graphite-like carbon nitride from pyridine. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87(9), 1284–1293. <https://doi.org/10.1134/S107042721409016X>
6. Kharlamov, A. I., Bondarenko, M. E., Kharlamova, G. A., & Fomemko, V. V. (2015). Direct synthesis of O-doped Carbon Nitride and Oxide of Graphite-like Carbon Nitride from Melamine, 4(1), 2–5.

## Grupos superficiales ácidos como sitios activos efectivos en la adsorción de tiofenos sobre carbón activado

N. Gutiérrez-Pérez, E. García-Díaz, M.P. Elizalde-González

Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

**Palabras Clave:** Desulfuración adsortiva, carbón activado, residuos agro-industriales

### Resumen

La eliminación de compuestos azufrados presentes en los combustibles es necesaria para evitar la formación de óxidos de azufre durante la combustión. La desulfuración adsortiva es una técnica emergente que busca eliminar por adsorción los tiofenos como una alternativa a los procesos convencionales. En este trabajo se estudió la adsorción del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre carbón activado obtenido de diferentes residuos agro-industriales. También se modificó el carbón con una sal de hierro (III) para observar la afinidad de estos compuestos por los sitios con un metal de transición. Se emplearon disoluciones en hexano con una concentración inicial de 300 ppm y la adsorción se realizó a 20 °C con una relación masa/volumen de 0.03 g mL<sup>-1</sup>. La determinación de las concentraciones de equilibrio se determinaron por cromatografía de gases con detector FID. La cinética de adsorción fue descrita por la ecuación de Elovich y se observó que los compuestos azufrados mostraron gran afinidad con los grupos funcionales ácidos del carbón, incluso mayor que en el carbón modificado con hierro (III).

### Introducción

Los tiofenos son compuestos azufrados que están presentes en los combustibles líquidos. Durante la combustión forman óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) que contribuyen a la formación de ozono, lluvia ácida y smog. La hidrodesulfuración es el método más empleado para la eliminación de tiofenos y conlleva un gran consumo de energía y baja eficiencia en la remoción de los compuestos disueltos [1]. La desulfuración adsortiva es una técnica emergente para la eliminación de dichos compuestos. La adsorción en diversos materiales ha sido estudiada y destaca el carbón comercial, con un 48% de eliminación del DBT [2]. Con la finalidad de incrementar la selectividad, se han realizado modificaciones adsorbentes con metales de transición [3]. Dicha selectividad es atribuida a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los orbitales d parcialmente llenos y el átomo de azufre ligeramente básico. En este trabajo se estudió la adsorción de los compuestos azufrados dibenzotiofeno (DBT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno (DMDBT) en disoluciones de hexano, sobre carbones activados provenientes de residuos agro-industriales. También se realizó la modificación de una de las muestras de carbón activado con una sal de hierro (III) para comparar la eficiencia de adsorción.

## Materiales y métodos

Se obtuvieron carbones activados de diferentes fuentes de residuos agro-industriales bajo las condiciones que se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Carbones empleados en la adsorción de tiofenos

<b>Carbón</b>	<b>Precursor</b>	<b>Activación</b>	<b>Temperatura</b>
CO	Raquis de maíz rojo	Carbonización	800°C
CG	Hueso de guayaba	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 50%	1000°C
CA	Hueso de aguacate	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> al 50%	900°C
CY	Yuca-sistema vascular	Carbonización	800°C

La caracterización textural de los materiales se realizó por adsorción de nitrógeno y la determinación de grupos funcionales se llevó a cabo por la técnica de titulación potenciométrica [2]. Los experimentos de cinética e isoterma de adsorción se realizaron a temperatura controlada de 20°C empleando una relación masa/volumen de 0.033 g mL<sup>-1</sup> y una concentración inicial de 300 ppm de los compuestos azufrados disueltos en hexano. La concentración de equilibrio se determinó por medio de cromatografía de gases con detector de ionización de flama (CG-FID). El carbón con mejor capacidad de adsorción de tiofenos fue seleccionado para modificarse con la sal acetilacetato de hierro (III) en diferentes proporciones. El carbón se puso en agitación con la disolución de la sal de hierro y posteriormente se le dio tratamiento térmico hasta 550 °C. Finalmente se obtuvo la curva cinética e isoterma de adsorción del DBT y 4,6-DMDBT en los carbones modificados.

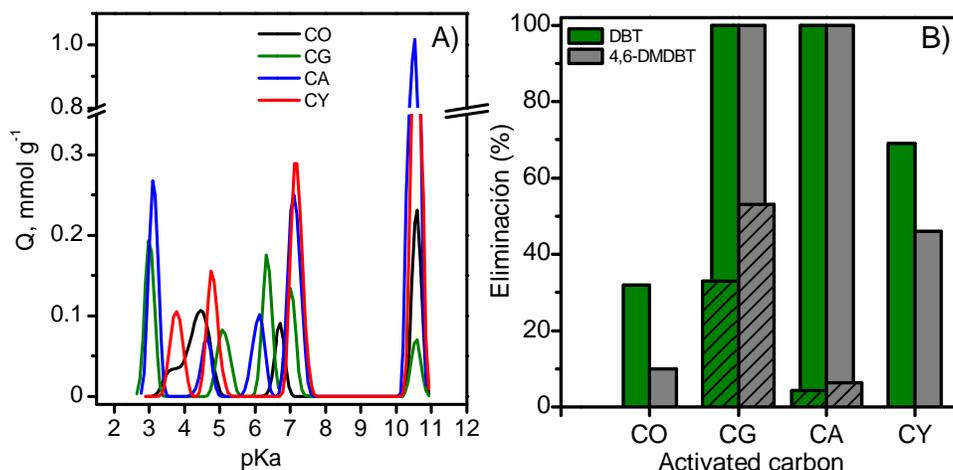
## Resultados y discusión

La superficie específica y la distribución de grupos funcionales de los carbones obtenidos de residuos agro-industriales se presentan en la tabla 2 y en la Figura 1A.

**Tabla 2.** Caracterización textural y química de los materiales adsorbentes

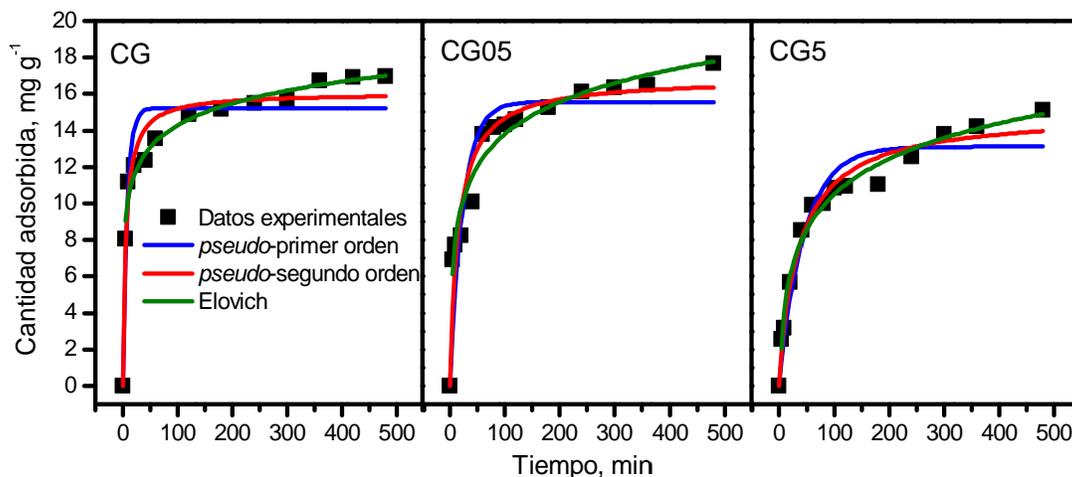
<b>Muestra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>d<sub>p</sub> (Å)</b>	<b>Carboxílicos pK<sub>a</sub> 2-4 (%)</b>	<b>Lactónicos pK<sub>a</sub> 4-7 (%)</b>	<b>Fenólicos pK<sub>a</sub> 10-11 (%)</b>
<b>CO</b>	790	14	0	62	38
<b>CG</b>	673	22	28	62	10
<b>CA</b>	556	23	15	28	57
<b>CY</b>	434	29	10	40	50

De los adsorbentes probados, los carbones de guayaba (CG) y aguacate (CG) adsorbieron el 100% de los tiofenos. Para determinar el mejor entre ellos se probó la relación masa/volumen de 0.003 g mL<sup>-1</sup>, como se muestra en la Figura 1B.



**Figura 1.** A) Distribución de grupos funcionales en los carbones activados. B) Porcentaje de eliminación de compuestos azufrados por los diferentes carbones activados. Relación m/v = 0.03 g mL<sup>-1</sup>, columnas lisas y m/v = 0.003 g mL<sup>-1</sup>, columna achuradas.

El carbón CG fue elegido para modificarse con la sal de hierro III en dos diferentes proporciones y se determinó la cinética de adsorción como se muestra en la Figura 2. La superficie específica permaneció sin cambio para el carbón modificado con una baja proporción de la sal de hierro (III) denotado en la Figura 2 como CG05, mientras que en la proporción más alta, la superficie disminuyó un 25% (CG5).



**Figura 2.** Cinética de adsorción de DBT en carbón activado y modificado con diferentes cantidades de hierro.

Los datos cinéticos fueron ajustados a las ecuaciones de *pseudo*-primer, *pseudo*-segundo orden y al modelo de Elovich, que describió mejor el comportamiento cinético. La velocidad inicial de adsorción  $\alpha$  y el grado de recubrimiento  $\beta$  determinados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Constante de la ecuación de Elovich

Material	DBT		DMDBT	
	$\beta$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
CG	0.57	66.28	0.62	142.16
CG05	0.39	5.77	0.28	1.60
CG5	0.35	1.19	0.33	0.91

Se observó que compuestos azufrados tienen gran afinidad por los grupos funcionales ácidos del carbón activado. CG se caracteriza por tener un 90% de grupos ácidos, y se observó que el grado de recubrimiento y la velocidad inicial de adsorción son mayores para el carbón de guayaba con activación químico-física que cuando este carbón se modificada con hierro.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Q. Patricia Ruiz Gutiérrez por la determinación de grupos funcionales y N. Gutiérrez Pérez agradece a la VIEP por la beca de otorgada.

### Referencias

1. Al-Degs Y.S., El-Sheikh A.H, Al Bakain R.Z, Newman A.P., Al-Ghouti M.A. (2016), Conventional and Upcoming Sulfur-Cleaning Technologies for Petroleum Fuel: A Review, *Energy Technol.* **4**, 679 – 699.
2. Kumar, R.D., Srivastava V.C. (2012), Studies on Adsorptive Desulfurization by Activated Carbon, *Clean– Soil, Air, Water* **40** (5), 545–550.
3. Bandosz T.J, Seredych M. (2010), Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces, *Fuel Process. Technol.* **91**, 693-701.
4. Bandosz T.J., Jagiello J., Contescu C., Schwarz J.A. (1993), Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distribution, *Carbon*, **31**, 1193-1202.

## Óxido de grafeno magnético y nanomagnetita modulan el comportamiento de nado del Paramecium.

J. Bernal-Martínez<sup>1</sup>, R. Betancourt-Galindo<sup>2</sup>, F. Caballero-Briones<sup>3</sup>, K. Chavez<sup>4</sup>, and E. Perez<sup>4</sup> and R. Godínez-Fernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Biofísica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, UAM-Iztapalapa, C.P. 09340, México City, Mexico; e-mail: [drjuanbernal@hotmail.com](mailto:drjuanbernal@hotmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Materiales Avanzados, CIQA, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>3</sup> CICATA- IPN, Altamira, Tamaulipas C.P. 89600, México

<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. C.P. 78290, S.L.P. México

\* e-mail: [drjuanbernal@hotmail.com](mailto:drjuanbernal@hotmail.com)

**Palabras Clave:** Oxido de grafeno magnético, magnetita-dextran, magnetita-PEG

### Antecedentes:

Los nanomateriales de carbono y los nanomateriales magnéticos, como el grafeno y la nanomagnetita, se han utilizado para diferentes procesos terapéuticos como portadores de fármacos o auxiliares en imagenología (1,2). También en la hipertermia focalizada para el tratamiento del cáncer (3-5). Sin embargo, su solubilidad en las soluciones extracelulares biológicas y su posible efecto citotóxico sobre los organismos vivos sigue siendo controversial.

### Objetivos:

- i) Evaluar la dispersión acuosa de óxido de grafeno, oxido de grafeno-magnetita (Go-Mag), magnetita-dextran (Mag-dex) y polietilenglicol-magnetita (Mag-PEG).
- ii) Estudiar la citotoxicidad y supervivencia de Paramecium después del tratamiento con nanomateriales magnéticos.
- iii) Evaluar la atracción magnética del Paramecium tratado con nanopartículas magnéticas.

### Material y métodos:

Se utilizó como preparación biológica el organismo unicelular Paramecium tetraurelia (Carolina Biological, Cat. # 131560). Las células se cultivaron en medio, preparado como sigue: estigmasterol 5 mg / ml de etanol, caseaminoácidos 0,3 g / lt; KCl 4 mM; CaCl<sub>2</sub> 1 mM; MgCl<sub>2</sub> 100 μM y MOPS 1 mM, pH 7,3. Se inoculó el medio de cultivo con Enterobacter-sp y se mantuvo a temperatura ambiente (22-23 °C). La solución madre de nanopartículas (5 mg / mL) se volvió a suspender en solución 4.1.1 del Paramecium, preparada como sigue: KCl, 4 mM; CaCl<sub>2</sub>, 1 mM y Trizma, 1 mM, pH 7,3. La concentración final de nanopartículas fue de 0,5, 0,05, 0,005 y 0,0005 μg / mL.

### Resultados y discusión:

En primer lugar, se encontró que el grafeno-magnetita y las nanopartículas magnéticas cubiertas con polietilenglicol (PEG) o dextrano, pueden dispersarse y son solubles en soluciones acuosas tales como la solución 4.1.1. del *Paramecium*. En segundo lugar, se encontró que después de 3-5 minutos de exposición, estos nanocompuestos se incorporan dentro del *Paramecium* en vacuolas digestivas. Estos nanocompuestos permanecen dentro de las células durante más de 24 horas, sin afectar la sobrevivencia ni el comportamiento del nardo normal del ciliado. En tercer lugar, observamos que el *Paramecium* fue atraído, nadó y se acumuló en el pequeño imán de neodimio colocado cerca de la cámara que contiene el protozario. Esta atracción magnética fue reversible después de que el imán fue quitado. Este comportamiento de nado por atracción magnética no se observó con el grafeno no magnético.

### Conclusiones:

Concluimos que estos nanocompuestos magnéticos pueden ser utilizadas en sistemas biológicos con diferentes propósitos diagnósticos y terapéuticos. Por ejemplo, se pueden usar ferrofluidos nanomagnéticos en estudios de resonancia magnética nuclear, así como ferrofluidos nanomagnéticos aplicados para el tratamiento de cáncer por hipertermia magnética o hipertermia inducida por láser.

### Referencias

1. Lee JH, Kim JW, Cheon J. Magnetic nanoparticles for multi-imaging and drug delivery. *Mol Cells*. 2013 Apr;35(4):274-84.
2. Tietze R, Zaloga J, Unterweger H, Lye S, Friedrich RP, Janko C, Pöttler M, Dürr S, Alexiou C. Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy. *Biochem Biophys Res Commun*. 2015 Dec 18;468(3):463-70.
3. Chaudhari NS, Pandey AP, Patil PO, Tekade AR, Bari SB, Deshmukh PK. Graphene oxide based magnetic nanocomposites for efficient treatment of breast cancer. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2014 Apr 1;37:278-85.
4. Shi X, Gong H, Li Y, Wang C, Cheng L, Liu Z. Graphene-based magnetic plasmonic nanocomposite for dual bioimaging and photothermal therapy. *Biomaterials*. 2013 Jul;34(20):4786-93.
5. Li Y, Liu J, Dong H, Liu G, Hu H. Engineering of a Pluronic F127 functionalized magnetite/graphene nanohybrid for chemophototherapy. *Nanotechnology*. 2014 Feb 14;25(6):065602

## Water desalination treatment by Graphene Oxide membrane (effect in the variation of synthesis and local parameters)

R. Sánchez Salas<sup>1</sup>, F. López Urías<sup>1</sup>, E. Muñoz Sandoval<sup>1</sup>, R. Cruz Silva<sup>2</sup>,  
Takeuchi Kenji<sup>2</sup>, M. Endo<sup>2</sup>, A. Morelos Gómez<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México.

<sup>2</sup> Global Aqua Innovation Center, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan)

**Keywords:** Graphene oxide, desalination water, reverse osmosis membrane

Graphene oxide (GO) anisotropic membranes for reverse osmosis water filtration is used for desalination treatment in a cross flow system. The membrane is prepared assembled by spray-coating the GO solutions over PSU membrane (GO@PSU) as thin layer film. Then we varied the synthesis conditions and local parameters such as time of oxidation synthesis, concentration of GO spray solutions, times of sprayer depositions over PSU membrane and post treatment conditions. Finally, we obtained more than 90% of rejection of salt at 0.2 Wt. % salt concentration on the cross-flow system.

### Introduction

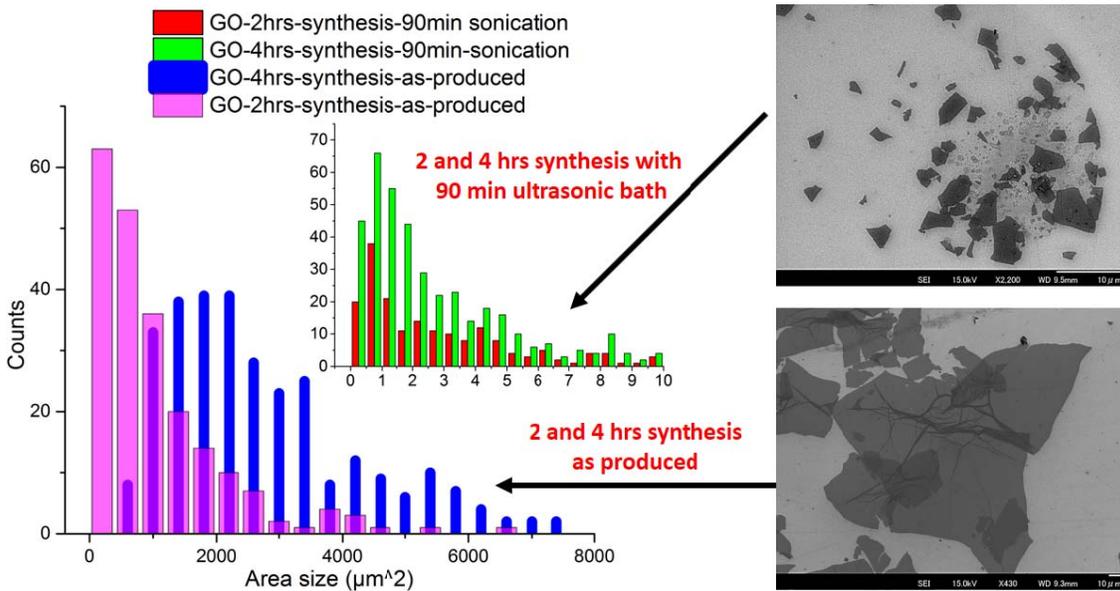
Graphene oxide (GO) synthesized by oxidizing pure graphitic flakes using the modified Hummers' method has two-dimensional sheet like structure containing both  $sp^2$  C-C and  $sp^3$  C-O bonds and several oxygen-containing groups such as epoxy, hydroxyl, and carboxyl groups at the basal planes and the edges of the sheet, those make hydrophilic gate to the water can through it and goes soon along the hydrophobic nanochannels within GO nano-sheets to the next gate [1]. In the other hand the separation mechanism of charged ions and molecules is based on physical sieving as well as the electrostatic interaction between the charged target materials and the negatively charged GO sheets. The molecular weight cut-off (MWCO) of NF membranes typically is in the range from a few hundredths to thousandths of micrometers. GO is considered as a novel and promising material for the applications of water purification because of its special microstructure and physical-chemical properties as the strong oxidizers is used in the fabrication process, the surface of GO has a variety of functional groups and multi-functional surface chemistry.

### Materials and Method

Oxide graphene has been synthesized from graphite flakes by modified hummers method, individual GO sheets are interlocked in a parallel fashion employ spray coating over polysulfone membrane as a thin layer film. Finally, the membrane has been test on cross flow system at 5Mpa pressure in 0.2 Wt. % salt concentration solutions for 1 day measurements.

## Results and discussions

GO with large area size is synthesized for best conditions synthesis (Figure 1), we saw the variation effect in the size for GO flakes when improve the sonication bath exfoliations. The concentration of GO is also important effect for the deposition of spray coating G when combine with polar solutions post treatment (Figure 2). Previous and post cross flow 1 day measurements the GO membrane morphology has been observed (Figure 3). Finally, we change for the times of sprayer deposition on GO@PSU (Figure 4).



**Figure 1** Time of synthesis of graphene oxide VS flake GO size

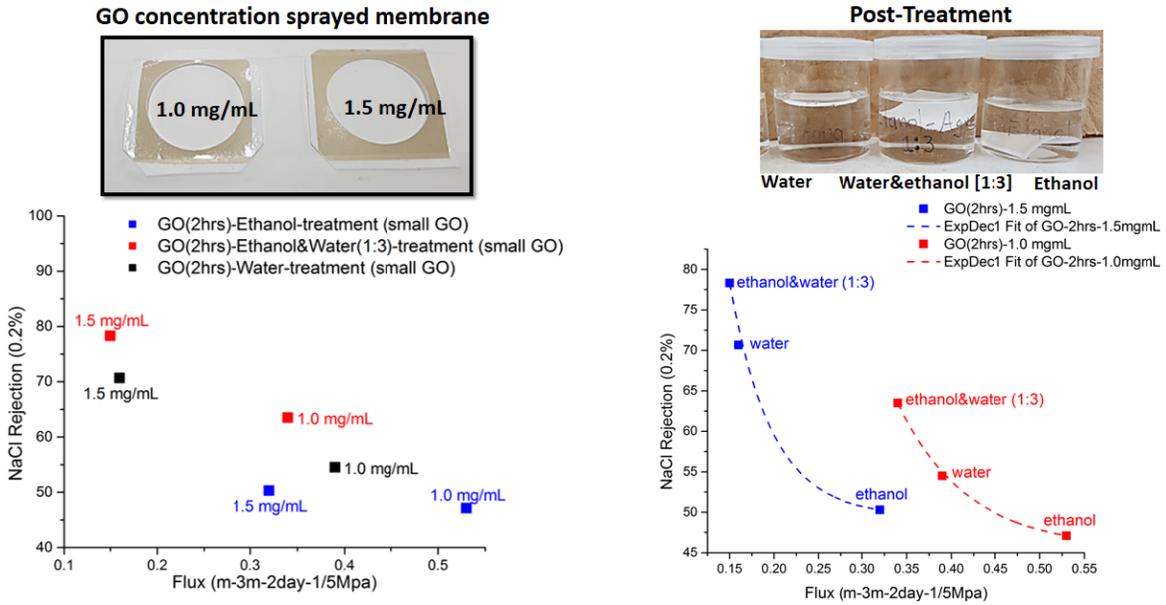


Figure 2 GO concentration VS post-treatment.

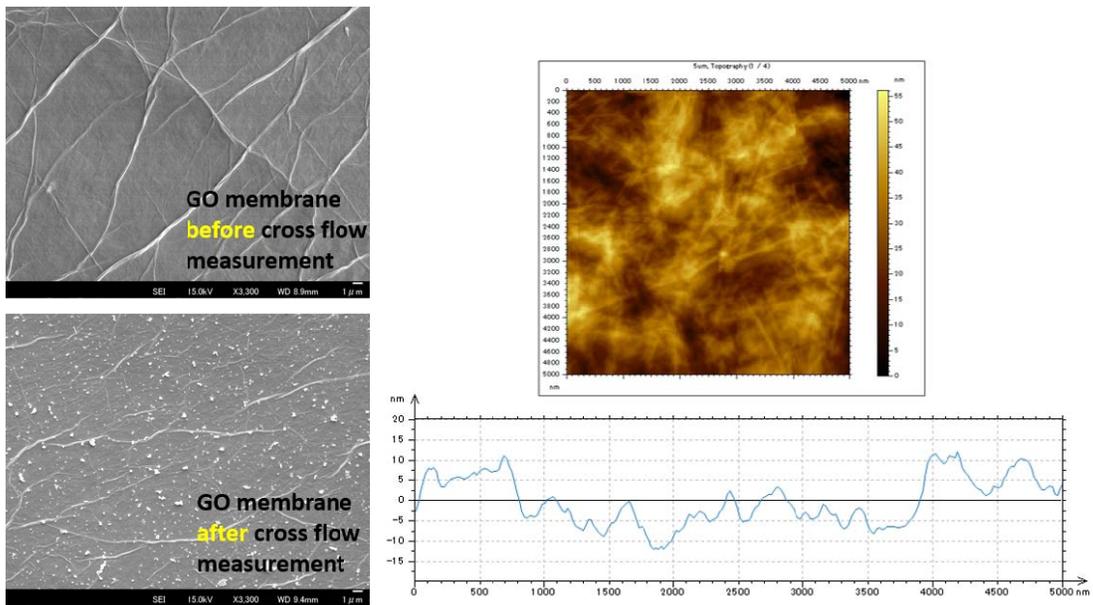


Figure 3 GO@PSU morphology change previous and post cross flow measurements

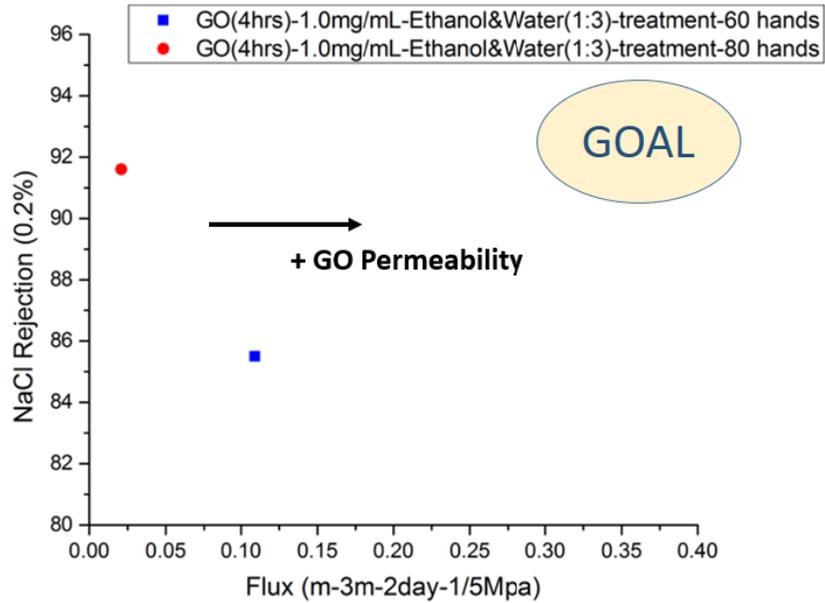


Figure 4 Times of sprayer deposition over polysulfone .

### Acknowledgements

Shinshiu University: M. Endo, A. Morelos Gomez, J. Ortiz Medina, R. Cruz Silva; Conacyt (mixed Scholarship); IPICYT: E. Muñoz Sandoval, F. Lopez Urias

### References

1. David Cohen-Tanugi, Li-Chiang Lin and Jeffrey C. Grossman, "Multilayer Nanoporous Graphene Membranes for Water Desalination", *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 1027-1033, 2016

## Factores que afectan la transformación química de los contaminantes H<sub>2</sub>S y 4-nitrofenol sobre fibras de carbón activado como mediadores redox

H.J. Amezcuita-García<sup>\*1</sup>, J.R. Rangel-Mendez<sup>\*\*</sup>

\* Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n, C.P. 66451, San Nicolás de las Garza, N.L., México.

\*\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

<sup>1</sup> Autor de correspondencia: hector.amezcuitagr@uanl.edu.mx

**Palabras Clave:** mediador redox, fibras de carbón activado, diseño de experimentos.

### Introducción

La química superficial de los carbones activados es de gran importancia en procesos de adsorción de contaminantes peligrosos del agua. La literatura reciente también enfatiza que grupos funcionales con capacidad de oxidarse y reducirse reversiblemente (i.e. redox) en la superficie de los carbones (e.g. quinonas, carbonilos, etc.) pueden modificarse por diversos tratamientos fisicoquímicos. En diversos trabajos se ha demostrado que tales grupos con propiedades redox promueven de manera simultánea la oxidación de contaminantes como el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) y la reducción de compuestos nitroaromáticos como el 4-nitrofenol (4NF) [1,2]. Sin embargo, el fenómeno de la reducción química depende de varios factores y no solamente de la química superficial de los materiales carbonosos. Es el propósito de este trabajo fue estudiar las variables que afectan o mejoran la reducción química anaerobia de 4NF, utilizando Na<sub>2</sub>S como donador de electrones (Na<sub>2</sub>S = H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>, pKa = 7.6) y fibras de carbón activado (FCAs) elaboradas a partir de poliacrilonitrilo como catalizadores de la reacción redox. Las cuatro variables estudiadas fueron el pH de la solución, la presencia de iones espectadores en la solución ([Iones]), la concentración del donador de electrones ([Na<sub>2</sub>S]) y el punto de carga cero (PCC) del material carbonoso.

### Materiales y Métodos

Los experimentos de reducción química fueron llevados a cabo de acuerdo a lo descrito en un trabajo previo [1], aunque modificando las variables descritas en la **Tabla 1** mediante un diseño de central compuesto 2<sup>4</sup> centrado en caras (DCC). El pH inicial de la solución fue modificado usando HCl concentrado hasta valores entre 6.5 y 7.5. Los iones espectadores que se utilizaron fueron los mismos usados en experimentos de reducción biológica (nivel medio, **Tabla 2**) [3], sin embargo, la concentración de iones fueron modificados debido a su posible influencia en procesos redox de transformación de contaminantes [4]. El reactivo que se usa como donador de electrones Na<sub>2</sub>S\*9H<sub>2</sub>O, cuando se disuelve en agua, tiende a tomar protones (H<sup>+</sup>) de la solución acuosa para transformarse en H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup>, lo cual modifica el pH de la solución y la capacidad de

reducción de las FCA, por consiguiente se estudió este factor en concentraciones entre  $1.68 < [\text{Na}_2\text{S}] < 3.84 \text{ mM}$ . El PCC de las FCA de fábrica (PCC= 5.16) fue modificado por una oxidación ácida de las FCA con  $\text{HNO}_3$  (PCC= 3.41) ó por una reducción térmica en condiciones inertes a  $700^\circ\text{C}$  (PCC= 9.30) de acuerdo a lo descrito en una publicación anterior [1]. La concentración de 4NF en la solución se midió por UV-vis a 400 nm y utilizando una solución amortiguadora de fosfatos 10 mM a pH 7.15.

**Tabla 1.** Diseños factoriales  $2^4$  con puntos centrados en las caras y 4 puntos centrales.

FACTOR	NIVEL		
	BAJO	MEDIO	ALTO
pH	6.5	7.0	7.5
[Iones]*	0	1	2
$[\text{Na}_2\text{S}]$	1.68	2.52	3.84
PCC	3.41	5.16	9.30

\* Ver valores en términos actuales en Tabla 2.

**Tabla 2.** Composición del medio acuoso con diferentes concentraciones de iones.

Componente	[Iones] (mg/L)		
	BAJO	MEDIO	ALTO
$\text{NaHCO}_3$	5.00	5.00	5.00
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.00	0.28	0.56
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.00	0.25	0.50
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.00	0.10	0.20
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.00	0.01	0.02
Elementos traza (mL/L)	0.00	1.00	2.00

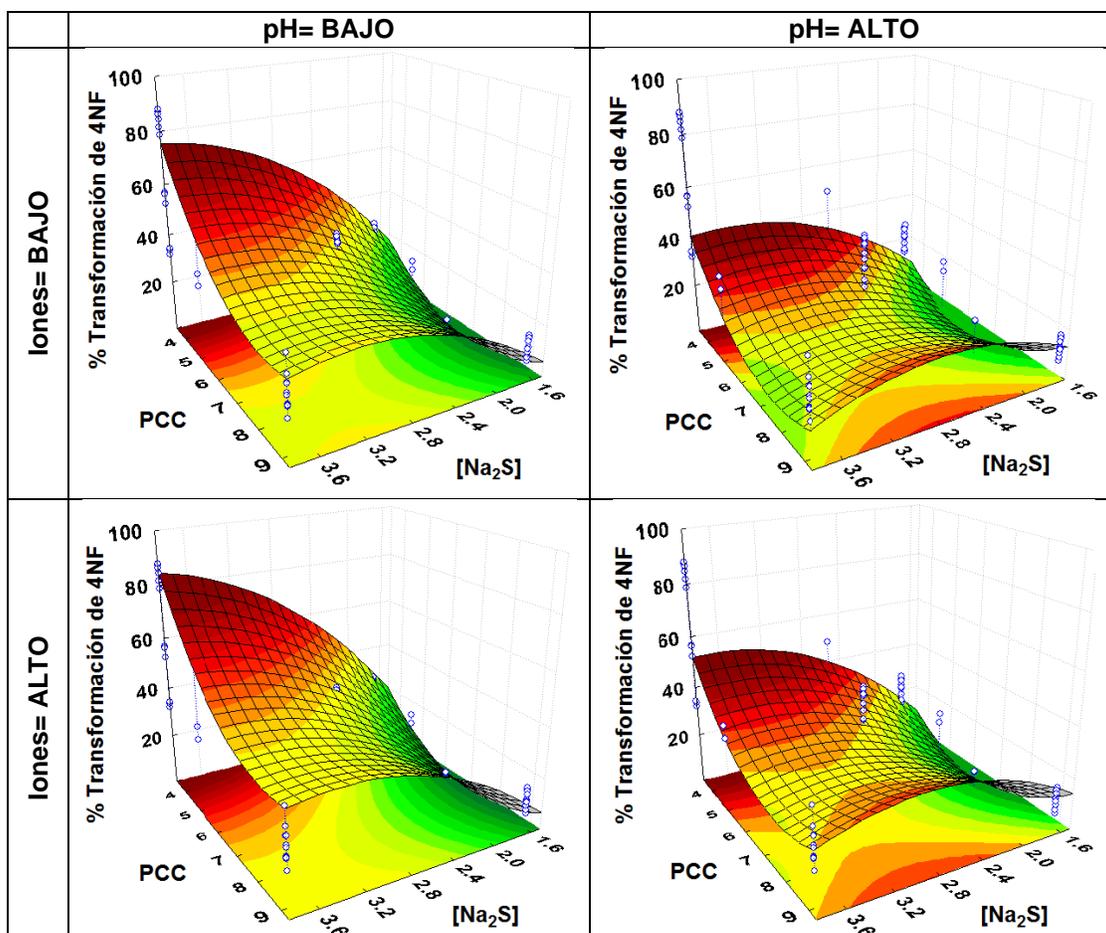
## Resultados y discusión

La **Figura 1** representa los resultados más importantes del DCC después de 7 días de experimentación y muestra la variación de la reducción química de 4NF con respecto a los factores de estudio. Por ejemplo, a simple vista se puede observar que a menor PCC de los materiales carbonosos (mayor contenido de grupos funcionales oxigenados), la reducción química de 4NF se incrementa. Esto es similar a los trabajos previos [1,3] en los que se demostró que las FCA con un menor PCC tenían una mayor concentración de grupos activos como los carbonilos o quinonas y que esto beneficiaba el proceso redox de transformación de 4NF hacia 4AF. Sin embargo, el DCC de la **Figura 1** aporta nueva información para explicar la reducción química de 4NF sobre las FCA. Por ejemplo, se puede observar que a mayor  $[\text{Na}_2\text{S}]$ , hay un máximo de transformación química de 4NF cuando se maneja un carbón activado oxidado (PCC= 3.41), pero este factor no es importante en materiales de naturaleza básica (PCC= 9.3) dado que no se modifica apreciablemente la transformación de 4NF. La cantidad de iones espectadores es uno de los factores que menos afectan la variable de respuesta al cuantificarse diferencias de aproximadamente 10% entre experimentos con un nivel bajo y alto de iones. Aunque estos resultados indican que los iones espectadores tienen algún tipo de influencia en la reducción química de 4NF, se desconoce el mecanismo por el cual estos iones participan en dicha transformación anaerobia. Por último, puede observarse en la **Figura 1** que al disminuir el pH de la solución se beneficia el proceso de reducción del 4NF. Lo anterior es

un resultado congruente con el hecho de que el proceso de reducción del grupo nitro requiere protones ( $H^+$ ) para transformarse en su derivado amino como lo demuestra la siguiente ecuación:  $Ar-NO_2+6e^-+6H^+ \rightarrow Ar-NH_2+3H_2O$  [5].

Por medio del análisis estadístico ANOVA (resultados no mostrados) se pudo determinar que un modelo cuadrático se ajustó mejor a los datos experimentales (Adj  $R^2= 0.9133$ , Pred  $R^2= 0.8846$  y Std. Dev. 5.91). De acuerdo a la suma de cuadrados del ANOVA obtenido por Design-Expert 6.0.1, se determinó que los factores que más influyen en la variable de respuesta en orden de importancia son:  $[Na_2S] > PCC > [Na_2S]*PCC > pH$ . Como se podrá observar, la interacción de los factores  $[Na_2S]*PCC$  es información relevante que se puede interpretar como la interacción del donador de electrones con la química superficial de los materiales carbonosos. Esta interacción es hasta ahora desconocida, por lo que se realizarán experimentos adicionales para determinar de qué manera funciona esta interacción y si se puede presentar en otros materiales carbonosos de diversa morfología y química superficial.

La información obtenida en el presente trabajo podría ayudar a mejorar los procesos de reducción química de compuestos nitroaromáticos o colorantes azoicos usando materiales carbonosos con diversas propiedades fisicoquímicas.



**Figura 1.** Diseño factorial compuesto centrado en caras para la reducción química de 4NF a 4AF después de 7 días en agitación a 120 rpm y 25°C.

## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico brindado por el Programa para el Desarrollo Profesional Docente, tipo superior (PRODEP, proyecto DSA/103.5/16/10510) y al Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT 2015, proyecto CE339-15) para la realización de este proyecto.

## Referencias

1. Amezcuita-García, H.J.; Razo-Flores, E.; Cervantes, F. J.; Rangel-Mendez, J. R. (2013) Activated carbon fibers as redox mediators for the increased reduction of nitroaromatics. *Carbon* **55**, 276-284.
2. Amezcuita-García, H.J.; Razo-Flores, E.; Cervantes, F. J.; Rangel-Mendez, J. R. (2015) Anchorage of anthraquinone molecules onto activated carbon fibers to enhance the reduction of 4-nitrophenol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **90**(9), 1685-1691.
3. Amezcuita-García, H.J.; Rangel-Mendez, J. R.; Cervantes, F. J.; Razo-Flores, E. (2013) Activated carbon fibers with redox-active functionalities improves the continuous anaerobic biotransformation of 4-nitrophenol. *Chem. Eng. J.* **286**, 208-215.
4. Wu, S.; Wen, G; Wang, J.; Rong, J.; Zong, B.; Schlögl, R.; Sheng Su, D. (2014) Nitrobenzene reduction catalyzed by carbon: does the reaction really belong to carbocatalysis? *Cat. Sci Technol.* **4**, 4183-4187.
5. Schwarzenbach R.P.; Stierli, R.; Lanz, K.; Zeyer, J. (1990) Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous-solution. *Environ. Sci. & Technol.* **24**(10),1566-74.

## Efecto de las interacciones óxido de grafeno y almidón en el proceso de digestión anaerobia

J.I. Bueno-López\*, J.R. Rangel-Méndez\*, F.J. Cervantes\*

\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4<sup>a</sup>, Sección, San Luis Potosí, SLP 78216, México.

**Palabras clave:** Óxido de grafeno, inhibición, metalogénesis

### Resumen

Los nanomateriales como el óxido de grafeno (GO) son materiales novedosos que al llegar a los efluentes se pueden considerar como contaminantes emergentes de los que se requiere un mejor conocimiento sobre las interacciones y efectos sobre sistemas de interés como el proceso de digestión anaerobia, en el cual se presentan combinaciones de diversos factores entre los que se puede destacar la presencia de biopolímeros como el almidón, el cual es ampliamente abundante en la naturaleza, en efluentes de la industria alimenticia y del almidón. En el presente trabajo, se estudió el efecto de la presencia del GO en un sistema de digestión anaerobia con almidón, observándose un efecto inhibitorio de la producción de metano de hasta 82.4% cuando se tiene almidón como sustrato, en comparación con la glucosa, demostrando que la cobertura del almidón con GO es homogénea y se da por puente de hidrógeno entre los grupos funcionales de ambos materiales.

### Introducción

La nanotecnología es un campo que cobra cada vez más interés debido a la posibilidad de manipular la materia a escala molecular o atómica para obtener materiales con diseños específicos y aplicaciones diversas desde ingeniería hasta biomédicas <sup>1</sup>. En la actualidad los nanomateriales son parte habitual de los desarrollos industriales y científicos, entre estos materiales el grafeno ha recibido mucho interés debido a sus propiedades atractivas. Sin embargo, su producción es muy complicada por lo que se utiliza óxido de grafeno (GO) como intermediario para obtener grafeno mediante un proceso de reducción. Dicho proceso generalmente da como resultado óxido de grafeno reducido, debido a que pueden persistir algunos grupos oxigenados. La variedad de grupos oxigenados del GO le permiten su fácil dispersión en agua y su modificación química con diferentes propósitos <sup>2,3</sup>. La creciente demanda en la síntesis de GO y su aplicación en un número también en incremento de productos de consumo hace pensar que con certeza éste llegue a plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR). Por otro lado, actualmente existe escaso conocimiento sobre las interacciones y efectos negativos que la liberación de los nanomateriales pueda tener en los sistemas biológicos de las PTAR, el medio ambiente <sup>4,5</sup> y la salud humana. En el caso del proceso de digestión anaerobia es importante conocer los fenómenos que ocurren con los nanomateriales y los efectos que

tienen sobre el proceso, pues permite no solamente retirar la carga orgánica contaminante, sino que es una opción interesante para la producción de energía renovable, reduciendo la dependencia del gas natural y los problemas del cambio climático, además, de que éste requiere menor cantidad de energía y produce menor cantidad de lodos en comparación con el proceso aerobio, lo cual se traduce en la reducción de gastos operativos<sup>3,6</sup>. El tratamiento anaerobio es la mejor alternativa para el tratamiento de efluentes de la industria alimenticia, donde uno de los componentes principales es el almidón<sup>7</sup>, aunque no está limitado a ésta, pues también se emplea como aditivo en la industria del papel, textil y farmacéutica, así como en productos de lavandería y productos biodegradables, ya sea natural o modificado para darle las propiedades adecuadas para el uso industrial al que se destinará<sup>8</sup>. En este sentido, la industria del almidón presenta efluentes de cerca de 12 m<sup>3</sup>/d con cargas orgánicas en términos de demanda química de oxígeno (DQO) de hasta 100 g/L, mientras que si se habla de una planta de alimentos que procesa papas se tienen efluentes de 8 m<sup>3</sup> por tonelada de papas procesadas y con DQO de 4 g/L aproximadamente<sup>9</sup>.

En este trabajo el objetivo planteado es estudiar los efectos inhibitorios del GO sobre la producción de metano cuando se emplea almidón como sustrato y determinar, en función de sus propiedades fisicoquímicas, cuáles son las interacciones o fenómenos que dan origen a la inhibición.

### **Materiales y métodos**

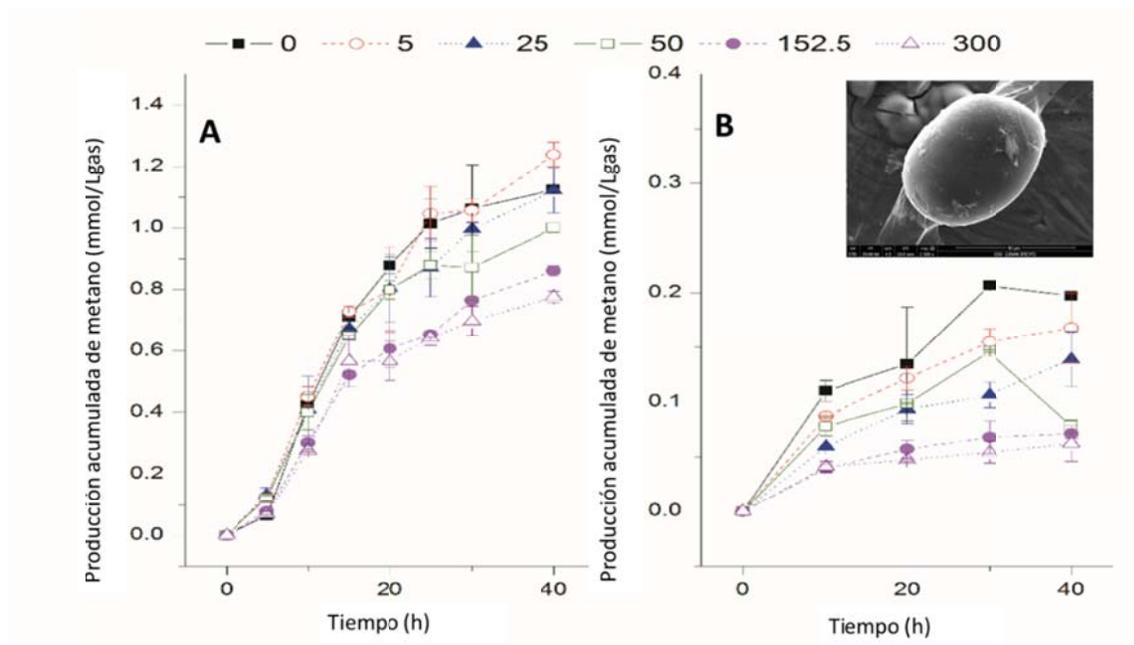
Para evaluar el efecto inhibitorio sobre la digestión anaerobia, se llevaron a cabo experimentos en lote en los que se usó un lodo anaerobio floculento y disgregado mecánicamente, al cual se le suministraron como sustrato 100 mg DQO/L de almidón en un caso y glucosa en otro, así como cantidades de 5, 25, 50, 152.5 y 300 mg/L de GO. El sistema obtenido para las diferentes combinaciones fue puesto en incubación en la oscuridad con agitación manual intermitente y la producción de metano fue monitoreada mediante cromatografía de gases a trechos regulares de tiempo. Para determinar las causas de la inhibición en la producción de metano, los materiales fueron caracterizados previamente por técnicas como: espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), y microscopia electrónica de barrido (SEM). De este modo se obtuvieron datos sobre la composición y grupos funcionales, morfología y tamaño, así como carga eléctrica de la superficie y las interacciones que se dan dentro del sistema.

### **Resultados y discusión**

La producción de metano mostrada en la Figura 1A es mayor y ocurre más rápidamente en los experimentos donde se emplea la glucosa, mostrando actividad metanogénica específica de 0.0111 g DQO-CH<sub>4</sub>/g SSV h, comparada con 0.0028 g DQO-CH<sub>4</sub>/g SSV h correspondiente a los experimentos con almidón (Figura 1B). En ambos casos, el incremento en la concentración de GO muestra un efecto inhibitorio sobre la producción de metano, pero es notorio que en el caso del almidón, la inhibición es mayor obteniéndose un valor para la concentración media máxima inhibitoria (IC<sub>50</sub>) de 5.89 mg/L que es aproximadamente un orden de magnitud menor que la encontrada para los

experimentos con glucosa (54.33 mg/L) y que indica que existe una interacción con un efecto sinérgico negativo sobre el proceso de digestión anaerobia. En el recuadro de la Figura 1B se puede apreciar que los gránulos de almidón son cubiertos de forma homogénea por láminas de GO y al analizar mediante FTIR se encontró que los grupos C=O, C=C, C-O-C (epoxi) y C-O del GO muestran un desplazamiento hacia números de onda menores, correspondiente a la interacción por puente de hidrógeno con los grupos –OH del almidón; de esto, se deduce que la envoltura de GO sobre los gránulos de almidón impide su hidrólisis y consecuentemente, su metabolización. Mediante XPS fue posible corroborar la presencia de los grupos funcionales detectados por FTIR en el GO, así como determinar que el grupo epoxi es el predominante.

De igual manera, se cree probable que un fenómeno similar se presente en la cobertura de las células debido a que los componentes de la pared y membrana celular están compuestos por polisacáridos y proteínas que pueden formar puentes de hidrógeno con los grupos oxigenados del GO; por lo tanto, el efecto combinado de envoltura de gránulos de almidón y células puede ser la explicación al bajo valor de IC<sub>50</sub> encontrado para el tratamiento con almidón.



**Figura 1.** Producción de metano con respecto al tiempo empleando glucosa (A) y almidón (B) como sustratos y variando la concentración de GO (leyenda de las series en mg/L). El recuadro en B muestra un gránulo de almidón cubierto por GO.

### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de los técnicos académicos Dulce Partida, Juan Pablo Rodas, Guillermo Vidriales, Mario Delgado, así como a Mariela Bravo-Sanchez y Ana Iris Peña-Maldonado del Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) en IPICYT por los datos de XPS y SEM respectivamente. También se agradece

por la beca recibida al Tecnológico Nacional de México. Este trabajo ha sido financiado por el programa Fronteras de la Ciencia del CONACYT (Proyecto 1289).

## Referencias

1. Sapsford, K. E. Algar, W. R. Berti, L. Gemmill, K. B. Casey, B. J. Oh, E. Stewart, M. H. Medintz, I. L. (2013) Functionalizing Nanoparticles with Biological Molecules: Developing Chemistries That Facilitate Nanotechnology. *Chem. Rev.* **113** (3), 1904–2074.
2. Dreyer, D. R. Park, S. Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. (2010) The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39** (1), 228–240.
3. Zhao, J. Wang, Z. White, J. C. Xing, B. (2014) Graphene in the Aquatic Environment: Adsorption, Dispersion, Toxicity and Transformation. *Environ. Sci. Technol.* **48** (17), 9995–10009.
4. He, X. Aker, W. G. Leszczynski, J. Hwang, H. M. (2014) Using a Holistic Approach to Assess the Impact of Engineered Nanomaterials Inducing Toxicity in Aquatic Systems. *J. Food Drug Anal.* **22** (1), 128–146.
5. Hu, X. Li, D. Gao, Y. Mu, L. Zhou, Q. (2016) Knowledge Gaps between Nanotoxicological Research and Nanomaterial Safety. *Environ. Int.* **94**, 8–23.
6. Marcoux, M. A. Matias, M. Olivier, F. Keck, G. (2013) Review and Prospect of Emerging Contaminants in Waste - Key Issues and Challenges Linked to Their Presence in Waste Treatment Schemes: General Aspects and Focus on Nanoparticles. *Waste Manag.* **33** (11), 2147–2156.
7. Kryvoruchko, V. Machmüller, A. Bodiroza, V. Amon, B. Amon, T. (2009) Anaerobic Digestion of by-Products of Sugar Beet and Starch Potato Processing. *Biomass and Bioenergy* **33** (4), 620–627.
8. Vanier, N. L. Lisie, S. Halal, M. El. Renato, A. Dias, G. Da, E. Zavareze, R. (2017) Molecular Structure, Functionality and Applications of Oxidized Starches: A Review. *Food Chemistry* **221**, 1546–1559.
9. Şentürk, E. Ince, M. Engin, G. O. (2010) Kinetic Evaluation and Performance of a Mesophilic Anaerobic Contact Reactor Treating Medium-Strength Food-Processing Wastewater. *Bioresour. Technol.* **101**, 3970–3977.

## Síntesis de nanosacos magnéticos de óxido de grafeno y su aplicación en la transformación de iopromida

E. Toral-Sánchez\*, R.H. Hurt\*\*, F.J. Cervantes\*, J.R. Rangel-Méndez\*

\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4ª. Sección. C.P. 78216. San Luis Potosí, México.

\*\* Escuela de Ingeniería, Brown University, Providence, Rhode Island 02912.

**Palabras Clave:** Iopromida, nanosacos de óxido de grafeno, mediador redox

### Resumen

En este trabajo de investigación se evaluó, por primera vez, la aplicación de nanosacos magnéticos de óxido de grafeno reducido (NM-rGO) como mediadores redox (MR) en la transformación química de iopromida (IOP), un medio de contraste yodado, bajo condiciones anaerobias. Las propiedades químicas, físicas y morfológicas de los nanomateriales fueron analizadas mediante titulaciones Boehm, punto isoeléctrico, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión de alta resolución (HR-TEM), espectroscopía Raman y de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) así como análisis termogravimétrico (TGA). La detallada caracterización de los NM-rGO reveló la remoción de diferentes grupos oxigenados como los carboxílicos, epoxi e hidroxilos, y la transición de una estructura amorfa a más cristalina. Además, se demostró que los NM-rGO promueven una mayor y más rápida transformación de IOP hasta 2.6 veces mayor con respecto al control incubado sin NM-rGO cuando se aplican como MR. Se proponen diferentes mecanismos de transformación de la IOP, donde la conductividad eléctrica, presencia de grupos quinona y comportamiento redox de las nanopartículas de magnetita juegan un rol importante en la reducción de la IOP.

### Introducción

La iopromida (IOP) es un medio de contraste yodado el cual es un contaminante prioritario y emergente debido a su persistencia, baja biodegradabilidad y presencia en efluentes de plantas tratadoras de aguas residuales, compartimentos ambientales e incluso en agua potable en concentraciones de  $\mu\text{g/L}$  [1]. En consecuencia, diferentes estrategias se han estudiado con el objetivo de facilitar la remoción de este contaminante durante el tratamiento de aguas residuales.

En la actualidad, diversos estudios han evaluado el uso de mediadores redox (MR) para facilitar la reducción de contaminantes recalcitrantes en medio acuoso. Se ha reportado recientemente la aplicación del óxido de grafeno (GO) y del óxido de grafeno parcialmente reducido (rGO) como mediadores redox (MR) en la transformación química y biológica de la IOP en sistemas en lote [2,3]. Sin embargo, la aplicación de estos

nanomateriales en un sistema en continuo es su principal limitación debido a la facilidad con la que se pueden perder durante el proceso. En consecuencia, es importante generar nanomateriales a base de grafeno con propiedades específicas que les permita ser inmovilizados y recuperados en el proceso en continuo. En este sentido, la encapsulación de partículas magnéticas en nanosacos de óxido de grafeno ha sido considerada como una nueva ruta para producir materiales híbridos multifuncionales [4,5], los cuales podrían cumplir con el objetivo de transformar a la IOP y además podrían ser inmovilizados y reciclados en un proceso en continuo.

Este trabajo de investigación se enfoca en el estudio de nanosacos magnéticos de rGO (NM-rGO) y su aplicación, por primera vez, en la transformación química de IOP bajo condiciones anaerobias en sistemas en lote para su posterior aplicación en un sistema en continuo. Asimismo, se realizó una detallada caracterización de estos nanomateriales híbridos novedosos para elucidar la importancia de sus propiedades en la reducción química del contaminante modelo.

## **Materiales y métodos**

**Síntesis y caracterización de los NM-rGO.** Los NM-rGO se sintetizaron mediante la metodología empleada por Chen et al. [4,5]. Los grupos oxigenados presentes antes y después del proceso de encapsulación de los NM-rGO, se identificaron y cuantificaron mediante espectroscopía FT-IR utilizando el equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR y titulaciones potenciométricas mediante la técnicas de Boehm, respectivamente. El punto isoeléctrico de los materiales se determinó mediante mediciones de potencial Z en el equipo Malvern Nano-ZS. El análisis microscópico de los nanomateriales se realizó mediante SEM (LEO 1530 VP a 15 kV), TEM (Philips CM 20 a 200 kV) y HR-TEM (JEOL JEM-2010 a 200 kV). Finalmente, se realizaron experimentos de espectroscopía Raman utilizando el equipo WITEC-A300M con una frecuencia láser de 514 nm a través de un objetivo 50 X.

**Reducción química de IOP.** Los experimentos de reducción química de IOP se llevaron a cabo mediante lo establecido por Toral-Sánchez et al. [2]. De forma general, en botellas serológicas de 60 mL, se agregaron 5 mg/L de los nanomateriales a base de carbono como MR, el contaminante modelo (IOP) y sulfuro de sodio como donador de electrones. Todos los experimentos se aforaron a 50 mL con el medio basal reportado por Cervantes et al. [6]. La concentración final de IOP y sulfuro de sodio en las botellas fue de 400 µg/L y 2.6 mM, respectivamente.

## **Resultados y discusión**

Con respecto a la caracterización morfológica, las micrografías mostraron una exitosa síntesis y encapsulación de las partículas de magnetita en los NM-rGO. El análisis EDS mostró un contenido de hierro en forma de magnetita de 58.45%. Además, el análisis termogravimétrico mostró que el contenido de magnetita en los NM-rGO es de 44.9%. Los resultados de distribución de carga mediante potencial Z mostraron que los nanosacos con y sin magnetita tienen un PIE cercano a 3. Asimismo, se puede observar que el material precursor (GO) de los NM-rGO tiene un valor de PIE igual a 2.3 debido principalmente a la presencia de grupos carboxílicos. Este parámetro es de suma

importancia para poder explicar la capacidad mediadora redox en la transformación química de la IOP.

Por otra parte, el análisis Raman determinó que los materiales están formados por láminas de GO reducido producto de la reducción térmica del material precursor durante el proceso de síntesis de los NM-rGO. Esto se corroboró al disminuirse la proporción de la intensidad de la banda D con respecto a la banda G (ID/IG) de un valor de 1.20 a 0.94. En este sentido, los espectros FT-IR y las titulaciones Boehm mostraron una disminución en la intensidad y concentración (meq/g) de los grupos oxigenados del tipo carboxílico, hidroxilo y epoxi, siendo los grupos carbonilo los que predominan después de la síntesis de los NM-rGO. Asimismo, el espectro FT-IR de los NM-rGO mostró una banda característica de la vibración Fe-O. Estas interesantes propiedades sugieren que los nanosacos tienen una importante actividad mediadora redox, lo cual puede facilitar e incrementar la reducción y transformación química de la IOP.

Los resultados de las cinéticas de reducción química utilizando Na<sub>2</sub>S como donador de electrones mostraron una remoción de IOP del 72 % utilizando a los NM-rGO como MR. En contraste, los experimentos control utilizando al material precursor (GO) como MR y reducción directa por el donador de electrones en ausencia de MR mostraron una reducción del 57 y 25 %, respectivamente. Asimismo, las velocidades máximas de remoción utilizando al GO y NM-rGO como MR fueron de 38.91 y 57.73 µg/L-d, respectivamente. El experimento control sin MR mostró una velocidad máxima de remoción de 22.58 µg/L-d. Con estos resultados se puede concluir que la aplicación de los nanomateriales a base de GO incrementó la remoción y velocidad de reducción de la IOP hasta 2.5 veces. Además, se puede sugerir que las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales juegan un rol importante en la transformación química de la IOP bajo condiciones anaerobias.

Futuros experimentos se enfocarán en elucidar las vías de transformación química de la IOP utilizando estos materiales como MR, mediante el análisis de subproductos de transformación por HPLC-MS. Además, se presentarán los resultados obtenidos de la aplicación de los NM-rGO en la biotransformación de IOP en un sistema en continuo bajo condiciones metanogénicas y sulfato-reductoras.

## Conclusiones

De acuerdo a los resultados se puede concluir que los NM-rGO pueden actuar como MR al favorecer la transformación química de IOP bajo condiciones anaerobias. Asimismo, la caracterización morfológica mostró una exitosa síntesis y encapsulación de magnetita en los NM-rGO. También, se pudo comprobar que la reducción térmica del GO durante el proceso de síntesis de los NM-rGO causó cambios en la química superficial y propiedades físicas de los nanomateriales híbridos. Finalmente, la estrategia de remoción propuesta en este trabajo de investigación representa el primer paso hacia una simple y viable alternativa para aplicar materiales a base de GO en sistemas de tratamiento de aguas, mejorando la transformación reductiva de contaminantes recalcitrantes.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CONACyT a través de los proyectos SEP-CB-2014-237118, 1289 del programa Fronteras de la Ciencia del CONACyT y a la fundación Marcos Moshinsky. Toral-Sánchez agradece al CONACyT por la beca mixta otorgada (424240), a la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Brown, al Prof. R.H. Hurt y al apoyo financiero proporcionado por el proyecto GR5270156.1001.

## Referencias

1. F. Buseti, K.L. Linge, C. Rodriguez, A. Heitz. (2016) Occurrence of iodinated X-ray contrast media in indirect potable reuse systems, *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* **45**, 542–548.
2. E. Toral-Sánchez, J.A. Ascacio Valdés, C.N. Aguilar, F.J. Cervantes, J.R. Rangel-Mendez. (2016) Role of the intrinsic properties of partially reduced graphene oxides on the chemical transformation of iopromide, *Carbon*. **99**, 456–465.
3. E. Toral-Sánchez, J.R. Rangel-Mendez, J.A. Ascacio Valdés, C.N. Aguilar, F.J. Cervantes. (2017) Tailoring partially reduced graphene oxide as redox mediator for enhanced biotransformation of iopromide under methanogenic and sulfate-reducing conditions, *Bioresour. Technol.* **223**, 269–276.
4. Y. Chen, F. Guo, Y. Qiu, H. Hu, I. Kulaots, E. Walsh, R.H. Hurt. (2013) Encapsulation of Particle Ensembles in Graphene Nanosacks as a New Route to Multifunctional Materials, *ACS Nano*. **7**, 3744–3753.
5. Y. Chen, F. Guo, A. Jachak, S.-P. Kim, D. Datta, J. Liu, I. Kulaots, C. Vaslet, H.D. Jang, J. Huang, A. Kane, V.B. Shenoy, R.H. Hurt. (2012) Aerosol Synthesis of Cargo-Filled Graphene Nanosacks, *Nano Lett.* **12**, 1996–2002.
6. F.J. Cervantes, S. van der Velde, G. Lettinga, J.A. Field. (2000) Quinones as terminal electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of phenolic compounds, *Biodegradation*. **11**, 313–321.

## Efecto de la interacción metal-soporte en la hidrodeseoxigenación del anisol

N. Pino<sup>a</sup>, D. López<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

**Palabras Clave:** metal oxofílico, tamaño de partícula, ciclohexano.

### Resumen

En este trabajo se evaluaron diferentes soportes catalíticos basados en materiales carbonosos, con el fin de estudiar el efecto que tiene la interacción metal-soporte en la reacción de hidrodeseoxigenación (HDO) del anisol. Se encontró que el catalizador de Ru/MWCNT, a diferencia de los demás catalizadores, presentó un mayor grado de desoxigenación del anisol, lo cual fue asociado a características como su alta mesoporosidad, alta dispersión metálica y menor diámetro de partícula. Los resultados obtenidos evidenciaron que la naturaleza del soporte carbonoso afecta el tamaño de partícula, la dispersión y la accesibilidad de la función metálica, aspectos que juegan un rol determinante en la actividad catalítica.

### 1. Introducción

Con el fin de mejorar las propiedades que posee la biomasa respecto a las que presentan los combustibles fósiles, se han venido estudiando procesos catalíticos de hidrodeseoxigenación, con los cuales se busca remover el oxígeno y preservar la cadena C-C de los compuestos oxigenados presentes en la biomasa [1]. Entre los compuestos oxigenados que se encuentran en mayor proporción se destacan los derivados de la fracción lignina como el guaiacol, el anisol, el m-cresol, entre otros. El anisol, se ha venido estudiando con especial interés ya que posee en su estructura el grupo  $-OCH_3$ , el cual presenta un enlace tipo aromático  $C_{arilo}-O$  y otro tipo alifático  $C_{alquilo}-O$  [2]. Dependiendo de las condiciones de reacción y de las propiedades del catalizador se favorecerá el rompimiento de alguno de estos dos tipos de enlaces, lo cual da lugar a diferentes mecanismos de reacción. La mayoría de catalizadores que se han estudiado en la reacción de hidrodeseoxigenación del anisol, emplean principalmente soportes como: silica, alúmina y zeolitas[3,4]. Estos soportes tienden a desactivarse fácilmente por la deposición de coque y las altas temperaturas de reacción. Por el contrario, los soportes basados en materiales carbonosos tienen la ventaja de que soportan altas temperaturas y no se desactivan fácilmente por deposición de coque. En este contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del soporte y la función metálica en la hidrodeseoxigenación del anisol. Para tal fin, se evaluaron diferentes materiales carbonosos (carbón activado y nanotubos de carbono) y funciones metálicas (rutenio y paladio). Entre los descriptores de la actividad catalítica se evaluaron: el diámetro de partícula, la dispersión, la cristalinidad y el área superficial.

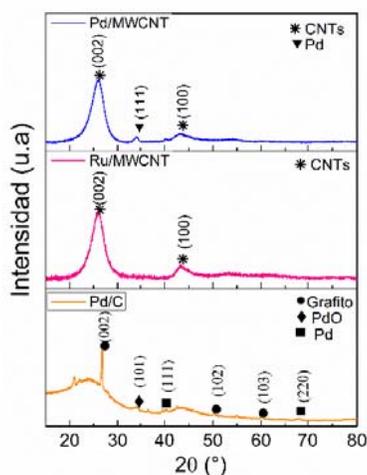
## 2. Metodología

**2.1. Síntesis y caracterización:** Los sistemas catalíticos que se estudiaron fueron Pd/MWCNT, Pd/C y Ru/MWCNT. Estos catalizadores se obtuvieron mediante impregnación húmeda incipiente de los soportes: carbón activado (C) y nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT), los cuales fueron adquiridos comercialmente de SouthWest NanoTechnologies Inc. (Norman, Oklahoma). Como precursores del Pd y Ru se emplearon el nitrato de paladio hexahidratado ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y el cloruro de rutenio hexahidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente. Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a  $100^\circ\text{C}$  durante toda la noche y se calcinaron a  $400^\circ\text{C}$  por 2 h en helio. Finalmente, los materiales fueron reducidos en hidrógeno a  $200^\circ\text{C}$  por 3 h. La cantidad nominal de metal soportada fue del 2% (paladio o rutenio). La morfología, tamaño de partícula y dispersión de los catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El área superficial (área BET) de los catalizadores fue determinada por fisisorción de nitrógeno. La estructura de los materiales se determinó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman.

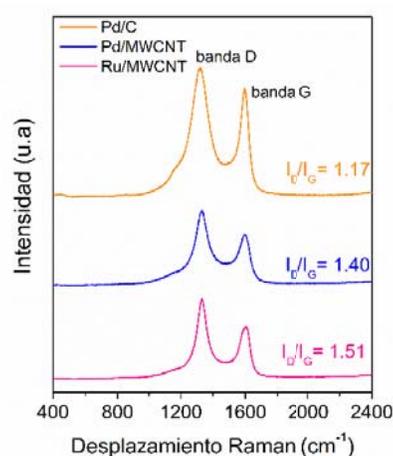
**2.2. Actividad catalítica:** La reacción de hidrodeshidrogenación del anisol se llevó a cabo en un reactor tipo batch de 30 mL. A este reactor se adicionaron 20 mL de decalina, 0.5 mL de anisol y 0.1 g de catalizador. Se empleó una presión de 50 bar, temperatura de  $220^\circ\text{C}$  y tiempo de 6 h con una velocidad de agitación de 600 rpm. Adicionalmente, se llevaron a cabo experimentos a diferentes temperaturas de reacción con el fin de evaluar el efecto de esta variable en la hidrodeshidrogenación del anisol. Los productos de reacción fueron identificados en un cromatógrafo de gases (GC-MS QP2010 Plus Shimadzu) equipado con una columna DB-5 (30 m x 0.25 mm x 0.10  $\mu\text{m}$ ).

## 3. Resultados y Discusión

**3.1. Caracterización:** Los difractogramas y espectros Raman de los catalizadores sintetizados se presentan en las Figuras 1 y 2.



**Figura 1.** Difractogramas de los catalizadores de Pd/MWCNT, Ru/MWCNT y Pd/C.



**Figura 2.** Espectro Raman de Pd/MWCNT, Ru/MWCNT y Pd/C.

A diferencia de los demás difractogramas, en el difractograma del catalizador de Ru/MWCNT solo se observan los picos característicos de los nanotubos de carbono, localizados a  $25.8^\circ$  y  $43.6^\circ$  [5,6]. No se detectaron fases de rutenio metálico u óxido  $\text{RuO}_2$ , debido a que las partículas metálicas se encuentran muy dispersas y poseen diámetros muy pequeños. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por microscopía TEM, los cuales se presentan en la Tabla 1. Se denota, que el soporte de carbón activado tiene menor interacción con el metal y por ende menor dispersión con respecto a los nanotubos de carbono. Los resultados de área BET, muestran que aunque el catalizador de Pd/C posee mayor área superficial, la mayor parte de las partículas metálicas se encuentran agregadas y depositadas en los microporos lo cual afecta la accesibilidad de las partículas metálicas e interacción con los reactivos (anisol).

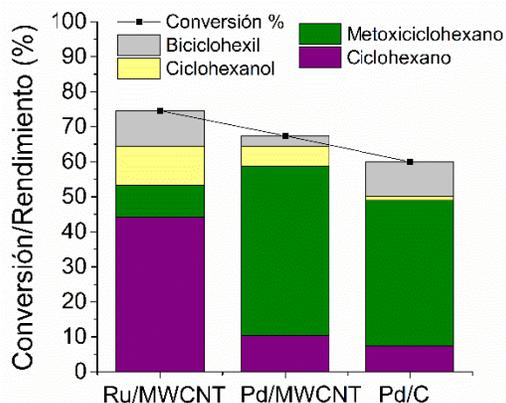
**Tabla 1.** Área BET, tamaño de poro, dispersión y diámetro promedio de las partículas metálicas.

Catalizador	Área BET, $\text{m}^2/\text{g}$	$A_m/A_t$	Dispersión (%)	Diámetro de partícula promedio (nm)
Pd/C	730	0.2	15	13.2
Pd/MWCNT	220	12	42	2.60
Ru/MWCNT	235	15	80	1.05

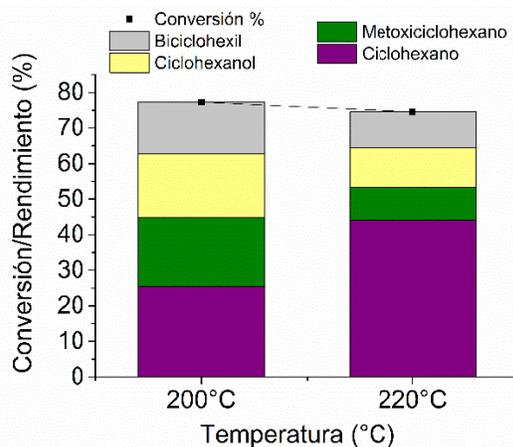
\* $A_t$ : área superficial microporos;  $A_m$ : área superficial mesoporos.

Los resultados obtenidos por espectroscopía Raman presentados en la Figura 2. muestran que el catalizador de Ru/MWCNT presentó la mayor relación  $I_D/I_G$ , lo que indica que este material es más amorfo y presenta más defectos que los demás materiales carbonosos [7], lo cual puede hacer que este material sea más reactivo.

**3.2. Actividad catalítica:** Los resultados de actividad catalítica sobre los diferentes sistemas catalíticos se presentan en la Figura 3. El efecto de la temperatura en la reacción, se observa en la Figura 4.



**Figura 3.** Conversión y rendimiento. Reacción HDO de anisol.  $T=220^\circ\text{C}$ ,  $P=50$  bar,  $t=6$  h. Solvente: decalina. Anisol: 3.5wt. %.



**Figura 4.** Conversión y rendimiento. Reacción HDO de anisol. Catalizador Ru/MWCNT.  $T=200^\circ\text{C}$  y  $220^\circ\text{C}$ ,  $P=50$  bar,  $t=6$  h. Solvente: decalina. Anisol: 3.5wt. %.

Los resultados de actividad mostraron que el catalizador de Ru/MWCNT presentó el mayor rendimiento hacia el ciclohexano, que es el producto de hidrodeshidrogenación total del anisol. Con los demás catalizadores se observa un mayor rendimiento hacia el metoxiciclohexano que es el producto de hidrogenación del anillo aromático del anisol. El cambio de la temperatura de reacción (Fig. 4) como era de esperarse, tiene un efecto en disminuir la barrera energética y por ende aumentar la velocidad de reacción, de ahí que a 220°C se obtenga un mayor rendimiento hacia ciclohexano.

## Conclusiones

Comparando el efecto del soporte se observa que el carbón activado aunque tiene una alta área superficial, presenta una gran cantidad de microporos y una baja interacción con la función metálica lo cual no favorece la reacción de HDO del anisol. Ahora bien, comparando el efecto del metal, se observa que el rutenio al ser un metal más oxofílico que el paladio, promueve en mayor proporción las rutas de desoxigenación y por lo tanto se obtiene un mayor rendimiento hacia ciclohexano con este material.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por la financiación del proyecto con código 1115-569-33557 y a la Universidad de Antioquia por el Programa Sostenibilidad. Natalia Pino Bolívar agradece a la Universidad de Antioquia por la beca doctoral.

## Referencias

- [1] A. Zacher, A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research, *Green Chem.* 16 (2014) 491–515. doi:10.1039/C3GC41382A.
- [2] Q. Tan, G. Wang, A. Long, A. Dinse, C. Buda, J. Shabaker, D.E. Resasco, Mechanistic analysis of the role of metal oxophilicity in the hydrodeoxygenation of anisole, *J. Catal.* 347 (2017) 102–115. doi:10.1016/j.jcat.2017.01.008.
- [3] S. Jin, Z. Xiao, C. Li, X. Chen, L. Wang, J. Xing, W. Li, C. Liang, Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts, *Catal. Today.* 234 (2014) 125–132. doi:10.1016/j.cattod.2014.02.014.
- [4] T.M. Sankaranarayanan, A. Berenguer, C. Ochoa-hernández, I. Moreno, P. Jana, J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties, *Catal. Today.* 243 (2015) 163–170. doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.004.
- [5] A.A. Dwiatmoko, L. Zhou, I. Kim, J.W. Choi, D.J. Suh, J.M. Ha, Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts, *Catal. Today.* 265 (2016) 192–198. doi:10.1016/j.cattod.2015.08.027.
- [6] C. Hu, J.K. Pulleri, S.W. Ting, K.Y. Chan, Activity of Pd/C for hydrogen generation in aqueous formic acid solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 381–390. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.067.
- [7] Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, F. Wang, L. Zhan, A facile and novel approach toward synthetic polypyrrole oligomers functionalization of multi-walled carbon nanotubes as PtRu catalyst support for methanol electro-oxidation, *J. Power Sources.* 195 (2010) 4634–4640. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.023.

## Papel de la Difusión Intraparticular durante la Adsorción de Contaminantes sobre Materiales de Carbono

R. Ocampo-Pérez<sup>a</sup>, V. Diaz-Blancas<sup>a</sup>, C.G. Aguilar Madera<sup>b</sup>, A. Parra-Marfil<sup>a</sup>,  
R. Leyva-Ramos<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78260 San Luis Potosí, México.

<sup>b</sup>Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares N.L., México, 67700, México. Afiliación y dirección del primer autor. Arial 10, izquierda

**Palabras Clave:** Materiales de carbono, difusión intraparticular, adsorción.

### Resumen

En este trabajo se analiza en profundidad la velocidad global de adsorción de diversos contaminantes sobre materiales de carbón (telas de carbón, carbón activado granular y pellets de carbón activado). Las curvas de decaimiento de la concentración son interpretadas mediante modelos difusionales en 1D y 3D que toman en cuenta el transporte externo de masa, la difusión intraparticular y la adsorción en un sitio activo. Adicionalmente, los perfiles intraparticulares en cada uno de los materiales adsorbentes se analizan de manera detallada. Los resultados que se obtuvieron reflejan que el mecanismo de transporte de masa que gobierna la adsorción de los diferentes contaminantes depende drásticamente de la morfología de los materiales y de su capacidad de adsorción,  $q$ , debido a que el gradiente de concentración en la fase sólida es la fuerza impulsora de la difusión superficial. Además, se encontró que para el caso de los pellets de carbón, a tiempos cercanos al equilibrio se presenta la desorción del contaminante en los bordes de los pellets debido a que la concentración en la fase sólida es mayor a la concentración de la fase fluida.

### Introducción

El diseño de sistemas de adsorción no sólo requiere del conocimiento de la capacidad de adsorción y su variación con las variables operacionales (pH, temperatura, fuerza iónica) sino también requiere información sobre el tiempo en alcanzar el equilibrio y los mecanismos de transporte de masa que gobiernan la difusión dentro de los poros del adsorbente. En este sentido el transporte de masa de un soluto desde el seno de la solución hasta la superficie activa de un material adsorbente debe considerar los siguientes pasos consecutivos: a) Transporte externo de masa, b) Difusión intraparticular y c) adsorción sobre un sitio activo. Así mismo, la difusión intraparticular puede llevarse a cabo por difusión en el volumen del poro o por difusión superficial. Finalmente, también se considera que la partícula del adsorbente es rígida e isotrópica. A partir de estas



consideraciones el modelo general de difusión está representado por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L \left( C_A - C_{AP} \Big|_{B_{p-s}} \right) \quad (1)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{AP}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \nabla \cdot \left( D_{ep} \nabla C_{AP} + D_s \rho_p \nabla q \right) \quad (2)$$

$$t=0 \quad C_A=0 \quad C_{AP}=0 \quad (3)$$

$$-\mathbf{n}_{p-s} \cdot \left( D_{ep} \nabla C_{AP} \Big|_{B_{p-s}} + D_s \rho_p \nabla q \right) = k_L \left( C_A - C_{AP} \Big|_{B_{p-s}} \right) \quad (4)$$

Los parámetros  $k_L$ ,  $D_s$  y  $D_{ep}$  corresponden al transporte externo, difusión superficial y difusión en el volumen del poro. El modelo general se simplifica en el modelo de difusión en el volumen del poro (MDVP) si  $D_s = 0$  o en el modelo de difusión superficial (MDS) si  $D_{ep} = 0$ . Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es investigar en profundidad la velocidad global de adsorción de diversos contaminantes sobre materiales de carbono empleando modelos difusionales. Adicionalmente, los flujos másicos correspondientes a la difusión superficial y a la difusión en el volumen del poro como función de la posición, masa adsorbida en el equilibrio y tiempo serán elucidados mediante simulaciones en 3D.

### Materiales y métodos

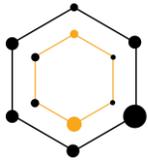
En este trabajo se investigó la velocidad global de adsorción de fenol, piridina, pentaclorofenol (PCF), azul de metileno (MB), ácido naftalensulfónico (NSA), paracetamol y metronidazole sobre tela de carbón activado (TCA), carbón activado granular (CAG) y pellets de carbón activado (PCA). Las propiedades texturales de los materiales de carbono se presentan en la Tabla 1 donde es apreciable que los tres materiales de carbono presentaron propiedades texturales bastante similares.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de los materiales de carbono.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$d_p$ (nm)	$\varepsilon_p$	$pH_{PCC}$
F400	919	0.54	2.35	0.55	9.24
Pellets	1096	0.53	2.2	0.49	8.5
TCA	988	0.482	1.95	0.486	-

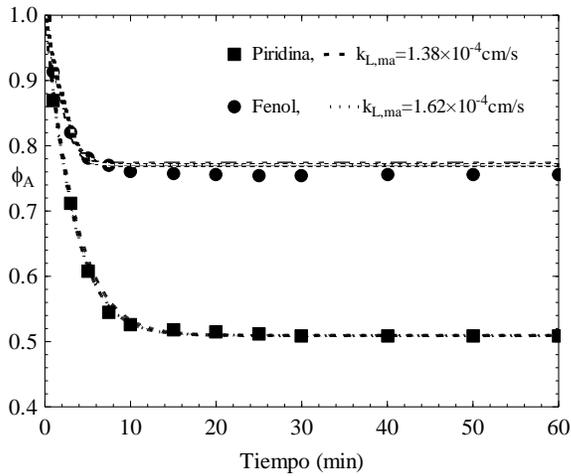
### Resultados y discusión

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración de piridina y fenol sobre TCA se presentan en la Figura 1a donde puede apreciarse que el equilibrio de adsorción se alcanza en los primeros 10 minutos de contacto, lo cual es un indicativo que los fenómenos difusionales no están presentes para estas moléculas. Para corroborar

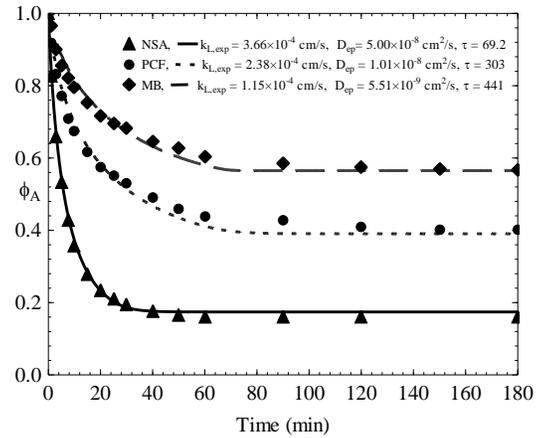


esta hipótesis, los datos experimentales se interpretaron mediante las ecuaciones 1-4 considerando que los valores de  $D_s$  y  $D_{ep}$  tienden a infinito, es decir que la etapa controlante del proceso es el transporte externo de masa. La predicción del modelo empleando el valor experimental de  $k_L$  se ilustra también en la Figura 1a, donde es claro que el modelo interpreta claramente los datos experimentales, corroborando que la adsorción de piridina y fenol sobre tela de carbón activado es controlada por el transporte externo de masa. En la Figura 1b se presenta las cinéticas de adsorción de pentaclorofenol, azul de metileno y ácido naftalensulfónico sobre TCA, donde es evidente que, debido a que estas tres moléculas presentan tamaños moleculares mayores que el fenol y piridina, los tiempos para alcanzar el equilibrio se incrementan considerablemente, evidenciando que la difusión intraparticular juega un papel preponderante en la adsorción de moléculas de gran tamaño sobre TCA. En este sentido los datos experimentales se interpretaron nuevamente con las ecuaciones 1-4 y se encontró una predicción satisfactoria, más aun un análisis detallado reveló que fenómenos de restricción están presentes en la difusión sobre TCA debido al tamaño de sus microporos. En la Figura 1c se presenta la curva de decaimiento de la concentración de metronidazole sobre carbón activado granular, así como, la dirección y magnitud de los fluxes intraparticulares obtenidos a un tiempo corto. En esta figura es evidente que la dirección de los fluxes converge hacia el centro de la partícula como era de esperarse. Adicionalmente se encontró que a tiempos cortos y cantidades adsorbidas menores a 200 mg/g, la difusión sobre carbones activados está controlada por la difusión superficial, mientras que a tiempos largos y valores de  $q$  mayores a 200 mg/g, la difusión en el volumen del poro juega un papel primordial. Finalmente, en la Figura 4d se presenta la evolución de los perfiles intraparticulares de paracetamol sobre pellets de carbón activado donde es evidente el desarrollo de zonas de mayor concentración a lo largo del tiempo. La aplicación del modelo matemático que incluye ambos mecanismos de difusión permitió corroborar que el acetaminophen se difunde tanto por difusión en el volumen del poro como por difusión superficial, y que la importancia de ambos mecanismos de difusión depende de la masa adsorbida en el equilibrio y del tiempo de contacto. La difusión superficial es favorecida en tiempos de contacto cortos debido a que los gradientes de concentración en la fase sólida son más importantes que los gradientes de concentración en la fase fluida dentro de los poros.

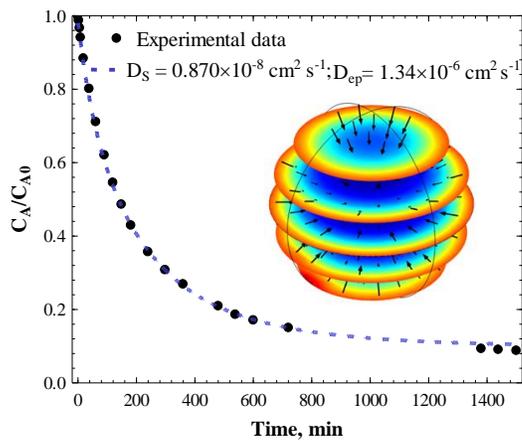
Finalmente, se menciona que el uso de geometrías más representativas del material adsorbente durante la etapa de modelado, permiten establecer correctamente los perfiles de concentración y dirección de los fluxes máxicos intrapartícula. Los resultados de la simulación numérica en 2D indican que existen zonas acotadas internas en el pellet donde gobierna la difusión superficial, como una especie de frente de avance. A tiempos largos, el soluto entra principalmente desde la solución a través de los bordes del pellet, e incluso, existe desorción de acetaminophen en el centro de las tapas del pellet debido al gradiente inverso de concentración que se forma entre el pellet y la solución.



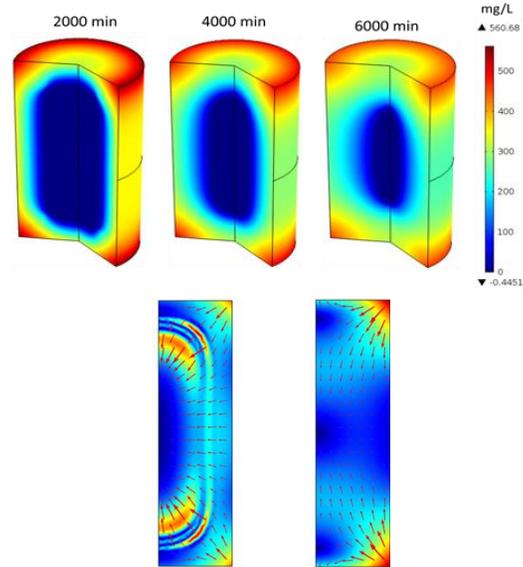
a)



b)



c)



d)

Figura 1. Curvas de decaimiento de la concentración en diversos sistemas adsorbato-adsorbente. a) Piridina y fenol-TCA; b) MB-PCF-NSA-TCA; c) metronidazole-CAG y d) paracetamol-PCA.

## Síntesis de Nanohíbridos de grafeno/Poliamida-6 mediante un método de Química Verde. Evaluación de Propiedades eléctricas.

M. Navarro Rosales\*, C. A. Ávila Orta\*, M. G. Neira Velázquez\*, Janet Valdez\*

\* Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna Herosillo No.140, Saltillo Coahuila. CP 25294, México

**Palabras Clave:** grafeno, nanohíbridos, conductividad eléctrica

En este trabajo se realizó la síntesis de nanohíbridos grafeno/poliamida-6 (Gr/PA6) a partir de la polimerización *in situ* asistida por microondas de  $\epsilon$ -caprolactama, ácido aminocaproico y óxido de grafito (GO), con el objetivo de obtener nanomateriales con propiedades eléctricas. La energía de microondas produce la reducción y exfoliación del GO a grafeno reducido (Gr) seguido de la funcionalización y polimerización de monómeros sobre las láminas de grafeno. Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), análisis infrarrojo (FTIR) y la conductividad eléctrica fue calculada a partir de la resistividad eléctrica. Los resultados de los análisis SEM y TEM mostraron la obtención de láminas de grafeno, mientras que los análisis de FTIR y XRD confirmaron la reducción del óxido de grafito a grafeno reducido y la producción de Poliamida-6. Los resultados de resistividad confirmaron la producción de nanomateriales con alta conductividad eléctrica.

Además, los resultados mostraron que la polimerización asistida por microondas se proyecta como una nueva alternativa para la producción de nuevos materiales, por ser un proceso rápido y además, amigable para el ambiente para el desarrollo de materiales conductores.

### Introducción

Los materiales poliméricos conductores se han convertido en uno de los temas de investigación de mayor interés científico e industrial, lo que ha desencadenado la búsqueda de nuevas alternativas efectivas para su síntesis. En la actualidad, el grafeno, una red hexagonal de átomos de carbono, es una nanopartícula que ha adquirido mucho interés debido a sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas así como excelentes propiedades eléctricas [1]. Como resultado de sus propiedades, la preparación de nanocompuestos poliméricos conteniendo grafeno tienden a ser investigados para aplicaciones en celdas fotovoltaicas, sensores y materiales conductores [2-3].

En este estudio se investigó la producción de nanohíbridos basados en grafeno y Nylon-6 a partir del método de polimerización *in situ* asistida por microondas. El uso de energía de microondas podría reducir y exfoliar el GO en láminas de grafeno reducido, posteriormente la polimerización de monómeros sobre las láminas de grafeno, donde los

grupos oxigenados en los bordes de las láminas podrían actuar como sitios activos para dar inicio a la policondensación obteniendo nanohíbridos de grafeno y Nylon-6. El objetivo es obtener nanomateriales con alta conductividad eléctrica, para su posible aplicación en sensores electroquímicos.

## Materiales

Grafito en polvo (<45  $\mu\text{m}$ ), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) marca JT Baker. Los reactivos para la síntesis de Poliamida-6 y nanohíbridos fueron ácido-6-aminocaprónico y  $\epsilon$ -caprolactama de Sigma Aldrich. Los solventes que se utilizaron fueron: alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ) con una pureza mayor a 90 % y grado reactivo. Además fue utilizado ácido fórmico con pureza mayor a 90 %, grado reactivo de Sigma Aldrich y agua desionizada, la cual se procesó en el laboratorio de Materiales Avanzados de CIQA.

## Métodos

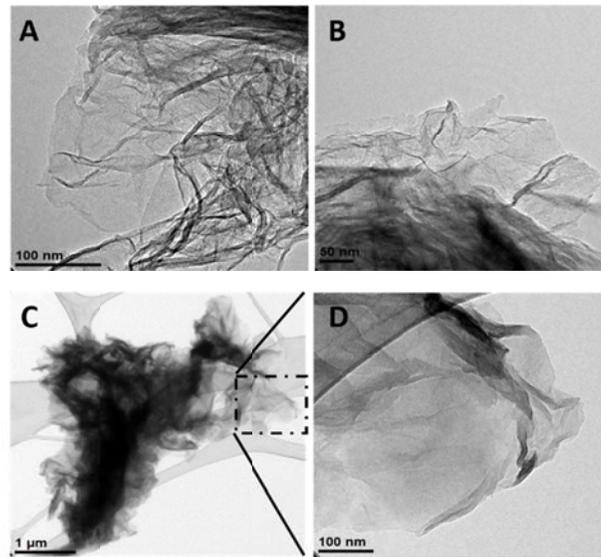
Como primera etapa se realizó la síntesis de óxido de grafito (GO). El GO fue sintetizado a partir de la oxidación de grafito en polvo, mediante el método de Hummers [4]. Posteriormente, se prepararon los nanocompuestos poliméricos poliamida-6/Grafeno PA6/Gr a partir de la polimerización *in-situ* asistida por microondas de  $\epsilon$ -caprolactama, ácido-6-aminocaprónico y GO a una concentración de 1.0 % en peso. Las condiciones de polimerización fueron realizadas en un reactor de microondas Anton Para a: 400 W de potencia, temperatura de 250 °C y sistema de reacción cerrado a la atmósfera y tiempo de reacción de 30 min. La obtención de nanohíbridos, inicio con la separación del grafeno reducido (rGO) y el polímero (PA6) que no estaba unido químicamente con las láminas de grafeno reducido a partir de los nanocompuestos preparados mediante la polimerización *in situ* asistida por microondas. Para la separación, 5 g de los nanocompuestos (PA6/Gr) purificados se disolvieron en 100 mL de ácido fórmico con agitación constante durante 8 h. Posteriormente, la solución se sonificó en un baño de ultrasonido durante 1 min y se filtró a través de una membrana de policarbonato con tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . Este procedimiento de separación se repitió 5 veces, hasta que en el filtrado no se exhibió más polímero precipitado en el matraz colector. Los nanohíbridos que se obtienen en el último ciclo de filtración se lavaron con una solución de agua etanol (relación 2:1) con la finalidad de remover residuos de ácido fórmico. Finalmente los nanohíbridos se secaron a una temperatura de 80°C durante 12 h. Las muestras fueron caracterizadas mediante FTIR, XRD, SEM y TEM.

## Resultados y Discusión

El análisis mediante TEM permite analizar la morfología de láminas de grafeno reducido obtenidas en muestras de Gr y muestra del nanohíbrido de Gr/PA6 1.0%.

En la Figura 1 A y B, se presentan las micrografías de GO reducido por microondas (Gr), se observan láminas individuales con la presencia de pliegues y/o ondulaciones,

generados por la presencia de defectos topológicos debido a la remoción de los grupos funcionales oxigenados. En las Figura 1. C y D se presentan micrografías de TEM para el nanohíbrido de Gr/PA6 1.0%. En la Figura 1 C, se puede observar la presencia láminas de grafeno individuales en los bordes, mientras que en la sección central se puede observar una tonalidad más oscura, que podría ser atribuida a la presencia de varias láminas de grafeno empalmadas que se encuentran unidas con polímero. Por otra parte, la Figura 1 D, presenta una micrografía de láminas de grafeno reducido en el nanohíbrido.



**Figura 1.** Micrografías de TEM: (A y B) grafeno reducido por microondas (rGO) y (C y D) material híbrido: rGO/PA6 1.0%.

#### *Conductividad eléctrica de nanohíbridos*

La conductividad eléctrica del polímero puro (PA6) está en el orden de  $3 \times 10^{-15}$  S/cm, asociado a un material aislante, mientras que para el GO es de  $7.0 \times 10^{-7}$  S/cm. En el caso de los nanohíbridos, la conductividad eléctrica incrementa considerablemente, los nanohíbridos de Gr/PA6 1.0% presentan una conductividad eléctrica de  $1.4 \times 10^{-2}$  S/cm. Este aumento sustancial de la conductividad eléctrica está asociada con una restauración parcial de la configuración electrónica  $sp^2$  del grafeno reducido y con ello se incrementa su capacidad de conducción eléctrica.

En este trabajo, se puede mencionar que la polimerización *in situ* asistida por microondas se proyecta como una alternativa viable para la producción y obtención de nanohíbridos grafeno/Nylon-6 con buenas propiedades eléctricas.

#### **Agradecimientos**

Agradecemos el apoyo otorgado por CIQA y CONACYT a través de los proyectos 132699 y 241960 para la realización de este trabajo.

## Referencias

1. Edwards, R.S., Coleman, K.S., *Graphene synthesis: relationship to applications*. *Nanoscale*. **5**(1): p. 38-51.
2. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I.A., Lin, Y., *Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*. *Electroanalysis*. **22**(10): p. 1027-1036.
3. Singh, V, Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Seal, S., *Graphene based materials: Past, present and future*. *Progress in Materials Science*. **56**(8): p. 1178-1271.
4. Botas, C. Álvarez, P. Blanco, P. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. 2013, *Carbon* 65, 156–164 (2013).

## Preparación de carbones funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su aplicación como materiales de almacenamiento de energía

L. A. Romero-Cano<sup>\*, \*\*</sup>, L. V. González-Gutiérrez<sup>\*</sup>, H. García-Rosero<sup>\*\*</sup>, F. Carrasco Marín<sup>\*\*</sup>, D. P. Nava-Gómez<sup>\*\*\*</sup>, G. Ramos-Sánchez<sup>\*\*\*\*</sup>,

<sup>\*</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., MÉXICO

<sup>\*\*</sup> Grupo de Investigación en Materiales de Carbón, Universidad de Granada, ESPAÑA

<sup>\*\*\*</sup> Universidad Autónoma de San Luis Potosí, MÉXICO

<sup>\*\*\*\*</sup> Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, MÉXICO

**Palabras Clave:** carbones meso y macroporosos, almacenamiento de energía, baterías ion litio y ion sodio

### Introducción

Las baterías Ion-Li y Ion-Na usadas actualmente, son sistemas eficientes para almacenar energía con alta densidad gravimétrica y volumétrica, altos ciclos de vida y bajas tasas de auto-descarga. Sin embargo para tener un uso más amplio, como en vehículos híbridos y eléctricos, se requiere aumentar alrededor de 5 veces la densidad de energía de las baterías actuales. Esto se puede lograr, mediante el aumento del voltaje de operación, o bien aumentando de la capacidad de los electrodos catódicos y anódicos. Los materiales base carbono con distintas propiedades texturales han sido reconocidos como materiales anódicos apropiados para aplicaciones de estas baterías debido a sus características intrínsecas como disponibilidad, estabilidad térmica, química y electroquímica, bajo costo y buena reversibilidad en las reacciones de intercalación y desintercalación. Sin embargo, este tipo de materiales tiene baja capacidad específica, por lo que su uso está limitado a aplicaciones de baja potencia. Debido a esto, es necesario el desarrollo de materiales de carbono con mayor capacidad para aplicaciones como almacenamiento de energía de la red y para vehículos eléctricos. Una de estas posibilidades es la preparación de carbones con porosidad controlada, donde la estructura particular del poro puede inducir cambios substanciales en la capacidad de almacenamiento. Una forma económica de preparar estos materiales es a partir de desechos orgánicos, tales como las cáscaras de frutas. De acuerdo con datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), anualmente se producen aproximadamente 38 millones de toneladas de desechos de naranja y toronja a nivel mundial, las cuales son consideradas residuo y debido a los grandes volúmenes que representan tienen problemas para su disposición final, debido a la composición química de estos residuos agroindustriales durante su carbonización se obtiene la formación de materiales conductores eléctricos con estructuras meso y macro porosas, los cuales pueden tener aplicaciones importantes en el campo del almacenamiento de energía. El presente estudio pretende dar una alternativa de solución para reducir y valorizar estos residuos preparando nuevos materiales que puedan emplearse como electrodos alternativos para ser utilizados como capacitores o en baterías de ion-sodio y/o ion-litio, de tal forma que se pueda obtener una tecnología de almacenamiento de energía de bajo costo y amigable con el ambiente.

## Materiales y métodos

Se prepararon carbones a partir de cáscaras de toronja (*Citrus x paradisi*), para lo cual las cáscaras se lavaron con abundante agua destilada, se cortaron en pequeños trozos y se secaron a 110 °C durante la noche. Posteriormente se introdujeron en un horno tubular y se realizó el proceso de carbonización a 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Una vez concluida la carbonización, la muestra fue lavada con abundante agua destilada, se secó a 110 °C y se etiquetó como **GPC**. La funcionalización del material se realizó empleando un tratamiento con ácido cítrico, y posteriormente se realizó una modificación con urea y melanina. El tratamiento con ácido cítrico se realizó para introducir en el material grupos carboxilo que sirvieran de anclaje para los grupos amino, este consistió en colocar 15 g de la muestra GPC en 300 mL de una solución de ácido cítrico 0.6 M y se mantuvo en agitación durante 2 horas a 80 °C (1) después el material se lavó con abundante agua destilada, se secó a 110 °C y se etiquetó como **GPC-AC**. El material funcionalizado con urea se sintetizó empleando 5 g de la muestra GPC-AC los cuales se colocaron en un matraz Erlenmeyer con agua destilada y se les añadió 10 g de Urea, para llevar a cabo la impregnación del material de forma similar a lo reportado por Huang & Teng, (2). La muestra seca se llevó al horno y se realizó el mismo proceso de carbonización que la muestra GPC. El material resultante se denominó como **GPC-U**. El material funcionalizado empleando melanina se obtuvo de forma similar a la muestra GPC-U, empleando 5 g de la muestra GPC-AC y 0.35 g de melanina etiquetándose como **GPC-M**.

Una vez sintetizados los materiales se realizó su caracterización físico-química. Las propiedades texturales se estudiaron mediante fisisorción de Nitrógeno a -196°C y porosimetría de intrusión de mercurio. Así también, se realizó el análisis elemental de las muestras y se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Los estudios electroquímicos consistieron en ensamblar baterías Ion-Li y Ion-Na usando láminas de Li y Na, respectivamente, como contraelectrodos, así como electrolito orgánico (a base de carbonatos) y la respectiva sal (LiPF<sub>6</sub> o NaPF<sub>6</sub>). Se realizaron pruebas de carga/descarga a diferentes tasas acopladas con experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes estados de carga.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos mediante análisis elemental muestran carbones con alto contenido en nitrógeno posterior a la funcionalización (GPC 1.71%, GPC-AC 1.38%, GPC-U 2.33%, GPC-M 4.74%), mientras que los estudios por espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) mostraron que los grupos amino han sido correctamente introducidos en la superficie del material.

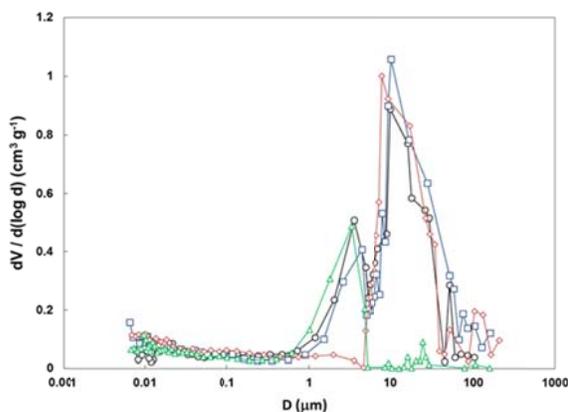
Las propiedades texturales de los carbones se presenta en la Tabla 1, se puede observar que los carbones preparados a partir de cáscara de toronja son esencialmente macro y meso porosos con áreas superficiales BET comprendidas entre 3.17 a 10.91 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,

dependiendo del tipo de modificación química que se realizó durante su preparación. La distribución de tamaño de poro se muestra en la Figura 1, se observa que la introducción de la melamina a la estructura del material estrecha la porosidad, desapareciendo casi por completo la mesoporosidad del material debido a lo voluminosa que es la molécula. Un caso interesante ocurre con el carbón funcionalizado con Urea, en el cual se observa un incremento en la mesoporosidad del material, de forma similar a lo reportado por Huang & Teng (2).

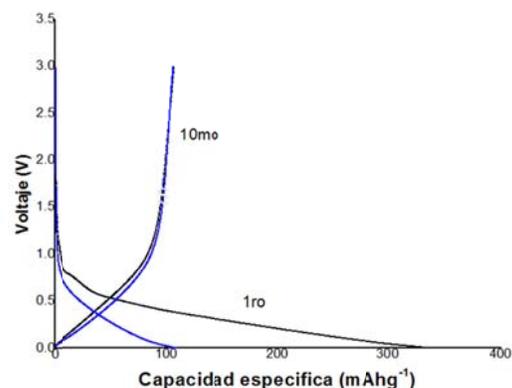
**Tabla 1.** Características texturales de los carbones preparados a partir de cáscaras de toronja.

Muestra	Porosimetría de intrusión de mercurio				
	$S_{BET}$	Diámetro medio de poro (Volumen)	Diámetro medio de poro (Área)	Vol. mesoporos	Vol. macroporos
	$m^2 g^{-1}$	$\mu m$	$\mu m$	$mL g^{-1}$	$mL g^{-1}$
GPC	10.91	23.25	0.032	0.048	0.677
GPC-AC	6.54	32.62	0.030	0.069	0.682
GPC-U	9.70	37.23	0.032	0.121	0.533
GPC-M	3.17	27.86	0.031	0.091	0.299

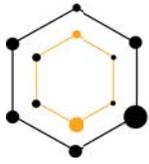
Una vez preparados los materiales de carbono hemos comenzado a probarlos en sistemas de baterías ion-litio e ion-sodio. Al momento hemos realizado estudios con la muestra GPC. La Fig. 2 muestra la capacidad específica durante el primer y decimo ciclo de carga/descarga, los resultados muestran una buena capacidad y una alta retención. Se espera que la modificación química superficial posterior a la carbonización de la muestra induzca un comportamiento capacitivo extra que proporcionará mayor capacidad y respuesta a altas tasas de descarga, de tal forma que se determinaran las propiedades de almacenamiento de energía en función de la porosidad de los materiales y el tipo de grupos funcionales insertados.



**Figura 1.** Distribución de tamaño de poro de los carbones preparados: ○ GPC, □ GPC-AC, ◇ GPC-U, △ GPC-M



**Figura 2.** Gráfico de voltaje contra capacidad específica para la muestra GPC probada en batería ion sodio



### Agradecimientos

Los autores de este trabajo agradecen a la “Red temática de almacenamiento de energía” por el apoyo recibido a través del proyecto número 279966 / ENG-13

### Referencias

1. Romero-Cano, L.A y col., (2017). Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *J Clean Prod.* **162**, 195-204
2. Huang, M. y Teng H. (2002). Urea impregnation to enhance porosity developmet of carbons prepared from phenol-formaldehyde resins. *Carbon.* **40**, 955-958

## Fulereno C<sub>60</sub> como Dopante de un Polímero Organometálico de Hierro

A. Lara Aceves,\* L. F. Cházaro Ruiz,\*\* M. Arroyo,\* A. Ramírez-Monroy\*

\* Centro de Química del Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad universitaria, Edif. IC8-103, Av. San Claudio S/N, C.P. 72570, Puebla, Puebla.

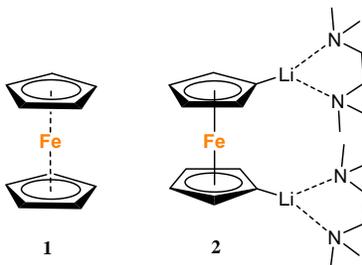
\*\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055, C.P. 78216, San Luis Potosí, S. L. P.

**Palabras Clave:** Polímero Conductor, Fulereno C<sub>60</sub>, Ferroceno.

Se sintetizó un compuesto a base de ferrocenilsilano y fulereno C<sub>60</sub> (poli(ferrocenil)silano-C<sub>60</sub>) mediante activación térmica. El compuesto presentó fracciones de sus componentes que no reaccionaron durante la síntesis, mismas que se distinguieron morfológicamente del compuesto mediante análisis por SEM. Por análisis Raman, se comprobó que los precursores remanentes se mantuvieron íntegros durante la activación.

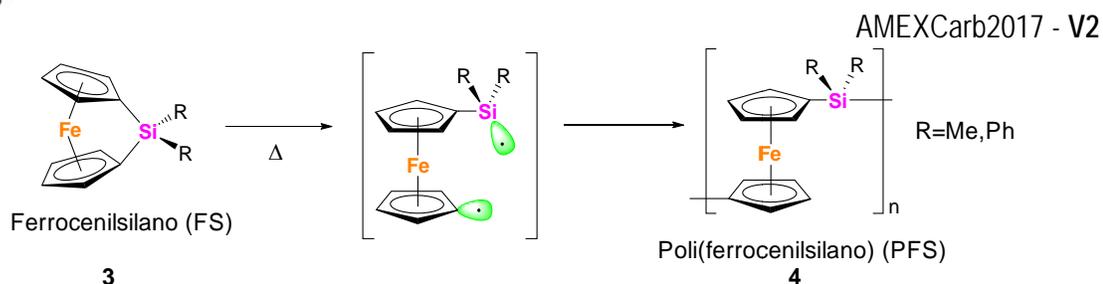
### Introducción

El ferroceno (1) es uno de los compuestos organometálicos más estudiados y el primero de una gran familia de compuestos denominados metallocenos (Figura 1). El ferroceno presenta una estructura tipo sándwich en donde dos anillos aromáticos ciclopentadienilo (Cp) se encuentran dispuestos paralelamente con un átomo de hierro(II) entre ellos. El ferroceno puede llevar a cabo reacciones de metalación en presencia de tetrametiletilendiamina (TMEDA) y *n*-BuLi en exceso, obteniendo el derivado 1,1'-dilítioferroceno (2) [1].



**Figura 1.** Estructura del ferroceno y dilítioferroceno.

El compuesto 2 tiene la posibilidad de reaccionar posteriormente con otros compuestos que contengan elementos de grupos principales como el silicio (Si) dando origen a otra familia de compuestos denominados ferrocenofanos (3), los cuales presentan una gran tensión angular debido al puente entre los anillos Cp [2]. Sin embargo, esta tensión angular les da a estos compuestos la capacidad de polimerizar por una vía térmica, la cual se presume que puede ocurrir a través de una ruptura homolítica del enlace Si-C, generando radicales en los átomos de Si y C, y liberando de esta manera la tensión en los anillos Cp para producir los poli(ferrocenilsilanos) 4 (Figura 2) [3].



**Figura 2.** Polimerización por apertura de anillo, mediante activación térmica a través de un mecanismo vía radicales libres.

Los PFS (4) generados por esta ruta tienen moderadas propiedades conductoras, gracias a su capacidad de donar electrones [4]. Adicionalmente, se ha reportado que la funcionalización de polímeros de ferrocenilsilano con fullereno  $C_{60}$  mejora las propiedades conductoras del polímero resultante, gracias a la capacidad donadora del polímero y aceptora del fullereno. Un ejemplo de ello fue reportado por Manners y colaboradores en 2005, quienes prepararon el compuesto mediante una mezcla física, para emplear el material resultante como un fotodiodo [5]. En otro reporte, Manners y colaboradores en 2008, sintetizaron un copolímero de ferrocenilsilano con distintos sustituyentes en el átomo de Si, y en donde el fullereno  $C_{60}$  se enlazó a la cadena polimérica mediante un enlace covalente entre un grupo azida terminal y el fullereno, este compuesto generó una fotocorriente de baja intensidad [6].

## Materiales y métodos

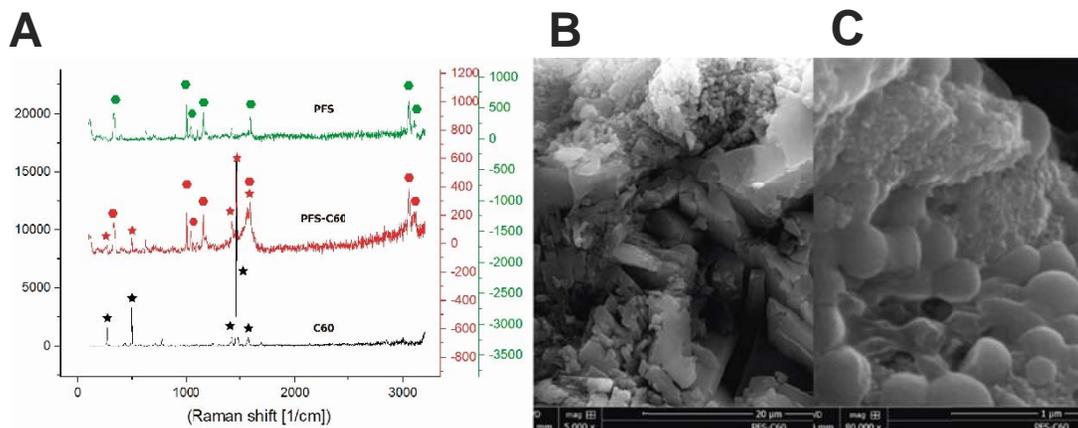
*Síntesis del poli(ferrocenil)silano (4).* Para la síntesis del polímero, el ferrocenilsilano (3) (R = Ph) se colocó en un sistema al vacío a una temperatura de 230 °C. Una vez que la reacción se da por terminada, el PFS se extrae en THF y se precipita en hexano.

*Síntesis de compositos poli(ferrocenil)silano- $C_{60}$ .* La síntesis de los compositos con fullereno  $C_{60}$  se realizó mezclando físicamente 1%, 3%, 5%, 7% y 9% mol de fullereno  $C_{60}$  respecto al compuesto 3, después la mezcla se colocó en un sistema al vacío a 230 °C durante 2 h. Una vez finalizada la reacción se realizó una extracción con THF obteniendo una fracción soluble y una fracción insoluble. Siendo la fracción soluble el PFS sin funcionalizar; mientras que la fracción insoluble presumiblemente corresponde a los compositos PFS- $C_{60}$ . Finalmente, los productos resultantes son tratados con  $CS_2$  para extraer el fullereno  $C_{60}$  que no reaccionó.

## Resultados y discusión

La formación del composito de poli(ferrocenil)silano- $C_{60}$  fue confirmada mediante espectroscopía Raman y microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés). En la figura 3A, se presentan los espectros Raman del composito y se comparan con los del fullereno  $C_{60}$  y el PFS puros. El espectro Raman del composito a base de ferrocenilsilano y fullereno  $C_{60}$  presentó las bandas características del segundo previamente reportadas [7] y las correspondientes al polímero. El espectro del composito presentó una banda ancha a 1500  $cm^{-1}$  que indica un traslape de las bandas del fullereno  $C_{60}$  y del polímero. Esto indica que los precursores del composito mantuvieron su integridad molecular durante la activación térmica. Las micrografías de las figuras 3B y 3C

muestran la morfología del compuesto poli(ferrocenil)silano- $C_{60}$ . En la figura 3B se aprecian zonas que corresponden a una fracción del fullereno y otra a la del polímero sin reaccionar, puesto que por un lado se distingue la forma cristalina del fullereno, y por otra, la zona amorfa que se asocia a la del polímero. Adicionalmente, en otra micrografía del material obtenido se aprecia una morfología que difiere de los precursores, y cuya ampliación se muestra en la figura 3C, misma que puede asociarse con el compuesto.



**Figura 3.** Espectroscopia Raman y micrografías SEM del compuesto PFS- $C_{60}$ .

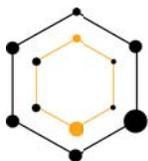
Los resultados muestran una incorporación del fullereno  $C_{60}$  en el polímero organometálico manteniendo fracciones de los precursores que no reaccionaron. Cabe señalar que la integridad de los precursores se mantuvo, lo que permite proponer que la activación térmica resultó efectiva para integrar a los componentes en el compuesto lo cual no se había reportado previamente, sin embargo, es necesario buscar un método más efectivo para mantener una mezcla homogénea durante la reacción térmica con el fin de propiciar que los precursores reaccionen íntegramente. Adicionalmente, se abre la posibilidad de que con este método se obtengan materiales que puedan usarse como fotodiodos.

### Agradecimientos

A.L.A. agradece al CONACYT por la beca de maestría número 697342 y a la División de Ciencias Ambientales-IPICYT. Los autores agradecen el apoyo técnico de Elizabeth Cortez, Dulce Partida y Ana Iris Peña, a la VIEP por el apoyo a través del proyecto ARCS-NAT16-G y al LINAN-IPICYT.

### Referencias

1. Foucher, D. A. (1992) Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6246-6248.
2. Musgrave, R. A. (2013) Strained Ferrocenophanes. *Organometallics*, **32**, 5654-5667.
3. Manners, I. (1995) Ring-Opening Polymerization of Metallocenophanes: A New Route to Transition Metal-Based. *Polymers Adv. Organomet. Chem.*, **37**, 131-168.
4. Manners, I. (1993) Synthesis and Properties of Poly(ferrocenylsilane) High Polymers. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **3**(3), 185-196.



Asociación  
Mexicana de  
Carbono, A.C.

AMEXCarb2017 - V2

5. Paul W. Cyr, (2005) Photoconductivity in Donor-Acceptor Polyferrocenylsilane-Fullerene Composite Films. *Chem. Mater.* **17**, 5770-5773
6. M. Nanjo, (2008) Donor-Acceptor C60-Containing Polyferrocenylsilanes: Synthesis, Characterization, and Applications in Photodiode Devices. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 470-477.
7. Muñoz J. (2006) Speciation of copper by using a new fullerene derivative as a mixed-mode sorbent. *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 1396-1402.

## **Estudio de la modificación por plasma de nanopartículas de carbono sobre la morfología y propiedades eléctricas de una matriz de polipropileno**

**C. A. Covarrubias-Gordillo, F. Soriano-Corral, C. A. Ávila-Orta, V. J. Cruz-Delgado, J. M. Mata-Padilla, R. Sierra-Ávila, J. A. Valdez-Garza**

*Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coahuila, 25253, Mexico*

**Palabras Clave:** Nanocompuestos, plasma, nanopartículas de carbono.

### **Resumen**

En el presente trabajo se describe la fabricación de diversos nanocompuestos vía mezclado en fundido de una matriz de polipropileno (PP) con diversas nanopartículas de carbono (CNPs), entre ellas: nanofibras de carbono (CNFs), plaquetas de grafeno (GPs) y mezclas de estas CNFs:GPs en relaciones 9:1, 8:2 y 7:3, las cuales, se añadieron a la matriz en dos concentraciones, 1 y 5 % wt. Las CNPs fueron modificadas superficialmente por un plasma de propileno, buscando la mayor dispersión de las CNPs en la matriz polimérica, y así, un aumento en las propiedades del nanocompuesto. Se estudió la dispersión de las CNPs en la matriz de PP mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la morfología del nanocompuesto por WAXS y DSC, y las propiedades eléctricas comparando la resistividad presentada por cada nanocompuesto. Se logró observar una mayor dispersión de las CNPs cuando estas se añadían con modificación superficial. Además, se identificaron unos ligeros cambios en el grado de cristalinidad y propiedades térmicas del sistema. Sin embargo, no se identificaron cambios en la estructura cristalina del PP después de añadir las CNPs. Por último, las CNFs fueron las CNPs que presentaron una menor resistividad eléctrica, bajando hasta 4 órdenes de magnitud este valor, en comparación a la matriz de PP.

### **Introducción**

Recientemente, se ha invertido en el desarrollo de nuevos compuestos a base de polímeros y refuerzos de tamaño nanométrico, con la intención de modificar el comportamiento del material huésped (matriz polimérica). Para el reforzamiento de polímeros, las nanopartículas de carbono (CNPs) resultan de particular interés debido a diversas consideraciones<sup>1</sup>. No obstante, representa un gran reto lograr un beneficio real en las propiedades a bajas concentraciones de CNPs, debido a la baja dispersión y distribución que estas alcanzan en la matriz polimérica, siendo bien conocido, que dichos factores son de orden prioritario en la formación de este tipo de nanocompuestos<sup>2</sup>. Con el objetivo de lograr una mejor dispersión y distribución de las CNPs en la matriz, diversos trabajos han realizado una modificación superficial de las CNPs, reportando mayores beneficios en las propiedades de los nanocompuestos en comparación a aquellos fabricados con CNPs sin tratamiento alguno<sup>3</sup>. Bajo este contexto, en el presente trabajo se reforzó una matriz de PP con CNPs (CNFs, GPs, y mezclas de estas CNFs:GPs en

relación 9:1, 8:2 y 7:3, con una concentración de 1 o 5 % wt.), con y sin modificación por plasma de propileno, mediante mezclado en fundido. Esto con el fin de estudiar la dispersión alcanzada en el sistema, así como los cambios generados por las CNPs en la estructura de la matriz de PP y como estos cambios, influyen en las propiedades del nanocompuesto.

## Materiales y Métodos

Las CNFs fueron suministradas por Pyrograf Products, Inc. y cuentan con un diámetro promedio de 100 nm. Por su parte las GPs fueron proporcionadas por Cheap Tubes, con un espesor de 1-3  $\mu\text{m}$ . El monómero utilizado para la modificación de las CNPs, propileno, fue suministrado por SigmaAldrich. La matriz polimérica de PP (Formolene<sup>®</sup> 6501A), fue suministrada por Formosa Plastics. Para la modificación superficial mediante polimerización por plasma de propileno se utilizó un sistema como el descrito por Neira-Velázquez *et al.*<sup>4</sup>. Las condiciones del tratamiento de plasma fueron 60 W durante 60 min. Las CNPs que cuentan con este tratamiento, se mencionarán en el documento con una “[M]” (refiriéndose a la modificación superficial) al final del nombre del nanocompuesto. Para la síntesis del nanocompuesto, se utilizó un sistema de mezclado en fundido. El sistema empleado consta de una cámara de mezclado Brabender Plasticorder y las condiciones a las que se llevaron a cabo las mezclas fueron; temperatura de 200°C, velocidad de rotores de 60 rpm y un tiempo de mezclado de 10 min.

## Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las imágenes SEM del nanocompuesto reforzado por la combinación CNFs:GPs en relación 7:3 con/sin modificación por plasma de propileno. Del análisis se concluyó que el uso de combinaciones de CNPs fomenta una mayor dispersión en la matriz polimérica, la cual no solo se observa en la ausencia de aglomerados, sino que también en la cantidad de defectos en la superficie después de la fractura. Además, la modificación superficial no solo colabora en la dispersión y distribución de las CNPs, sino que también promueve la interacción entre estas y la matriz, siendo evidenciado en la exposición que presentan las CNPs después de la fractura. Finalmente, se observa que las CNFs, mantienen contacto con las GPs, fabricando puentes entre estas, generando una red tridimensional, a la cual, diversos autores atribuyen el aumento en las propiedades de los nanocompuestos.

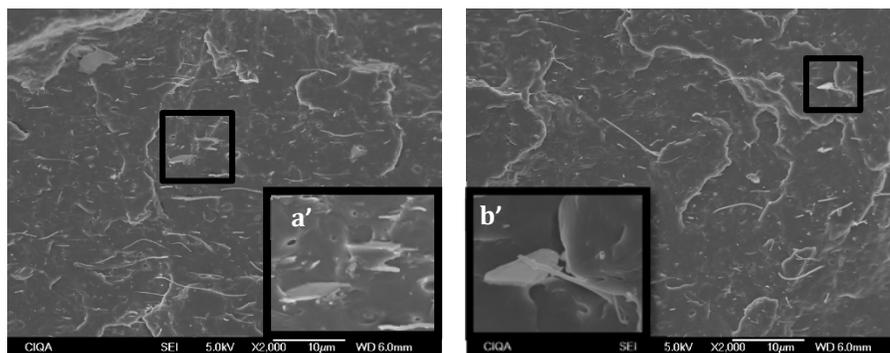


Figura 1. Imágenes obtenidas por SEM de los nanocompuestos reforzados con una combinación de CNFs:GPs, en relación 7:3: a) sin tratamiento y b) con tratamiento de plasma de propileno

Los valores de: entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ), grado de cristalinidad ( $X_c$ ), temperaturas pico de fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ), para estos mismos nanocompuestos, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Cambio entálpico del segundo calentamiento ( $\Delta H_m$ ), porcentaje de cristalinidad, temperaturas de fusión ( $T_m$ ) y temperaturas pico de cristalización ( $T_c$ ) para los nanocompuestos PP/CNPs a una concentración del 5% wt.

Matriz/CNPs	$\Delta H_m$	$X_c$ (%)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
PP/ -	85.3	41.2	167.2	124.8
PP/ CNFs	77.8	37.6	167.5	125.7
PP/ CNFs [M]	85.7	41.4	167.1	125.3
PP/ 7:3	70.8	34.2	168.4	125.8
PP/ 7:3 [M]	79.5	38.4	167.5	125.3
PP/ GPs	83.5	40.3	168.3	127.3
PP/ GPs [M]	83.5	40.3	167.4	126.6

La morfología de los nanocompuestos también se estudió por difracción de rayos X. Los difractogramas se muestran en la Figura 2. Se puede observar que en ambas Figuras (5a y 5b) los patrones de difracción del PP puro,  $2\theta$ : 13.9°, 16.7°, 18.3°, 21.6° y 25°, correspondientes a los planos (110), (040), (130), (111) y (060) de la fase  $\alpha^5$ , y el patrón  $2\theta$ : 21.2°, propio de la fase  $\beta^6$ , se mantienen con las mismas intensidades inclusive después de agregar las CNPs. Los puntos críticos (en orden de prioridad) para obtener la menor resistividad en el presente sistema son: i) la dispersión adecuada de las CNPs, en caso de buscar fomentarla, es necesario considerar el método de síntesis del nanocompuesto, el uso de mezclas de CNPs, así como la interacción de las CNPs con la matriz, es decir, una modificación adecuada en caso de realizarse; ii) la exfoliación/desaglomerado de las CNPs, buscando una mayor área superficial para la interacción con la matriz; iii) la relación de aspecto de las CNPs utilizadas, en caso de utilizar mezclas, buscar que estas sean las adecuadas para fomentar un modelo de conductividad en tres dimensiones y iv) la conductividad eléctrica presentada por los materiales de manera individual. Dichos puntos, concuerdan con los mencionados por algunos autores<sup>7</sup>.

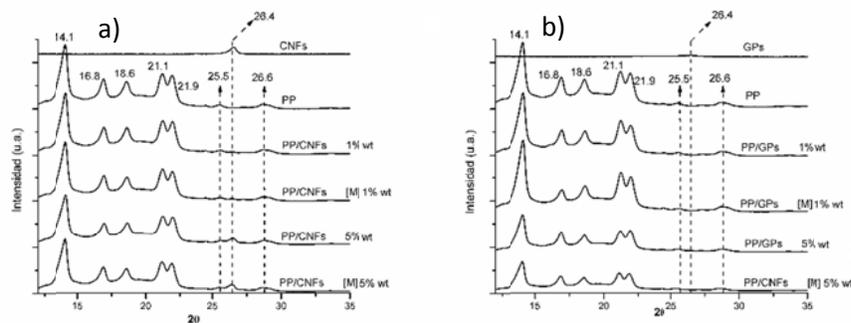


Figura 2. Difractogramas de nanocompuestos: a) reforzados por CNFs y b) reforzados por GPs.

Tabla2. Resistividad eléctrica presentada por los diversos nanocompuestos (Ohms-cm).

		Sin tratamiento por plasma de propileno		Tratadas por plasma de propileno	
Matriz de Polipropileno	CNPs	1%	5%	1%	5%
$6 \times 10^{14}$	CNFs	$1 \times 10^{14}$	-	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{10}$
	9:1	$3 \times 10^{13}$	-	$1 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{10}$
	8:2	-	-	$2 \times 10^{13}$	$6 \times 10^{11}$
	7:3	-	-	$3 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{10}$
	GPs	$5 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{14}$	$5 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{12}$

### Agradecimientos

Se agradece el apoyo técnico brindado a F. Zendejo-Rodriguez, E. Alvidrez-Ramos, J. Campos y a CONACYT por el financiamiento a través del proyecto CEMIESol 207450-12.

### Referencias

1. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. (2011) Graphene based materials: Past, present and future. *Prog Mater Sci.* **56** (8), 1178–1271
2. Ávila-Orta CA, Cruz-Delgado VJ, Neira-Velázquez MG, Hernández-Hernández E, Méndez-Padilla MG, Medellín-Rodríguez FJ.(2009) Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma. *Carbon N Y.* **47** (8), 1916–1921
3. He P, Gao Y, Lian J, Wang L, Qian D, Zhao J. (2006) Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber / polycarbonate composites. *Compos Part A.* **37** 1270–1275.
4. Neira-Velázquez MG, Hernández-Hernández E, Ramos-deValle LF, et al. (2013) Chemical Modification of Carbon Nanofibers with Plasma of Acrylic Acid. *Plasma Process Polym.* **10**(7), 627–633.
5. Vassiliou A, Bikiaris D, Chrissafis K, Paraskevopoulos KM. (2008) Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties. *Compos Sci Technol.* **68**, 933–943.
6. Bhattacharyya AR, Sreekumar T V, Liu T, et al. (2003) Crystallization and orientation studies in polypropylene / single wall carbon nanotube composite. *Polymer*, **44**, 2373–2377.
7. Al-saleh MH. (2015) Electrically conductive carbon nanotube / polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties. *Mater Des.* **85**, 76–81.

## Nanopartículas poliméricas autoensambladas como agente porógeno en la activación de carbón de origen vegetal.

Paulina Luciel Lugo de León<sup>1</sup>, Claude St. Thomas<sup>1</sup>, Ramiro Guerrero Santos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación de Química Aplicada, Blvd Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, 25294. Saltillo, Coahuila, México

\* ramiro.guerrero@ciqa.edu.mx

### Resumen

En el presente trabajo se muestra los resultados de la obtención de nanopartículas anfífilas de copolímero en bloques (PAN/PMMA-b-PAMA) desarrolladas por el proceso de auto-ensamblaje inducido por polimerización (PISA), que fueron aplicadas como agente porógeno en el proceso de activación para obtener CA a partir de la cáscara de nuez pecan. Las nanopartículas de morfología tipo núcleo coraza con un diámetro de 23 nm y relación (AN:MMA) 80:20 fueron preparadas mediante la técnica RAFT y posteriormente fueron utilizadas para impregnar el polvo de cáscara de nuez. El material (cáscara de nuez impregnado de nanopartículas de latex) fue activado a 700°C. Una vez obtenido, el material fue caracterizado mediante técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET) y microscopio electrónico de barrido (SEM). Los resultados mostraron un aumento del área superficial de 105 veces del CA con respecto al área superficial de la cáscara sin tratamiento con nano partículas.

**Palabras clave:** porógeno polimérico, nanopartículas anfífilas, carbón activado.

### Introducción

Entre los materiales porosos el carbón activado (CA) es el más utilizado. El CA es un material versátil al poder obtenerse de diversas fuentes tanto minerales como vegetales además puede ser regenerado después de haber sido agotado. Por su capacidad de adsorción el CA es usado en una amplia gama de purificación de gases y líquidos. Durante la fabricación de CA se produce la eliminación gradual de átomos de carbono de las zonas más extensas o desordenadas, actúa aumentando y/o creando mayor número de poros.

El proceso de activación del CA puede ser físico utilizando vapor de agua, CO<sub>2</sub>, entre otros y química utilizando como agente porógeno el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), también son utilizados el cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y otros químicos tales como: carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de sodio (NaOH) y potasio (KOH), etc. <sup>(1)</sup>

Es bien sabido que las estructuras porosas que se encuentran en la naturaleza (ej. Madera) pueden formar CA debido a la presencia de un precursor orgánico macromolecular que es el complejo celulosa - lignina, uno de los principales constituyentes de la materia prima de CA de origen vegetal <sup>(2)</sup>. Por lo que, los polímeros anfífilos (en

forma de nanopartículas en látex) al ser estructuras macromoleculares complejas podrían utilizarse para remplazar a los porógenos naturales. Utilizando técnicas de polimerización controlada como RAFT es posible obtener polímeros funcionales con peso molecular predeterminado, estrecha distribución de pesos moleculares y sobre todo arquitecturas controladas que pudieran servir como agentes porógenos sintéticos.

## Metodología

### ***Síntesis de nanopartículas anfifílicas de PAN/PMMA-b-PAMA por técnica de PISA (polymerization-induced self-assembly) utilizando el macroagente PAMA-CTPPA.***

La polimerización del macroagente PAMA se realizó en solución acuosa utilizando CTPPA como agente RAFT y ACVA como iniciador a una concentración de 30% en sólidos. Posteriormente se usó el macroagente para la obtención de las nanopartículas de PAN/PMMA-b-PAMA mediante PISA en un proceso *ab initio*.

Diferentes series de experimentos fueron realizados considerando una relación molar de [AN]: [MMA] de: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40 y 80:20. Y un grado de polimerización relación monómero/macroagente RAFT de 500 unidades. Los polímeros anfifilos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de GPC, dispersión de luz y SEM.

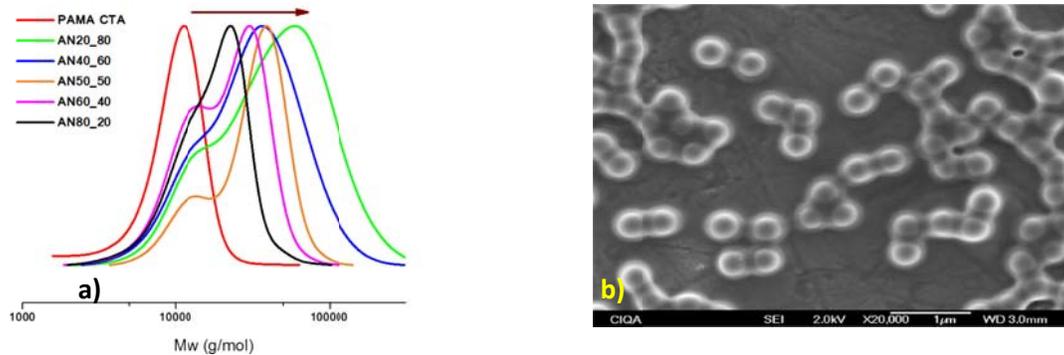
### ***Activación de Polvo de Cáscara de Nuez con nanopartículas de (PAN/PMMA-b-PAMA)***

Cabe resaltar que antes del tratamiento de carbonización, la cáscara de nuez fue previamente sometida a molienda y secado, esto último para la eliminación de humedad. El proceso de carbonización se llevó a 500°C en atmósfera inerte. La muestra carbonizada se impregnó con el látex con nanopartículas utilizando el copolímero de menor tamaño. Después de la impregnación se llevó a cabo la activación de la mezcla a 700°C en atmósfera inerte. El CA fue caracterizado por fisisorción mediante la técnica BET y microscopía SEM.

## Resultados y Discusión

El macroagente PAMA ( $M_n=8700$  y  $D=1.2$ ) fue llevado a cabo por polimerización RAFT a 70°C y una conversión de 98% monómero.

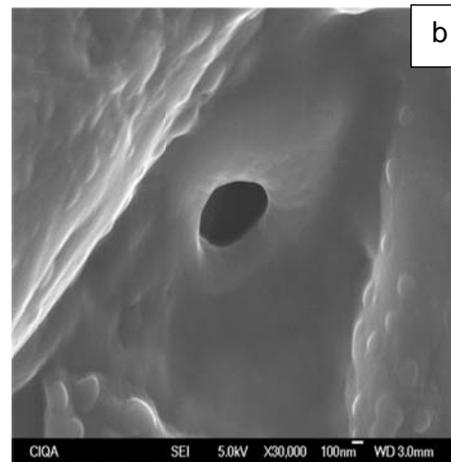
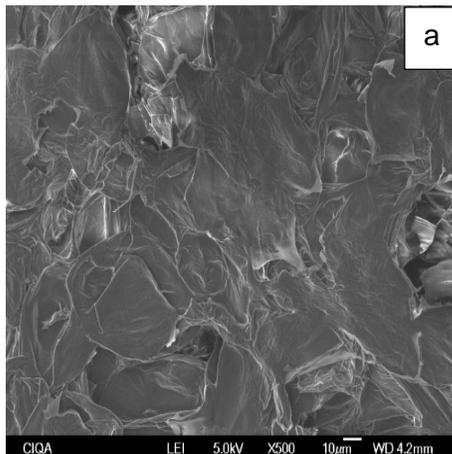
La síntesis de los copolímeros en bloque autoensamblados fue desarrollado mediante la estrategia PISA en agua el cual se refiere a una extensión de cadena del macroagente hidrófilo PAMA usando AN y MMA como monómeros hidrófobos. Diversas series de látex fueron sintetizados usando diferentes relaciones molares entre AN y MMA, variando desde 80-20 hasta 20-80. En la Fig. 1a se observa un desplazamiento de los cromatogramas de GPC hacia alto peso molecular en cada extensión con respecto al macroagente. Lo que indica la incorporación de las cadenas hidrófobas al PAMA para formar los copolímeros anfifilos de PAN/PMMA-b-PAMA. Estas especies se auto ensamblan formando partículas nanométricas con un núcleo hidrófobo (PAN/PMMA) y una coraza hidrófila (PAMA), como se puede observar en la Fig. 1b.

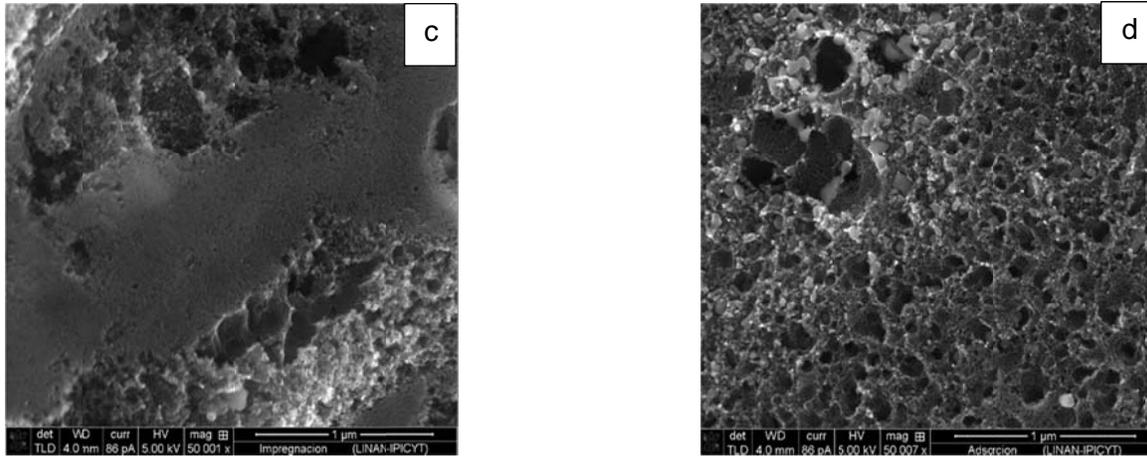


**Fig. 1. a)** Cromatograma de la evolución del  $M_w$  con respecto al Macroagente y la extensión de cadena. **b)** morfología de las partículas con núcleo hidrófobo de PAN/PMMA y coraza hidrófila de PAMA.

El menor diámetro de partícula obtenido fue de 23 nm correspondiendo a la relación [AN:MMA] 80:20 y ese látex fue utilizado para impregnar la cascara de nuez.

La determinación del área superficial del CA obtenido demostró un aumento de 105 veces mayor en la cáscara impregnada con las nanopartículas como agente porógeno con respecto al área superficial de la cáscara sin impregnar; este efecto también se observó en las micrografías de SEM (Fig. 2) En comparación la cáscara que fue activada con vapor de agua tuvo un aumento de 38 veces a la cáscara natural. Con estos datos se demuestra que las nanopartículas de copolímero PAN/PMMA-b-PAMA sirven como agente porógeno en la activación de cáscara de nuez.





**Fig. 2** a) Superficie de la cáscara de nuez natural, b) nanopartículas impregnadas sobre la superficie de la cáscara de nuez, c) y d) Superficie del CA utilizando las nanopartículas como agente porógeno.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza, MC. Hortensia Maldonado Textle y L.C.Q Judith Nazareth Cabello Romero; del CIQA. Además al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y Dra. Gladis Judith Labrada Delgado; del IPICYT.

### Referencias

1. G. J. McDougall, (1991) Physical nature and manufacture of activated carbon, J. South African Inst. Min. Metall., 91 (4), 109–120.
2. R. Ansari, (2009) Activated Charcoal: Preparation , characterization and Applications : A review article. Int. J. ChemTech Res. 1(4), 859–864.

## Efecto del tratamiento térmico a temperatura moderada y tiempos prolongados sobre las funcionalidades del compuesto de nanotubos de carbono nitrogenados y de hierro

M. L. García-Betancourt\*, H. G. Silva Pereira \*\*, F. López Urías \*\*  
E. Muñoz-Sandoval \*\*

\* Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México

\*\* Departamento de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino A Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, México

**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, hierro, nitrógeno.

### Introducción.

El tratamiento térmico de nanoestructuras de carbono es una herramienta básica para purificar (eliminación de carbono amorfo y nanopartículas catalíticas metálicas) [1–6], grafitización [5,7–10] y/o la oxidación [1,11]. En algunos casos se ha utilizado para el estudio de las dimensiones, morfología, quiralidad o naturaleza semiconductor de los nanotubos de carbono de pared simple [12] y de los multicapa [13]. El tratamiento térmico también se ha utilizado como una ruta de introducción de defectos, como el dopaje con nitrógeno [14]. En este trabajo se presenta el análisis morfológico, estructural y físico-químico del material compuesto por nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN<sub>x</sub>) y hierro sometidos a tratamiento térmico a temperaturas modeladas y tiempos largos de calentamiento.

### Materiales y métodos.

Los nanotubos de carbono CN<sub>x</sub> se sometieron a tiempos largos de tratamiento térmico (de 1 a 552 h) a una temperatura de 330 °C. Dichos nanotubos de carbono se sintetizaron mediante el método de deposición de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés de Chemical Vapor Deposition). Para la caracterización morfológica se utilizó microscopía electrónica de barrido y de transmisión en JEOL JSM-7800F, FESEM y en TECNAI, HRTEM, para el análisis cristalográfico y estructural se utilizó un difractor BRUKER RX Advance y DXR Raman Microscope de Thermo Scientific, y el análisis físico-químico se realizó en un TGA 4000 de Perkin Elmer, y en XPS 5000 PHI Versa Probe.

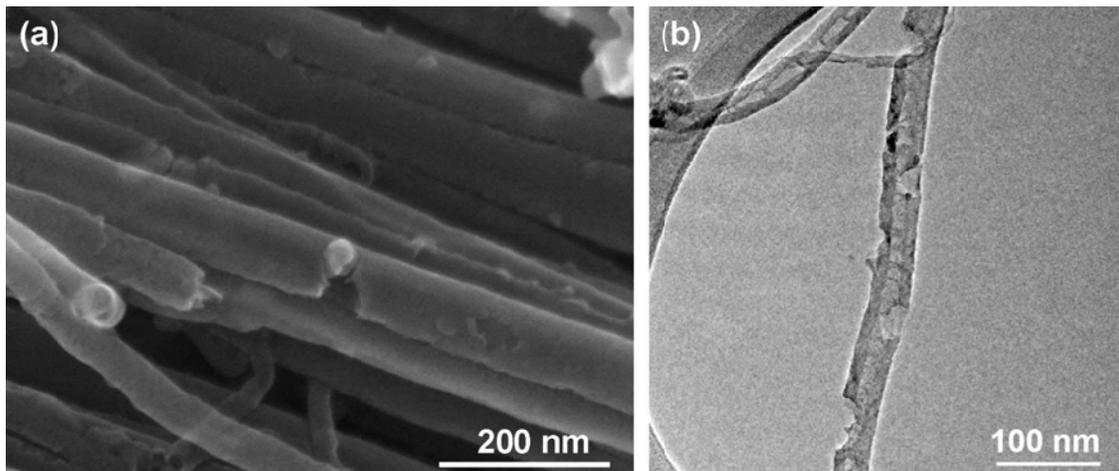
### Resultados y discusión.

La Figura 1 muestra micrografías de (a) FESEM y (b) HRTEM de la morfología representativa de la muestra calentada a 330 °C durante 21 h. Como puede notarse, los nanotubos de carbono muestran huecos en diferentes sitios de su estructura, las cuales fueron causadas por las nanopartículas de hierro, ver la Figura 1a. Las partículas de hierro corresponden al residuo del catalizador usado en la síntesis. Después de las 21 h,

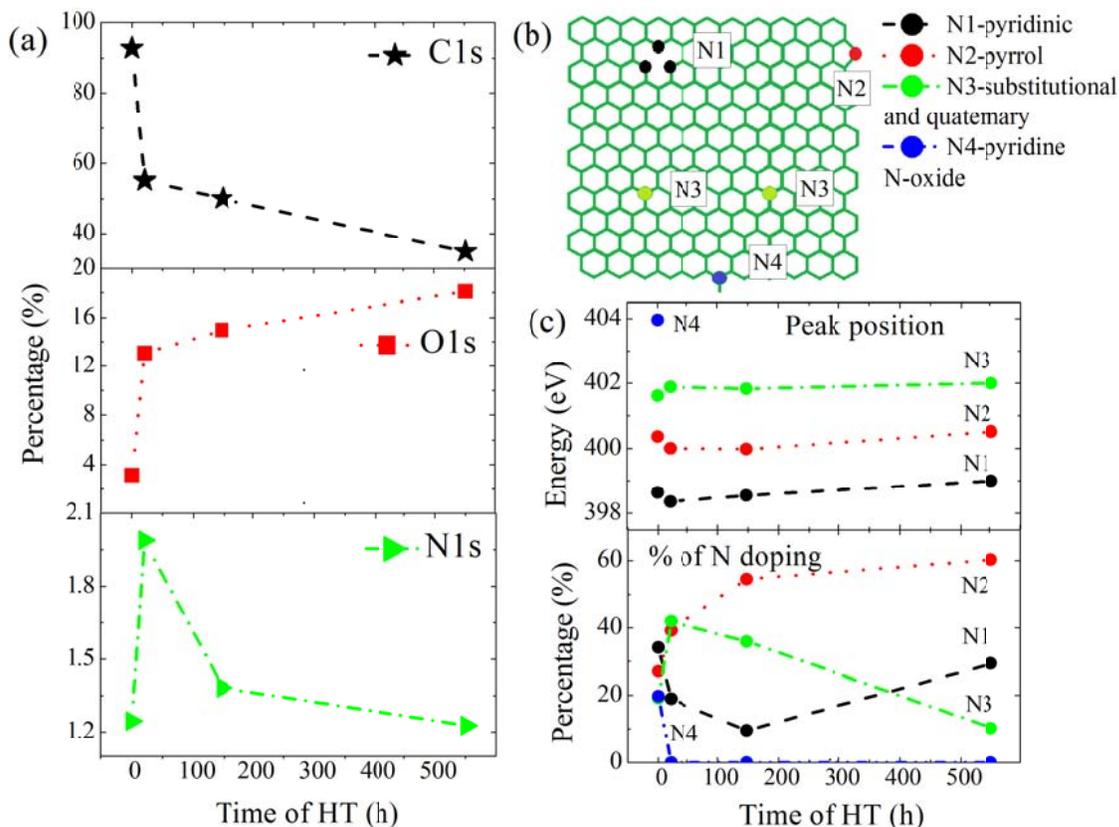
esta morfología prevalece, sin embargo las propiedades del compuesto variaron significativamente. El análisis cristalográfico y estructural demostró una mejora en la grafitización de las paredes de los CNx y la formación de hematita en las nanopartículas metálicas para tiempos largos de tratamiento térmico. El estudio Físico-químico del material mediante XPS permitió confirmar la formación de hematita en la muestra, así como a determinar la evolución del tipo de dopaje con nitrógeno en los nanotubos de carbono. La Figura 2 muestra el tipo de dopaje presente en las muestras tratadas térmicamente en función del tiempo de exposición a 330 °C.

### Conclusiones.

En general el tratamiento térmico a temperatura moderada, durante tiempos prolongados permitió modificar la morfología de los nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno, utilizando las nanopartículas de hierro catalizadoras. La formación de huecos en las paredes permite incrementar de manera sustancial el área superficial de la muestra, propiedad importante para aplicaciones futuras en remediación ambiental. Por otra parte, el control en el tipo de dopaje en función del tiempo de exposición a bajas temperaturas de tratamiento térmico en aire permitió tener una superficie con reactividad controlada.



**Figura 1.** Micrografías de (a) Barrido Electrónico y de (b) Transmisión de Electrones de los CNx sometidos a tratamiento térmico a 330 °C durante 21 h. Los CNx presentan huecos en su estructura debido a la incrustación de las nanopartículas metálicas.



**Figura 2.** (a) Análisis del porcentaje de las funcionalidades C1s, O1s and N1s en términos de tiempo de tratamiento térmico. (b) Representación esquemática del tipo de dopaje con nitrógeno. (c) Estudio de la posición de las energías y porcentaje de los tipos de dopaje como función del tiempo de tratamiento térmico.

### Agradecimientos.

MLGB agradece al LCM y LMA del IF-UNAM, y al LINAN del IPICYT por el acceso a las instalaciones para la caracterización de las muestras. Agradecemos el apoyo técnico de Samuel Tehuacanero Cuapa, Cristina Zorrilla, Beatriz A. Rivera-Escoto, Gladis J. Labrada-Delgado y Ana Iris Peña-Maldonado. EMS agradece a CONACYT por el proyecto CB-2013-220744.

### Referencias

1. Park, Y.S., et al. (2001) High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*, **39**, 655–661.
2. Moon, J., An, K.H., Lee, Y.H., Park, Y.S. and Bae, D.J. (2001) High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, **105** (24), 5677-5681.
3. Huang, W., Wang, Y., Luo, G., and Wei, F. (2003). 99.9% purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing. *Carbon*, **41**(13), 2585-2590.
4. Wang, C., Gao, H., Chen, X., Yuan, W. Z., and Zhang, Y. (2015). Enabling carbon nanofibers with significantly improved graphitization and homogeneous catalyst deposition for high performance electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, **152**, 383-390.

5. Fabbro, C., and Da Ros, T. (2014). Local “repristinization” of oxidized single-walled carbon nanotubes by laser treatment. *Carbon*, **76**, 96-104.
6. Faraii, S., Stano, K., Rost, C., .... and Bradford, P. D. (2014). Structural annealing of carbon coated aligned multi-walled carbon nanotube sheets. *Carbon*, **79**, 113-122.
7. Bom, D., et al. (2002). Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry. *Nano Lett.*, **2**(6), 615-619.
8. Cole, M. T., Tsai, J. T. H., Chiao, Y. T., Li, C., & Zhang, Y. (2014). Multi-walled Carbon Nanotube Conductivity Enhancement and Band Gap Widening via Rapid Pulsed Thermal Annealing. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **22**(6), 545-554.
9. Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., et al. (2001). Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon*, **39**(11), 1681-1687.
10. Ci, L., Zhu, H., Wei, B., Xu, C., & Wu, D. (2003). Annealing amorphous carbon nanotubes for their application in hydrogen storage. *Applied Surface Science*, **205**(1), 39-43.
11. Nasti, G., Ambrogi, V., Cerruti, P., Gentile, G., Di Maio, R., & Carfagna, C. (2014, May). Influence of melt annealing on rheological and electrical properties of compatibilized multiwalled carbon nanotubes in polypropylene. In A. D'Amore, D. Acierno, & L. Grassia (Eds.), *AIP Conference Proceedings* **1599** (1), 222-225). AIP.
12. Pehrsson, P. E., Zhao, W., Baldwin, J. W., Song, C., Liu, J., Kooi, S., & Zheng, B. (2003). Thermal fluorination and annealing of single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(24), 5690-5695.
13. Kim, Y. A., Muramatsu, H., Hayashi, T., Endo, M., Terrones, M., & Dresselhaus, M. S. (2004). Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment. *Chem. Phys. Lett.*, **398**(1), 87-92.
14. Castillo-Martínez, E., Carretero-González, J., Sovich, J., & Lima, M. D. (2014). High temperature structural transformations of few layer graphene nanoribbons obtained by unzipping carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**(1), 221-228.

## Efecto de la activación del papel carbono “Toray” en la respuesta electroquímica como electrodo en celdas de flujo

R. Cervantes-Alcalá\*, G. Arroyo García W. García-García,  
M. Miranda-Hernández\*\*

Instituto de Energías Renovables-UNAM.

\*\*E-mail: mmh@ier.unam

**Palabras Clave:** Papel Toray, Baterías de flujo, Activación

### Resumen

El presente trabajo muestra el estudio de la activación del papel de carbono (Toray), mediante tratamiento químico (reflujo) o bien electroactivación ácida; estos tratamientos se llevan a cabo en función del tiempo. El estudio se complementa con microscopía de electrónica de barrido (SEM) para describir la morfología del material antes y después del tratamiento. La caracterización electroquímica fue realizada mediante voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido, se considerando los sistemas electrolíticos: 10mM  $K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$  /1M KCl y 4M  $H_2SO_4$ . Los resultados muestran que la electroactivación ácida afecta de manera importante al material de electrodo, se vuelve más activo que aquel material sometido a tratamiento químico. En contraste en este último caso, las respuestas electroquímicas se ven influenciadas por una acumulación de carga que predomina (comportamiento capacitivo), y no permite definir bien los procesos de transferencia de carga. Es importante mencionar que estos materiales se utilizan en celdas de flujo, por esta razón, la contribución capacitiva no es deseable. Este estudio permite establecer las mejores condiciones de activación del papel carbón, tanto químico como electroquímico; asegurando un mejor desempeño de estos materiales en baterías de flujo.

### Introducción

Entre los sistemas de almacenamiento, las Baterías de Flujo Redox (BFR) son una tecnología prometedora de mediana y gran escala (densidad energética de 10-50 W h/kg) [1]. Las BFR son dispositivos que utilizan la oxidación y reducción de dos especies redox solubles, las especies almacenadoras de carga encuentran disueltas en electrolito dispuestos en depósitos separados (figura 1) [2]. En estos dispositivos los electrodos son de gran importancia ya que pueden determinar el desempeño de las baterías (cinética de reacción). Los materiales de carbono son los más utilizados debido a que se consideran inertes y económicos, sin embargo estos pueden presentar fenómenos de pérdidas por activación y polarización por concentración [3].

Con la finalidad de incrementar la eficiencia y densidad de potencia en las BFR los materiales de carbono son sometidos a tratamientos previos a su uso, con los cuales se generan grupos funcionales oxigenados en la superficie, lo que se cree aumenta la cantidad de sitios activos o actividad. Existen diferentes tipos de tratamientos: químicos, electroquímicos, térmicos y activación por radiación. El método comúnmente usado es el

químico mediante reflujo ácido, este tratamiento ofrece una serie de ventajas, por ejemplo se trabaja a bajas temperaturas durante breves tiempos y se activa toda la superficie [4]. Sin embargo, no existe un criterio unificado tanto de los métodos de activación como los efectos sobre la respuesta electroquímica de los electrodos y la cinética asociada. En este trabajo se presenta un estudio donde se comparan el tratamiento de activación de papel de carbono "Toray" mediante reflujo químico vs. Electroactivación en medio ácido en función del tiempo del tratamiento.

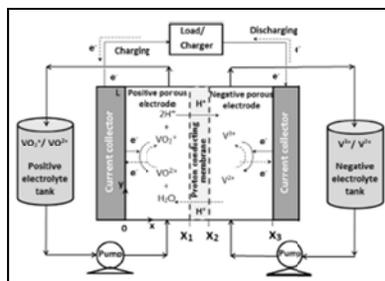


Figura 1. Celda de flujo, tomada de [3]

## Metodología experimental

### Tratamiento del papel Toray

El papel de carbono (4 x 1.5 cm) (Fuel Cell Store, Toray Paper 030 - 40 x 40) fue sometido a) reflujo en una solución mixta de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1M HNO<sub>3</sub> (3:1) a 80°C durante tiempos de 2, 4 y 6, horas y b) La electroactivación se realizó mediante barridos de potencial aplicando diferentes ciclos en 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En ambos casos de activación, después de los tratamientos, el papel de carbono se enjuaga con abundante agua desionizada para eliminar residuos de los ácidos.

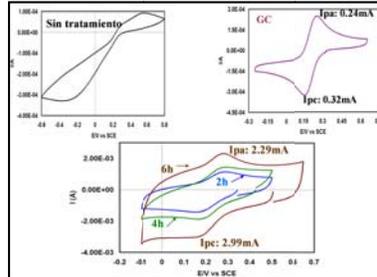
### Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos: un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia y una malla de platino como contraelectrodo. El papel de carbono como electrodo de trabajo con 1cm<sup>2</sup> de área expuesta. Mediante voltamperometría cíclica se evaluó la actividad siguiendo la respuesta de sistemas de prueba: una solución electrolítica de 10mM K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> / 1M KCl y 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Resultados y Discusión

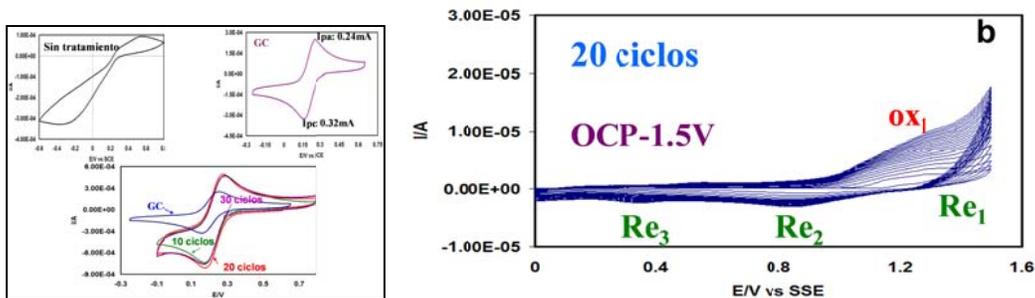
La Figura 2 muestra la voltamperometría cíclica de electrodos de papel Toray con diferentes tiempos de tratamiento por reflujo (indicados en la figura), la respuesta fue obtenida en el sistema 0.01M K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> / 1M KCl, a una velocidad de barrido de 10mV/s. Se observa para el material sin tratamiento la poca definición de la respuesta típica del ferricianuro (comparar con electrodo de CG, glassy carbón, ver figura) además de las bajas corrientes. Para los materiales con tratamiento se muestra un marcado incremento de corriente, se definen ligeramente los procesos reducción/oxidación de la especie de ferricianuro, además de una importante contribución capacitiva de corriente.

Estas respuestas indican que el proceso redox no es favorecido cuando el papel Toray es sometido a tratamiento por reflujo en diferentes tiempos.



**Figura 2.** Voltamperometría cíclica de electrodos de papel Toray con diferentes tiempos de tratamiento. La respuesta corresponde al sistema  $0.01M K_3[Fe(CN)_6]^{3-} / 1M KCl$ , a una velocidad de barrido de  $10mV/s$ .

La Figura 3, muestra la respuesta de voltamperometría cíclica de electrodos de papel Toray electroactivados mediante ciclos de barrido, la respuesta corresponde al sistema  $0.01M K_3[Fe(CN)_6]^{3-} / 1M KCl$ , a una velocidad de barrido de  $10mV/s$ . Se observan los típicos procesos redox de la especie de ferricianuro muy bien definidos (similares a los obtenidos con electrodo de CG, ver figura). Estas respuestas indican que el proceso redox es favorecido cuando el papel Toray es sometido a esta activación. Por otra parte se hace notar que la figura 3b muestra la evolución de la respuesta durante el ciclado en la etapa de electroactivación. Se definen tres procesos relacionados con especies oxidadas/reducidas promovidas por las condiciones del barrido; estas especies son grupos oxigenados formados en la superficie del electrodo.



**Figura 3.** Respuesta de voltamperometría cíclica de electrodos de papel Toray electroactivados mediante ciclos de barrido, la respuesta corresponde al sistema  $0.01M K_3[Fe(CN)_6]^{3-} / 1M KCl$ , a una velocidad de barrido de  $10mV/s$ .

## Conclusión

El estudio de la activación electroquímica en papel carbono mostró mejores resultados comparado con el tratamiento químico por reflujo ácido. Se demostró que esta técnica disminuye las respuestas capacitivas. El trabajo completo considera evaluación en una celda de flujo utilizando los materiales activados.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del Fondo de Sustentabilidad SENER-CONACYT (Ref: 245754) para el desarrollo de esta investigación. R. Cervantes-Alcalá agradece al CONACYT por el otorgamiento de beca de doctorado

## Referencias

1. Alotto, P., Guarnieri, M. Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renew and Sust Energ Rev.* 29, 327
2. Brushett, F.R., Vaughey, J.T., Jansen, A.N. An All-Organic Non-aqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery (2012). *Adv. Energy Mater.* 2, 1390
3. Chakrabarti, M.H., Brandon, N.P., Hajimolana, S.A., Tariq, F., Yufit, V., Hashim, Hussain, M.A., Low, C.T., Aravind, J. P. (2014) Application of carbon materials in redox flow batteries *J. Power Sources.* 253, 150
4. Quijada, M.H. T, (1997) Reactividad electroquímica en medio ácido de  $\text{SO}_2$  sobre electrodos de carbón y metales nobles (Pt, Au, Pd) Estudio por voltamperometría cíclica y espectroscopia FT-IRRAS in situ (Tesis de Doctorado) Universidad de Alicante, Facultad de ciencias, departamento de química física, Alicante

## Preparación de materiales grafénicos nanoporosos

A. Casanova<sup>\*</sup>, A. Gomis-Berenguer<sup>\*</sup>, M. D. Calzada<sup>\*\*</sup>, C.O. Ania<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> CEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071 Francia

<sup>\*\*</sup> Laboratorio de innovación en Plasmas, Univ. Córdoba, 14071 Córdoba, España

**Palabras Clave:** grafeno 3D, caracterización estructural, síntesis asistida por plasma de microondas.

Este trabajo muestra novedosos métodos de síntesis basados en procesos asistidos por plasma de microondas a presión atmosférica para la obtención de materiales nanoporosos basados en estructuras 3D de grafeno. Estos materiales combinan las extraordinarias propiedades de las láminas conductoras del grafeno con el desarrollo de una estructura nanoporosa, haciendo de ellos excelentes materiales para su aplicación en diversos campos como almacenamiento de energía, procesos fotoasistidos, catálisis y procesos de adsorción, entre otros.

### Introducción

En los últimos años, el grafeno y sus derivados han sido objeto de numerosas investigaciones debido a sus buenas propiedades químicas, electroquímicas y físicas que los convierten en materiales muy versátiles y adecuados para un gran número de aplicaciones. Entre sus propiedades destaca su elevada área superficial, transparencia óptica, elevada conductividad térmica y eléctrica así como una alta resistencia mecánica; además el grafeno presenta una distancia nula entre las bandas de valencia y la de conducción pudiendo ser considerado como semiconductor o metal [1,2].

El grafeno puede ser sintetizado empleando diversos métodos como deposición química de vapor (CVD), síntesis química a partir de grafito o bien por exfoliado de grafito, entre las más utilizadas. Sin embargo, estas técnicas permiten la obtención de láminas de grafeno en 2 dimensiones (grafeno 2D) cuya estructura limita el uso de este material en ciertas aplicaciones energéticas ya que presenta una muy baja capacidad de adsorción así como baja capacitancia y tendencia a aglomerarse en presencia de disolventes. Por ello, en los últimos años numerosas investigaciones se han basado en la búsqueda de métodos que permitan modificar la superficie del grafeno para obtener estructuras en 3 dimensiones (grafeno 3D), lo que permite ampliar el uso de este material en diversos campos [3,4].

El objetivo de este trabajo está centrado en la síntesis de materiales de carbono basados en estructuras 3D de grafeno, combinando diversos métodos de síntesis para la preparación de las láminas de grafeno (vía termoquímica, procesos fotoquímicos y asistidos por plasma de microondas) que serán posteriormente funcionalizados y utilizados como pilares en procesos de autoensamblaje para la creación de una estructura nanoporosa tridimensional.

## Materiales y métodos

Para la obtención de los materiales 3D basados en estructuras de grafeno, se ha trabajado por un lado en la síntesis de láminas de grafeno multicapa a partir de varios precursores y varios procedimientos (vía termoquímica, procesos fotoquímicos y asistidos por plasma de microondas), con objeto de comparar el efecto de las características del material tipo-grafeno en el desarrollo de la porosidad mediante empleando espaciadores orgánicos. Asimismo, se han utilizado tratamientos termoquímicos y reacciones sol-gel con mezclas de precursores no grafíticos (i.e. polímeros, biomasa) y estructuras de grafeno para la preparación de materiales con elevada porosidad. Se ha llevado a cabo una caracterización exhaustiva de los materiales obtenidos utilizando diversas técnicas entre las que se destacan SEM, TEM, Raman, XPS, TGA, así como adsorción/desorción de gases para la evaluación de la porosidad.

## Resultados y discusión

Nuevos métodos de síntesis han sido utilizados para la obtención de materiales de carbono basados en estructuras 3D de grafeno nanoporosas. Estos métodos de síntesis están basados en la funcionalización de grafeno multicapa a través de la utilización de procesos asistidos por microondas y plasma, técnicas que no requieren trabajar a altas presiones y temperaturas (a diferencia de los métodos convencionales), lo cual las convierte en técnicas muy valiosas especialmente para el escalado industrial reduciendo los costes del proceso de síntesis. Por otro lado, el tratamiento termoquímico de mezclas de precursores de tipo polimérico y lignocelulósico con materiales grafénicos multicapa permite la síntesis de nuevos materiales con elevada área superficial que mantienen las propiedades de las láminas de grafeno, con un buen rendimiento. La caracterización de los materiales obtenidos han demostrado la posibilidad de utilizar estos métodos de síntesis para la fabricación de materiales de una elevada calidad ya que combinan las extraordinarias propiedades de los materiales grafénicos con la posibilidad de diseño de su estructura porosa convirtiéndolos así en materiales muy prometedores para ser aplicados en diversos campos.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por European Research Council a través de Consolidator Grant (ERC-CoG-648161-PHOROSOL).

## Referencias

1. Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wu, Y., Liu, Y., Jiang, Q. and Gu, S. (2015) Three dimensional grapheme based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Advances in Colloid & Interface Science* 221 41–59.
2. Iniesta, J., Garcia-Cruz, L., Gomis-Berenguer A. and Ania C.O., in *Electrochemistry Series*, RSC Publishing, pp. 133-169, 2016.
3. Ania, C.O., Seredych, S., Rodriguez Castellon, E. and Bandosz, T.J. (2015) New copper/GO based material as an efficient oxygen reduction catalyst in an alkaline medium: The role of unique Cu/rGO architecture. *Appl. Catal. B Environ.* 163 424-435.
4. Rincón, R, Melero, C, Jiménez, M and Calzada, M.D. Synthesis of multi-layer graphene and multi-wall carbon nanotubes from direct decomposition of ethanol by microwave plasma without using metal catalysts. *Plasma Sources Sci. Technol.* 24 (2015)

## Síntesis de grafeno usando como fuente de carbono cinta adhesiva conductora de Cu.

**J.J. Vivas-Castro, G.L Rueda-Morales,  
G. Ortega-Cervantez, J. Ortiz-López**

Instituto Politécnico Nacional, ESFM, Departamento de Física, Edificio 9,  
U.P.A.L.M., 07738 Ciudad de México, México.

**Palabras Clave:** grafeno, cinta adhesiva conductora, PMMA.

En este trabajo se propone un método simple, de bajo costo y eficaz de sintetizar grafeno por medio de tratamiento térmico. Para ello, se utiliza cinta adhesiva conductora de Cu comercial, la cual es usada generalmente para sujetar muestras para microscopía electrónica de barrido. La cinta se coloca en un portamuestras dentro de un tubo de cuarzo y posteriormente se le aplica calor a diferentes temperaturas de síntesis (900, 1000 y 1050 °C) durante 15 minutos bajo un flujo de Ar/H<sub>2</sub>. Se obtienen películas de grafeno de monocapa y bicapa, en donde el porcentaje de cobertura de grafeno sobre los sustratos de Cu esta en dependencia de la temperatura de síntesis, siendo mayor a elevadas temperaturas. Se propone un mecanismo de crecimiento, en donde el adhesivo por medio del tratamiento térmico se transforma en residuos de carbono amorfo que posteriormente se convertirán en grafeno conforme la temperatura de síntesis incrementa. Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Óptica (MO) y Espectroscopía Raman.

### Introducción

El desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología ha sido impulsado por el estudio de los materiales de carbono, el cual da lugar a diversos campos dentro de la ciencia básica y aplicada. A pesar de que el grafito se conoce desde hace varios siglos, hace solo poco más de diez años (2004) que se pudo sintetizar el grafeno en el contexto de las nanoestructuras de carbono [1] reconocido como un nuevo material del siglo XXI. En esta década, el crecimiento de artículos científicos relacionados con la síntesis del grafeno en sí y de sus derivados ha crecido manera exponencial, por las extraordinarias propiedades físicas y químicas de los mismos, así como por su amplia variedad de aplicaciones científico-técnicas todas ellas de gran relevancia. Este crecimiento atípico ha demostrado que actualmente se trata una de las nanoestructuras de carbono más prometedoras, incluso ha generado la aparición de empresas basadas exclusivamente en la obtención de grafeno y sus derivados. Es por ello que en este trabajo se propone una fuente sólida de carbono que consiste del adhesivo que se encuentra depositado en ambas caras de una cinta conductora de Cu, lo cual presenta un método fácil, económico y eficaz de sintetizar películas de grafeno multicapa por medio de tratamientos térmicos [2].

### Materiales y métodos

Para la síntesis de grafeno se usó una cinta conductora de Cu de doble cara (SPI Supplies, 0.25 in de ancho y ~ 1/64 in (40 µm) de espesor del sustrato de Cu). La cinta es

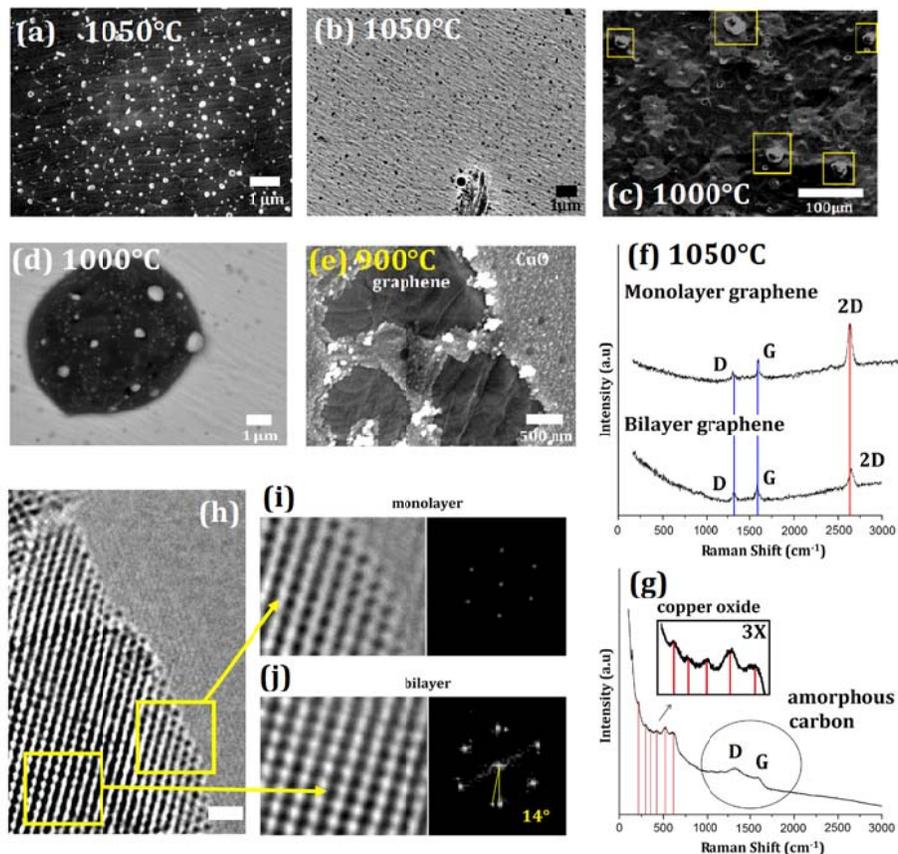
generalmente usada para sujetar muestras que se caracterizan en MEB. La matriz del adhesivo está compuesta de partículas conductoras que permiten la interconexión entre el sustrato a través del espesor del adhesivo, pero están espaciadas lo suficientemente aparte para que el producto sea eléctricamente aislante en el plano del adhesivo. El adhesivo presenta un espesor de  $\sim 25 \mu\text{m}$  por ambos lados. Cabe mencionar que el adhesivo se usa como fuente de carbono y la lámina de cobre a la que viene adherido funge como sustrato. El sistema empleado para la síntesis de grafeno consiste de un tubo de cuarzo de aproximadamente 9/16 in (1.4 cm) de diámetro interno colocado dentro de un horno. El tubo está conectado en uno de los extremos a la salida de una mezcla de  $\text{Ar}+3\%\text{H}_2$  y por el otro, a una bomba mecánica que moviliza el gas dentro de la cámara. Para la síntesis del grafeno, la temperatura del sistema se incrementa a  $750^\circ\text{C}$ , mientras el tubo de cuarzo se mantiene en vacío primario. Bajo estas condiciones se introducen la cinta adhesiva usando como portamuestras un trozo de un tubo de cuarzo cortado por la mitad. La cinta es sujeta de los extremos de forma perpendicular. Esta geometría se usa con la finalidad de poder aprovechar ambas superficies de la lámina de Cu. Finalmente, se incrementa la temperatura del sistema hasta la temperatura de síntesis ( $900$ ,  $1000$  y  $1050^\circ\text{C}$  respectivamente). Una vez que se alcanza la temperatura de síntesis se mantiene por 15 minutos y finalmente se deja enfriar a una rapidez de  $1^\circ\text{C/s}$  hasta una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  bajo el flujo de la mezcla de gas. El enfriamiento continúa de manera natural hasta llegar a temperatura ambiente.

### Resultados y discusión

En nuestro método de síntesis la temperatura de crecimiento juega un papel importante en cuanto al número de capas y cobertura de la película de grafeno sobre el sustrato de Cu. Mediante un estudio morfológico con SEM de la muestra sintetizada a una temperatura de  $1050^\circ\text{C}$ , se observó la síntesis de una película de grafeno en ambas caras del sustrato, lo cual es una de las principales ventajas en cuanto a la producción de grafeno usando la cinta conductora, **Figura 1(a)**. Sobre la superficie de la película de grafeno se pueden apreciar formaciones brillantes localizadas principalmente entre las fronteras de los dominios de grafeno con diámetros entre 50 y 200 nm. Realizando un análisis con electrones retrodispersados de la superficie, **Figura 1(b)**, se pueden observar ondulaciones características del grafeno crecido sobre el sustrato de Cu (zonas más claras), mientras que las regiones más oscuras se les atribuye a residuos de carbono amorfo producto del tratamiento térmico. Cuando la temperatura de síntesis es de  $1000^\circ\text{C}$  la cobertura de grafeno sobre el sustrato de Cu disminuye, **Figura 1(c)**. Se puede apreciar una diferencia de contraste, en donde las zonas más oscuras corresponden a grafeno y las zonas más claras a la ausencia del mismo. Realizando una estimación de la cobertura de grafeno por SEM sobre diferentes zonas del sustrato, se encontró que esta oscila entre un 60 y 70%. Por otra parte, se identificaron residuos de mayor tamaño que van desde 5 a  $25 \mu\text{m}$  de diámetro, ver recuadros en amarillo en la **Figura 1(c)**. Para conocer la composición de los residuos realizamos un estudio con electrones retrodispersados por SEM, **Figura 1(d)**. La composición de estas formaciones es de carbono amorfo (zona oscura), mezcladas con nanopartículas de Cu NPCu (partículas brillantes). El diámetro de las NPCu se encuentra entre 100 y 500 nm. La presencia de las NPCu puede ser atribuida a las propias partículas conductoras del adhesivo. En el proceso de síntesis estas NPCu quedan embebidas dentro de los residuos de carbono. Cuando se disminuyó la temperatura de síntesis a  $900^\circ\text{C}$  únicamente se encontraron en algunas partes del sustrato de Cu dominios de grafeno localizados entre regiones de  $\text{CuO}$ , **Figura 1(e)**. Por

lo tanto, la pirolisis a esta temperatura no dio como resultado la formación de una película de grafeno.

Para obtener la información del número de capas y defectos estructurales en las películas de grafeno derivadas del adhesivo se usó espectroscopia Raman. Se tomaron espectros puntuales en ambos lados de las muestras en diferentes zonas (<10 por ambos lados de cada una de las muestras sobre 1 cm<sup>2</sup>), como resultado de esto tenemos que existe la presencia de grafeno de una y de dos capas en todas las muestras, ver **Figura 1(f)** teniendo una menor cantidad en la muestra sintetizada a 900°C además de una mayor presencia de carbono amorfo, ver **Figura 1(g)**. Para demostrar la presencia de grafeno se realizó el análisis de HRTEM, ver **Figura 1(h)**. En la **Figura 1(i)** se muestra la transformada inversa de la zona marcada en el recuadro característica para grafeno monocapa, mientras que la **Figura 1(j)** se muestra la caracterización para grafeno bicapa.



**Figura 1.** (a) Imagen de MEB para la muestra a 1050°C. (b) imagen de electrones retro dispersados en donde las zonas oscuras corresponden a residuos de carbono amorfo. (c) imagen de MEB para la muestra de 1000°C. (d) residuo de carbono amorfo con NPCu en su superficie. (e) imagen de MEB a 900°C que muestra con zonas con oxido de Cu. (f) Espectro Raman característico para grafeno mono y bicapa. (g) Espectro Raman correspondiente a carbono amorfo. (h) imagen de HRTEM. (i) grafeno monocapa. (j) bicapa.

### Agradecimientos

JJVC agradece a CONACyT-Mexico por el apoyo económico durante sus estudios de doctorado, mientras que los otros autores agradecen a SIP-IPN, COFAA-IPN/SIBE y EDI-IPN por el financiamiento de su Proyecto.

### Referencias

1. Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666-9.
2. Vivas-Castro J.J., Rueda-Morales G., Ortega-Cervantez G., Moreno-Ruiz L.A., Ortiz-López J. (2017) Few-layer graphene films prepared from commercial copper foil tape. *J Mater Sci* **52**, 4356–4366.

## Estudio del mecanismo de adsorción de $\text{Ag}^+$ sobre adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja empleando electrodos de pasta de carbono.

G. Z. Velasco Álvarez\*, L. A. Romero Cano\*, L. V. González Gutiérrez\*

\*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, 76703 Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

**Palabras Clave:** Electrodos de Pasta de Carbono, materiales adsorbentes, voltamperometría cíclica.

### Resumen

Se elaboraron electrodos de pasta de carbono (CPE) con 3 diferentes materiales adsorbentes preparados a partir de cáscaras de toronja amino funcionalizados con urea y melamina, con objeto de estudiar el mecanismo de adsorción de plata sobre su superficie, para lo cual se utilizaron técnicas de cronopotenciometría y voltamperometría cíclica. A partir de los estudios de cronopotenciometría, se concluye que el proceso de adsorción se favorece teniendo altas concentraciones de plata en solución. Los resultados de voltamperometría cíclica mostraron que para el caso de los CPE que contenían el adsorbente funcionalizado con urea se aprecia una señal de oxidación a  $-0.03$  V vs MSE atribuible a  $\text{Ag}^+$  en la interfase de la cáscara, la cual estaría ligada a los sitios de adsorción dados por los grupos amino. Por otra parte, en el CPE que contenía el adsorbente funcionalizado con melamina, se pueden apreciar dos diferentes señales de oxidación a  $-0.16$  y  $0.07$  V vs MSE, atribuibles a la  $\text{Ag}^+$  en la interfase de la cáscara, pero indicando la presencia de dos sitios de adsorción energéticamente diferentes: El primero de ellos asociado a los grupos amino y el segundo al grupo triazina presente en la estructura del material.

### Introducción

En estudios previos se analizó el proceso de adsorción de plata en solución acuosa para lo cual se prepararon materiales adsorbentes a partir de cáscaras de toronja (GP) funcionalizadas con urea (GPU) y melamina (GPM) con el fin de introducir grupos nitrogenados a la superficie y así favorecer la adsorción del metal. Dichos materiales fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para estudiar los grupos funcionales introducidos en los materiales. Así mismo se determinó su capacidad de adsorción en modo *batch* ( $\text{GP} = 10.92 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $\text{GPU} = 66.83 \text{ mg g}^{-1}$  y  $\text{GPM} = 28.05 \text{ mg g}^{-1}$ ) y el calor de adsorción por micro calorimetría de inmersión ( $\text{GP} = -45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{GPU} = -50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{GPM} = -28 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [1]. Con la finalidad de estudiar el mecanismo por el cual se adhiere el metal en estos adsorbentes se realizaron estudios electroquímicos empleando CPE, debido a que ésta es una matriz apropiada para realizar electroquímica en el estado sólido. La preparación de estos electrodos consta de la mezcla de carbón en forma de polvo (grafito, carbón vítreo y otros materiales de carbono) con un aglomerante inmiscible en agua y no conductor. Los CPE son ampliamente utilizados tanto en estudios electroquímicos como en electroanálisis de superficies debido a su bajo costo y facilidad

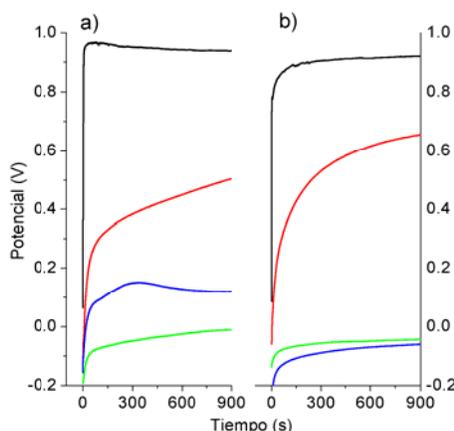
de dispersar diferentes sólidos [2]. Debido a la naturaleza inerte de esta matriz, los estudios electroquímicos empleando CPE permitirá obtener información de interés para determinar los mecanismos de adsorción de plata en solución utilizando los adsorbentes preparados a partir de cascaras de toronja.

### Materiales y métodos

Para la preparación de los CPE se hizo una mezcla de polvo de grafito (99.9995 %), material adsorbente funcionalizado, y aceite de silicón ( $C_7H_8OSi$ ) como aglomerante, en una relación 48:40:12 wt %, respectivamente, siguiendo la metodología propuesta por Flores-Álvarez y col. [3]. Los electrodos preparados fueron identificados como; CP (solo grafito), CP-GP, CP-GPM y CP-GPU. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos en la cual el electrodo de trabajo utilizado fue cada uno de los CPE preparados, el electrodo de referencia  $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$  (sat.), SSE ( $E_{SSE} = E_{SHE} - 0.640$  V/SHE) y como contra-electrodo se utilizó un alambre de platino. Los experimentos se llevaron a cabo en un potenciostato marca AUTOLAB empleando el *software* Nova 2.0. Los CPE fueron inmersos en una solución de  $AgNO_3$  y se aplicó una corriente de  $1 \times 10^{-20}$  A para realizar estudios de cronopotenciometría durante 900 s con el fin de depositar y saturar la superficie electro activa del electrodo con iones  $Ag^+$ , para esto se utilizaron dos concentraciones de  $Ag^+$  (1 ppm y 100 ppm). Se consideró que la superficie del CPE se encontraba saturada con  $Ag^+$  cuando el OCP permaneció constante. Finalmente, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica (VC) para estudiar el comportamiento electroquímico de los CPE; estos experimentos se llevaron a cabo empleando los CPE saturados con  $Ag^+$  inmersos en una solución de  $NaNO_3$  0.1 M utilizada como electrolito soporte. Los voltamperogramas se obtuvieron en sentido de reducción, utilizando una ventana de potencial desde -0.6 hasta 0.6 V con una velocidad de barrido de  $0.02$  V  $s^{-1}$ . Todos los experimentos se realizaron después de un tiempo de inmersión de 100 s en la solución.

### Resultados y discusión

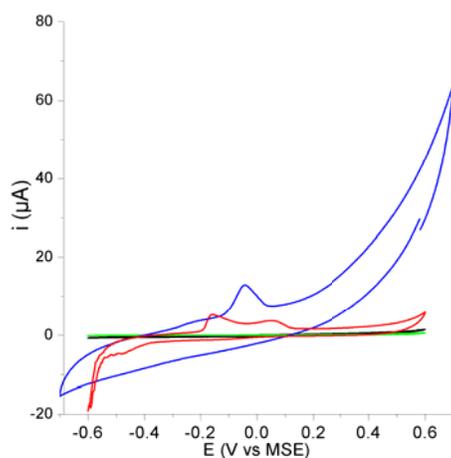
El estudio cronopotenciométrico mostró, que el proceso de adsorción alcanza el equilibrio en la interfase de forma más rápida a una concentración de 100 ppm, alcanzándose el equilibrio a 600 s (Fig. 1). Esto es debido a fenómenos de transferencia de masa en la superficie.



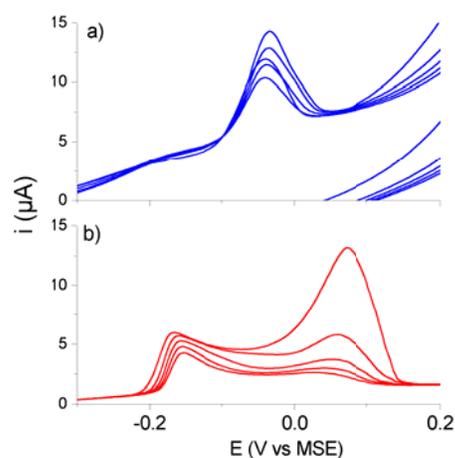
**Figura 1.** Cronopotenciometría de los CPE (CP, CP-GP, CP-GPM, CP-GPU.), durante la etapa de saturación de  $Ag^+$ : a) 1 ppm y b) 100 ppm

Los voltamperogramas obtenidos para los CPE se muestran en la Figura 2; para los electrodos CP y CP-GP no se observó ninguna señal de oxidación o reducción, por lo que es posible descartar cualquier oxidación de la materia orgánica contenida en las muestras. Para los electrodos CP-GPM y CP-GPU, se observaron señales de oxidación dentro del rango de -0.2 a 0.2 V. Para en caso de CP-GPU se pudo apreciar una señal de oxidación a -0.03 V vs MSE la cual se puede atribuir al proceso  $\text{Ag}^0 + 1 e^- \rightarrow \text{Ag}^+$ , mientras que en CP-GPM se observaron dos diferentes señales de oxidación a -0.16 y 0.07 V vs MSE, la primera de ellas puede atribuirse al mismo proceso observado en CP-GPU y la segunda puede ser debido al proceso de oxidación de  $\text{Ag}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ , lo cual es altamente improbable, por lo que se atribuye que esta señal puede asociarse con un segundo sitio de adsorción energéticamente diferente [2]. Se puede atribuir que la primera señal de oxidación observada en CP-GPU y CP-GPM es debida a  $\text{Ag}^+$  adsorbida sobre los grupos amino presentes en la superficie de los materiales, los cuales proporcionan los sitios de unión primaria, formando un complejo  $\text{R-H}_2\text{N:Ag}^+$ . La segunda señal de oxidación, solamente apreciada para CP-GPM, puede ser atribuida a  $\text{Ag}^+$  adsorbida débilmente por interacciones electrostáticas en el grupo triazina presente en la estructura del material. De tal forma que la adsorción de  $\text{Ag}^+$  en el adsorbente GPM están involucrados procesos de quimisorción y fisorción, siendo este último el fenómeno predominante.

Con la finalidad de evaluar la estabilidad de la adsorción del metal en la superficie de los materiales se realizaron estudios de voltamperometría a distintos ciclos (Fig. 3). En la primera señal para ambos electrodos, asociada a la interacción de la plata con los grupos amino, se aprecia una disminución en corriente de pico de 6.0 a 4.2  $\mu\text{A}$ , lo que indica que la formación del complejo  $\text{R-H}_2\text{N:Ag}^+$  es estable. Mientras que la segunda señal presente solo en CP-GPM, asociada a la fisorción de  $\text{Ag}^+$  con el grupo triazina, la disminución fue de 13 a 3  $\mu\text{A}$  demostrando la inestabilidad de esta interacción. Estos resultados concuerdan con los resultados de los calores de adsorción previamente obtenidos.



**Figura 2.** VC en  $\text{NaNO}_3$  0.1 M como electrolito soporte para los CPE saturados con  $\text{Ag}^+$ : CP, CP-DIC, CP-GPM, CP-GPU.



**Figura 3.** VC en  $\text{NaNO}_3$  0.1M como electrolito soporte, para los CPE saturados con  $\text{Ag}^+$ : CP-GPM, CP-GPU.

### Agradecimientos

G.Z.V agradece a CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de estudios de posgrado. Los autores agradecen a M.J. Mendoza por su apoyo en la preparación de los CPE.

### Referencias

- [1] L. A. Romero-Cano, M. H. Garcia-Rosero, L. V. Gonzalez-Gutierrez (2017), "Preparación de adsorbentes funcionalizados a partir de cáscaras de toronja para su uso en recuperación de metales en solución", libro de memorias del XXXVIII encuentro nacional de la AMIDIQ.
- [2] H. M. Abu-Shawish, S. M. Saadeh, H. M. Dalloul, B. Najri, and H. Al Athamna (2013) "Modified carbon paste electrode for potentiometric determination of silver(I) ions in burning cream and radiological films," *Sensors Actuators B Chem.*, **182**, 374–381.
- [3] J. M. Flores-Álvarez, I. González, L. A. García-de la Rosa, F. Mancilla-Peña, and J. Reyes-Gómez (2011) "Carbon paste electrodes modified with biosolids, soils and biocomposites utilized to study the interaction between organic matter and copper," *J. Environ. Manage.*

## Desulfuración y desnitrogenación de un diésel modelo con carbón activado modificado con (oxi)hidróxidos de Fe y Mn

A. A. Acosta Herrera<sup>\*</sup>, L. F. Cházaro Ruíz<sup>\*</sup>, J. A. Arcibar Orozco<sup>\*\*</sup>, J.R. Rangel Méndez<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT, Camino a la presa San José #2055, C. P. 78216, San Luis Potosí, SLP., México

<sup>\*\*</sup> Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, CIATEC, Omega #201 Col. Industrial Delta, C. P. 37545, León, Gto., México.

**Palabras Clave:** desulfuración, desnitrogenación, carbón activado modificado

### Resumen

Un carbón activado comercial fue modificado con (oxi)hidróxidos de Fe y Mn mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas (MH), y evaluado en la adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados como dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), indol (I) y quinolina (Q) en un diésel modelo. El CAG comercial y los materiales modificados y fueron caracterizados física y químicamente mediante FTIR, XRD, TGA, MEB, fisisorción de nitrógeno, etc. Se encontró que el Mn controla los hábitos cristalinos de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en el CAG, permitiendo incrementar la capacidad de adsorción de las moléculas nitrogenadas y azufradas en más del 25 %. Los principales mecanismos de adsorción son interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos y las láminas grafiticas del carbón activado, así como interacciones ácido-base.

### Introducción

Las emisiones de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre a la atmósfera como consecuencia de la combustión de diésel, es actualmente uno de los principales problemas ambientales. Estos óxidos al estar en contacto con el vapor de agua de la atmósfera generan lluvia ácida, la cual puede acidificar los cuerpos de agua y suelos, deteriorar edificios y causar daño al ecosistema. Además, al estar presentes en la atmósfera se generan problemas respiratorios para los seres humanos, lo cual puede resultar en cáncer [1,2]. Debido a esto, la Agencia de Protección Ambiental y las Normas Oficiales Mexicanas, han regulado la cantidad de azufre contenida en el diésel, siendo 15 ppm el nivel máximo permisible a partir del año 2009 [3,4]. A nivel industrial, el proceso utilizado para el control de azufre (S) y nitrógeno (N) en diésel, es el hidrotreamiento. Sin embargo, una de sus desventajas es la baja remoción de compuestos como el DBT y DMDBT. Además de que la presencia de I y Q inhiben el proceso de desulfuración [5]. Debido a lo anterior, el uso de un proceso adicional para la remoción de estos compuestos, es necesario. En los últimos años, una opción viable para la remoción de compuestos azufrados y nitrogenados del diésel ha sido la adsorción. Uno de los materiales adsorbente reportados para la remoción de estos compuestos es el carbón

activado (CA) debido a que es un material versátil, de bajo costo y de fácil aplicación. Sin embargo, presenta una limitante, su baja selectividad por estos compuestos. Una alternativa para mejorar las capacidades de adsorción y selectividad del carbón activado es modificar sus propiedades químicas y físicas. Trabajos recientes han reportado la introducción de oxi(hidróxidos) metálicos en la matriz del CA [6,7]. La síntesis hidrotermal asistida por microondas (MH), es una técnica, que permite la incorporación de elementos metálicos en la matriz porosa del carbón activado con las ventajas adicionales de que los tiempos de síntesis son menores, el calentamiento es homogéneo, además de que facilita el control de la morfología y tamaño de partícula de las nanopartículas de oxi(hidróxidos) de hierro [8].

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es modificar CA granular mediante la incorporación de nanopartículas de Fe y Mn por el método hidrotermal asistido por microondas (MH), para ser aplicado en la remoción de compuestos nitrógenos y azufrados de un diésel modelo.

## Materiales y Métodos

La modificación del CA se llevó a cabo poniendo en contacto 0.075 g de CA (F400) con una solución de Mn, Fe y Fe-Mn, por 24 horas en una atmósfera de N<sub>2</sub>, con la finalidad de que los iones difundan en la porosidad del carbón, posteriormente, se sometieron al proceso de MH a una temperatura de 155 °C por 90 minutos, una vez finalizado el proceso, se enjuagó el material con agua desionizada con la finalidad de retirar los iones de Fe que no fueron anclados en el material, obteniéndose 3 materiales modificados denominados CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-Fe-Mn.

Los materiales modificados, así como el comercial se caracterizaron mediante fisisorción, digestiones ácidas, titulaciones potenciométricas, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Se trabajó con un diésel modelo (decano y hexadecano en relación 1:1 %w), usando como contaminantes DBT y DMDBT (100 ppm-S de cada uno), así como I y Q (100 ppm-S de cada uno). Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en viales de vidrio, con 10 mL de diésel y diferentes masas de los carbones (0.01 g – 0.3 g). Se mantuvieron en agitación por 24 horas, de acuerdo a los estudios de cinética realizados, y las concentraciones residuales de los contaminantes se analizaron mediante HPLC.

## Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestra la caracterización de los materiales modificados y el CAG. Los materiales modificados presentan un incremento en el área específica y un desplazamiento del PCC hacia un pH más ácido con respecto al CAG. El material CAG-Mn presentó un mayor incremento en área y el PCC más ácido, lo cual está relacionado con las condiciones ácidas durante la síntesis. La distribución de pKa, mostró un aumento en los grupos oxigenados en los 3 materiales modificados, atribuido principalmente al anclaje de los óxidos de Fe, para los materiales CAG-Fe y CAG-FeMn. El contenido despreciable de manganeso en los materiales modificados, probablemente se debe a que el Mn al estar en medio acuoso, se comporta como un catión, mientras que el Fe, presenta un momento dipolar, de esta manera, el Mn es atraído por la carga parcial

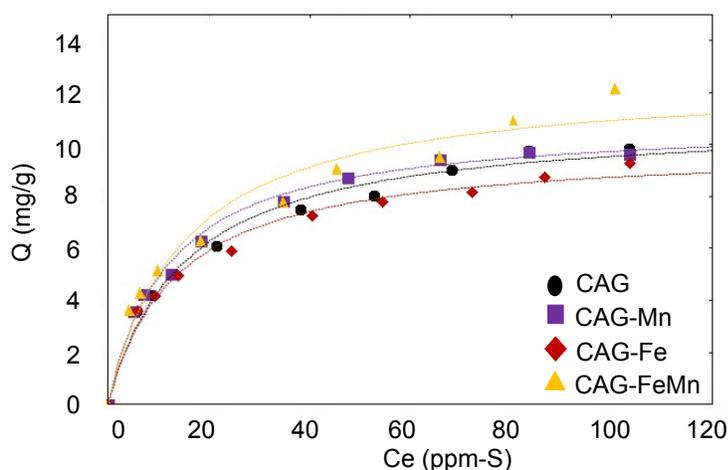
negativa del Fe, de tal modo que impide su crecimiento en ese sentido, actuando únicamente como agente externo para el control de la morfología del crecimiento de los óxidos de Fe. Por otro lado, el contenido de hierro fue de 2.19 % y 1.39 % para CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente.

**Tabla 1.** Caracterización de los materiales

Material	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )	PCC	% Fe	% Mn
CAG	724	0.31	7.1	0.46	0.004
CAG-Mn	825	0.49	4.8	0.41	0.008
CAG-Fe	771	0.48	4.2	2.19	0.002
CAG-FeMn	751	0.45	4.2	1.32	0.007

Los patrones de difracción de rayos X, mostraron la presencia de fases cristalinas de goethita y hematita en los 4 materiales. En CAG, se debe a su origen bituminoso, mientras que, en los materiales modificados, es debido al proceso de anclaje de las nanopartículas de hierro mediante el proceso MH. El mecanismo de anclaje de los óxidos de hierro, es mediante el proceso de olación y oxolación, en el cual los grupos oxigenados fenólicos y carboxílicos presentes en las láminas gráficas, sirven como centro de nucleación para el crecimiento de los óxidos de Fe. El uso de Mn como agente externo, sirve para controlar los hábitos cristalinos de los óxidos.

Las cinéticas de adsorción, revelan que la velocidad de adsorción es rápida en las primeras 2 horas, alcanzando el equilibrio en 24 horas para los 4 carbones. Los resultados obtenidos del proceso de adsorción, muestran que CAG-FeMn es el material que presenta mayor capacidad de adsorción de DMDBT, aproximadamente 25% (Figura 1). Los principales mecanismos de adsorción son interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ , entre los anillos aromáticos y las láminas gráficas del carbón activado, así como interacciones ácido-base.



**Figura 1.** Isoterma de adsorción de DMDBT a 25 C y 110 min<sup>-1</sup>

## Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que el anclaje de oxi(hidróxidos) de hierro en el CAG mejora la capacidad de adsorción, hasta en un 25%, de los compuestos azufrados y nitrogenados, siendo el material modificado con Fe y Mn más afín para 4,6-dimetildibenzotiofeno e indol. Además, el uso de Mn como agente externo controla el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en el CAG.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado a través por el proyecto SEP-CONACYT-237118, en conjunto con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca No. 712423. Los autores agradecen el apoyo brindado por los técnicos: M. en C. Carmen Rocha, M. en C. Ana Iris Peña, M. en C. Beatriz Rivera, M. en C. Dulce Partida y M. en C. Guillermo Vidriales, así como el apoyo de los laboratorios LANBAMA y LINAN.

## Referencias

1. Neeft, J. P. A. et al (1996) Diesel particulate emission control. *Fuel Process. Technol.* **47**, 1-69.
2. U. S. Energy Information Administration (2016) Oil: Crude and Petroleum Products-Energy Explained, your guide to understanding energy. Disponible en: [http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil\\_home](http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=oil_home)
3. EPA (2011) High way and nonroad diesel fuel standards. Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/420b11003.pdf>
4. SEMARNAT (2009) Norma Oficial Mexicana 086. Disponible en: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1278/1/nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.pdf>
5. Macaud, M. et al (2004) Novel Methodology toward Deep Desulfurization of Diesel Feed Based on the Selective Elimination of Nitrogen Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 7843-7849.
6. Seredych, M. y Bandosz, T. J. (2010) Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces. *Fuel Process. Technol.* **91**, 693-701.
7. Arcibar Orozco, J. A. et al (2013) Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chem. Eng. Journal.* **230**, 439-446.
8. Komarneni S. (2003) Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal. *Curr. Sci.* **85**, 1730-1734.

## El carbón activado y nanomateriales de carbono eliminan la urea de las soluciones fisiológicas.

J. Bernal-Martínez<sup>1\*</sup>, F. Caballero-Briones<sup>2</sup> and R. Godínez-Fernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Biofísica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, UAM-Iztapalapa, C.P. 09340, México City, Mexico

<sup>2</sup> CICATA- IPN, Altamira, Tamaulipas C.P. 89600, México

\* e-mail: drjuanbernal@hotmail.com

**Palabras Clave:** Nanomateriales de carbono, Carbón activado, Urea.

### Antecedentes

La hemodiálisis y la diálisis peritoneal son los métodos estándar para eliminar la creatinina y las toxinas urémicas en pacientes con enfermedad renal crónica. La adsorción de toxinas urémicas puede requerir biomateriales nanoporosos, especialmente carbón activado y otros nanomateriales. En particular se ha propuesto que nanomateriales de carbono funcionalizados, pudieran actuar como absorbentes de proteínas, sustancias tóxicas y contaminantes de agua [1-6].

### Objetivos

Evaluar el efecto del carbón activado y otros nanomateriales de carbono como son los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) y el óxido de grafeno magnético (Go-mag) para eliminar la urea de las soluciones fisiológicas.

### Material y Metodología

*Preparación de soluciones de urea.* Con el fin de simular las soluciones de urea tóxica, se prepara una solución fisiológica Hartmann-glucosa (HGS) que contiene (en 100 ml): CaCl<sub>2</sub> 0,010 g; KCl 0,015 g; NaCl 0,300 g; Na - lactato 0,155 g; Glucosa 2,500 g. Trisma - base 1 mM, pH 7,5. Se añadió Urea (peso molecular 60.059) a las siguientes concentraciones 40, 80, 160, 320, 640 mg / dl, que se asemejan a las concentraciones de urea sérica en condiciones normales y patológicas en seres humanos.

*Preparación de filtros de carbón activado y nanomateriales de carbono:* Se prepararon soluciones de carbón activado (1g/dl), NTCPM (1 mg / ml) y Go-Mag (1mg / ml) en HGS y se mezclaron mediante agitación mecánica. Se dejaron reposar durante 12 hrs y se tomaron 10 ml de estas soluciones carbonosas y se hicieron pasar por un portafiltros tipo Swinnex (Millipore) el cual contenía un filtro de PVDF de tamaño de poro de 0.45 micras y diámetro de 25 mm (Millipore). Los filtros cargados con materiales carbonosos se secaron a temperatura ambiente por 20 min.

*Preparación de soluciones HGS suplementadas con urea y materiales carbonosos.*

Se tomaron 50 ml de soluciones de carbón activado (1g/dl), MWCNT (1 mg / ml) y Go-Mag (1mg / ml) y se le agregó a cada uno la cantidad de urea necesaria para tener una concentración de 620 mg/dl de urea libre.

*Mediciones de concentraciones de urea en soluciones HGS.* Estas mediciones se realizaron con un equipo automático marca Architect 4100, de laboratorios Abbot, mediante el uso de la metodología de química líquida y los estándares de urea usados fueron obtenidos de Winner Lab.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1, se presentan los resultados de las mediciones de las diferentes concentraciones de urea en solución de HGS. Como se puede observar en esta tabla, las concentraciones de urea medidas son muy similares a las concentraciones nominales de urea agregada a la solución HGS, por lo que permite ser confiable este método para evaluar diferentes concentraciones de urea en solución HGS complementada con materiales de carbono.

# DE MUESTRA	CONCENTRACION DE UREA AGREGADA (mg/dl)	CONCENTRACION DE UREA MEDIDA (mg/dl) promedio, n=3
Muestra 1	40	45
Muestra 2	80	85
Muestra 3	160	180
Muestra 4	320	355
Muestra 5	620	655

En la tabla 2 se presenta el porcentaje de disminución de los valores de urea después de 12 hrs de incubación y después de haber sido pasadas estas soluciones a través de filtros complementados con compuestos de carbono. Como se puede observar en dicha tabla, Tanto el Carbono activado como el Carbono activado suplementado con NTCP o Go-Mag redujeron los valores de urea en un promedio del 15%

Tipo de absorbente	CONCENTRACION DE UREA AGREGADA (mg/dl) promedio n= 3	% de remoción de urea promedio, n=3
CA + NTCPM	655	16.4%
CA + Go-Mag	655	17.1%
CA + Zeolita	655	14.6%

## Conclusiones

Se elaboraron soluciones de urea a distintas concentraciones, en solución Hartman-glucosa. Dichas diluciones de urea fueron eficientemente medidas con un equipo de diagnóstico clínico. Se encontró que los nanomateriales de carbono como son Carbono activado, nanotubos de carbono y grafeno magnético pueden atrapar la urea dispersada en soluciones fisiológicas, con un porcentaje de eficiencia promedio del 15%. Estos

resultados apoyan la hipótesis de que dichos nanomateriales carbonáceos podrían ser utilizados como microfiltros adsorbentes para hacer más eficiente la hemodiálisis y favorecer la remoción de toxinas urémicas de pacientes con insuficiencia renal.

## Referencias

1. Sharma VK, McDonald TJ, Kim H, Garg VK. Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Adv Colloid Interface Sci.* 2015 Nov;225:229-40.
2. Qi T, Huang C, Yan S, Li XJ, Pan SY. Synthesis, characterization and adsorption properties of magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites. *Talanta.* 2015 Nov 1;144:1116-24.
3. Ye N, Xie Y, Shi P, Gao T, Ma J. Synthesis of magnetite/graphene oxide/chitosan composite and its application for protein adsorption. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2014 Dec;45:8-14.
4. Zhao P, Wang L, Jiang Y, Zhang F, Pan C. Dispersive cleanup of acetonitrile extracts of tea samples by mixed multiwalled carbon nanotubes, primary secondary amine, and graphitized carbon black sorbents. *J Agric Food Chem.* 2012 Apr 25;60(16):4026-33.
5. Zhou Q, Xiao J, Wang W. Comparison of multiwalled carbon nanotubes and a conventional adsorbent on the enrichment of sulfonylurea herbicides in water samples. *Anal Sci.* 2007 Feb;23(2):189-92.
6. Wu XC, Zhang WJ, Wu DQ, Sammynaiken R, Wang R, Yang Q. Using carbon nanotubes to absorb low-concentration hydrogen sulfide in fluid. *IEEE Trans Nanobioscience.* 2006 Sep;5(3):204-9.

## Efecto del azufre en la producción de nanoesponjas de carbono

L. A. Herrera-Haro\*, E. Muñoz-Sandoval\*, F. López-Urías\*

\*División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta Sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México.

**Palabras Clave:** Esponjas, Azufre, Nanotubos.

### Resumen

Se investigó el efecto del azufre en la síntesis de nanoesponjas de carbono por medio del método deposición química de vapor asistida por aerosol. Las esponjas se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia Raman. El contenido de azufre en las esponjas de carbono fue medido por medio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). También se obtuvo un análisis termogravimétrico, además de difracción de rayos X.

### Introducción

Los nanotubos de carbono son una de las distintas formas alotrópicas de carbono de escala nanométrica con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas. Las esponjas de carbono son un material que consiste en un conglomerado de nanotubos de carbono ensamblado, interconectado, las primeras esponjas de carbono fueron reportadas en 2010 [1]. Estas poseen distintas propiedades como: porosidad alta, alta área superficial, alta flexibilidad estructural y robustez, además de ser hidrofóbicas. Estas características hacen de las esponjas de carbono un excelente material para aplicaciones como descontaminante de aguas, supercapacitores, baterías recargables, entre otras [2]. Las esponjas de carbono o nanotubos de carbono ramificado pueden producirse usando diferentes técnicas como deposición química de vapor (CVD), método CVD de crecimiento secundario en templetos e irradiación con haz de electrones a alta temperatura. En esta investigación se utilizó una variación del método CVD llamada deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD) [3]. Las baterías de iones de Litio (LIBs) tienen una extensa aplicación en teléfonos móviles, computadoras y vehículos eléctricos, sin embargo los materiales tradicionales utilizados como cátodo basados en la interacción química tienen una densidad de energía limitada, afortunadamente, los cátodos de azufre puede promover aún más el desarrollo de LIBs debido a su alta capacidad específica teórica de  $1675 \text{ mAh g}^{-1}$  [4].

### Materiales y método

Las nanoestructuras tipo esponjas de carbono (CNST) fueron producidas usando deposición química de vapor asistida por aerosol involucrando la descomposición de soluciones que contienen bencilamina, etanol, ferroceno y distintas cantidades de tiofeno, esta solución fue colocada en el nebulizador en el cual fluye gas  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (1.0 l/min), la

mezcla de estos gases (precursores-H<sub>2</sub>/Ar) pasan al horno que se encuentra a una temperatura de 1020 ° C por un tiempo de crecimiento de 4 h. El material fue obtenido del tubo de cuarzo de reacción raspando las paredes de este. Las muestras son clasificadas de acuerdo a la zona de donde fueron crecidas en el tubo. En la figura 1 se muestra un esquema representativo de la configuración del AACVD y de las zonas caracterizadas. Se realizaron 3 síntesis distintas variando la cantidad de tiofeno.

Para la primera síntesis se obtuvo una solución a partir de dos soluciones previamente preparadas como se describe en seguida.

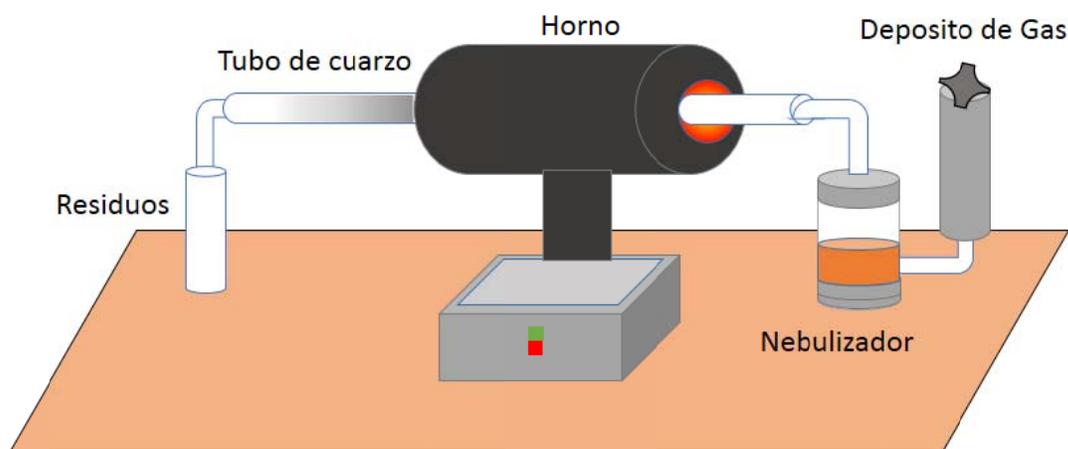


Figura 1. Esquema representativo CVD utilizado en la producción de esponjas de carbono.

### Síntesis 1

Para realizar esta síntesis se prepararon dos soluciones utilizando como precursores bencilamina, etano, ferroceno y tiofeno. La primera solución (S1-1) se preparó con 500 g de bencilamina, 12.8865 g de ferroceno y 2.5773 g de tiofeno, para la bencilamina y el tiofeno se calculó la cantidad líquida que esto representa basado en la ecuación de densidad  $\rho = m/V$ , donde  $\rho$  es la densidad del material, tomando la densidad de la bencilamina como  $\rho_B = 0.982 \text{ g/cm}^3$  y la densidad del tiofeno como  $\rho_T = 1.11 \text{ g/cm}^3$ , se obtuvo el volumen necesario de bencilamina  $V_B = 509.2 \text{ ml}$  que representa un 97% de la solución y el volumen de tiofeno  $V_T = 2.4 \text{ ml}$  que representa un 0.5% de la solución y se añadieron 12.8865 g de ferroceno que representan el 2.5 % de la solución, posteriormente la solución S1-1 se agitó mediante un equipo ultrasónico durante 1 h para obtener uniformidad.

La segunda solución (S1-2) se preparó con 500 g de etanol, 6.3473 g de ferroceno y 0.6286 g de tiofeno, nuevamente se realizó el cálculo de volumen de etano y tiofeno tomando la densidad del etanol  $\rho_E = 0.781 \text{ g/cm}^3$  y la densidad del tiofeno como  $\rho_T = 1.11 \text{ g/cm}^3$ , se obtuvo el volumen necesario de etanol  $V_E = 640 \text{ ml}$  que representa el 98.63% de la solución y el volumen del tiofeno  $V_T = 0.6 \text{ ml}$  que representa el 0.12% de la solución,

posteriormente la solución S-1.2 se agitó mediante un equipo ultrasónico durante 1 h para obtener uniformidad. Posteriormente se obtuvo la solución S1 mezclando 175 ml de S-1.1 y 175 ml de S-1.2 la cual se usó en la síntesis 1. Finalmente se colocaron los 350 ml de la solución S1 en el nebulizador el cual opera con las condiciones antes mencionadas.

### *Síntesis 2 y 3*

Para las síntesis 2 y 3 se utilizó la misma metodología sin embargo la concentración de tiofeno se duplicó y se disminuyó a la mitad respectivamente tomando como base la síntesis 1.

### *Caracterización*

Las esponjas de carbono fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM Helios Nanolab 600 Dual Beam), microscopía electrónica de transmisión (HRTEM FEI Tecnai F30), esto nos dio información de morfología de nuestro material. Para microscopía electrónica de barrido se colocó una pequeña porción de la muestra obtenida en la síntesis de cada una de las zonas. Las muestras sintetizadas fueron analizadas por espectroscopia Raman (Renishaw microRaman) con un láser de longitud de onda de excitación de 633 nm. El contenido de azufre en las esponjas de carbono fue medido por medio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) usando un equipo PHI 5000 VersaProbe II con una fuente monocromática (1486.7 eV). El análisis termogravimétrico fue realizado por un equipo STA 6000 Perkin-Elmer. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos por un equipo Bruker XD8 ADVANCE.

## **Resultados y discusión**

Como primer resultado se obtuvieron en promedio de las 3 síntesis 3.7302 g de muestra. Además se dividió en 3 zonas distintas el tubo de cuarzo (Figura 2) la zona 1 son los primeros 20 cm de izquierda a derecha que es el material que se depositó por afuera del horno al lado derecho, la zona 2 implican los siguientes 25 cm, esta zona es la más rica en material y se observaron cuatro distintos tipos de materiales, lo esperado esponjas de carbono de tamaños aproximado de 0.5 cm de espesor, esto se etiquetó como calidad 1, para la calidad 2 las esponjas fueron de espesores aproximados a 1 mm, la calidad 3 con espesores menores a 1 mm y finalmente el polvo restante se trituró. Lo restante (40 cm) zona 3. En este estudio se analizó la zona 2 que contiene la mayor cantidad de muestra.

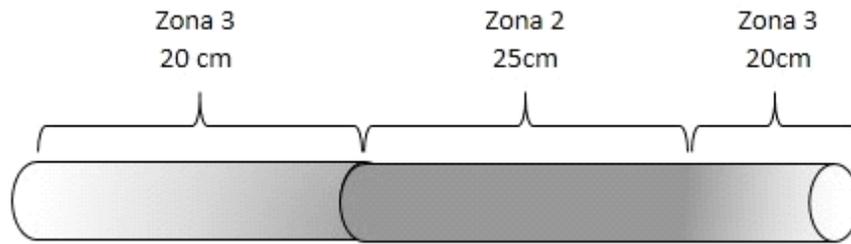


Figura 2. Esquema representativo del tubo de cuarzo después de realizar la síntesis, dividido por zonas.

### Referencias

1. Gui, X. (2010) Carbon Nanotube Sponges. *Adv. Mater.* **22**, 617-621.
2. Emilio M.S. (2017) Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon.* **115**, 409-421.
3. Changsheng S. (2013) Three-Dimensional Nitrogen-Doped Multiwall Carbon Nanotube Sponges with Tunable Properties. *Nano Lett.* **13**, 5514.
4. Guiyin X. (2017) Caterpillar-like graphene confining sulfur by restacking effect for high performance lithium sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal.* **322**, 454-462.

## Prospección, caracterización y evaluación del potencial productor de H<sub>2</sub> en cultivos en lote de vinazas tequileras.

A. Rivera Tostado<sup>\*</sup>, O. Aguilar Juárez<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Tesista. Unidad de Tecnología Ambiental. CIATEJ, Av. Normalistas # 800, Col. Colinas de la Normal. C.P. 44270, Guadalajara Jalisco. [alejandra.rtostado@alumnos.udg.mx](mailto:alejandra.rtostado@alumnos.udg.mx).

<sup>\*\*</sup> Investigador. Unidad de Tecnología Ambiental. CIATEJ, Av. Normalistas # 800, Col. Colinas de la Normal. C.P. 44270, Guadalajara Jalisco. [oaguilar@ciatej.mx](mailto:oaguilar@ciatej.mx).

**Palabras Clave:** Biohidrógeno, vinazas, aguas residuales.

### Resumen

El tequila es un destilado tradicional mexicano elaborado a partir de la planta *A. tequilana Weber var. Azul*, durante el proceso de producción del tequila se obtienen principalmente dos residuos; el bagazo y las vinazas. Las vinazas son el residuo líquido obtenido de la destilación del mosto para obtener el tequila, son efluentes ácidos con alta concentración de materia orgánica y gran cantidad de sólidos. Por sus características fisicoquímicas las vinazas tienen un gran impacto ambiental, este residuo se produce en relación 10 – 12 L de vinazas por litro de tequila, en el año 2016 se produjeron 273.3 millones de litros de tequila obteniéndose como residuo diez veces la cantidad de vinazas, las cuales en su gran mayoría son desechadas directamente al ambiente sin tratamiento previo. El hidrógeno es un combustible prometedor ya que puede obtenerse de fuentes limpias y renovables como la biomasa, así mismo, tiene una alta densidad energética. La utilización de residuos agroindustriales como lo son las vinazas de tequila para crear energía limpia a partir de la digestión anaerobia puede ser una forma de disminuir el impacto ambiental por el uso de combustibles fósiles y una nueva propuesta para la demanda energética.

### Introducción

El hidrógeno se postula como buen vector energético, al quemarse produce más energía que cualquier otro combustible, obteniendo únicamente como subproductos H<sub>2</sub>O y calor. Es la fuente más prometedora en la sucesión evolutiva de los combustibles, con beneficios técnicos, socioeconómicos y ambientales a su favor. La producción biológica de hidrógeno ofrece una técnica en la cual fuentes renovables de energía como la biomasa pueden ser utilizados para generar energía limpia<sup>1</sup>. El biohidrógeno es considerado un combustible prometedor ya que se obtiene de fuentes renovables, produce energía limpia y tiene una alta densidad energética 122 kJ/g<sup>2</sup>.

#### *Producción del tequila*

En los últimos 20 años la producción de tequila ha aumentado en un 202.7% llegando a un volumen de producción de 273.3 millones de litros en 2016, para los cuales se utilizaron 941.8 miles de toneladas de agave<sup>3</sup>. La producción del tequila forma dos residuos principales, que son el bagazo y las vinazas, ambos producidos en grandes cantidades. El bagazo es el residuo sólido producido de la extracción de jugos de la piña

de *A. tequilana* después de la cocción de la misma. Las vinazas son el residuo líquido que permanece en el fondo después de la destilación del mosto fermentado de agave<sup>4</sup>.

#### *Vinazas*

Las vinazas son el principal residuo líquido obtenido del proceso de destilación del tequila, las cuales son efluentes ácidos con una alta concentración de materia orgánica y gran cantidad de sólidos, incluye ácidos, fenoles, carbohidratos y componentes insaturados con alta Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)<sup>5</sup>. Aproximadamente el 80% de las vinazas son desechadas directamente en cuerpos de agua como ríos, lagos, arroyos, etc., en sistemas de drenaje o directo en suelos sin recibir tratamiento previo alguno<sup>6</sup>. Sin embargo, debido a los avances tecnológicos es posible tratar aguas residuales mediante procesos biológicos con la oportunidad de generar energía<sup>7</sup>.

#### *Producción biológica de hidrógeno a partir de residuos orgánicos*

El desarrollo de métodos eficientes para la producción de hidrógeno, busca utilizar fuentes renovables como la biomasa y residuos orgánicos con alto contenido de carbohidratos. La producción biológica de hidrógeno utiliza microorganismos específicos en un biorreactor, los métodos más utilizados son la fermentación, fermentación oscura, fotólisis directa e indirecta y fermentación secuencial<sup>8</sup>. La fermentación utiliza microorganismos anaerobios que digieren la materia orgánica para producir H<sub>2</sub> en ausencia de luz, estos microorganismos son de naturaleza anaerobios estrictos y/o facultativos. La fermentación debe ser llevada a cabo en ausencia de luz cuando se utiliza como energía el carbón orgánico<sup>9</sup>.

### **Materiales y métodos**

#### *Caracterización fisicoquímica de las vinazas.*

Las vinazas fueron obtenidas de una casa tequilera localizada en Tequila, Jalisco. Los lotes de 40 L de vinazas se mantienen a 4° C hasta su utilización. En la tabla 1 se muestran los métodos a utilizar para cada parámetro.

**Tabla 1.** Métodos para evaluar parámetros fisicoquímicos y biológicos en vinazas.

Parámetros	Método
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	HACH 8231
DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Equipo BOD Trak II HACH
Ph	Potenciómetro (HI-3512)
Acidez (mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-036-SCFI-2001
Fenoles totales	Folin-Ciocalteu
Fósforo total (mg PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> L <sup>-1</sup> )	HACH TNT 844
Nitrógeno total (mg N L <sup>-1</sup> )	HACH TNT 828
Nitritos (mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	HACH TNT 839
Nitratos (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	HACH TNT 835
Azúcares totales (mg L <sup>-1</sup> )	Dubouis et al. 1956
Sólidos totales (ST mg L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-034-SCFI-2001-12/13
Sólidos suspendidos totales (SST mg L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-034-SCFI-2001-12/13
Sólidos disueltos totales (SDT mg L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-034-SCFI-2001-12/13
Sólidos totales volátiles (STV mg L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-034-SCFI-2001-12/13
Sólidos sedimentables (SS mL L <sup>-1</sup> )	NMX-AA-004-SCFI-2013

*Producción biológica en lote de hidrógeno.*

Los ensayos fermentativos en lote para la producción de H<sub>2</sub> se realizarán en un sistema AMPTS II provisto por Bioprocess Control (Suecia) utilizando como sustrato las vinazas, se trabajará con un volumen de 330 mL para cada vinaza por triplicado al que se agregarán 10 mL de solución nutritiva y pH ajustado a 7.5 con NaOH. Después se le agregará un buffer de fosfatos 100 mM y se agregarán 4.1 g de lodo anaerobio granular. Las botellas cerradas se purgan con helio para propiciar ambiente anaerobio.

Se analizará mediante cromatografía de gases la composición de los gases recolectados de los biorreactores. Para la inyección se recolectarán en una jeringa de precisión Valco serie A-2 gas tight, 100 µL de muestra. El análisis se realizará en un cromatógrafo Clarus580 PerkinElmer equipado con detector de conductividad térmica y una columna empacada de 3.048 m x 0.003175 m (10' x 1/8") SS HayeSep D 100/120. La temperatura del inyector, detector y horno será de 150, 300, y 120° C (isoterma por 1.6 min), respectivamente. La velocidad de flujo será de 20 mL min<sup>-1</sup>. Así mismo, se analizarán los derivados furanos y compuestos fenólicos mediante UPLC con un detector UV a una longitud de onda de 280 nm, también se realizará el análisis de ácidos grasos volátiles, así como el pH final.

**Resultados y discusión**

De acuerdo a la realización de la debida caracterización fisicoquímica esperamos poder evaluar la prosperidad de las aguas residuales como son las vinazas para ser utilizadas como sustrato rico en materia orgánica para la producción biológica de hidrógeno. En trabajos anteriores se han caracterizado vinazas estableciendo rangos para cada parámetro como se muestra en el trabajo de López López *et al* Tabla 2, los resultados ideales caerían dentro de estos datos. Para determinar el potencial productor de H<sub>2</sub> se tendrán que comparar las concentraciones y composiciones de los gases obtenidos de los biorreactores con la composición fisicoquímica de las vinazas, esto para tomar en cuenta el posible efecto de algún inhibidor.

**Tabla 2.** Características fisicoquímicas de las vinazas de Tequila. (López-López, Davila-Vazquez, León-Becerril, Villegas-García, & Gallardo-Valdez, 2010).

PARAMETRO	VALOR
pH (mg/L)	3.4 - 4.5
DQO Total (mg/L)	60,000 - 100,000
DQO Soluble (mg/L)	40,000 - 80,000
DBO Total (mg/L)	35,000 - 60,000
DBO Soluble (mg/L)	25,000 - 50,000
Sólidos Totales (mg/L)	25,000 - 50,000
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	2,000 - 8,000
Sólidos Fijos Suspendidos (mg/L)	10 - 500
Sólidos Suspendidos Volátiles (mg/L)	1,990 - 7,500
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	23,000 - 42,000
Sólidos Sedimentables (ml/L)	10 - 900
Acidez Total (mg/L)	1,500 - 6,000
Fosfatos (mg/L)	100 - 700
Nitrógeno Total (mg/L)	20 - 50
Azúcares Reductores Totales (%)	0.5 - 2.0

Es importante realizar estudios donde se involucren problemáticas reales y que lleguen a tener un alcance oportuno como lo son los trabajos con residuos agroindustriales, nuestro país dedica gran parte de su territorio a estas prácticas de donde se obtienen grandes cantidades de desechos que no son aprovechados y perjudican el medio ambiente, las vinazas al ser ricas en carbohidratos, quienes juegan un papel importante en la amplia ventana de oportunidad que ofrecen para ser aprovechadas, en este caso, para la obtención de energía limpia y renovable.

## Referencias

1. Das Debrabrata, V.T. (2008). Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy* (33), 6046-6057
2. Buitrón, G., Prato-Garcia, D. & Zhang, A. (2014). Biohydrogen production from tequila vinasses using a fixed bed reactor. *Water Science and Technology*, 70(12) 1919-1925.
3. Consejo Regulador del Tequila (2017). CRT Producción total: Tequila y Tequila 100% <https://www.crt.org.mx>
4. López-López, A., Davila-Vazquez, G. León-Becerril, E., Villegas-Garcia, E. & Gallardo-Valdez, J. (2010) Tequila vinasses: Generation and full scale treatment processes. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9(2), 109-116.
5. Salgado, J.M., Carballo, E.M., Max, B. & Domínguez, J.M. (2010) Characterization of vinasses from five certified brands of origin (CBO) and use as economic nutrient for the xylitol production by *Debaryomyces hansenii*. *Bioresource Technology*, 101(7), 2739-2388.
6. Carvajal-Zarrabal, O. Nolasco-Hipólito, C. Barradas-Dermitz, D.M., Hayward-Jones, P.M., Aguilar-Uscanga, M.G., & Bujang, K. (2012). Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid. *Journal of Environmental Management*, 95, S66-S70.
7. Espinoza-Escalante, F.M, Pelayo-Ortiz, C. Navarro-Corona, J., González-García, Y. Bories, A., & Gutiérrez-Pulido, H. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), 14-20.
8. Liu, B. F., Jin, Y.R., Cui, Q.F., Xie, G.J., Wu, Y.N., & Ren, N.Q. (2015). Photo-fermentation hydrogen production by *Rhodospseudomonas* sp. nov. Strain A7 isolated from the sludge in a bioreactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(28), 8661-8668.
9. Arimi, M.M., Knodel, J., Kiprof, A., Namango, S.S., Zhang, Y., & Geißen, S.U. (2015). Strategies for improvement of biohydrogen production from organic-rich wastewater: A review. *Biomass and Bioenergy*, 75, 101-118.

## Evaluación del desempeño de materiales carbono para capacitores electroquímicos obtenidos a partir biomasa de plantas nativas del estado de Yucatán.

**J.M. Baas, López\*, D.E .Pacheco, Catalán\*\*, G, Canche, Escamilla, S. Duarte Aranda**

\*\*\*Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto Km 5, C.P.: 97302, Sierra Papacal, Mérida, Yucatán.

**Palabras Clave: Capacitores, Chaka, Chukum, Tzalam**

### Resumen

Las plantas *Havardia albicans* (Chukum), *Bursera simaruba* (Chaká), *Latisqum* (Tzalam) nativas de la Península de Yucatán han sido evaluados en aplicaciones medicinales, como insecticidas, larvicidas, entre otros usos. También se han utilizado para la producción de energía térmica (como leña o carbón vegetal) para cocción de alimentos. Sin embargo, en cualquiera de estas aplicaciones no se aprovecha el potencial de la biomasa vegetal. Una de las propuestas para aprovechar la biomasa del Chukum, Chaka y Tzalam, es la producción de carbón mediante procesos termoquímicos y usar el carbón como material activo de electrodos en capacitores electroquímicos (CE). Los capacitores electroquímicos (CE) son dispositivos que almacenan carga eléctrica en la interface electrodo-electrolito, y de acuerdo a los materiales empleados como electrodos en el CE, estos dispositivos pueden presentar procesos farádicos (materiales de carbono, nanotubos de carbono) llegando a obtener 100F/g o procesos no-farádicos llegando a obtener 200F/g (polímeros conductores intrínsecos, óxidos metálicos o nanoestructuras de carbono funcionalizados) [3-4]. Los carbones resultantes de pirolisis a 450°C y a 800°C del Chaka, Chukum y Tzalam, se evaluarán electroquímicamente para determinar su capacitancia específica y se caracterizarán fisicoquímicamente mediante espectroscopia Raman, análisis elemental de N,C,H,S, y se evaluarán las propiedades texturales mediante la técnica de adsorción y desorción de N<sub>2</sub>.

### Introducción

Los capacitores electroquímicos, suelen ser llamados supercapacitores o ultracapacitores como resultado de tener una alta capacitancia en una pequeña cantidad de área geométrica. Dos tipos de mecanismos son asociados con el almacenamiento de energía en estos dispositivos. El primero es el capacitor de doble capa eléctrica que por sus siglas en inglés se denomina EDLC (Electric Double-Layer capacitor) en el cual la energía almacenada es acumulada por el arreglo de cargas iónicas y electrónicas en la interface entre una gran área superficial del electrodo polarizado y un electrolito en solución; el otro es el pseudocapacitor en el cual la especies activas pueden ser rápidamente oxidadas y reducidas a potenciales característicos [1-3]. El carbón activado es comercialmente usado como material de electrodo para EDLC por que tienen alta área superficial y una buena



conductividad eléctrica que favorece la doble capa electroquímica [4-5]. La biomasa proveniente de *Havardia albicans* (Chukum), *Bursera simaruba* (Chaká), *Latisquam* (Tzalam) puede ser convertida en carbon activado por descomposición térmica controlada, los pasos que involucran la conversión de biomasa a carbón son: 1.- arriba de 150°C ocurre la desorción y adsorción de agua, 2.- entre 150 y 260°C ocurre la división entre la materia y el agua 3.- en 260°C y 400°C comienza depolimerización y la ruptura de enlace C-O y C-C. 4.- arriba de 400°C ocurre la aromatización y la formación de capas grafiticas y 5.- arriba de 800°C se induce a una reacción de reordenamiento dejando una buena estructura de carbón [6-9]. En este trabajo se estudiarán los efectos de la temperatura de pirolisis a 450°C y a 800°C de biomasa de Chaká, Chukum y Tzalam, para determinar que tanto incrementan la capacitancia de EDLC.

## Metodología

Se colectaron ramas frescas de *Bursera simaruba* (Chaká), *Lysiloma latisiliquum* (Tzalam) y *Havardia albicans* (Chukum), las ramas se astillaron y se secaron al sol. El material astillado se molió y se tamizó obteniendo un tamaño de partícula de 0.42-0.25 mm. 20 gr del material se pirolizaron con una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 50 a 450°C, y con 30 minutos de tiempo de residencia a 450°C y un flujo de N<sub>2</sub> (0.2L/min). Posteriormente se tomaron 2 gr del material pirolizado a 450°C y se continuo la pirolisis hasta 800°C con una rampa de 2°C/min y con 30 minutos de residencia a 800°C, se mantuvo el flujo de N<sub>2</sub> (0.2L/min). Para la elaboración de los electrodos, se realizó una pasta la cual está compuesta del 65% de material híbrido, 30% en peso carbono conductor SPI (SPI#01400, Suplies –Chem), y 5 % en peso de teflón (politetrafluoroetileno, 60% wt en H<sub>2</sub>O, Aldrich) todo mezclado con 2 mL de etanol. Posteriormente se corta de 1cm<sup>2</sup> de la pasta y se ensambla el ánodo como sigue: malla de acero inoxidable/carbon/ papel filtro de 2cm<sup>2</sup>, esta configuración se repite para el cátodo. Para las pruebas electroquímicas se empleó un potencióstato marca Biologic, modelo VSP, la celda del capacitor electroquímico, se sometió a Voltamperométrica cíclicas (VC) a diferentes velocidades de barrido y se realizaron pruebas de ciclos galvanostáticos de carga/descarga (CDE) ambas pruebas con un límite de potencial de 1V. Apartir de estas pruebas se calculó la capacitancia específica (F/g) y los valores de la resistencia equivalente interna (ESR) del material activo. La espectroscopia RAMAN se realizó en un espectrofotómetro RAMAN modelo DXR RAMAN y marca ThermoScientific empleando un láser de 633nm en un intervalo de 200 a 3500 cm<sup>-1</sup>. Se empleó un Organic Elemental Analyzer modelo Flash 2000, marca ThermoScientific para determinar la composición de Nitrogeno, carbono, hidrogeno. Se empleó un Analizador de porosidad y área superficial, modelo Quantachrome 2000 determinar el área superficial de las muestras.

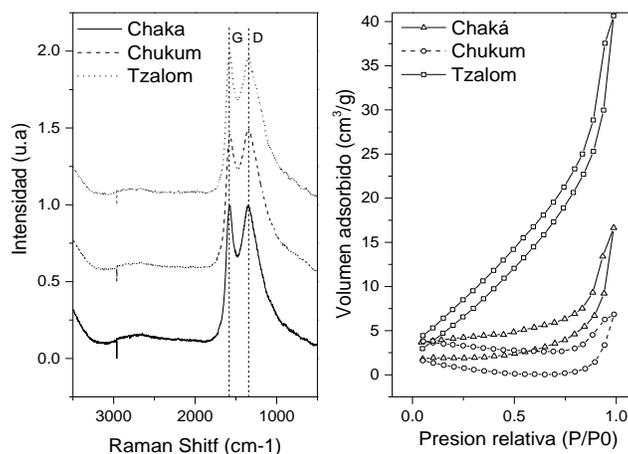
## Resultados

En la figura 1 a) se muestran los espectros de dispersión RAMAN de las muestras chaka, chukum, tzalam pirolizadas a 400°C, se puede observar un pico en 1500 cm<sup>-1</sup>, denominada banda de G ocasionada por el estiramiento de enlace de átomos sp<sup>2</sup> (C=C). En 1300 cm<sup>-1</sup> Se observa la vibración perteneciente a la banda D la cual corresponde al desorden en la estructura de los enlaces sp<sup>2</sup>. Uno de los parámetros empleados para determinar el orden grafitico de los materiales es el cociente entre la intensidad de la

banda D con respecto a la intensidad de la banda G, ( $ID/IG$ ) [10]. En la tabla 1 la relación de  $ID/IG$  del Chukum es la más cercana a la unidad atribuido a un orden en su estructura, mientras que Tzalam por la relación tan baja se puede atribuir a una degradación de anillos aromáticos presentes en el carbón. En la figura 1b) se muestran las isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  se puede observar que todas las isoterma se ajustan al tipo III de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC y es relacionada a la baja interacción adsorbato-adsorbente, en la tabla 2 se muestran las área superficiales obtenidas de los materiales [11].

**Tabla 1.** Relación entre las intensidades de bandas D y G

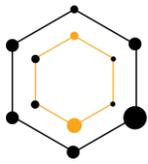
Muestra	Banda D (cm-1)	Banda G (cm-1)	ID/IG
Chaka	1347	1576	1.41
Chukum	1341	1568	1.041
Tzalam	1346	1582	0.96



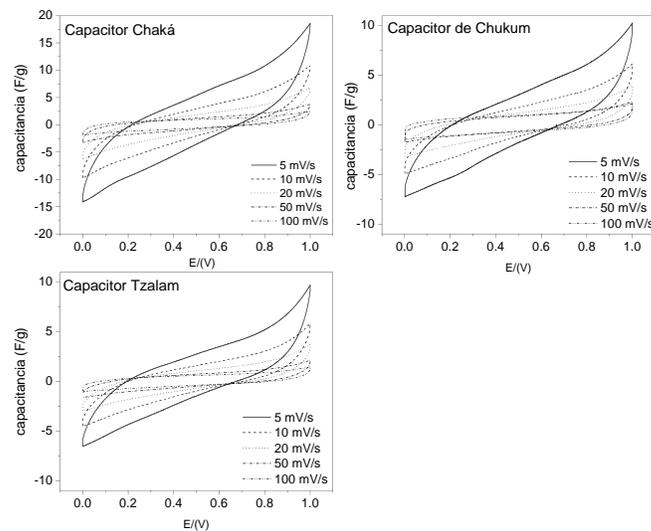
**Figura 1.** a) Espectros Raman de chaká, chukum, tzalam pirolizados a 400°C. b) Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K de los materiales chaká, chukum, tzalam.

**Tabla 2.** Área específica BET ( $S_{BET}$ ) y diámetro promedio de mesoporo ( $D_{BJH}$ ) de los materiales pirolizados a 400°C

Muestra	$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{BJH}(nm)$
Chaká	5.24	5.63
Chukum	1.67	16.89
Tzalam	26.26	3.41



En la figura 2 se puede observar las VC de los tres capacitores electroquímicos elaborados con carbón obtenido a 450°C de Chaka, chukum y Tzalam. El eje Y se expresa en capacitancia específica F/g y se observa que a velocidades de barrido de 50mV/s y 100mV/s se tienen voltagrama de tipo rectangular, lo cual indica un proceso de almacenamiento de carga por la doble capa electroquímica (DCE) o capacitivo y no se logran observar procesos pseudocapacitivos en los materiales activos. Se puede observar que a 50 y 100mV/s el capacitor de chaka presenta una capacitancia específica de 1.1F/g, Chukum de 0.96F/g y Tzalam de 0.6F/g. En trabajo a futuro se espera que la acción de la rampa de 2°C x min hasta 800°C incremente los valores de capacitancia específica debido a una mejor orden en la estructura del carbón.



**Figura 2:** Voltamperometría cíclica de los capacitores electroquímicos simétricos de chaka, chukum, Tzalam a 450°C, usando como electrolito 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, realizados a varias velocidades de barrido de 5-100mV/s, las curvas se presentan en F/g.

## Agradecimientos

A Conacyt por el financiamiento por medio del Proyecto FISE 254667, al Fondo Institucional Ciencia Aplicada Proyecto: 253986, a la Red temática de almacenamiento de energía No. 279966.

## Referencias

1. Conway, B. E. (1999) *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Plenum Publishers: New York.
2. Burke, A. (2000) Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources* **91**, 37–50.
3. Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Beguin, F. (2005) Determination of the specific capacitance of conducting polymer/nanotubes composite electrodes using different cell configurations. *Electrochim. Acta* **50**, 2499–2506.



4. Lota, G.; Centeno, T. A.; Frackowiak, E.; Stoeckli, F. (2008) Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, **53**, 2210–2216.
5. E. Frackowiak and F. Beguin, (2001) Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.*, vol. **39**, pp. 937–950.
6. J.A. Ruiz et al.(2013) Biomass gasification for electricity generation: review of current thechnology barriers. *Renewable and sustainable energy reviews* **18**,174-183.
7. A. Jain, S.K. Tripathi (2014) Fabrication and characterization of energy storing supercapacitor devices using coconut shell based activated charcoal electrode *Materials Science and Engineering B* **183**, 54–60.
8. S. Mitani, S.Ick Lee (2004) Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor *Journal of Power Sources* **133**, 298–301.
9. T.E. Rufford (2010) Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse *Journal of Power Sources* **195**, 912–918.
10. H. Pierson, (1993) *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*.
11. T.-H. Liou (2010) Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation *Chemical Engineering Journal* **158**, 129–142.

## Nanocintas de carbono y estudio de sus nanopartículas metálicas catalizadoras.

O. Morales Cruz<sup>1, 2, a</sup>, F. López Urías<sup>3</sup>, E. Muñoz Sandoval<sup>3</sup>, Samuel Tehuacanero Cuapa<sup>4</sup>, M. L. García Betancourt<sup>1, b</sup>.

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Mor., México.

<sup>2</sup>Universidad Politécnica de Tlaxcala, Av. Universidad Politécnica No.1 San Pedro Xalcaltzinco 90180 Tepeyanco, Tlaxcala, México.

<sup>3</sup>Departamento de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino A Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí, México.

<sup>4</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México A.P. 20-364 01000 México D.F., México.

<sup>a</sup>[oscarcm1993@gmail.com](mailto:oscarcm1993@gmail.com), <sup>b</sup>[mluisa.garcia@uaem.mx](mailto:mluisa.garcia@uaem.mx)

**Palabras Clave:** nanocintas, nanopartículas, CVD.

### Resumen

El proyecto se desarrolló con el objetivo de dar a conocer las condiciones óptimas en la metodología de CVD, determinar la temperatura que permitiera obtener nanocintas con calidad uniforme y estudiar las nanopartículas catalizadoras de las nanocintas en función de la variación de los parámetros (temperatura y concentración de precursor). La importancia de este proyecto radica en la búsqueda de lograr la reproducción en mayor cantidad, con mejor calidad y ser parteaguas en el estudio de dichas nanocintas para así poder demostrar las propiedades tan prometedoras que teóricamente presenta este material. Las nanocintas de carbono se sometieron a varios análisis como: Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía electrónica de Transmisión, Espectroscopía Raman, Termogravimetría, Difracción de Rayos X y Espectroscopía Infrarrojo. Mediante estos análisis pudimos observar como la morfología, calidad y cantidad de las nanocintas variaba respecto a la temperatura de síntesis. Se concluyó que la temperatura óptima para la síntesis de las nanocintas es de 950 °C, si bien, no fue la temperatura de síntesis con un mayor rendimiento en masa, se pudo observar que las nanocintas presentan una morfología más uniforme y exhiben de mejor forma los tipos de bordes característicos de las nanocintas (zig-zag, silla).

### Introducción

En plena era del carbono, sus alótropos con arquitecturas laminares han jugado un rol importante en el avance científico, principalmente en el área de nanociencias y nanotecnología. El grafeno es una monocapa de estructura bidimensional y es la madre de las estructuras basadas en hibridación sp<sup>2</sup> (1). El auge del grafeno surge a partir de que se logró aislar una capa en 2004 (2), lo que valió el premio nobel a Geim y Novoselov

en 2010 (3). Las estructuras laminares de carbono son aquellas que están compuestas por una o más capas de grafeno. El origen de la configuración laminar se debe a que el carbono, que ocurre en muchas formas, toma un arreglo hexagonal único que sirve como bloque de construcción básico de algunos de los nanomateriales de carbono (4). Por ejemplo, cuando se apilan dos o tres láminas de grafeno, se le llaman grafeno bicapa o tricapa, respectivamente (1). Mientras que muchas capas de grafeno resultan en grafito, Una tira de grafeno estrecha se denomina nanolistones de grafeno (5), y algunos de estos nanolistones también se pueden apilar para formar una nanocinta de grafito (del orden de los 100 nm de ancho y 10 nm de espesor).

### **Materiales y métodos**

La síntesis de nanocintas de grafito se llevó a cabo mediante un proceso de pirolisis, usando una configuración de deposición química en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Este método consiste en tres componentes principales: I) sistema de suministro de precursor de vapor químico, II) reactor CVD y III) sistema de tratamiento del flujo de salida.

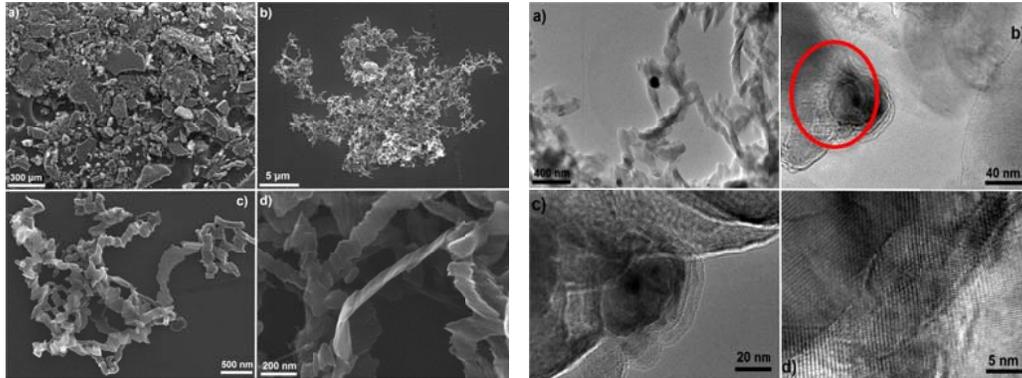
El proceso implica el paso de un vapor de hidrocarburos que contiene precursores de hierro y de carbono, a través de un reactor tubular en el que un material catalizador está presente en una temperatura suficientemente alta para descomponer el hidrocarburo. Se utilizó una solución base al 1% de Ferroceno que contiene: 2.8 g de Ferroceno y 0.266 ml de Tiofeno en 280 ml de Etanol. Este método consiste en la producción y posteriormente la pirolisis de aerosoles líquidos mezclados, generados a partir de la solución. El aerosol fue generado ultrasónicamente y después se transportó por medio de un flujo de Argón de 0.8 L/min en un tubo de cuarzo que se situó dentro de un horno cilíndrico a temperatura controlada.

Pasados alrededor de 30 min de operación se detuvo el spray ultrasónico, se disminuyó el flujo de Argón a 0.2 L/min y se dejó enfriar el horno a temperatura ambiente, con el fin de evitar la oxidación de los productos. Después que el sistema logró enfriarse, se procedió a raspar los productos obtenidos de la zona de alta temperatura que contenía el tubo de cuarzo, aquel que se formó en los 5 cm justo antes del centro del horno.

- En primer lugar, permaneció constante la temperatura de 950 °C, variando la concentración de ferroceno en 1, 1.5, 2 y 2.5%.
- Posteriormente se realizó el mismo procedimiento permaneciendo constante la concentración de 1% de Ferroceno variando la Temperatura en 900, 950, 1000 y 1050 °C.

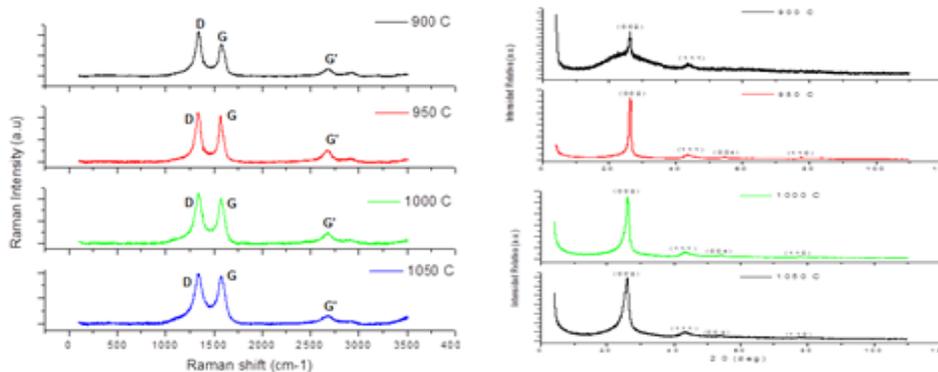
### **Resultados y discusión**

Como primer paso se llevó a cabo la síntesis de las nanocintas de carbono mediante el método empleado por Campos delgado y colaboradores (6), con la finalidad de comprobar su funcionalidad y tener una referencia para los datos de las técnicas de caracterización.



**Figura 1.** Micrografías SEM y TEM de nanocintas y nanopartículas encapsuladas.

En la **figura 1 (izquierda)** podemos observar la morfología característica de las nanocintas mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido, así como **figura 1 (derecha)** la forma en que las nanopartículas férricas son encapsuladas por las capas gráficas, donde el tamaño promedio de partícula, está dentro del intervalo de 0-50 nm.. Gracias a las dimensiones de las nanopartículas, del orden de nanómetros, y a que siempre aparecen encapsuladas en las estructuras de carbono, evitando aglomeraciones, se ha observado una mejora principalmente en sus propiedades magnéticas de las nanocintas, esto las hace potencialmente útiles para ser aplicadas en spintrónica, en almacenamiento de datos y nanomedicina.



**Figura 2.** Espectros Raman y Patrones de Difracción.

Mediante el análisis por espectroscopía Raman (**Figura 2, izquierda**), se pudieron identificar las tres bandas características de los materiales gráficas, y nos indican que en general el material presenta solo ciertos defectos estructurales debidos al encapsulamiento de las nanopartículas férricas. Por otro lado, los patrones de difracción de rayos X (**Figura 2, derecha**) permiten observar picos representativos a los planos análogos del patrón de DRX del grafito, lo cual indica que las nanocintas están compuestas principalmente de una estructura gráfica de corto alcance.

Finalmente se realizaron: análisis termogravimétrico y espectroscopia de IR para el estudio de la estabilidad térmica y para verificar la pureza de las nanocintas respectivamente. Mediante el análisis termogravimétrico se pudo notar que a una mayor

temperatura de síntesis existe una mejor estabilidad del material, sin embargo a mayor temperatura también disminuía la calidad de las nanocintas. Por IR pudimos verificar que los materiales eran los esperados, al no presentar señales de grupo funcional alguno, solo la señal característica del estiramiento de enlaces dobles carbono-carbono que se encuentra por los  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

**En conclusión** a temperatura de síntesis de  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1% de ferroceno, las nanocintas presentan una morfología más homogénea, con pocos defectos estructurales y cintas continuas de mayor tamaño.

### Agradecimientos

Al Centro de Investigaciones Químicas por la oportunidad de realizar la estancia de investigación y a PRODEP por la beca para la realización de tesis y por la financiación del proyecto No. DSA/103.5/16/10416.

### Referencias

1. Zhang, X., Han, W. P., Qiao, X. F., Tan, Q. H., Wang, Y. F., Zhang, J., & Tan, P. H. (2016). Raman characterization of AB-and ABC-stacked few-layer graphene by interlayer shear modes. *Carbon*, 99, 118-122.
2. Hong, J. Y., Shin, Y. C., Zubair, A., Mao, Y., Palacios, T., Dresselhaus, M. S.,... & Kong, J. (2016). A Rational Strategy for Graphene Transfer on Substrates with Rough Features. *Advanced Materials*.
3. Dresselhaus, M. (2012). Graphene: A journey through carbon nanoscience. *MRS bulletin*, 37(12), 1319-1320.
4. Dresselhaus, M. S., Jorio, A., & Saito, R. (2010). Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1), 89-108.
5. Segawa, Y., Ito, H., & Itami, K. (2016). Structurally uniform and atomically precise carbon nanostructures. *Nature Reviews Materials*, 1, 15002.
6. Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J. M., Jia, X., Cullen, D. A., Muramatsu, H., Kim, Y. A., & Ohba, T. (2008). Bulk production of a new form of  $sp^2$  carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano letters*, 8(9), 2773-2778.

## Adsorción de Pb(II) y Metronidazol sobre carbones activados modificados con ácido cítrico

**S. J. Segovia Sandoval\***, **M. S. Berber Mendoza\***, **R. Ocampo Pérez\*\***, **N. A. Medellín Castillo\***, **P.E. Díaz Flores\***, **M. Gallegos García\***, **G. K. Loredó\*\***  
**Martínez, L.G. Hernández de la Rosa\*\***

\* Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UASLP, Av. Dr. M. Nava No. 8, Zona Universitaria, San Luis Potosí, SLP, 78290,

\*\* Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, Av. Dr. M. Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, SLP, 78260, MEXICO

Palabras Clave: Adsorción, fármacos, metales pesados.

### Resumen

En el presente trabajo se investigó la adsorción de metronidazol (MNZ) y Pb(II) presentes en solución acuosa sobre carbones activados (Carbón F400, Darco 20-40 y Norit). Los carbones activados fueron modificados químicamente con una solución 2M de ácido cítrico para evaluar su efecto en la capacidad de adsorción de MNZ y Pb(II). Los resultados revelaron que la adsorción del MNZ sobre los carbones activados dependió de las interacciones dispersivas  $\pi$ - $\pi$  entre el anillo aromático del MNZ y los anillos aromáticos de los planos grafénicos de los carbones activados. Además, se observó que la capacidad de los carbones activados al modificarlos con ácido cítrico disminuye. Si embargo, la capacidad de los materiales modificados favorece la adsorción de Pb(II) por la inserción de sitios carboxílicos sobre su superficie y su carga superficial. Al realizar la adsorción competitiva entre el Pb(II) y MNZ, se observó que el MNZ no se ve afectado, pero el Pb(II) si disminuye su capacidad de adsorción al aumentar el del MNZ.

### 1. Introducción

Actualmente, la contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más severos. Hay un gran número de sustancias orgánicas e inorgánicas contaminantes que provienen principalmente de descargas de efluentes industriales. La descarga de efluentes industriales con metales pesados representa un peligro para la salud humana debido a su toxicidad, persistencia, bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimenticia. El Pb(II), es uno de los metales más tóxicos que causa daño en muchos órganos, sistemas y procesos fisiológicos [1]. Por otro lado, los contaminantes emergentes como los productos farmacéuticos han estado presentes en las aguas residuales, subterráneas y superficiales desde hace décadas. Estos contaminantes no son regulados actualmente, sin embargo pueden ser peligrosos para los ecosistemas [2]. Los antibióticos son los fármacos más utilizados en el tratamiento de enfermedades en el hombre y los animales. En aguas subterráneas es poco común encontrarlos, pero en aguas superficiales o potables las concentraciones de estos pueden ser del orden de

ng/L. El metronidazol (MNZ) es un antibiótico y antiparasitario, y se han detectado 3388 ng/L de metronidazol en plantas de tratamiento de agua [3]. Entre los métodos de eliminación de metales pesados y antibióticos se encuentra la adsorción, ya que es un método de tratamiento de aguas contaminadas comúnmente empleado en la reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas. El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados para adsorber antibióticos en solución acuosa. La adsorción individual de antibióticos ya ha sido estudiada en la literatura. No obstante, es común que otras especies estén presentes en los efluentes, por lo que es necesario estudiar la adsorción de antibióticos y metales pesados. En este trabajo se estudió el equilibrio de adsorción de MNZ y Pb(II) en solución acuosa sobre carbones activado modificados y sin modificar.

## 2. Materiales y Métodos

Los materiales carbonosos empleados en este estudio fueron tres carbones activados: Darco, Norit y F400.

Los carbones activados se modificaron químicamente con una solución 2M de ácido cítrico (AC). Se pesó una masa de carbón activado y se puso en contacto con una solución de 2M de AC y se calentó a 60°C durante 2 horas. Se dejó enfriar, se decantó y se secó una temperatura de 80°C durante 24 horas. Después, la temperatura se incrementó a 110°C por 3 horas. El carbón se lavó varias veces con agua desionizada, se secó a 80°C durante 24 horas y finalmente se almacenó [5].

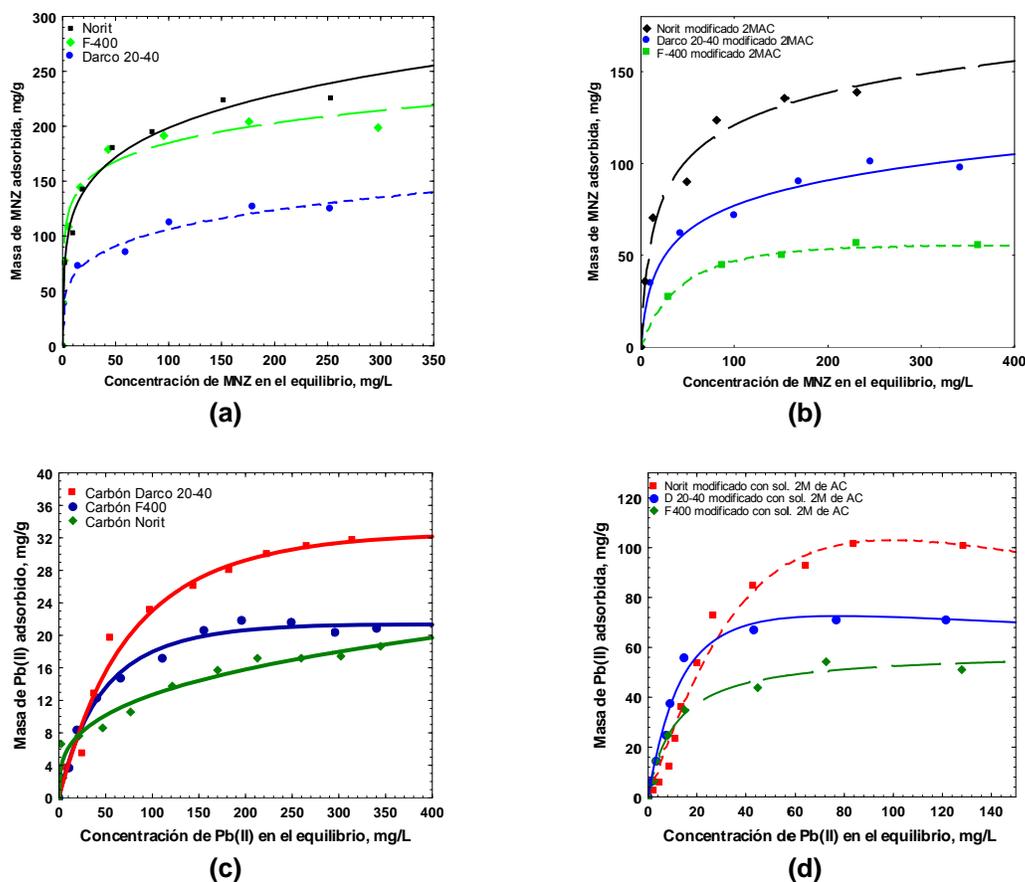
Los datos experimentales para el equilibrio de adsorción de MNZ y Pb(II) sobre los carbones activados y modificados se obtuvieron en un adsorbedor de lote. El adsorbedor de lote consistió en un tubo de centrifuga de 50 mL, al cual se le agregó una masa del adsorbente y 40 mL de una solución de concentración inicial conocida de MNZ o Pb(II). Posteriormente, el adsorbedor de lote se sumergió parcialmente en un baño de temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio. La concentración del MNZ se midió por espectroscopía de UV y la del Pb(II) por absorción atómica. La masa de MNZ o Pb(II) adsorbida se calculó por medio de un balance de masa.

## 3. Resultados y discusión

Se obtuvieron las isotermas de adsorción del MNZ y Pb(II) sobre los carbones Darco, Norit y F400 sin y con modificación química a pH = 5 y T=25 °C. En la Figura 1 (a)-(d) se puede apreciar que la capacidad de adsorción varía significativamente dependiendo del tipo del carbón activado. Del mismo modo, se puede observar que la capacidad de los carbones activados sin modificación para adsorber MNZ y Pb(II) disminuyó de la siguiente manera: Norit > F400 > Darco (para MNZ) y Darco >F400 > Norit (para Pb(II)). Asimismo, se aprecia que la capacidad de los carbones activados con modificación química con AC para adsorber MNZ y Pb(II) disminuyó de la siguiente manera: Norit > Darco > F400 (para MNZ) y Norit > Darco >F400 (para Pb(II)).

**Tabla 1** Punto de carga cero de los carbones modificados y sin modificar.

Adsorbente	Norit	Norit 2AC	Darco	Darco 2AC	F400	F400 2AC
PCC	10.5	2.9	6.9	2.8	10.0	3.0



**Figura 1.** Isothermas de adsorción del MNZ y Pb(II) en solución acuosa sobre varios materiales carbonosos a pH=5 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Prandtl-Radke.

Se sabe que la adsorción de los compuestos aromáticos sobre materiales carbonosos está gobernada por las interacciones dispersivas entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático del adsorbato y los electrones  $\pi$  de los planos grafénicos de la superficie del carbono activado [6]. Estas interacciones se favorecen o desfavorecen dependiendo del contenido de grupos fenólicos o carboxílicos presentes en las orillas del grafeno. La Figura 1 (b) exhibe una disminución en la capacidad de adsorber MNZ sobre los carbonos activados modificados con AC, y este comportamiento se puede deber a los sitios carboxílicos que se agregaron en la modificación. Norit, F400 y Darco modificados con AC disminuyeron 1.6, 3.7 y 1.4 veces su capacidad de adsorber MNZ respectivamente. Por el contrario, la Figura 1 (d) muestra que los carbonos modificados con AC Norit, F400 y Darco incrementaron 7.5, 2.6 y 2.5 veces su capacidad para adsorber Pb(II), esto se atribuye a los sitios carboxílicos incorporados a la superficie del material tras la modificación con AC, así como el cambio en el punto de carga cero, ya que disminuyó al modificarlo, provocando que la superficie del carbono sea negativa a pH ácidos y favoreciendo las atracciones electrostáticas (Tabla 1).

#### 4. Referencias

- [1] Cechinel, M. A. P., de Souza, A. A. U. (2014) Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *J. Cleaner Production*, **65**, 342-349.
- [2] Kümmerer, K. (2003). Significance of antibiotics in the environment. *J. Antimicro. Chemoth*, **52**(1), 5-7.
- [3] Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.* **44**(15), 4295-4323.
- [4] Salazar-Rabago, J. J., Leyva-Ramos, R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *J. Environ. Manage.* **169**, 303-312.
- [5] Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. of carbon*, 227-406.

## Modelación Matemática del Proceso de Electroadsorción de As(V) Empleando Carbón Activado Granular

**M. A. Gonzalez Lara\***, **R. Santoyo Cisneros\***, **J. R. Rangel Méndez\***, **L. F. Chazáro Ruiz\***, **J. L. Nava\*\***, **L. F. Castañeda Ulloa\*\***, **M. Rosales Retana\*\***

\* División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4<sup>a</sup> sección, San Luis Potosí, S.L.P

[luis.chazaro@ipicyt.edu.mx](mailto:luis.chazaro@ipicyt.edu.mx)

\*\*Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingeniería Geomática e Hidráulica, Av. Juárez 77, Zona Centro, C.P. 36000, Guanajuato, Guanajuato, México.

**Palabras Clave:** Electroadsorción, arsénico(V), carbón activado

### Resumen

En este trabajo se propone un proceso de electroadsorción de As(V) sobre carbón activado granular (CAG) de origen mineral en la eliminación de dicho contaminante, como una nueva alternativa tecnológica. La primera etapa es la caracterización fisicoquímica/electroquímica del material adsorbente y una segunda etapa es la correspondiente a la electroadsorción de As(V). El CAG de este trabajo es un material esencialmente meso y microporoso, con un punto de carga cero de 9.85, con una capacidad máxima de adsorción de 1.78 mg/g y con algunos grupos oxigenados superficiales como carboxílicos, fenólicos y lactónicos. Mediante la caracterización electroquímica se obtuvo la capacidad de carga, la cual fue de 110 Fg<sup>-1</sup>. Finalmente, el proceso de adsorción sin estimulación eléctrica, permitió alcanzar una capacidad de adsorción de As(V) de 460 y 634 µg/g para 12 y 46 horas respectivamente. Sin embargo, al finalizar la imposición de 1.5 V fue de 708 y 936 µg/g para 4 y 26 horas respectivamente. Adicionalmente, se estudia la influencia de la hidrodinámica del proceso en flujo cruzado o paralelo en celda electroquímica, mediante simulación matemática.

### Introducción

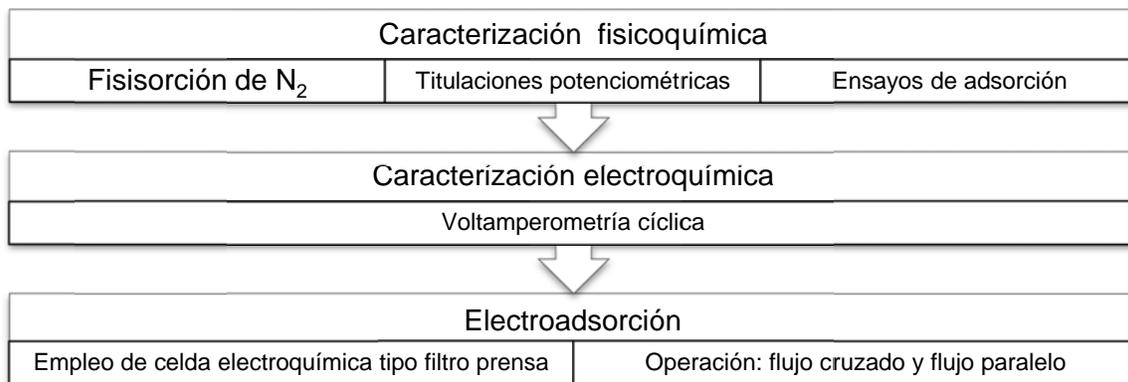
En zonas desérticas y semidesérticas, la principal fuente de agua es el agua subterránea. Sin embargo, la presencia de minerales en la corteza terrestre permite que ésta agua sea contaminada con especies como el arsénico. Éste contaminante es tóxico y además provoca el desarrollo de diversos tipos de cáncer

Actualmente existen diversas tecnologías para el tratamiento de agua de entre las cuales destacan: precipitación, coagulación-floculación, filtración, tecnologías de membranas, intercambio iónico, adsorción y métodos electroquímicos. La adsorción ha sido ampliamente estudiada, empleando carbón activado como principal adsorbente en la remoción de contaminantes de medios acuosos. Algunas tecnologías híbridas se caracterizan por la mezcla de dos de las antes mencionadas, la electroadsorción es una de ellas. Ésta última se define como un fenómeno de adsorción inducido por la polarización sobre la superficie de electrodos cargados [1]. En la actualidad, existen pocos

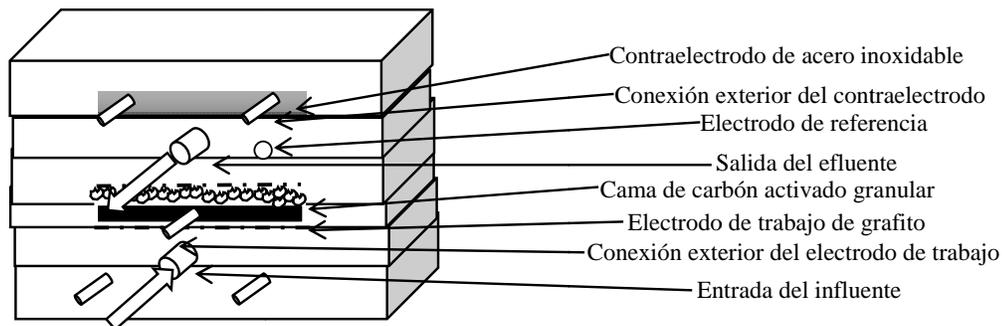
trabajos [2-4] enfocados al estudio de la electroadsorción del As(V) en CAG como una posible técnica de remediación de agua contaminada, donde se emplean materiales como titanio platinizado como electrodo de trabajo en celdas electroquímicas tipo filtro prensa. Aún se continua la investigación para comprender como ocurre este proceso de electroadsorción de As(V) cuando existe un material de electrodo alternativo al titanio.

## Materiales y métodos

En la realización de este trabajo, se empleó CAG F400 que fue previamente reducido a un tamaño de partícula de 250 – 500  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se dio inicio a la caracterización del F400 como se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Metodología experimental



**Figura 2.** Esquema de la configuración de la celda electroquímica tipo filtro prensa

## Resultados y discusión

El carbón activado es esencialmente micro y mesoporoso como se muestra en la Tabla 1. El área de éste se atribuye principalmente a estos dos tipos de poro. A un pH neutro la superficie se encontrará cargada positivamente debido a que es un pH por debajo del punto de carga cero (ver Tabla 2). Esta carga la proporcionan algunos grupos oxigenados superficiales como lo son: carboxílicos, lactónicos y fenólicos. La capacidad de adsorción del CAG está regida por la isoterma de Langmuir (ver Tabla 3), la cual indica una máxima capacidad de adsorción de 1.78 mg/g.

La capacidad de carga del carbón activado presentó un valor de  $110 \text{ Fg}^{-1}$  como capacitancia específica (ver Tabla 3). La polarización del carbón activado permite la formación de la doble capa eléctrica en el interior de los poros y de esta manera remover al contaminante mediante electroadsorción.

**Tabla 1.** Caracterización de fisisorción de  $\text{N}_2$

$A_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	Volumen		
	$V_{\text{micro}} (\text{m}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}} (\text{m}^3/\text{g})$	$V_{\text{macro}} (\text{m}^3/\text{g})$
878	0.311	0.088	0.006

**Tabla 2.** Caracterización de química superficial

Punto de carga cero	Química superficial		
	Sitos carboxílicos (mmol/g)	Sitos lactónicos (mmol/g)	Sitos fenólicos (mmol/g)
9.85	0.094	0.017	0.072

**Tabla 3.** Caracterización de ensayo de adsorción y caracterización electroquímica

Isoterma				Capacitancia específica ( $\text{Fg}^{-1}$ )
Langmuir		Freundlich		
$Q_{\text{máx}} (\text{mg/g})$	1.7869	$K_F (\text{mg/g} (\text{L/mg})^{1/n})$	0.9734	110
$b (\text{L/mg})$	1.3595	$n$	1.666	
$R^2$	0.9634	$R^2$	0.9448	

En la Tabla 4 se resumen los resultados de un proceso de electroadsorción de As(V) en la celda electroquímica tipo filtro prensa en dos diferentes plazos de tiempo con una etapa de adsorción y otra de electroadsorción. La capacidad de adsorción se ve incrementada al ser aplicado un potencial eléctrico sobre el CAG. Un flujo paralelo o cruzado a las líneas de campo eléctrico permitirán conocer el impacto hidrodinámico en el proceso de electroadsorción. La simulación de este tipo de flujos en el interior permitirá el estudio de una mejor humectación en el interior de los poros del carbón activado y así mismo el desarrollo de nuevas configuraciones de celdas electroquímicas para el proceso de electroadsorción de As(V), operando como una columna de adsorción, lo cual se discutirá durante la presentación de este trabajo.

**Tabla 4.** Parámetros obtenidos durante el proceso de electroadsorción de As, de este trabajo empleado agua sintética con solo As(V).

Potencial (V)	Tiempo (h)	Concentración As ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Capacidad de adsorción ( $\mu\text{g/g}$ )
Plazo corto			
Inicial	0	3.23	0
0	12	2.06	460
1.5	4	1.46	708
Plazo largo			
Inicial	0	3.10	0
0	46	1.51	634
1.5	26	0.93	936

## Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero a través del proyecto CONACYT Atención a problemas nacionales No. 789. A Elizabeth Cortez, Anely Fernández, Guillermo Vidriales y María del Carmen Rocha por el apoyo técnico, y al LAMBAMA por los análisis ICP.

## Referencias

1. Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010) A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 552–559.
2. Bain, E. J., Calo, J. M., Spitz-Steinberg, R., Kirchner, J., & Axén, J. (2010) Electrosorption/Electrodesorption of Arsenic on a Granular Activated Carbon in the Presence of Other Heavy Metals, *Energy and Fuels*, 24(6), 3415–3421.
3. Jean-Mackson Beralus, Ramiro Ruiz-Rosas, Diego Cazorla-Amorós, & Morallón, E. (2014) Electroadsorption of arsenic from natural water in granular activated carbon, *Front. Mater.*, 1, 28.
4. Fan, C. S., Tseng, S. C., Li, K. C., & Hou, C. H. (2016) Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization, *Journal of Hazardous Materials*, 312, 208–215.

## Síntesis de rGO-Cu por oxidación controlada de nanoplaquetas de grafeno

**Melissa Moreno, Lucía Rodríguez, Uriel Sierra\*, Salvador Fernández\*.**

\* Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

**Palabras Clave:** grafeno, grafeno-plata, grafeno-magnetita.

### Resumen.

Se presenta un protocolo de síntesis de nanocompuestos de cobre-óxido de grafeno reducido (Cu-rGO) empleando óxido de grafeno (GO) de bajo contenido de grupos funcionales; los óxidos se preparan por oxidación controlada de nanoplaquetas de grafeno (NPG) obtenidas por exfoliación en fase líquida de grafito por mezclado de alto esfuerzo de corte. Los nanocompuestos se sintetizan usando el GO aislado mezclándolo con soluciones de sales de cobre y reduciendo las mezclas.

### Introducción.

La preparación de nanocompuestos o híbridos de grafeno con nanopartículas metálicas (NPMs) es un tema de relevancia científica y tecnológica debido a que los híbridos pueden conjugar las propiedades de las láminas de grafeno, entre las que destacan la enorme conductividad eléctrica y resistencia mecánica<sup>1</sup>, donde las nanopartículas depositadas sobre las láminas de grafeno aportan conducción eléctrica, térmica o magnética adicional. Entre las posibilidades de uso de los nanocompuestos de grafeno-NMP se encuentran su uso como materia prima en la elaboración de catalizadores de reacciones orgánicas<sup>2</sup>, la fabricación de celdas electroquímicas o fotovoltaicas<sup>3</sup>, la manufactura de sensores<sup>4</sup>, baterías, condensadores y supercondensadores<sup>5</sup>, por mencionar algunas. El despliegue industrial de las aplicaciones requiere de métodos sencillos y económicos de manufactura; se concibe que los híbridos podrían ser preparados al poner en contacto precursores de NPMs con suspensiones de grafeno exfoliado, cuya deslaminación se facilitaría si contaran con un bajo grado de oxidación, el procedimiento se finalizaría por reducción de las suspensiones generando rGO-NPMs. Describimos aquí la viabilidad del planteamiento.

### Materiales y método.

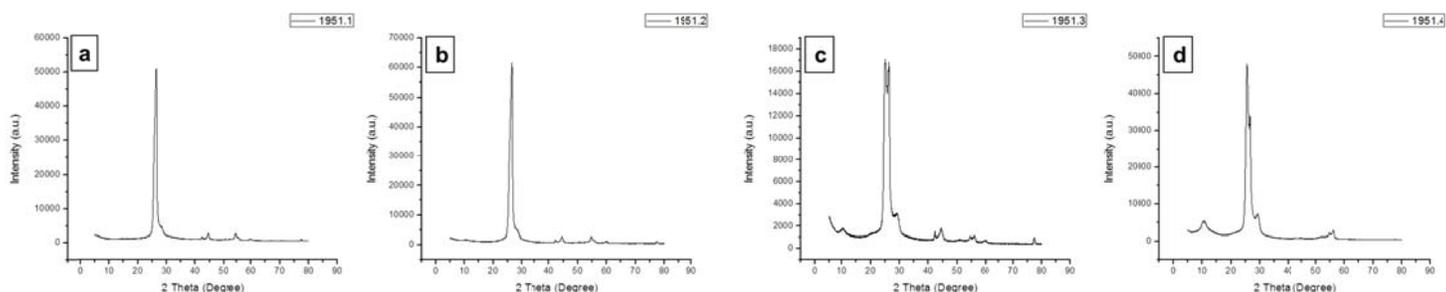
Muestras de nanoplaquetas de grafeno, obtenidas por tratamiento de alto esfuerzo de corte utilizando grafito comercial Aldrich, se oxidaron por adición de  $\text{KMnO}_4$  a suspensiones de materiales de grafeno en ácido sulfúrico concentrado. Las oxidaciones se auxiliaron por irradiación con ultrasonido o por agitación mecánica. Los productos se analizaron por FTIR, Raman, TGA, TEM y SEM.

La síntesis de nanocompuestos de rGO-Cu se hizo preparando suspensiones de los grafenos oxidados en diferentes solventes; a las suspensiones se agregó sulfato de cobre hidratado y añadieron agentes reductores para finalmente aislar y caracterizar los productos.

## Resultados y discusión.

Debido a que los materiales grafiticos son insolubles en cualquier solvente de reacción, su oxidación es un proceso heterogéneo que depende de fenómenos de superficie y transferencia de masa de los reactivos oxidantes; en este sentido, estimamos que las oxidaciones deben facilitarse e incluso controlarse si se utilizan materiales previamente exfoliados que cuenten con una mayor área superficial que la de los grafitos no deslaminados.

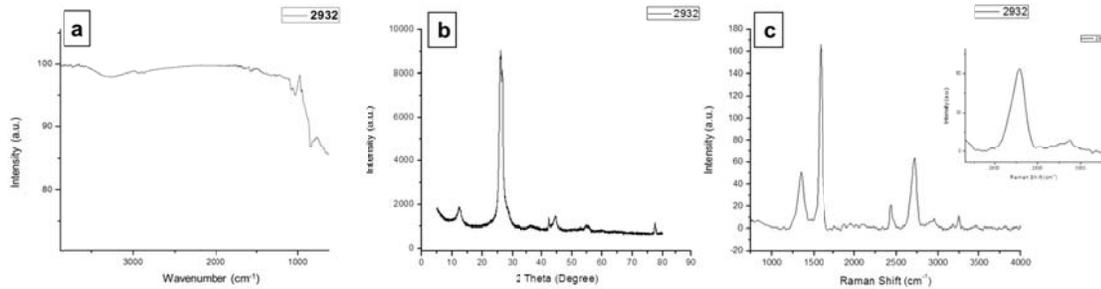
**Oxidación por ultrasonidos (US) en ausencia de agua:** Al irradiar por US suspensiones de NPG en ácido sulfúrico concentrado con diferentes cantidades de  $\text{KMnO}_4$  (adición de 50, 100, 200 y 500 mg a 1 g de grafeno) durante 2 horas y verter las mezclas resultantes sobre agua con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se encuentra que en las muestras tratadas con las cantidades menores de oxidante no se observa señales evidentes de grupos carboxilo (FTIR) ni la señal característica de GO alrededor de  $10.5^\circ$   $2\theta$  en XRD, mientras que las oxidadas con las mayores proporciones del oxidante muestran señales indicativas de grupos hidroxilo y carboxilo en FTIR mientras que el XRD muestra una señal característica de GO con intensidad creciente al aumentar la cantidad de oxidante, y una prominente señal de grafito en  $26.5^\circ$  ( $2\theta$ ), aunque su intensidad es mucho menor que la encontrada en el NPG precursor (Figura 1). Los resultados indican que es posible controlar el grado de oxidación, modificando la proporción de G-Oxidante.



**Figura 1.** XRD de NPG oxidado con diferentes cantidades de  $\text{KMnO}_4$  a) 50 mg, b) 100 mg, c) 200 mg y d) 500 mg.

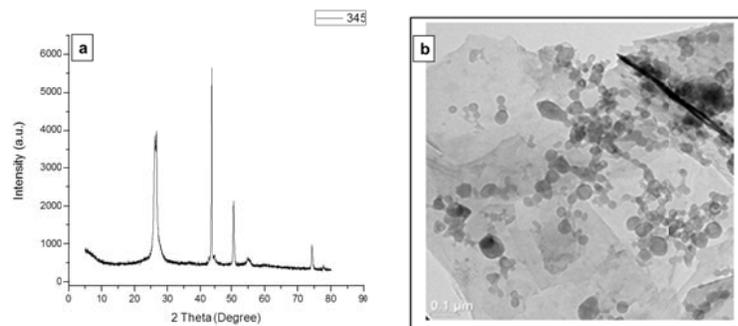
**Oxidación en presencia de agua, mezcla mecánica:** En la Figura 2 se muestra el FTIR, XRD y Raman de un material pre-exfoliado tratado con una relación 1:0.2 en peso de permanganato disuelto en agua por medio de agitación magnética por espacio de 2 horas; el infrarrojo muestra señales de grupos hidroxilo, el XRD muestra una pequeña señal que confirma la presencia de GO y la disminución de la intensidad de la señal grafitica (de

120,00 ua en el precursor a 8,000 ua en el oxidado). El espectro Raman del producto indica un bajo grado de deterioro del material ( $I_D/I_G = 0.31$ ) y la geometría de la banda 2D no muestra señales de la componente 2D<sub>2</sub> señalando un alto grado de exfoliación. Como en el sistema anterior, el resultado indica la posibilidad de manejar el grado de oxidación en el producto.



**Figura 2. Análisis de GO por oxidación de NPG a) FTIR, b) espectro Raman y c) XRD con banda 2D.**

**Síntesis de nanocompuestos:** Al tratar la muestra previa por mezclado de alto esfuerzo de corte en etilenglicol conteniendo sulfato de cobre y reduciendo la mezcla por adición de ácido ascórbico, se obtiene un producto cuyo XRD muestra una señal de grafito de muy baja intensidad (< 4,000 ua) al igual que las reflexiones de cobre metálico, en la Figura 3A es de notar la desaparición de la señal de GO en el producto final, lo que indica su paralela reducción; en la imagen TEM se aprecia el depósito de NPs de cobre (Figura 3B).



**Figura 3. a) XRD de grafito dopado con NPs de cobre y b) imagen TEM del depósito de NPs.**

Los resultados indican que puede lograrse una oxidación más controlada de los materiales de grafito y que suspensiones de éstos pueden ser dopados con facilidad para obtener nanocompuestos de rGO-Cu.

### Conclusiones.

Es posible controlar la oxidación de NPG modificando las relaciones en peso de G-oxidante, como es de esperarse el aumento en la proporción del segundo incrementa el grado de oxidación del producto obtenido. Las variaciones mostradas tienen la ventaja de ser más simples y rápidas que las reportadas, además de requerir menores cantidades de ácido (la mitad de las usualmente utilizadas) y oxidante (de 10 a 15 veces menos de las cantidades típicamente usadas); también, los tiempos de aislamiento y purificación requeridos se disminuyen en proporciones similares. La menor oxidación es suficiente para facilitar el depósito de sales metálicas y su posterior reducción a NPs de metal.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 281164 de consolidación 2017 del "Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos". Uriel Sierra agradece a el apoyo al Banco Nacional de Obras y servicios Públicos, S.N.C., en el Fideicomiso No. 2138 "FONDO SECTORIAL CONACYT-SECRETARIA DE ENERGÍA-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA", para la realización de este trabajo.

### Referencias

- 1.- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *SCIENCE*. 2004; 306: 666-669.
- 2.- Sunil P Lonkar and Ahmed A Abdala; *J Thermodyn. Applications of Graphene in Catalysis*. *J. Thermodyn. Catal.* 2014; 5: 132.
- 3.- R. Irani, N. Naseri, S. Beke. A review of 2D-based counter electrodes applied in solar-assisted devices. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016; 324: 54–81.
- 4.- Seba Sara Varghese, Saino Hanna Varghese, Sundaram Swaminathan, Krishna Kumar Singh and Vikas Mittal. Two-Dimensional Materials for Sensing: Graphene and Beyond. *Electronics* 2015; 4: 651-687.
- 5.- Mai Zhanga,b, K.P. Annamalaia, Lile Liua, Tianlu Chena and Yousheng Tao. A Mini Review Over the Applications of Nano-Carbons and Their Composites in Supercapacitors. *Recent Innovations in Chemical Engineering*, 2016; 9: 4-19.

## Influencia del tamaño de partícula en la oxidación del carbón lavado con medios densos

**A.H. Gómez-Gutiérrez<sup>\*</sup>, N.V. Pérez-Aguilar<sup>\*</sup>, M.C. Barriocanal-Rueda<sup>\*\*</sup>, J.E. Hernández Chavero<sup>\*</sup>, A. Rodríguez Monreal<sup>\*\*\*</sup>, C. Nieto Delgado<sup>\*\*\*\*</sup>, E. Oyervides Muñoz<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

<sup>\*\*</sup> Departamento de Carbón, Energía y Medio Ambiente, INCAR-CSIC, Francisco Pintado 26, 33011, Oviedo, Asturias, España.

<sup>\*\*\*</sup> Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5, Monclova, Coahuila.

<sup>\*\*\*\*</sup> División de Ciencias Ambientales, IPICYT, Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4 sección, 78216 San Luis Potosí, México.

### Resumen

El coque es un combustible sólido de alta tecnología preparado a partir de carbón, que se utiliza para la fundición de hierro gris. México cuenta con importantes yacimientos de carbón en el estado de Coahuila, sin embargo, la demanda de coque de fundición debe cubrirse con productos importados. La concentración de contaminantes como azufre y cenizas es uno de los parámetros de calidad del coque de fundición, que probablemente podrían controlarse desde el beneficio del carbón mineral. El lavado de carbón con medios densos es una etapa del beneficio que consiste en la separación física de los contaminantes en función de la gravedad específica. Por otro lado, el lavado tiene efectos indeseables porque provoca la oxidación de la superficie expuesta del carbón. En esta investigación se evalúa de manera cuantitativa el grado de oxidación de dos muestras de carbón lavado con medios densos utilizando el método de Boehm. Las muestras de carbón se procesaron para utilizar tres fracciones de tamaños de partícula y se lavaron con soluciones de nitrato de calcio. La concentración de grupos oxidados superficiales se calculó con un balance de masa. Los resultados indicaron que existe una relación inversa entre el tamaño de partícula y la concentración de grupos oxidados totales, y una relación directa con la densidad relativa de la solución de lavado.

**Palabras Clave:** Carbón Mineral, Beneficio de carbón, Lavado con medios densos, Oxidación de carbón.

### Introducción

Coahuila concentra en la Región Carbonífera los yacimientos más abundantes de carbón en el país, aportando 98% de la producción anual a nivel nacional. Aproximadamente 10% del carbón extraído se utiliza en la producción de coque metalúrgico. El carbón coquizable de esta región se caracteriza por concentraciones de azufre de 1.2% y 30% de materia volátil. El beneficio de carbón es un proceso de limpieza que incluye varias operaciones

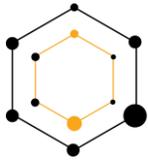
para separar las fases de carbón de interés, del azufre, cenizas y otras impurezas (Mesroghli, 2015). Una de las operaciones físicas para la separación de contaminantes más utilizadas por su versatilidad y bajo costo, es la separación por gravedad específica que se basa en el movimiento de partículas en respuesta a la fuerza de gravedad, en conjunto con otras fuerzas de interacción, por ejemplo, la resistencia debido a fluidos viscosos como el agua o el aire. El criterio de gradiente de concentración ( $\Delta\rho$ ) ayuda a entender la facilidad de separación, de acuerdo a la ecuación 1:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_l - \rho_f} \quad (1)$$

Donde  $\rho_h$  es la densidad de la fase pesada a separar,  $\rho_l$  la densidad de la fase ligera que se busca recuperar y  $\rho_f$  la densidad del fluido de separación. Si el gradiente de concentración es mayor a 2.5 la separación se realizará de manera sencilla (Willis, 2016). Para el lavado se utilizan líquidos pesados con gravedad específica entre 1.3 y 2.0. El gradiente de concentración obtenido permite seleccionar la  $\rho_r$  del medio de lavado en función de la limpieza del carbón recuperado (Magwai, 2016). Las fracciones más ricas en materia orgánica se recuperan en gravedades específicas menores de 1.5. Una forma de favorecer el lavado es mediante la clasificación de tamaños de partícula, separando fracciones gruesas de las fracciones finas en las que se concentran minerales como cuarzo, feldespatos, rutilo, piritita y vidrio volcánico. Sin embargo, debe señalarse que el procesamiento de carbón con diferente tamaño de partícula también provocaría la oxidación de la superficie. Por ello, el objetivo de esta investigación es evaluar el efecto del tamaño de partícula en la oxidación de la superficie del carbón cuando se lava con un medio denso de naturaleza iónica.

## Materiales y Métodos

Se utilizaron dos muestras de carbón provenientes de una mina de la Región carbonífera, que se identificaron como M1 y M2; las muestras se molieron con un mortero de porcelana y se tamizaron para separar las fracciones de partícula gruesas (entre 1mm y 420 $\mu$ m), medianas (desde 420 $\mu$ m a 212 $\mu$ m) y fina (menores a 212 $\mu$ m). El lavado de carbón se realizó con dos soluciones concentradoras preparadas con nitrato de calcio tetrahidratado grado reactivo de  $\rho_r$  1.4 y 1.5, que se pusieron en contacto con las muestras utilizando la relación L/S=3ml solución/g de carbón. El carbón se mezcló vigorosamente y se dejó en el lecho hasta que se observó la separación de las fracciones ligera y pesada. El carbón lavado recuperado se enjuagó sobre un papel filtro con abundante agua para eliminar cualquier posible contaminación por las soluciones concentradoras. Finalmente, las muestras se filtraron y se secaron por 12h a 30°C. Para cuantificar la concentración e identidad de grupos oxidados se utilizó la prueba de Boehm; una masa de muestra determinada se puso en contacto con un volumen de solución valorada 0.01N (relación S/L=3.75 g/mL), de hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio o carbonato de sodio. Las suspensiones se dejaron en agitación por 24h a 25°C hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, la fase líquida se filtró con membranas de 0.2 $\mu$ m de diámetro de poro y se tituló por potenciometría con una solución valorada de ácido clorhídrico 0.01N. La concentración de grupos oxidados superficiales se calculó con un balance de masa.



## Resultados y Discusión

La concentración y clasificación de los grupos oxidados superficiales de las fracciones gruesa, mediana y fina del carbón lavado se presentan en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1.** Concentración de grupos oxidados superficiales del carbón lavado de M1.

$\rho_r$ del medio de lavado	Grupos hidroxil terciarios	Grupos Lactónicos	Grupos carboxílicos	Grupos fenólicos	Acetatos y óxidos básicos	$C_T$ (mmol/g)
Fracción gruesa						
$\rho_r=1.4$	0.034	0.035	0.011	0.035	0.003	<b>0.12</b>
$\rho_r=1.5$	0.036	0.036	0.053	0.044	0.042	<b>0.21</b>
Fracción media						
$\rho_r=1.4$	0.032	0.019	0.040	0.027	0.050	<b>0.17</b>
$\rho_r=1.5$	0.044	0.037	0.062	0.052	0.097	<b>0.29</b>
Fracción fina						
$\rho_r=1.4$	0.017	0.053	0.047	0.025	0.085	<b>0.23</b>
$\rho_r=1.5$	0.055	0.097	0.069	0.064	0.125	<b>0.41</b>

**Tabla 2.** Concentración de grupos oxidados en la superficie del carbón lavado M2.

$\rho_r$ del medio de lavado	Grupos hidroxil terciarios	Grupos Lactónicos	Grupos Carboxílicos	Grupos Fenólicos	Acetatos y óxidos básicos	$C_T$ (mmol/g)
Fracción gruesa						
$\rho_r=1.4$	0.036	0.010	0.013	0.044	0.012	<b>0.12</b>
$\rho_r=1.5$	0.037	0.010	0.061	0.058	0.065	<b>0.23</b>
Fracción media						
$\rho_r=1.4$	0.045	0.014	0.049	0.053	0.040	<b>0.20</b>
$\rho_r=1.5$	0.046	0.041	0.068	0.055	0.099	<b>0.31</b>
Fracción fina						
$\rho_r=1.4$	0.050	0.055	0.046	0.045	0.040	<b>0.24</b>
$\rho_r=1.5$	0.071	0.045	0.069	0.080	0.135	<b>0.40</b>

La fracción fina de las muestras M1 y M2 registraron dos veces mayor concentración de grupos oxigenados que la fracción gruesa, y 1.5 veces mayor que la fracción mediana. Se observó una relación inversa entre el tamaño de partícula del carbón y la concentración de grupos oxigenados superficiales, y directa con la densidad relativa del medio de lavado. No se observó una diferencia importante en la concentración de grupos oxidados entre las dos muestras.

## Conclusiones

Existe una relación directa entre la densidad relativa del medio denso de lavado y el tamaño de partícula del carbón, por lo que, para prevenir la oxidación del carbón, debe evitarse el lavado de partículas finas con soluciones de densidad relativa de 1.5 o superior.

## Agradecimientos

Antonio Gomez agradece al CONACYT por la beca 403150, los autores agradecen las facilidades otorgadas por IMMSA SA de CV, Planta nueva Rosita, el INCAR-CSIC, así como el financiamiento para movilidad de estudiantes de fondos PROFOCIES-SEP 2015, a través de la CGEPI de la Universidad Autónoma de Coahuila.

## Referencias

1. Mesroghli, S., Yperman, J., Jorjani, E., Vandewijngaarden, J., Reggers, G., Carleer, G., Noaparast, M. (2015) Changes and removal of different sulfur forms after chemical desulfurization by peroxyacetic acid on microwave treated coals. *Fuel*, **154**, 59–70.
2. Wills, B.A., Finch, J.A. (2016) *Wills' Mineral Processing Technology An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. Ed. 8. Butterworth-Heinemann, USA. 223–244.
3. Magwai, M.K., Claassen, J.O. (2013) Near-gravity material experience at Leeuwpan coal mine. SACPS Bi-annual Conference, Secunda [http://s3.amazonaws.com/zanran\\_storage/www.sacoalprep.co.za/ContentPages/2501426370.pdf](http://s3.amazonaws.com/zanran_storage/www.sacoalprep.co.za/ContentPages/2501426370.pdf). Consultado 25/11/2016.

## **Detección de moléculas simples mediante listones de grafeno bicapa usando cálculo de primeros principios.**

**A. González-Cisneros\*, J. Ortiz-López\*\***

\* Instituto Politécnico Nacional, ESCOM, Av. Juan de Dios Bátiz s/n, 07738 Ciudad de México.

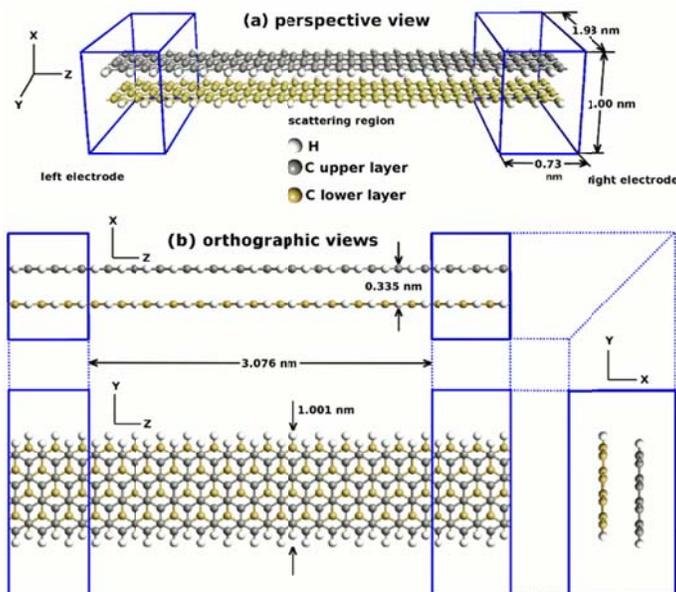
\*\* Instituto Politécnico Nacional, ESFM, Av. IPN s/n, Edificio 9 UPALM, 07738 Ciudad de México.

**Palabras clave:** grafeno, DFT, sensores

Se propone un dispositivo de dos terminales para la detección de moléculas CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O usando listones de grafeno bicapa (BG-NR) en arreglo Bernal como elemento transductor. A partir de los espectros de transmisión calculados mediante DFT se simula la respuesta corriente-voltaje (I-V) del dispositivo usando el formalismo Landauer-Büttiker. Las respuestas I-V de moléculas CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O atrapadas en el espacio interlamilar de BG se pueden usar como huellas digitales para identificar y distinguir una molécula de la otra.

### **Introducción.**

Los listones de grafeno (GNR) de doble capa (BG-NR) tienen propiedades de conducción interesantes para la detección de moléculas simples debido a que los estados extendidos que se forman en las orillas de los listones, que son responsables por la conducción, son muy sensibles a perturbaciones topológicas de los listones causadas, ya sea por defectos estructurales, o por la presencia de moléculas vecinas [1, 2]. El resultado es que se puede detectar la presencia de una sola molécula en la vecindad del BG-NR monitoreando el cambio de sus propiedades eléctricas. En este trabajo modelamos un sensor basado en dos cintas de grafeno zigzag (4-ZGNR en notación de [3]) ordenadas en apilamiento tipo Bernal A-B. Usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y funciones de Green fuera de equilibrio (NEGF), simulamos las características I-V con o sin tres moléculas simples (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) dentro del espacio interlamilar.

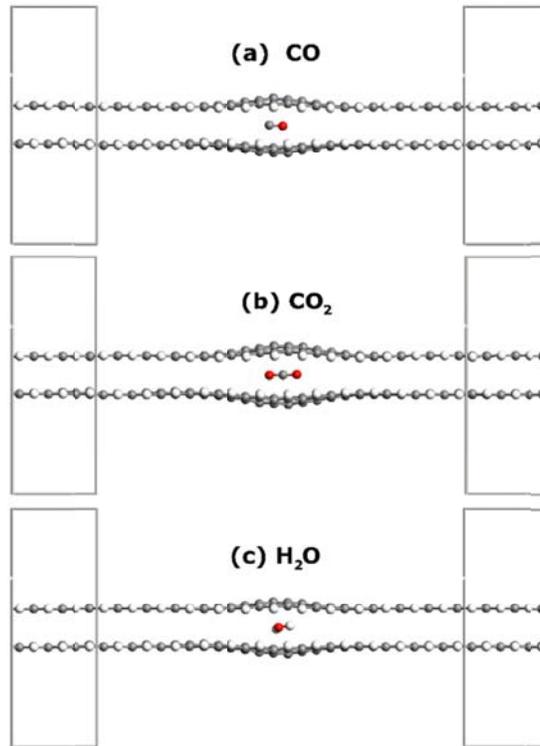


**Figura 1.** Configuración del sensor BG-NR; (a) vista en perspectiva (b) vista ortográfica donde se puede visualizar las dimensiones del dispositivo. Los electrodos son simulados como un dopaje en los extremos indicados con líneas azules. Los GNR superior del inferior se han coloreado de manera diferente para poder distinguir uno del otro.

**Modelo y método computacional.** La **Figura 1** muestra el modelo del sensor BG-NR y sus dimensiones. Los bordes zigzag están pasivados con hidrogeno. Los cálculos fueron hechos usando el programa Atomistix Tool Kit (ATK) [4]. El sistema se divide en tres partes: la fuente, la región central de dispersión y el drenado. Para la obtención de las curvas I-V se usa el formalismo de Landauer-Büttiker [5]. Los GNR se construyen con distancias interatómicas C-C y C-H de 1.399 and 1.100 Å, respectivamente. En el calculo se usa el funcional Perdew-Zunger (LDA-PZ) de correlación de intercambio, una base zeta-simple para los orbitales y 1x1x50 para el muestreo k.

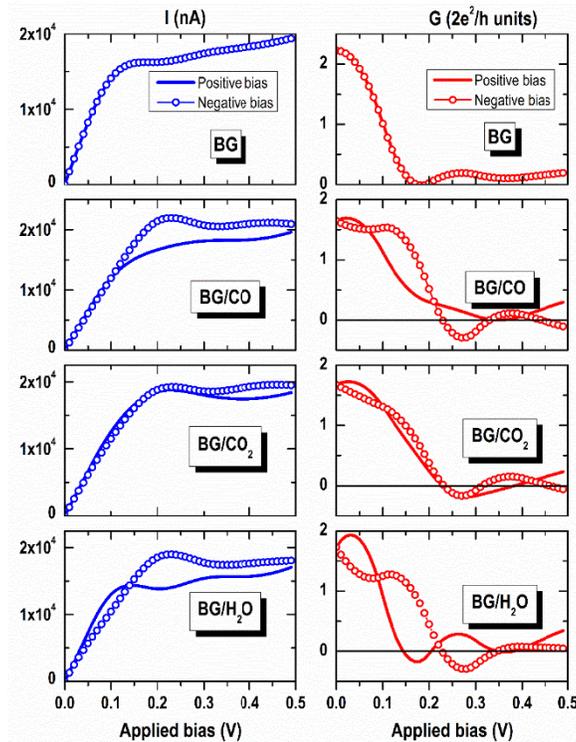
### Resultados y Discusión.

La **Figura 2** muestra la configuración del sensor después de la optimización geométrica con las moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O inicialmente colocadas en el centro geométrico del espacio interlaminar de la región central de dispersión del BG-NR. Puede notarse claramente cómo la presencia de las moléculas deforma la estructura de ambas GNR.



**Figura 2.** Configuración de equilibrio las moléculas usadas en este trabajo dentro del espacio interlamina de la BG-NR: (a) monóxido de carbono, (b) dióxido de carbono (c) agua. La molécula hace que la estructura de los GNR cambie debido a la optimización de la geometría, para la cual, se minimiza la energía.

En la **Figura 3** se presentan las curvas I-V (color azul) y la conductancia G o derivada  $dI/dV$  (color rojo) para voltajes de -0.5 a +0.5 V, con y sin moléculas en el espacio interlamina. El signo de voltaje aplicado se define como la diferencia entre la tensión de electrodo izquierdo menos la tensión del derecho  $V_b = V_L - V_R$ . Una corriente positiva implica entonces un flujo de electrones del electrodo derecho al izquierdo. Por conveniencia, las gráficas de I-V se presentan de manera que las señales del tercer cuadrante (voltajes y corrientes negativos) se muestran con círculos abiertos trasladados al primer cuadrante (voltajes y corrientes positivos) lo cual permite apreciar si la respuesta I-V es o no simétrica respecto del voltaje aplicado. Con la misma intención, en las gráficas de G el comportamiento a voltajes negativos (también mostrado con círculos) se ha trasladado del segundo al primer cuadrante. Se puede notar que las curvas I-V y G son completamente simétricas en el voltaje cuando no hay una molécula entre las BG-NR pero son notoriamente asimétricas cuando existe molécula entre ellas. A bajos voltajes, la respuesta es aparentemente óhmica en todos los casos, sin embargo, a partir de voltajes que dependen de cada molécula, la corriente tiende a saturarse hacia valores similares. Además, en las curvas I-V podemos notar un efecto de resistencia negativa diferencial (NDR) en todos los casos, que depende de si el voltaje aplicado es positivo o negativo.



**Figura 3** Graficas de las diferentes configuraciones estudiadas en el trabajo. Las curvas en azul muestran el comportamiento corriente-voltaje I-V, mientras que las curvas en rojo muestran la conductancia= $dI/dV$  en unidades del cuanto de conductancia eléctrica  $G_0$ .

## Referencias

1. Miyamoto Y., Nakada K., Fujita M. (1999) First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons. *Phys. Rev. B*. **59** (15), 9858-9861.
2. An Y., Ji W., Yang Z. (2012) Z-like Conducting Pathways in Zigzag Graphene Nanoribbons with Edge Protrusions. *J. Phys. Chem. C* **116**, 5915–5919.
3. Li Z., Qian H., Wu J., Gu B-L., Duan, W. (2008) Role of Symmetry in the Transport Properties of Graphene Nanoribbons under Bias. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206802 (1-4).
4. Atomistix ToolKit [www.quantumwise.com](http://www.quantumwise.com); Brandbyge M., Mozos J.L., Ordejón P., Taylor J., Stokbro K. (2002) Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B*, **65**, 165401.
5. Buttiker M., Imry Y., Landauer R., Pinhas S. (1985) Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B*, **31**, 6207–6215.

## Propiedades del carbón de hueso modificado con especies metálicas para la defluoración del agua

Rojas Mayorga, C.K.<sup>\*</sup>, Bonilla Petriciolet A.<sup>\*\*</sup>, Silvestre Albero J.<sup>\*\*\*</sup>, Aguayo Villarreal I.A.<sup>\*</sup>, Barragán Vázquez F.J.<sup>\*</sup>, Ibarra Galván V.<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Universidad de Colima, Carr. Colima-Coquimatlán Km. 9, 28400 Coquimatlán, Col., México.

<sup>\*\*</sup> Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos Ote. No. 1801, Fracc. Bona Gens, 20256 Aguascalientes, Ags., México.

<sup>\*\*\*</sup> Universidad de Alicante, Carretera San Vicente del Raspeig, s/n, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante., España.  
crojas1@ucol.mx

**Palabras Clave:** carbón de hueso, defluoración, adsorción.

### Resumen

En este trabajo se reporta la modificación química del carbón de hueso utilizando cloruro de lantano, hierro y aluminio con la finalidad de mejorar su capacidad de adsorción de F<sup>-</sup> del agua. Se utilizó un diseño de experimentos L<sub>9</sub> para estudiar el efecto de las variables del proceso de impregnación sobre las propiedades de remoción de F<sup>-</sup> del carbón de hueso modificado. Con este diseño experimental se identificaron las condiciones más favorables para mejorar las propiedades de adsorción de este adsorbente. Se llevó a cabo la caracterización de los adsorbentes modificados empleando FTIR, DRX y XPS. Se determinó que la sal metálica modificó la estructura física y química del carbón de hueso. Los resultados obtenidos indican que es posible obtener un incremento en la capacidad de adsorción de F<sup>-</sup> del carbón de hueso entre 50 - 220 %, dependiendo de la especie metálica empleada.

### Introducción

El carbón de hueso (CH) es un adsorbente comercial que se obtiene a partir del tratamiento térmico de residuos oseos bovinos. Este material de naturaleza inorgánica se encuentra constituido principalmente por hidroxapatita y ha sido considerado como un adsorbente con amplio potencial para la remoción de F<sup>-</sup> del agua para consumo humano [1]. Sin embargo, la eficacia de adsorción del CH puede ser mejorada a través de la incorporación de especies metálicas en su superficie. Las especies catiónicas tienen la capacidad de atraer significativamente aniones, entre ellos el F<sup>-</sup>, debido a su alta carga y a su pequeño tamaño iónico [1]. No obstante, se carece de estudios que determinen si es posible mejorar las propiedades de adsorción del CH para la remoción de F<sup>-</sup> del agua empleando una impregnación con sales metálicas. Considerando lo anterior, en este trabajo se analiza el efecto del proceso de impregnación de CH empleando 3 especies metálicas diferentes, es decir, cloruro de lantano, cloruro de hierro y cloruro de aluminio, y su desempeño en la adsorción de F<sup>-</sup> del agua. También, se reporta la caracterización realizada para los mejores adsorbentes sintetizados con la finalidad de conocer el mecanismo de adsorción y la interacción entre el F<sup>-</sup> y el CH modificado.

## Metodología

Se sintetizó el CH en un horno tubular empleando las condiciones determinadas en un estudio previo [2]. Posteriormente, se modificó la química de superficie del CH utilizando 3 sales de metálicas: a) cloruro de lantano, b) cloruro de hierro y c) cloruro de aluminio. Se utilizó un arreglo ortogonal tipo Taguchi L9 para cada sal metálica empleada. Posteriormente, se realizaron estudios de equilibrio en condiciones batch a 30 °C y pH 7. Se realizó un análisis estadístico de los resultados para establecer las condiciones más apropiadas para el proceso de impregnación empleando el concepto de señal-ruido. Finalmente, se realizó la caracterización de las muestras de CH con las mejores propiedades de adsorción de fluoruros empleando las técnicas analíticas de FTIR, DRX y XPS.

## Resultados

Se obtuvieron 27 muestras de CH modificados con el diseño experimental utilizado. Los resultados obtenidos indicaron que la capacidad de adsorción de fluoruros del agua se incrementó para la mayoría de las muestras de CH modificadas con las sales metálicas. Se identificó que la capacidad de adsorción de fluoruros del CH modificado depende de la especie metálica empleada, así como de las condiciones del proceso de modificación química. Las muestras modificadas con cloruro de aluminio presentaron capacidades de adsorción sobresalientes en comparación con las muestras modificadas con cloruro de lantano y cloruro de hierro. Se logró obtener un CH modificado con una capacidad de adsorción de fluoruros cercana a 24 mg/g, ver Figura 1a. De acuerdo con los resultados de caracterización de los adsorbentes, se determinó que la sal metálica modificó la estructura física y química del carbón de hueso. Los iones metálicos sustituyeron parcialmente al calcio estructural de la hidroxiapatita formando nuevos enlaces con grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  y los grupos  $\text{OH}^-$  de la hidroxiapatita. La adsorción de fluoruros se favoreció debido a la incorporación del ión metálico en la estructura del carbón de hueso y se estableció que el mecanismo de remoción sigue involucrando un intercambio iónico entre los iones  $\text{F}^-$  y los  $\text{OH}^-$ .

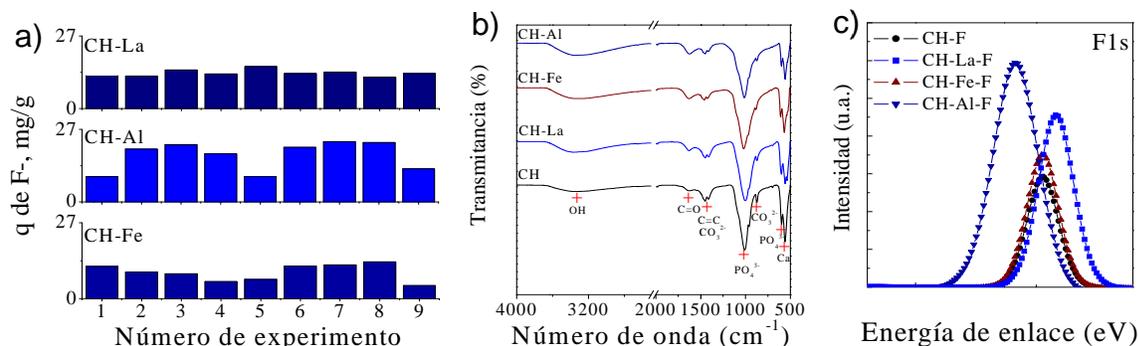


Figura 1. a) Capacidad de adsorción de  $\text{F}^-$  de los CH modificados con especies metálicas, b) Espectro FTIR y c) Espectro XPS de los CH modificados con las mejores propiedades de adsorción de  $\text{F}^-$ .

## Conclusiones

La modificación química del carbón de hueso con especies metálicas es una alternativa interesante para mejorar sus propiedades de adsorción de fluoruros del agua. En forma particular, se puede incrementar en un 220% la capacidad de remoción de este adsorbente con las sales metálicas utilizadas en este estudio.

## Referencias

1. Bhatnagar A., Kumar E., Sillampa M., "Fluoride removal from water by adsorption", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, p. 811-840, 2011.
2. Rojas-Mayorga C.K., Bonilla-Petriciolet A., Aguayo-Villarreal I.A., Hernández-Montoya V., Moreno-Virgen M.R., Tovar-Gómez R., Montes-Morán M.A., "Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 104, p. 10–18, 2013.

## Síntesis fotoasistida de materiales de carbono nanoporosos

**M. C. Fernández de Córdoba<sup>\*</sup>, L. Balán<sup>\*\*</sup>, C. O. Ania<sup>\*</sup>**

<sup>\*</sup>CEMHTI (UPR 3079), CNRS, Univ. Orléans, 45071 France

<sup>\*\*</sup>IS2M, CNRS Univ. Haute Alsace, Mulhouse, 68057 France

**Palabras Clave:** materiales de carbono nanoporosos, luz UV, porosidad controlada.

### Resumen

Dentro del marco de la química verde, se ha desarrollado un nuevo método, sencillo, limpio y rápido para preparar materiales de carbono nanoporosos. Mediante la condensación fotoasistida de distintos precursores orgánicos con luz UV, se han obtenido materiales de carbono que presentan unas propiedades texturales muy diferentes. Se ha observado cómo gracias a lo específicas que son estas reacciones, además del ahorro energético y de tiempo que proporciona esta nueva estrategia, se pueden obtener materiales de carbono con unas propiedades texturales predeterminadas, "a medida", en el rango de micro- y mesoporosidad, incrementando considerablemente el atractivo del empleo de esta nueva vía de síntesis. Además esta nueva estrategia fotosintética ha permitido la incorporación de partículas metálicas de oro y plata en un solo paso, a partir de la adición de sales de  $\text{KAuBr}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  respectivamente.

### Introducción

Dada su versatilidad y numerosas aplicaciones en adsorción, catálisis y fotocatalisis, detección y separación, sensores, almacenamiento de gases, etc... en la actualidad, la búsqueda de nuevas estrategias de síntesis para la fabricación de carbones nanoporosos con unas propiedades texturales específicas es de suma importancia, tanto en el mundo académico como a nivel industrial [1]. Habitualmente, las rutas convencionales de síntesis se basan en la activación térmica (activación física y/ o química) de una gran variedad de precursores. Generalmente, estos métodos no permiten controlar las características texturales de los materiales resultantes [2]. De otra manera nos encontramos que las rutas de síntesis sol-gel, de nanomoldeo y de autoensamblaje que permiten la preparación de carbones con arquitecturas de poros bien definidas [3], suelen conllevar periodos de reacción muy largos, dificultando cualquier perspectiva de producción y comercialización a gran escala.

Por otro lado, el uso de reacciones fotoinducidas, que presentan ventajas como la activación selectiva de reactivos, mayor eficiencia energética (ahorro de tiempo y energía), etc... entre otras, está adquiriendo una relevancia cada vez mayor en el campo de la química sintética, ofreciendo una prometedora alternativa para la preparación y modificación de materiales de carbono.

Por tanto, el propósito de este estudio era explorar el uso de reacciones fotoinducidas a temperatura ambiente para la preparación de materiales de carbono nanoporosos con composición química y porosidad controladas.

## Materiales y Métodos

Se utilizaron galacetofenona (GA), pirogalol (PG), bisfenol A (BA) y 2,3-dihidroxi-naftaleno (DN), como precursores orgánicos. Glioxal, Pluronic F127, HCl (37%) y etanol como otro reactivo, surfactante, aditivo y disolvente respectivamente. La condensación fotoasistida de estos precursores se lleva a cabo a temperatura ambiente. Para ello, la mezcla de reactivos en etanol en presencia de HCl, se expone a una luz UV de 365 nm durante 60 min hasta obtener un sólido viscoso y marrón. Finalmente, las resinas anteriormente obtenidas, se pirolizan a 600 °C (2 °C/ min) durante 2 horas, en atmósfera de Ar (120mL/min), dando lugar a los diferentes materiales de carbono (XX-py). Para la incorporación de partículas de oro y plata en los materiales, sencillamente se añadió a la mezcla inicial de reactivos, sales de  $\text{KAuBr}_4$  o  $\text{AgNO}_3$  respectivamente.

Se llevó a cabo la caracterización de los materiales obtenidos a través del análisis elemental, espectroscopía XPS, RMN de estado sólido  $\{^{13}\text{C}\}$ , análisis textural mediante isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  (77 K) y  $\text{CO}_2$  (273 K), determinación del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , estudios de espectroscopía Raman, estudios termogravimétricos, microscopía SEM y TEM.

## Resultados y Discusión

A continuación, se muestran las características principales de los carbones obtenidos después del tratamiento térmico a 600 °C de las resinas, **Tabla 1**. Todos los materiales presentaron una porosidad bien definida y diferente, con áreas superficiales BET que van desde los 10 hasta los 720  $\text{m}^2/\text{g}$ . Además, los materiales de carbono preparados presentan distribuciones de tamaños de poro diferentes. Por ejemplo, la muestra BA-py no presenta mesoporosidad pero sí microporosidad estrecha, al contrario que la muestra GA-py que presenta un buen desarrollo de la porosidad en el intervalo de microporos y mesoporos. Queda así patente como cambiando la química del precursor orgánico utilizado, es posible modular la porosidad dentro del intervalo de micro / mesoporosidad, así como la morfología a escala nanométrica [4].

**Tabla 1.** Nomenclatura y características texturales y físico-químicas principales de los materiales de carbono nanoporosos sintetizados.

Carbon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{PORES}}^{\text{a}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MICRO}}^{\text{b}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{MESO}}^{\text{b}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$W_{\text{O},\text{CO}_2\text{DR}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	C (wt.%)	H (wt.%)	O (wt.%)
GA-Py	620	0.90	0.15	0.74	0.15	9.1	91.6	2.3	6.1
PG-Py	720	0.68	0.21	0.45	0.22	8.3	90.3	2.4	7.4
BA-Py	10	0.003	--	--	0.20	8.3	92.5	2.8	4.7
DN-Py	486	0.24	0.18	0.06	0.19	7.3	92.1	2.9	5.0

<sup>a</sup> Evaluado a  $p/p^0$  0.99

<sup>b</sup> Evaluado con el método 2D-NLDFT aplicado a la isoterma de  $\text{N}_2$  (77K).

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado gracias al proyecto, European Research Council Consolidator Grant (ERC-CoG-648161-PHOROSOL).

## Referencias

1. Gogotsi, Y.; Presser, V. (2013) Carbon Nanomaterials, Second Edition; Eds.; Advanced Materials and Technologies; CRC Press.
2. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F.(2006) Activating Carbon. Elsevier Science and Technology books, Oxford.
3. Lu, A.-H.; Zhao, D.; O'Brien, P.; Craighead, H.; Kroto, H. (2009) Nanocasting; RSC Nanoscience & Nanotechnology; The Royal Society of Chemistry.
4. Balan, L.; Fernandez de Córdoba, M.C.; Zaier, M.; Ania, C.O. (2017) A green and fast approach to nanoporous carbons with tuned porosity: UV-assisted condensation of organic compounds at room temperature. *Carbon* **116** 264–274.

## Alótropos de carbono expuestos a campos de radiación gamma analizados con Luminiscencia estimulada ópticamente (OSL) para su posible uso en dosimetría.

A. Ortiz-Morales<sup>1,3</sup>, B. Leal Acevedo<sup>3</sup>, J. Ortiz-Lopez<sup>2</sup>, G.L. Rueda-Morales<sup>2</sup>, G. Ortega-Cervantes<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, UPIITA, Av. IPN, No. 2580 Col. La Laguna Ticomán, Gustavo A. Madero. México, D.F., C.P. 07340,

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, ESFM, s/n. Col. San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero. México, D.F., C.P. 07738,

<sup>3</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica, Instituto de Ciencias Nucleares, A.P. 70-543, 04510 México D.F., México.

**Palabras Clave:** radiación gamma, alótropos de carbono, luminiscencia estimulada ópticamente.

### Introducción

La luminiscencia ópticamente estimulada (OSL) se ha convertido en la técnica de elección para muchas áreas de dosimetría de radiación. La técnica está encontrando amplia aplicación en una variedad de campos de dosimetría de radiación, incluyendo monitoreo personal, monitoreo ambiental, dosimetría retrospectiva (incluyendo datación geológica y dosimetría de accidentes), dosimetría espacial y muchos más [1]. Actualmente se han desarrollado variadas formas de síntesis para la producción de alótropos de carbono, como: grafeno, grafito, nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, etc. Con diferentes aplicaciones como memorias, dispositivos biomédicos, transistores, etc. [2].

### Objetivo

Análisis de los parámetros asociados a los diferentes modelos de la OSL por sus siglas en inglés, (*energía de activación térmica  $E[eV]$ , constante de decaimiento*), para su posible uso como detectores de radiación ionizante.

### Resultados

Los parámetros asociados a los modelos de las muestras de grafito, hojuelas de grafeno y nanotubos de carbono de muti-pared se obtuvieron con diferentes modelos, obteniendo la concentración inicial de electrones constante de decaimiento, además que hay una relación entre la intensidad de la luz emitida por la muestra y la temperatura. La dosis umbral fue de 1 kGy para todos los alótropos. Se puede inferir que se encontró un pico característico para todas las muestras.

### Referencias

- 1.L. Bøtter-Jensen, S.W.S. McKeever and A.G. Wintle. Optically Stimulated Luminescence Dosimetry 2003.
- 2.S. W. S. McKeever, R. Chen Luminescence models. Radiation Measurements, 27, 625-661,1997.

## Electroadsorción de arseniato sobre electrodos de carbón activado granular: efecto de la química superficial.

R. Santoyo Cisneros\*, L.F. Cházaro Ruiz\*, J.R. Rangel Méndez\*.

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. División de Ciencias Ambientales. San Luis Potosí, S.L.P., México. \*E-mail: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

**Palabras Clave:** arseniato, carbón activado, electroadsorción.

### 1. Resumen.

La electroadsorción es un proceso de adsorción de iones o moléculas de una fase líquida a la superficie de un material adsorbente (electrodo), originada por una diferencia de potencial eléctrico entre la superficie del sólido y la fase líquida. En el presente trabajo se estudió la electroadsorción de iones arseniato sobre electrodos de malla de acero empacados con carbón activado granular F400. En los experimentos realizados se observó que al aplicar potenciales eléctricos positivos sobre el material, se incrementó hasta un 15% su capacidad de adsorción. Aunado a esto, se observó una cinética de adsorción más rápida al aplicar potenciales anódicos de 0.8 y 1.2 V vs Ag/AgCl(KCl sat). Adicionalmente, se evaluó el efecto del campo eléctrico en este mismo material con diferentes grados de oxidación durante el proceso de electroadsorción.

### 2. Introducción.

La presencia de arsénico en aguas naturales es un problema grave a nivel mundial, debido a sus efectos tóxicos ha sido catalogado como un contaminante prioritario en países como: USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwan, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón y la India. Las principales especies de arsénico presentes en aguas naturales son iones arseniato  $\text{AsO}_4^{-3}$  (As(V)) y arsenito  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  y  $\text{HAsO}_3^{-2}$  (As(III)). Sin embargo, los iones As(V) son más frecuentes en agua en condiciones aerobias (oxidantes), mientras que la forma As(III) se encuentra en condiciones anaeróbicas, en el agua de pozo o en el agua subterránea. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido que la concentración de arsénico en el agua potable no debe ser mayor a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ; mientras que en México la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994) establece como límite máximo permisible en agua de consumo humano una concentración de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  [1].

Los procesos más utilizados para la remoción de arsénico en agua incluyen: coagulación con aluminio y sales de hierro(III), el ablandamiento con cal, ósmosis inversa, electrodiálisis, adsorción sobre alúmina activada, carbón activado y óxidos férricos granulares, etc. Dentro de estas tecnologías, la adsorción con carbón activado es una de las más utilizadas para la remoción de especies de arsénico en agua, así como de otros iones y contaminantes orgánicos. El carbón activado es un material idóneo para el proceso debido a sus propiedades, tales como elevada área superficial, química superficial modificable, además de su costo beneficio. Un punto limitante del proceso de adsorción de arseniato con carbón activado es la saturación de los sitios de adsorción del

material, ya que la adsorción de este ion ocurre sólo en sitios específicos, principalmente debido a la presencia de hidróxidos de hierro superficiales [4]. Una de las alternativas para alargar la vida útil de los materiales adsorbentes es mediante la aplicación de potenciales eléctricos sobre el carbón activado para incrementar su capacidad de adsorción, a dicho proceso se le ha denominado electroadsorción. El fenómeno de electroadsorción se fundamenta en la formación de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo, de forma similar a lo que ocurre en procesos de almacenamiento de energía en los capacitores eléctricos. En la interfase originada por el potencial eléctrico aplicado, se propicia un mayor número de interacciones electrostáticas con los iones en solución, permitiendo aplicar esta tecnología en el tratamiento de agua contaminada y en la desalinización de agua salobre [3].

Actualmente en la literatura existen pocos estudios sobre la electroadsorción de especies de arsénico en agua, en los cuales sólo se ha estudiado el efecto del potencial eléctrico aplicado, la interferencia de cationes (metales pesados) y algunos aniones (cloruros), dejando de lado las propiedades físicas y químicas de los materiales de carbón activado [1,2]. En este trabajo se modificará y estudiará la química superficial del carbón activado, correlacionando las propiedades químicas y electroquímicas de los materiales con su capacidad de electroadsorción de iones arseniato.

### 3. Materiales y Métodos.

**3.1 Materiales y reactivos:** El carbón activado granular comercial utilizado en este trabajo fue Filtrasorb-400 de la compañía Calgon elaborado a partir de carbón bituminoso, con tamaño de partícula de 500  $\mu\text{m}$ . **3.2 Modificación de materiales:** I) oxidación con  $\text{HNO}_3$  8 M a 85 °C en diferentes tiempos: 30, 90, 210 y 300 min, siguiendo una relación 1:4 de masa de carbón activado y volumen de  $\text{HNO}_3$ . II) tratamiento térmico en atmosfera inerte en horno rotatorio utilizando una mezcla de gases  $\text{N}_2/\text{Ar}$  a una temperatura de 650 °C. **3.3 Caracterización fisicoquímica y electroquímica:** se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo (WE) fue el carbón activado empacado en malla de acero inoxidable 304, como electrodo auxiliar (CE) se utilizó una malla de acero 304 de 3 x 4 cm. Los electrodos de referencia (RE) utilizados fueron:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sat) en el medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M) y  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$ , sat), en todos los experimentos de electroadsorción. **3.4 Sistema electroquímico para experimentos de electroadsorción de arseniato:** se empleó una celda de vidrio de 250 mL con arreglo de tres electrodos. La concentración inicial de arseniato fue de 2.5  $\text{mg L}^{-1}$ , en agua desionizada ajustada a pH 7. Los potenciales anódicos aplicados fueron; 0.4, 0.8 y 1.2 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$ , sat.).

### 4. Resultados y Discusiones.

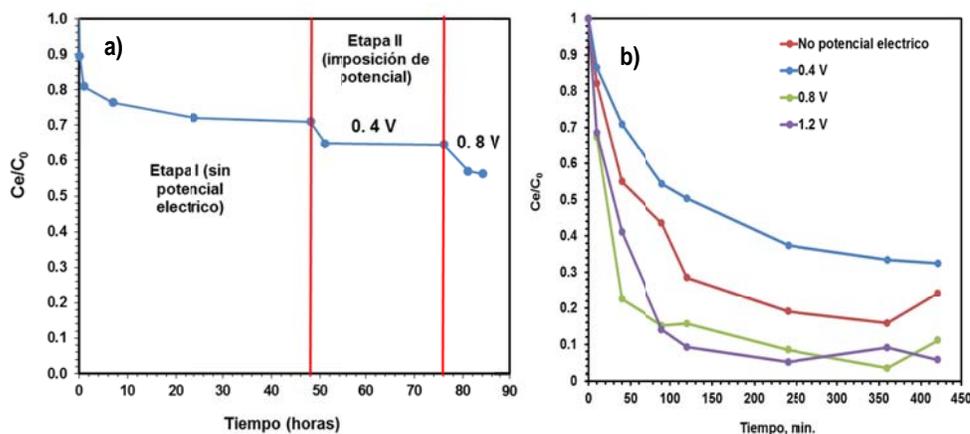
En la **tabla 1** se muestran los resultados de la distribución de carga superficial y punto de carga cero de los materiales de carbón activado F400 pristino (CA), carbón activado F400 oxidado por 0.5 horas (CA 0x 0.5) y carbón activado F400 reducido (CA red). Como puede observarse, mediante los tratamientos realizados se logró desplazar el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del material pristino (9.85); en el caso del CA oxidado se logró desplazarlo hasta 4.8 debido a un incremento en grupos ácidos de tipo lactónicos y fenólicos; mientras que en el caso del material sometido al tratamiento térmico en atmosfera inerte se logró incrementar el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$

hasta 11.8, al lograr reducir la cantidad de grupos carboxílicos, otorgándole un carácter más básico.

**Tabla 1.** Punto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del carbón activado F400 pristino y modificados. También se muestran los principales grupos funcionales superficiales determinados por la distribución de pKa, obtenida por el software SAEIUS.

Material	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Carboxílicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Lactónicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Fenólicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
CA	9.85	0.311	0.088	0.006
CA ox 0.5	4.80	0.214	0.214	0.212
CA red.	11.8	0.077	0.087	0.214

En la Figura 1-a) se presenta la cinética de adsorción del ion arseniato utilizando el CA pristino. El experimento consistió en dos etapas: la etapa I sin aplicación de voltaje en la que ocurre el proceso de adsorción, alcanzando una remoción máxima del 29% de la concentración total. En esta etapa la adsorción se debe principalmente a la presencia de óxidos de hierro, ya que la adsorción de arsénico involucra la interacción de este contaminante con los grupos hidroxilo del (oxi)hidróxido de hierro, presentes en el material pristino por su alto contenido de cenizas [4]. En la etapa II (electroadsorción) se aplicó un voltaje de 0.4 V vs Ag/AgCl (KCl, sat.) lo que generó una remoción de un 5% adicional a la etapa de adsorción. Finalmente en al aumentar el potencial aplicado hasta 0.8 V se alcanzó una remoción del 10% adicional de la concentración total. Este incremento en la capacidad de adsorción puede atribuirse a interacciones de tipo electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente, debido a la doble capa eléctrica.



**Figura 1 . a)** Cinética de adsorción y electroadsorción de arseniato en celda de tres electrodos. **b)** Cinética con diferentes potenciales aplicados, en celda de tres electrodos. En ambos experimentos la  $C_0$  fue de  $2.5 \text{ mg L}^{-1}$ , la masa de carbón activado utilizado fue de 300 mg, a  $25^\circ \text{C}$  y una agitación de 200 rpm.

En la Figura 1 –b) se muestran las cinéticas de adsorción de arseniato sobre el CA pristino, en las que se aplicarán los potenciales anódicos de 0.4, 0.8 y 1.2 V vs Ag/AgCl(KCl, sat). Tomando como referencia el tiempo en el que se alcanzó el equilibrio

(240 min), se puede determinar que la cinética más lenta fue la en la que se aplicó un potencial de 0.4 V, ya que sólo había removido el 63% de la concentración en comparación con el 81% alcanzado por el sistema en el que no se aplicó un potencial anódico. Por otro lado, al aplicar potenciales de 0.8 V y 1.2 V el porcentaje de remoción alcanzado fue de 91.5 y 94.9 % respectivamente. Además del efecto en la cinética de adsorción se observó un incremento en la capacidad de adsorción del material de 1.59 a 1.84 mg g<sup>-1</sup>, atribuido al potencial eléctrico aplicado. Estos resultados serán discutidos a detalle durante la presentación del trabajo, comparándolos con el desempeño de electrodos elaborados con los materiales de carbón activado oxidado y reducido.

## 5. Agradecimientos.

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado a través de los proyectos Ciencia Básica SEP-CONACYT No. 169634, y CONACYT Atención a problemas nacionales No. 789; así como por la beca CONACYT de doctorado No. 262194. El apoyo técnico de Q.F.B. Elizabeth Cortez, M. en C. Dulce Partida, I.Q. Ma del Carmen Rocha Medina e I.Q. María Guadalupe Ortega Salazar, técnicos académicos de las División de Ciencias Ambientales y del LANBAMA.

## 6. Referencias.

1. Bain, E. J., et al. (2010). Electrosorption/electrodesorption of arsenic on a granular activated carbon in the presence of other heavy metals. *Energy and Fuels*, 24(6), 3415–3421.
2. Fan, C.-S., et al. (2016). Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 208–215.
3. Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2009). A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 552–559.
4. Zaspalis, V, et al. (2007). Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes,” *Desalination*, vol. 217, no. 1–3, pp. 167–180.

## Obtención de un Adsorbente Carbonoso con Propiedades Antibacterianas para la Remoción de Fluoruros del Agua

L. Delgadillo Velasco<sup>\*</sup>, V. Hernández Montoya<sup>\*</sup>, F. J. Cervantes<sup>\*\*</sup>, M. A. Montes-Morán<sup>\*\*\*</sup>, Diana Lira-Berlanga<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos No. 1801 Ote. C.P. 20256, Aguascalientes, Ags., México.

<sup>\*\*</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4<sup>a</sup>. Sección, San Luis Potosí, SLP, 78216 México.

<sup>\*\*\*</sup> Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apartado 73 E-33080, Oviedo, Spain.

**Palabras Clave:** Carbón, carácter antibacteriano, fluoruros.

En el presente trabajo se reporta la modificación de un carbón de hueso comercial con compuestos de plata con el propósito de incrementar su capacidad para adsorber fluoruros del agua y a la vez otorgarle propiedades antibacterianas. Las mejores condiciones de modificación fueron obtenidas utilizando un diseño de experimento tipo Taguchi tomando como variable de respuesta la cantidad de fluoruros adsorbidos del agua. Los adsorbentes obtenidos fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77 K, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). También, se realizaron estudios de equilibrio de adsorción en sistemas en lote empleando soluciones estándar de fluoruros y los estudios microbiológicos se llevaron a cabo con la técnica de conteo total de células viables (TVC) usando soluciones estándar de *Escherichia coli* y agua potable. Los resultados obtenidos mostraron que los adsorbentes modificados con plata tienen una capacidad de adsorción ligeramente superior al carbón sin modificar (~1.6 mg/g). No obstante, la presencia de plata metálica en dichos adsorbentes les confirió un carácter antibacteriano durante el proceso de adsorción de fluoruros del agua.

### Introducción

La contaminación del agua con fluoruros es un problema de salud pública debido a los efectos fisiológicos que su consumo genera en los seres humanos. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el consumo de agua con concentraciones de fluoruros superiores a 1.5 mg/L puede ocasionar fluorosis dental e inclusive estimular el desarrollo de fluorosis esquelética [1]. Dado que una gran población a nivel mundial está expuesta a concentraciones de fluoruros superiores a los límites recomendados por la OMS, es de gran importancia el desarrollo de nuevos materiales para la purificación del agua destinada a consumo humano. Específicamente, la adsorción utilizando carbón de hueso es considerada la mejor alternativa para la remoción de fluoruros del agua, debido a los buenos resultados que ofrece y a que es una tecnología adaptable para su uso en filtros caseros, los cuales pueden ser accesibles para la población en general [2,3]. Sin embargo, al ser el carbón de hueso un material altamente biocompatible con las bacterias

del medio ambiente aunado al manejo inadecuado de los filtros y el deterioro de las redes de agua potable, los filtros empacados con este material resultan biológicamente contaminados después de un determinado número de ciclos de uso, lo que representa un riesgo sanitario para los usuarios [4, 5, 6].

Por otro lado, es bien sabido que la plata posee fuertes efectos inhibidores sobre las bacterias [7], por lo que se ha utilizado en la modificación de diferentes materiales, desde cementos óseos [8] y polímeros [7]; hasta adsorbentes carbonosos destinados al cuidado de la salud [9]. Adicionalmente, se ha reportado la modificación con plata de adsorbentes carbonosos para mejorar la remoción de contaminantes del agua como colorantes [10]. En este sentido, modificar el carbón de hueso con el objetivo de conferirle propiedades antibacterianas resulta de gran interés para los estados de la República Mexicana que sufren problemas de contaminación del agua con fluoruros.

### **Materiales y métodos**

El carbón de hueso CARMEX (BC) distribuido por la empresa Carbones Mexicanos fue seleccionado como material precursor. La modificación del BC se realizó de acuerdo con el método de Taguchi empleando una matriz ortogonal  $L_9$  tomando como variable de respuesta la remoción de fluoruros del agua. Los factores de estudio fueron: concentración del agente impregnante (A), temperatura de impregnación (B), relación masa/volumen (C) y temperatura del tratamiento térmico (D).

Los estudios de adsorción de fluoruros del agua se llevaron a cabo en dos etapas, usando soluciones de fluoruros preparadas en el laboratorio con fluoruro de sodio grado analítico de la marca Sigma-Aldrich y agua desionizada. En la primera etapa, se hicieron estudios preliminares de adsorción utilizando sistemas en lote a 30 °C y agitación constante (150 rpm) con soluciones de concentración inicial de fluoruros de 20 mg/L. Particularmente, 0.05 g de BC con y sin modificación con plata fueron puestos en contacto con 5 ml de la solución de fluoruros durante 24 h. La concentración de fluoruros de las soluciones antes y después de la adsorción fue determinada a partir de una curva de calibración obtenida mediante el método del electrodo selectivo. La segunda etapa consistió en la obtención de isotermas de adsorción de fluoruros del agua empleando las mismas condiciones experimentales citadas anteriormente y un rango de concentración de fluoruros de 5 a 50 mg/L.

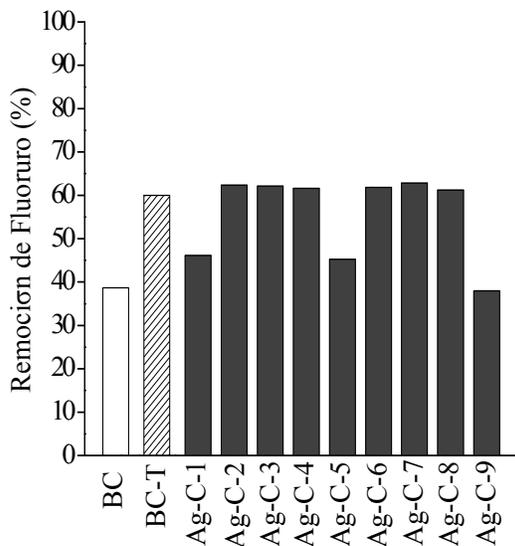
El carácter antibacteriano del BC modificado fue determinado y comparado con el comportamiento del BC sin modificación usando sistemas en lote poniendo en contacto 0.2 g de adsorbente con 20 ml de soluciones estándar de *Escherichia coli* (*E. coli*) durante 15 minutos a 25 °C. También se usaron columnas empacadas con los adsorbentes, las cuales operaron durante 11 días con el agua del grifo del Instituto Tecnológico de Aguascalientes.

Finalmente, el BC con y sin modificación fue caracterizado empleando diferentes técnicas analíticas como isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K, microscopia electrónica de barrido (SEM), energía dispersiva de rayos X (EDX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (XRD).

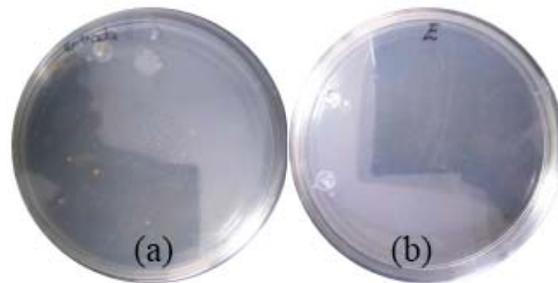
## Resultados

Los estudios preliminares de adsorción revelaron que la temperatura del tratamiento térmico fue el factor de modificación que tuvo un impacto positivo sobre la adsorción de fluoruros del agua, específicamente, la temperatura de 400 °C. En la **Figura 1** se muestran los resultados de adsorción de fluoruros del agua y se puede observar que las muestras modificadas con plata (1-9), removieron mayor cantidad de fluoruros que la muestra sin modificar. No obstante, el porcentaje de remoción es muy semejante entre las muestras modificadas (2, 3, 4, 6, 7 y 8), y el carbón de hueso que fue tratado solo térmicamente a 400 °C (BC-T). Estos resultados son congruentes con el análisis de varianza que indico que la temperatura de tratamiento térmico tiene un mayor efecto sobre la remoción de fluoruros. Adicionalmente, es interesante resaltar que las muestras que fueron tratadas térmicamente con la menor temperatura (1, 5 y 9), fueron las que removieron menor cantidad de fluoruros.

Por otro lado, los resultados de los estudios microbiológicos indicaron que el BC modificado con plata tuvo un efecto inhibitor en el desarrollo de microorganismos, ya que las muestras de agua tanto de los sistemas en lote como de los sistemas en continuo tratadas con el BC sin modificar presentaron un mayor número de microorganismos que las de las muestras de agua tratadas con el BC modificado con plata, lo cual fue atribuido a la presencia de plata en la superficie del BC modificado, la cual fue detectada con los análisis SEM-EDX y XRD (Ver **Figura 2**).



**Figura 1.** Resultados de adsorción de fluoruros del agua.



**Figura 2.** Resultados de los estudios microbiológicos con el carbón de hueso sin modificación (a) y con modificado con plata (b).

## Agradecimientos

El presente proyecto se llevó a cabo con la colaboración del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) y el Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), además de un apoyo económico por parte de CONACYT. Agradecemos su contribución.

## Referencias

1. Hernández-Montoya, V., Bueno-López, J.I., Sánchez-Ruelas, A. M., García-Servín, J., Trejo-Vázquez, R., Bonilla-Petriciolet, A. y Márquez-Algara, C. (2003) Fluorosis y caries dental en niños de 9 a 11 años del estado de Aguascalientes, México. *Int. Contam. Ambient.* 19 (4) 197-204.
2. Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E. and Singh, P. (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manage.* **91** 67–77.
3. Tovar-Gómez, R., Moreno-Virgen, M.R., Dena-Aguilar, J.A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A. and Montes-Morán, M.A. (2013) Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chem. Eng. J.* **228** 1098–1109.
4. McEvoy, J.G., Bilodeau, D.A., Cui, W. and Zhang, Z., (2013) Visible-light-driven inactivation of *Escherichia coli* K-12 using an Ag/AgCl-activated carbon composite photocatalyst. *J. Photoch. Photobio. A* **267**, 25– 34.
5. Park, S. and Jang, Y., (2003) Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. *J. Colloid. Interf. Sci.* **261**, 238–243.
6. Pei, L., Zhou, J., Zhang, L., (2013) Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites for indoor air quality control. *Build. Environ.* **63**, 108-113.
7. Yu, D.G., Teng, M.Y., Chou, W.L. and Yang, M.C. (2003) Characterization and inhibitory effect of antibacterial PAN-based hollow fiber loaded with silver nitrate. *J. Membrane. Sci.* **225** 115–123.
8. Slane, J., Vivanco, J., Rose, W., Ploeg, H.L. and Squire, M. (2015) Mechanical, material, and antimicrobial properties of acrylic bone cement impregnated with silver nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C.* **48** 188–196.
9. Pei, L., Zhou, J., and Zhang, L. (2013) Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites for indoor air quality control. *Build. Environ.* **63** 108-113.
10. Tuan, T.Q., Son, N.V., Dung, H.T.K., Luong, N.H., Thuy, B.T., Anh, N.T.V., Hoa, N.D., and Hai, N.H. (2011) Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications, *J. Hazard. Mater.* **192** 1321– 1329.

## Producción de Esponjas de Nanotubos de Carbono Dopados con Nitrógeno Usando Isopropanol por el Método AACVD

A.J. Cortés-López<sup>1</sup>, F. López-Urías<sup>1</sup>, E. Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>

<sup>1</sup> División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta Sección, San Luis Potosí, S.L.P., 78216, México

**Palabras Clave:** Esponjas, Nanotubos, Isopropanol

### Resumen

Las esponjas de nanotubos de carbono han atraído especial atención debido a sus potenciales aplicaciones energéticas y ambientales. Las esponjas muestran propiedades fisicoquímicas interesantes tales como superhidrofobicidad, son estructuras muy ligeras, con una gran área superficial y pueden ser elásticamente deformadas. En el presente trabajo, se sintetizaron esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, utilizando como fuentes de carbono a la bencilamina, tiofeno, isopropanol, etanol, acetona y como molécula catalizadora al ferroceno por el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD, por sus siglas en inglés). La síntesis fue llevada a cabo a una temperatura de 1020 °C bajo un flujo dinámico de Ar/H<sub>2</sub>. Las esponjas están constituidas por nanotubos de carbono parcialmente rectos y por nanotubos de carbono curvados, ambas estructuras presentan un núcleo grafitico cubierto por nanofibras de carbono, también hay presencia de nanopartículas de hierro y fibras de carbono decorando estas nanopartículas. Las esponjas son altamente hidrofóbicas y presentan capacidad de absorción de moléculas orgánicas.

### Introducción

Las esponjas de nanotubos de carbono representan una ventana de oportunidad para el desarrollo de aplicaciones electrónicas, ambientales, energéticas y biomédicas. Las esponjas poseen propiedades físicas y químicas interesantes tales como superhidrofobicidad, alta porosidad, deformación elástica reversible y capacidad de absorción de moléculas orgánicas. Estas propiedades pueden utilizarse en el desarrollo de capacitores, baterías, en la recuperación de metales pesados y moléculas orgánicas del agua y también en el desarrollo de electrodos y biosensores. El método de deposición química de vapor es el más utilizado en la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono, debido a que ofrece gran rendimiento. Se han utilizado diferentes precursores como fuentes de carbono, estos comprenden a la bencilamina, tolueno y xileno, y como catalizador al ferroceno, entre otros [1-6]. En el presente trabajo se propone la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno utilizando soluciones de isopropanol por el método de deposición química en fase vapor asistida por aerosol.

## Materiales y Métodos

Para la síntesis de esponjas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se prepararon cuatro soluciones (A-D). La solución A contiene bencilamina, solución B isopropanol, solución C una mezcla molar de isopropanol-etanol 1:1, solución D una mezcla molar de isopropanol-acetona 1:1, adicionalmente estas soluciones (A-D) también contienen ferroceno y tiofeno; los precursores y las concentraciones están resumidos en la **Tabla 1**. Se propusieron tres síntesis etiquetadas como S1, S2 y S3. Así, para la síntesis S1 se emplearon las soluciones (A,B), S2 soluciones (A,C) y S3 soluciones (A,D). Las soluciones fueron depositadas en nuestro sistema CVD que consta de dos sprayers conectados a un adaptador en forma de “Y” conectado a un tubo de cuarzo ( $l = 900$  mm y  $d = 30$  mm). El tubo de cuarzo se conectó a un tubo refrigerante recto y éste a una trampa de acetona, ver **Figura 1**. La solución A fue puesta en el sprayer 1 y las soluciones B, C y D en el sprayer 2, respectivamente. Un flujo dinámico de  $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar/H<sub>2</sub> (95/5 %) se hizo pasar al sprayer 1 y un segundo flujo dinámico de  $0.8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  Ar (99.999 %) se hizo pasar al sprayer 2. Las muestras se colectaron dividiendo el tubo de cuarzo en tres regiones (inicial, media y final), la región inicial y final de 15 cm y la región media de 20 cm. Cada región fue subdivida en segmentos de 5 cm cada uno. Las muestras que obtuvieron mejor rendimiento en peso en cada región se seleccionaron para la caracterización por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y transmisión, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, análisis termogravimétrico y se realizaron pruebas de absorción de moléculas orgánicas.

## Resultados y Discusión

Las muestras se colectaron mediante adquisición mecánica siguiendo la distribución que se muestra en la **Figura 1**. Los resultados obtenidos en cada una de las tres diferentes regiones se resumen en la **Tabla 2**. La síntesis S1 presenta un rendimiento total de 8.806 g, la síntesis S2 de 5.887 g y la síntesis S3 de 15.710 g, respectivamente. Note que, en algunas regiones del reactor la cantidad de muestra crecida fue casi nula o cero, posiblemente asociados a fenómenos de flujo de los gases dentro del reactor como turbulencias o asociados a diferencias en las temperaturas de oxidación y presiones de vapor de los precursores. Así pues, las muestras con ausencia de crecimiento son las siguientes, para la S1 (M1, M5, M6), S2 (M1, M10) y S3 (M1, M7). No obstante, las muestras M3 y M4 de las tres síntesis muestran el mayor rendimiento en peso, cabe notar que está región comprende la zona más caliente del reactor y ambas muestras son continuas. Para esta zona de gran rendimiento, las esponjas de las síntesis S1 y S2 presentan la siguiente morfología, ver **Figura 2**. Están compuestas por nanotubos de carbono cubiertos por nanofibras de carbono que los hacen demasiado gruesos y con diámetros aproximados de  $0.7 - 1.0 \mu\text{m}$ , con defectos que consisten en curvaturas, sitios de intersección y entrelazamiento, presencia de zona de crecimiento esferoidal de abundantes nanofibras de carbono que crecen justo en la curvatura de los nanotubos, ver **Figura 2-b**), asimismo, presencia de nudos y sitios de unión con otros nanotubos de carbono. Para la S3, ver **Figura 2-d**), el diámetro de los nanotubos de carbono disminuyó hasta  $\sim 0.4 \mu\text{m}$  conservando los defectos mencionados acompañados de nanotubos de carbono que se van torciendo durante el crecimiento y van formando curvas y ondas. Además, hay presencia de nanotubos de carbono rectos que muestran puntas en el extremo terminal; estos nanotubos también están cubiertos de nanofibras de carbono pero

no tan abundantemente como en el caso de muestras S1 y S2. Note que S3 fue la síntesis que mayor rendimiento en peso mostró, sin embargo, la muestra morfológicamente presenta una mayor densidad de nanotubos de carbono por unidad de volumen.

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto CB-2013-220744-CONACYT (EMS). Los autores agradecen al LINAN-IPICYT por las facilidades brindadas para la caracterización. Asimismo, a la M.C. Beatriz A. Rivera-Escoto, M.C. Ana I. Peña-Maldonado, Dr. Gladis J. Labrada-Delgado, Dr. Mariela Bravo-Sánchez, Dr. Hector Silva-Pereyra por el apoyo técnico proporcionado en la caracterización de las esponjas de nanotubos de carbono.

### Referencias

1. Gui, X. (2010) Carbon Nanotube Sponges. *Adv. Mater.* **22** 617-621.
2. Camilli, L. (2014) A three-dimensional carbon nanotube network for water treatment. *Nanotechnology* **25** 065701.
3. Chen, B. (2015) Carbon-Based Sorbents with Three-Dimensional Architectures for Water Remediation *Small* **11** 3319-3336.
4. Xue, Y. (2015) A Switchable and Compressible Carbon Nanotube Sponge Electrocapillary Imbiber. *Adv. Mater.* **27** 7241-7246.
5. Zhou, G (2016) Fast Triggering of Shape Memory Polymers using an Embedded Carbon Nanotube Sponge Network. *Sci. Rep.* **6** 24148.
6. Muñoz-Sandoval (2017) Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon* **115** 409-421.

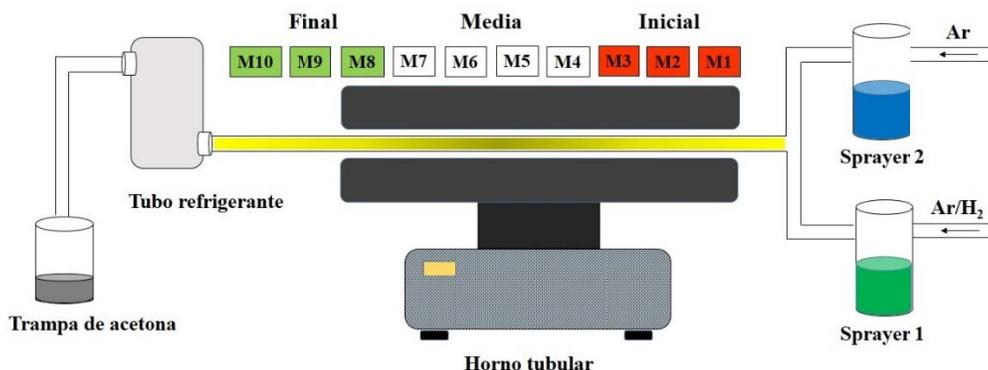
## TABLAS Y FIGURAS

**Tabla 1.** Precursores químicos utilizados en el experimento CVD. La solución A fue preparada con bencilamina, ferroceno y tiofeno, esta solución es introducida al nebulizador 1 (sprayer 1). Las otras tres soluciones (A, B, y C) fueron preparadas usando como base el isopropanol en combinación de etanol o acetona, estas fueron introducidas al nebulizador 2 (sprayer 2).

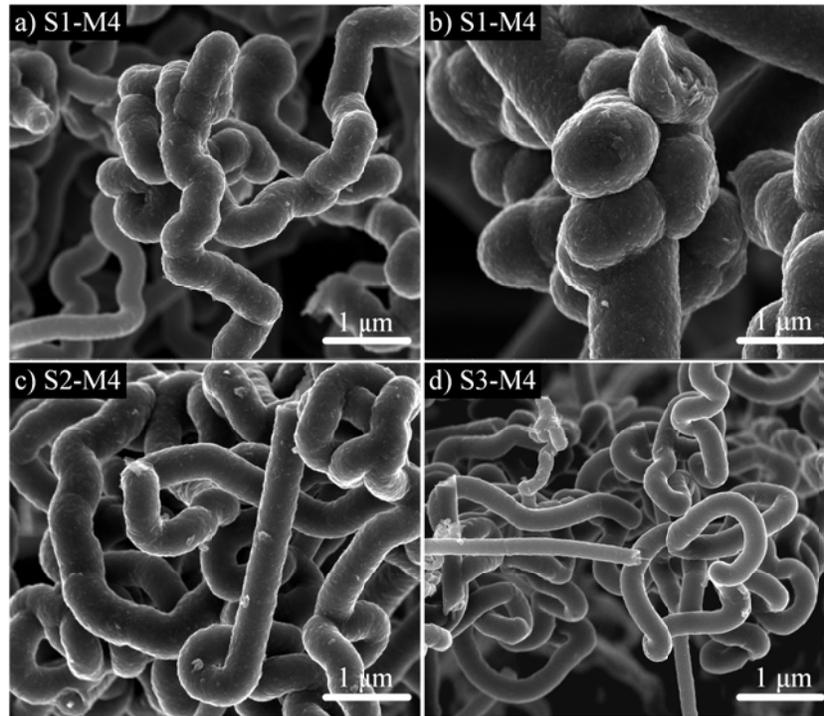
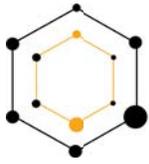
Solución	Precursor	Concentración (wt%)
A	Bencilamina	97
	Ferroceno	2.5
	Tiofeno	0.5
B	Isopropanol	98.5
	Ferroceno	1.25
	Tiofeno	0.125
C	Isopropanol-Etanol (1:1)	98.5
	Ferroceno	1.25
	Tiofeno	0.125
D	Isopropanol-Acetona (1:1)	98.5
	Ferroceno	1.25
	Tiofeno	0.125

**Tabla 2.** Cantidad de muestra (en gramos) colectada en las diferentes secciones del reactor. Las regiones con mayor rendimiento son marcadas en color rojo. Note que el experimento S3 (usando una combinación de isopropanol y acetona) arrojó una mayor cantidad de muestra, alcanzando hasta casi los 16 gramos.

Región	Etiqueta	Rango (cm)	Peso (g)		
			Isopropanol (S1)	Isopropanol-Etanol 1:1 (S2)	Isopropanol-Acetona 1:1 (S3)
Inicial	M1	0-5	----	----	----
	M2	5-10	1.8	0.523	1.3
	M3	10-15	3.6	2.6	5.0
Media	M4	15-20	2.5	1.9	8.0
	M5	20-25	----	0.464	0.204
	M6	25-30	0.720	0.222	1.0
	M7	30-35	----	0.104	----
Final	M8	35-40	0.022	0.026	0.080
	M9	40-45	0.098	0.048	0.102
	M10	45-50	0.066	----	0.024
<b>Total</b>			<b>8.806</b>	<b>5.887</b>	<b>15.710</b>



**Figura 1.** Representación esquemática del sistema de deposición química de vapor asistida por aerosol con dos nebulizadores. En todos nuestros experimentos el nebulizador 1 (sprayer 1) siempre con tiene la solución A (bencilamina en combinación con tiofeno y ferroceno). Tres experimentos fueron realizados variando la solución en el nebulizador 2 (B, C, o D). Las muestras fueron clasificados de acuerdo a donde fueron colectadas, para esta clasificación el reactor fue dividido en 10 segmentos etiquetado con la letra M.



**Figura 2.** Micrografías SEM de las muestras (a) y (b) S1-M4, (c) S2-M4 y (d) S3-M4. Las muestras presentan marañas de nanofibras de carbono con diferentes diámetros y textura superficial. Note que las muestras S1 (usando isopropanol en nebulizador 2) y S2 (usando isopropanol y etanol en nebulizador 2) presentan fibras de carbono robusta alcanzando hasta 500 nm en diámetro.

## Resonancias Plasmónicas en Sistemas Híbridos Formados por Nanoconcavidades en Placas de Aluminio y Multicapas de Grafeno

R. González-Campuzano<sup>1</sup>, J. M. Saniger<sup>2</sup> and D. Mendoza<sup>1</sup>

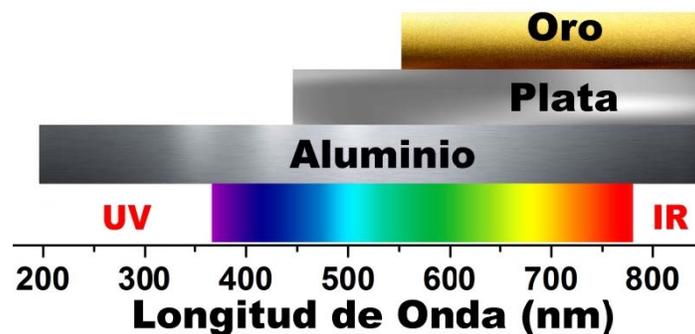
<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, Ciudad de México 04510, México.

<sup>2</sup>Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-186, Ciudad de México 04510, México.

**Palabras Clave:** Grafeno, Aluminio plasmónico, SERS, GERS.

### Resumen:

En los últimos años, las propiedades físicas y químicas de materiales plasmónicos [1] y bidimensionales [2] han despertado gran interés dentro de la comunidad científica por sus múltiples aplicaciones. Muchas de ellas requieren materiales eficientes que operen en el rango desde el ultra-violeta hasta el infrarrojo (UV-IR) del espectro electromagnético. En esta región, el aluminio (Al) es un buen candidato debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, abundancia natural y bajo costo en comparación con otros metales nobles como la plata y el oro (Ver Figura 1).



**Figura 1.** Rangos de sintonización de Plasmones de materiales plasmónicos más comunes como Au y Ag, en comparación con Al.

Por otro lado, el grafeno al ser un material bidimensional de espesor atómico (0.34 nm) [3] ha atraído mucha atención en diferentes áreas de la ciencia por sus interesantes propiedades. Estudios recientes muestran que este material posee propiedades plasmónicas [4], especialmente en frecuencias dentro de la región infrarroja media [5] y en frecuencias de terahertz (THz) [6]. Con estas motivaciones y combinando las propiedades plasmónicas de las nanocavidades de Al y el grafeno, se pueden obtener sistemas con propiedades novedosas. Por ejemplo, dichos sistemas híbridos podrían ser

prometedores para aumentar la intensidad Raman, fenómeno también conocido como Dispersión Raman Mejorada por Grafeno (o GERS por sus siglas en inglés [7] (Figura 2)), donde al mismo tiempo está presente el fenómeno conocido como Espectroscopía Raman Mejorada (SERS) [8].

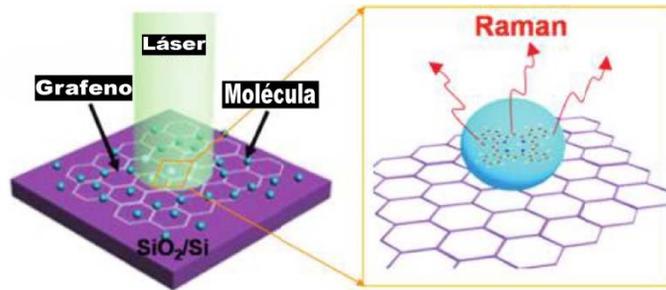


Figura 2. Ilustración esquemática del efecto GERS [7].

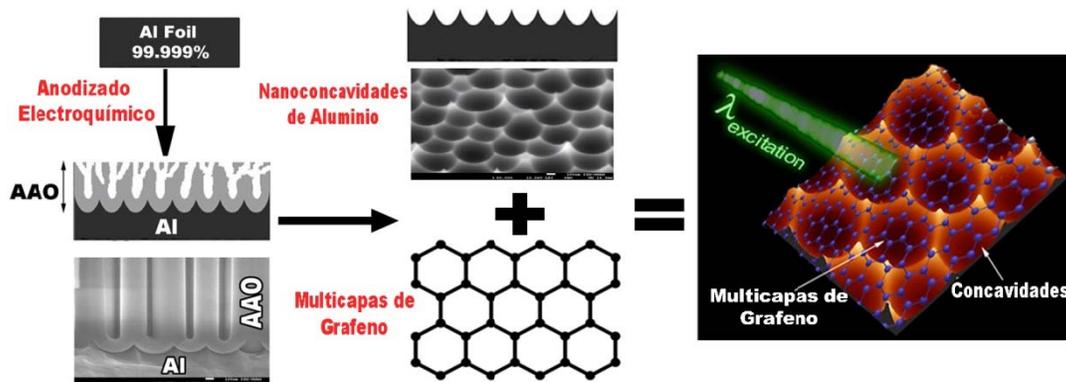
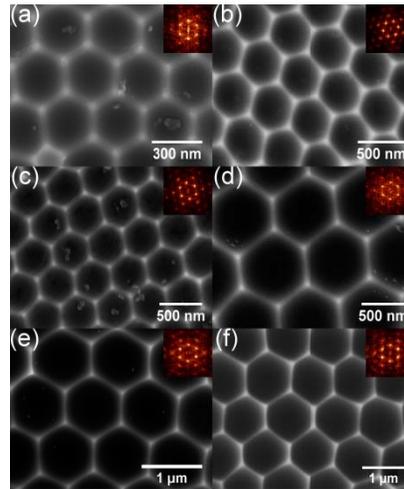


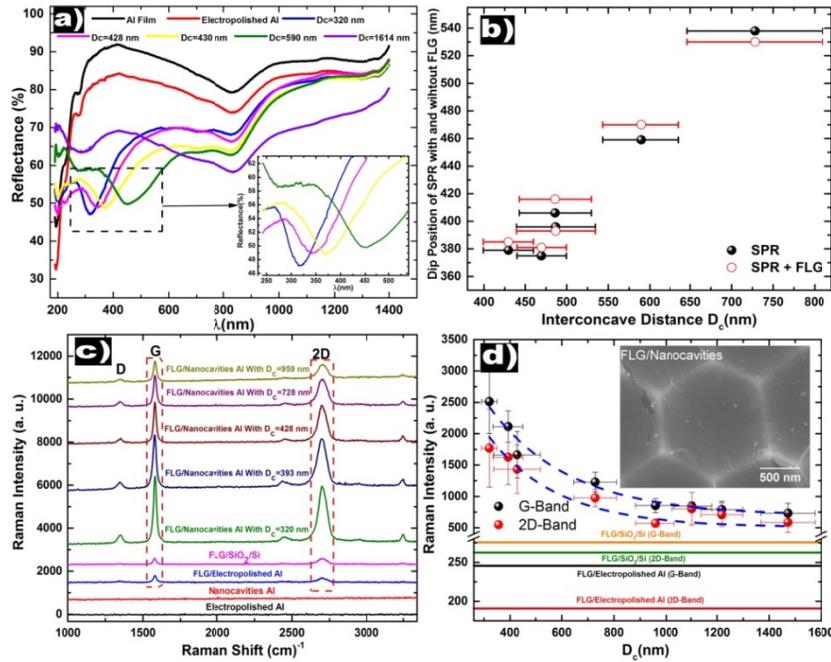
Figura 3. Representación esquemática del procedimiento experimental para la síntesis de los sistemas híbridos.

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades óptica de sistemas híbridos formados de matrices de nanocavidades en superficies de aluminio y multicapas de Grafeno (MG). Las matrices de nanocavidades en placas de Aluminio fueron sintetizadas por anodización electroquímica, usando como electrolitos ácido fosfórico, cítrico y una mezcla de ambos a temperatura ambiente por 7 horas (Figura 3). Las Multicapas de Grafeno (MG) fueron sintetizadas por Depósito Químico de Vapores o CVD (por sus siglas en inglés) [9], las cuales se transfirieron directamente sobre las nanocavidades y su morfología fue evaluada mediante Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM) (Figura 4).



**Figura. 4.** Micrografías SEM de matrices de nanocavidades de Al fabricadas con diferentes voltajes: (a) 130 V, (b) 160 V, (c) 180 V, (d) 300 V, (e) 350 V y (f) 400 V con sus respectivas imágenes FFT (insertadas).

Las propiedades plasmónicas de las matrices de nanocavidades de Al y los sistemas híbridos se evaluaron mediante reflectancia especular y espectroscopía Raman. Se encontró que la reflectancia óptica de las concavidades de Al se redujo drásticamente en comparación con el Al no estructurado. Así mismo, se detectaron mínimos pronunciados en el rango de longitud de onda de 200-538 nm, que fueron atribuidos a resonancias plasmónicas (Figura 5. a)). Las propiedades plasmónicas de las nanocavidades de Al no presentaron cambios evidentes por la presencia de las MG en el rango de UV-Vis del espectro electromagnético (Figura 5. b)). Por el contrario, se observó espectroscopía Raman mejorada (SERS) de las MG en la superficie de las nanocavidades, que fue resultado en un aumento en las intensidades Raman de las bandas característica G y 2D de las MG inducidas por las propiedades plasmónicas de las nanocavidades de Al (Figuras 5. c) y 5. d)).



**Figura 5.** **a)** Espectros de reflectancia de nanocavidades de Al. **b)** Comparación de mínimos plasmónicos de nanocavidades de Al (símbolos cerrados) y nanocavidades de Al con FLG (símbolos abiertos). **c)** Comparación de espectros Raman de las MG en la superficie de las nanocavidades con diferentes dimensiones. **d)** Cambios en la intensidad de Raman para las bandas G y 2D en función de las dimensiones de las nanocavidades. Las líneas horizontales muestran la intensidad Raman de los sustratos utilizados como referencias. Imagen SEM de las MG en la parte superior de las matrices de nanocavidades (recuadro).

## Referencias

1. Z. Liu, et al., *Materials Letters*, 2017, 194, 13–15.
2. A. Y. Zhu, et al., *Nanophotonics*, 2017, 6, 452–471.
3. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, 6, 183–191.
4. A. N. Grigorenko, M. Polini and K. S. Novoselov, *Nature Photonics*, 2012, 6, 749–758.
5. Z. Fei, et al., *Nature*, 2012, 487, 82–85.
6. F. D’Apuzzo, et al., *Nature Communications*, 2017, 8, 14885.
7. X. Ling, et. al., *Nano Lett.*, 2010, 10, 553-561.
8. S. L. Kleinman, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 21.
9. C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú and D. Mendoza, *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105, 191116.
10. R. González-Campuzano et al, *Nanotechnology*, 2017, 28, 465704.
11. R. G. Campuzano and D. Mendoza, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2017, 792, 012077.

## Recuperación de complejos de oro ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) sobre carbón activado impregnado con azufre en solución acuosa.

K. Ramirez-Muñiz<sup>\*</sup>, S. Song<sup>\*\*</sup>, Berber Selene<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICyT, Camino a la presa San José #2055, C. P. 78216, San Luis Potosí, SLP., México <sup>\*\*</sup> School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Luoshi Road 122, Wuhan, Hubei 430070, China.

<sup>\*\*\*</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, zona universitaria San Luis Potosí, S.L.P. México.

**Palabras Clave:** SIAC (carbón activado impregnado de azufre).

### Resumen

La adsorción de complejos de oro ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) sobre carbón activado impregnado con azufre en solución acuosa se estudió con el fin de encontrar un mejor adsorbente para la recuperación de complejos de oro de licores de lixiviación. Este estudio se realizó utilizando con un carbón activado impregnado con azufre (SIAC 8.0) elaborado a partir del coque de petróleo con alto contenido de azufre, y con una solución artificial de complejos de oro ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) que simulan las características químicas de las soluciones producidas en el proceso de lixiviación de oro. Los resultados experimentales revelan que existe una alta afinidad de los complejos de oro por los sitios de adsorción en el carbón activado impregnado con azufre. La capacidad de adsorción de los complejos de oro para el SIAC 8.0 es 2.25 más alta que para un carbón activado convencional. Los datos de la isoterma de adsorción ajustan mejor por el modelo de Langmuir y que la densidad de adsorción de los complejos de oro aumenta con el incremento de la temperatura, lo que sugiere una adsorción química. La adsorción química puede atribuirse a la formación de un enlace covalente del tipo S-Au-CN en la superficie del SIAC 8.0. Las pruebas de desorción demuestran que la mayoría de la adsorción es irreversible.

### Introducción

El proceso más utilizado para la disolución de oro es la lixiviación con cianuro, debido a su alta eficacia de extracción, química de reacción simple y estabilidad. Posteriormente, es recuperado de la solución por medio de técnicas como la cementación con polvo de zinc, extracción por disolventes, adsorción en resinas de intercambio iónico y adsorción en carbón activado(1). El carbón activado que actualmente más se usa en la minería, es el que se prepara a partir de cáscaras de coco (2). Sin embargo, tiene sus propias desventajas por los costos que se asocian a la pérdida del adsorbente debido a la abrasión por la agitación de la solución y a la etapa de regeneración, por lo tanto, el uso

de adsorbentes baratos para la recuperación de oro es una oportunidad para buscar nuevas alternativas (1).

Pese al uso prolífico de este adsorbente, la adsorción en carbón activado sigue siendo un proceso costoso y durante los últimos años, esto ha incitado un interés cada vez mayor por la investigación; de la producción de alternativas baratas de carbón activado, de una gran variedad de precursores celulósicos y minerales. Muchas materias primas para estos adsorbentes son subproductos agrícolas o industriales, por lo tanto, su reutilización como materiales adsorbentes contribuyen a la recuperación y reutilización de desechos de otros procesos.

En este trabajo estudiaremos la capacidad de adsorción de complejos de cianuro de oro en SIAC (Carbón Activado Impregnado con Azufre), un carbón elaborado a partir de coque de petróleo con alto contenido de azufre; un material de desecho del proceso de refinación. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la adsorción y la reversibilidad de la adsorción, se propone un mecanismo de adsorción.

## **Materiales y métodos**

En este trabajo se utilizó carbón activado impregnado con azufre (SIAC 8.0) elaborado en la Universidad de Toronto, en el departamento de Ingeniería y Aplicaciones Químicas, elaborado a partir del coque de petróleo con alto contenido de azufre.

Para efectos de comparación se utilizó un carbón activado comercial producido por Calgon Carbon Corp., elaborado a partir de cáscara de coco designado como GRC-22.

Los métodos empleados para caracterización de los carbones activados fueron digestión ácida para determinar su composición elemental, se determinó su área específica y tamaño del poro por adsorción de nitrógeno a 77K., y por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (3) se determinó la concentración de sitios ácidos y básicos. La determinación de la carga del carbón activado en solución acuosa, así como la variación de ésta con respecto al pH se efectuó por un método de titulación potenciométrica ácido-base, para obtener datos de la morfología de los adsorbentes antes y después de la adsorción de oro se empleó la microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica y espectroscopia infrarrojo.

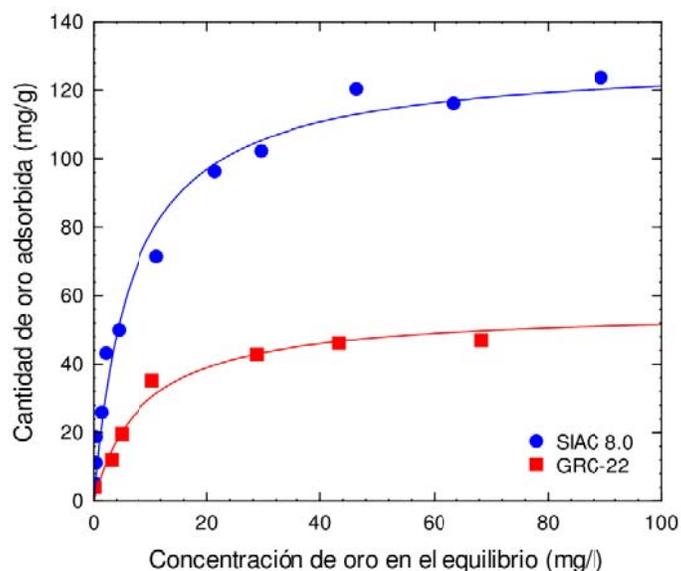
La solución de cianuro de oro usada en este experimento se preparó con agua desionizada y reactivos químicos de grado analítico como cianuro de sodio (NaCN), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl). Una solución patrón de cianuro de sodio de 1000 ppm. La solución de cianuro de oro usada en los experimentos se preparó a partir de un estándar de oro de 1000 ppm diluyendo al volumen y concentración requerida con la solución de cianuro de sodio.

Los datos experimentales de la isoterma de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote de 50 ml colocado dentro de un baño a temperatura constante, poniendo en contacto un volumen de concentración de oro conocida con 0.01 g de carbón activado y a un pH de 10.5. Antes de agregar el carbón se tomó una muestra para corroborar la concentración inicial de oro en la solución. La solución y el carbón activado se dejaron en contacto por un período de 48 hrs hasta que se alcanzara el equilibrio. La concentración de oro en solución acuosa se determinó por adsorción atómica por el método de flama aire-acetileno y a una longitud de onda de 242.8 nm., en un espectrofotómetro Varian SpectrAA 220, mientras que la cantidad de oro adsorbido se determinó mediante un balance de masas.

También se estudió la reversibilidad de la adsorción mediante estudios de desorción a partir de experimentos de adsorción, y una vez que se alcanzó el equilibrio el carbón con el complejo de oro acumulado en su superficie, se removió de la solución y se colocó dentro de un volumen de 40ml de Cianuro de sodio a 1000 ppm, la solución y el carbón con el complejo adsorbido se dejó en contacto durante cinco días para alcanzar un nuevo equilibrio. Y por medio de un balance de masas se determinó la cantidad de oro que permaneció adsorbido.

## Resultados y discusión

La figura 1 muestra la isoterma de adsorción de complejo de oro sobre un carbón activado convencional GRC-22 y SIAC 8.0, a T 25°C y pH 10.5. El adsorbente GRC-22 alcanza una máxima capacidad de adsorción de 45 mg/g y el carbón SIAC 8.0 a las mismas condiciones presenta una capacidad de adsorción mayor hasta de 120 mg/g. Probablemente debido a la alta afinidad de los grupos azufrados en SIAC 8.0 con los complejos de oro ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ). Los datos experimentales se ajustaron mejor por la isoterma de Langmuir. La producción de carbón activado a partir de desechos de la refinera (coque de petróleo alto contenido de azufre) es una opción que incrementa la recuperación de complejos de oro ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) en solución acuosa contribuye a la recuperación y reutilización de desechos de otros procesos.



**Figura 1.** Isoterma de adsorción de oro sobre SIAC 8.0 y GRC-22

El estudio del efecto de la temperatura en la adsorción de complejos de oro sobre SIAC 8.0 así como la reversibilidad de la adsorción sugieren que el mecanismo de adsorción de los complejos de oro no es por interacciones electrostáticas por lo que se puede tratar de una quimisorción.

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del proyecto 48436-Y y 92506, en conjunto con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca No. 225618. Los autores agradecen el apoyo brindado por los técnicos del Instituto de metalurgia, UASLP.

### Referencias

1. Kononov Yu. S., Pashkov G. L. and Kholmogorov A.G. (2003) Recovery of gold from Cyanide Solutions Using Activated Carbon Sorbent Based on Lignite. *Russian Journal of Applied Chemistry* , Vol. 76, No. 7, 2003, pp. 1174-1175. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. 76, No.7, 2003, pp. 1207-1209.
2. Pollard S.J.T, Fowler G.D., Sollars C.J., and Perry L. (1992) Low-Cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of the total Environment*, 116, 31-52.
3. Boehm H.P. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and others carbons. *Carbon* 32, Vol. 5.

## Harmonic Piezoelectric Induction onto Carbon-based Biostructures using Ultrasonic Frequency Modulation

G. Pareyon<sup>\*</sup>, Ch. O. Chavarría-Velázquez<sup>\*\*</sup>, R. López-Martínez<sup>\*\*\*</sup>.

<sup>\*</sup> CENIDIM, gabrielpareyon@gmail.com

<sup>\*\*</sup> Posgrado en Ciencias Biomédicas, UNAM, chavarriavelazquez@gmail.com

<sup>\*\*\*</sup> Posgrado en Ciencias Biológicas, UNAM, camahui21@gmail.com

**Keywords:** Fractal bio-harmonicity, Larmor, TER, Ca<sup>2+</sup>

### Abstract

We present a protocol for ultrasonic design by kHz modulation of Larmor frequencies identified by the NMR method as biofrequencies that empathize molecular biostructures (geometric-proportional structures based on C, H, O, N, P, S, K, Ca, Si, Fe, Zn, Mg) with great importance in biochemical processes. As a first experimental approach, we investigated microbiological cultures through their reaction to our biofrequencies selected by hypothetical “nutrient” properties after C-H harmonization tests. In a more focused and single frequency stimulation, we simulate piezoelectric behaviour by ultrasonic design with the aim to emulate the structure of Ca<sup>2+</sup> for the process called Transepithelial Electrical Resistance (TER), crucial for the maintenance of tissue’s homeostasis during development of carcinogenesis. Human cell adenocarcinoma (AGS) cultures were performed in the presence of Ca<sup>2+</sup> at the frequency predicted to induce chemical changes. This nanoengineering strategy will allow the manipulation of isotopic modulations that may stimulate atomic and molecular self-preservation of topological features, with effects on human health. Furthermore, this protocol may be useful to better understanding how carbon interacts with other elements participating in self-organizing compounds and tissues.

### Introduction

The physical foundations for the *carbon hypothesis of bio-harmonicity* are provided in [1, 2], as a strict mathematical analogy and its interpretation in biology. This hypothesis postulates that *harmony* (a deterministic universal set of hierarchical and well-defined proportions) shares a common, analogous structure between metabolism and immune and hormonal responses, as well as between cardiorespiration and brain-somatomotor performance, guided by dissipative and thermodynamic principles. We believe that this hypothesis may also have a correspondence in self-structuring organic nanoprocesses identified by their harmonic composition of chemical bonds and reactions. Since the amount and variety of biochemical dynamics involved in this theory could be overwhelmingly extensive, we restrict our experimental development to few specific

microbiological cultures, and then in a more specialized experiment, to  $\text{Ca}^{2+}$  ultrasonic simulation for TER.

### Previous research

Our former methodology for microbiological culture employed standard testing for comparison between parallel cultures (A) with low ultrasonic stimuli, and (B) without these stimuli. We used ISOLAB<sup>®</sup> sterilized glass bottles with nutrient agar (25ml) for bacterial cultures (*E. coli*, *Salmonella enterica*, *Streptococcus pyogenes*) in a constant ambient of 31°C. The bottle employed for (A) was covered by a high resolution Neodymium loudspeaker hermetically coupled to the mouth of the bottle. The bottle employed for (B) was equally closed. During first 24 hours bacterial outbreaks were minimum and apparently similar, but microscopically different as geometrical structures (partially due to the initial culture's instrumental gashes). At 48 hours, culture (A) was clearly ~45% bigger than (B), including visible clusters of colonies, and at 78 hours a same difference was registered with (A) increasing its size ~90% bigger and clearly more complex than (B). We repeated the same experiment under similar conditions and similar results, concluding that our ultrasonic stimuli (19 kHz to 23 kHz powered to 7.8 W in a sound isolated room) worked up in all cases as a catalyser that accelerates metabolic processing, decomposition of the energetic-nutrient medium and metabolite degradation including ethanol production.

Our methodology for programming the ultrasonic stimuli was directly based on Larmor frequencies as published in [1] with correspondence to specific organic isotopes, and time span arranged to shifting lengths of  $0.1 < 1$  seconds, modulating Larmor MHz to kHz using open-source SuperCollider programming language.

The methodology for our current experiment with  $\text{Ca}^{2+}$  ultrasonic simulation for TER is rather different, both in ultrasonic density (we do not employ the ultrasonic array of 14 elements, H, C – Mg), but only  $^{44}\text{Ca}$  in order to modulate its Larmor frequency in kHz, attempting to emulate human tissue's homeostasis in balance however stressed by carcinogenesis, with and without carbon ultrasonic contexts.

### Current methods

#### Preparation of $\text{Ca}^{2+}$ and exposure AGS cells

AGS cell monolayers were incubated with 1.0, 2.0 and 3.0 Mm  $\text{Ca}^{2+}$  exposed to its specific frequency in MHz (using a MOSFET medium) at time spans of 12, 24 and 48 hrs. As controls AGS cells were not incubated with  $\text{Ca}^{2+}$  but with exposure to the  $^{44}\text{Ca}$  Larmor frequencies; they were incubated at the indicated concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  but without this exposure, and finally, without any of the two factors, nor  $\text{Ca}^{2+}$  nor the ultrasonic frequencies. The experiments will be performed by triplicate.

#### Measurement of Transepithelial Electrical Resistance (TER)

In order to evaluate the integrity of the narrow junctions, the TER of the cellular monolayers was measured, a convenient, reliable method that does not alter the integrity of the cellular monolayer. For this purpose an EVOM (World Precision Instruments) epithelial voltmeter was used, which has a pair of silver electrodes for the passage of the current, and another pair of silver / chloride electrodes of silver for the measurement of the voltage (apical, middle) and another in the well (basal, medium). The voltmeter passes an

electric current of 10~A and measures the voltage that was required. This is sent to the device's processor, which by Ohm's law ( $I = V / R$ ), calculates the resistance in ohms and displays the sample on the screen.

Approximately four days after planting the cells, the monolayer was firmly established and the TER stabilized so the culture medium was changed and the initial measurement was taken. Subsequently,  $Ca^{2+}$  was added to the basal or apical part of the inserts and the TERs were performed at 12, 24 and 48 hrs. For each treatment time, three readings per well were performed and the average was calculated. The means were plotted as a percentage of the control (cells without  $Ca^{2+}$  stimulated at the set frequency).

### **Total protein extraction**

After exposure to LPS and inhibitors, the monolayers AGS cells were washed twice with PBS and scanned with 1 ml ice cold lysis buffer (150 mM NaCl / 50 mM Tris / EGTA 1mM / 1mM EDTA / IGEPAL 1% / Sodium deoxycholate 0.1% / 0.1% SDS + protease inhibitors and phosphatases). Cell suspensions were sonicated 1 minute at 25% amplitude. It was centrifuged for 30 min at 17,000 x g (4 ° C). The supernatants were recovered, and the total protein amounts were determined with Bio-Rad Assay (Cat # 500-0009, Bio-Rad, Hercules, CA, USA).

After exposure to  $Ca^{2+}$  at the specific frequency and measurement of the TER, monolayer AGS cells were washed twice with PBS and scraped with 1 ml of ice lysing buffer (150 mM NaCl / 50 mM Tris / 1 mM EGTA / 1 mM EDTA / IGEPAL 0.1% sodium deoxycholate SDS + protease inhibitors and phosphatases). Cell suspensions were sonicated for 1 minute at a 25% amplitude. It was centrifuged for 30 min at 17,000 x g (4 ° C). Supernatants were recovered and total amounts of protein were determined with a Bio-Rad assay (Cat. # 500-0009, Bio-Rad, Hercules, CA, USA).

### **Western blot**

For Western blot analysis 20 µg of protein was resolved on SDS / PAGE and transferred to nitrocellulose membranes (Bio-Rad). The membranes were blocked with 5% fat-free milk powder in tris-buffered saline (TBS) and incubated with primary antibodies in Tween 20 / TBS (TTBS) overnight at 4 ° C (CLDN1, CLDN2, CLADN3). The membranes were washed with TTBS and incubated with secondary antibodies conjugated to HRP. Antibody binding was detected by chemiluminescence.

### **Statistical analysis**

We have two predictive/independent variables, both numerical in nature but considered as ordinal ones according to the experimental design (concentration of  $Ca^{2+}$  and ultrasonic frequencies); and two response variables of numerical kind which typically present a theoretical normal distribution (TER and protein concentration estimated by chemiluminescence). Our sample size by treatment is 3 ( $n=3$ ), and we have a total of eight treatments (freq and  $Ca^{2+}$  at three different concentrations, just freq, just  $Ca^{2+}$  at three different concentrations and without both), resulting in a total of 24 independent boxes.

Since frequencies are applied along three different time spans, we will have a dependence between TER measures which will suggest the use of a paired test for finding if there are differences within the different treatments. For determining differences of TER and protein concentration between treatments we will perform a mean test.

Our approach will be parametrical and non-parametrical to evaluate our results, since we have theoretically normally distributed dependent variables which supports the parametric

approach but really small sample sizes ( $n=3$ ) which suggests the use of the non-parametrical methods. For paired tests we will perform paired t-test and Wilcoxon signed-rank test, and for the mean tests we will use ANOVA and Wilcoxon rank-sum test for determining the existence of statistical differences.

### Acknowledgement

We would like to thank the Laboratory of Immunobiology, Department of Cellular and Tissue Biology, UNAM, for the support provided to the development of this protocol.

### Sources

1. Pareyon, G. (2016) Music as a Carbon Language: A Mathematical Analogy and its Interpretation in Biomusicology, *MusMat*, 1(1), 25–43.
2. Pareyon, G. (2015) Posibles efectos de las frecuencias del carbón en estructuras (pre)bióticas como contexto orgánico para la bioacústica, *AmexCarb 2015*, 92–94.

## Esponjas de carbono dopadas con nitrógeno y boro

JA Olvera-Martínez<sup>1</sup>, F López-Urías<sup>1</sup>, E Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>

<sup>1</sup> División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación científica y Tecnológica, Camino a La Presa de San José 2055, Lomas 4 sección, 78216 San Luis, S.L.P.

**Palabras Clave:** Esponjas de carbono, Dopadas, Deposición química por vapor.

### Resumen

El carbono es conocido por ser un material con propiedades mecánicas y electrónicas únicas, además de ser muy versátil debido a su capacidad de formar diferentes tipos de estructuras. Sus alotropos, en los últimos años, han llamado mucho la atención por sus potenciales aplicaciones en electrónica, transporte de fármacos, entre otros. Las estructuras de carbono fueron sintetizadas por el método de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) usando como precursor una solución de bencilamina al 92.5% y Ferroceno al 7.5% que fue insertado dentro de un tubo de cuarzo mediante un Sprayer nebulizador en presencia de Hidrogeno/Argón. El tubo fue colocado dentro de dos hornos que elevaron la temperatura a 850° C. En este trabajo se emplearon distintas técnicas de análisis para caracterizar un material de carbono. El procedimiento planteado permitió el análisis estructural y cristalino, elemental y térmico los cuales se llevaron a cabo por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopias Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF), microscopía electrónica de barrido con análisis elemental de energía dispersiva (MEB-EDS), además de análisis termogravimétrico (ATG).

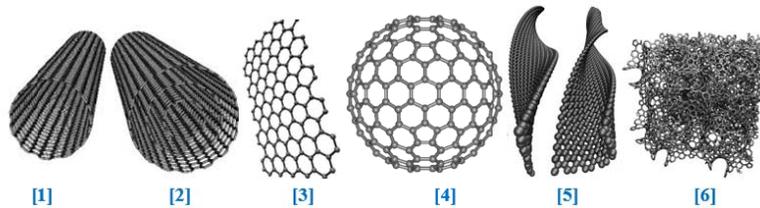
### Introducción

El elemento carbono existe en dos formas alotrópicas bien definidas, puede ser muy blanda como el carbón o muy dura como el diamante. Presenta una gran afinidad para enlazarse químicamente con otros átomos pequeños y con los mismos átomos de carbono con los que puede formar largas cadenas ya que su pequeño radio atómico (0.7Å) y su capacidad de hibridación le permite formar enlaces múltiples muy estables.

Una de las primeras nanoestructuras que impactó el mundo científico fueron los fullerenos C<sub>60</sub>, el cual está formado por 60 átomos de carbono, haciéndola una estructura parecida a la de un balón de fútbol con forma de icosaedro truncado, el cual consta de 60 vértices con 32 caras y 12 de las cuales son pentágonos con las que se cierra perfectamente la estructura [1]

En 1991 Sumio lijima identificó los CNTs con los cuales generó un gran interés en la sociedad científica [2]. Los mencionados son estructuras tubulares formadas por átomos de carbono cuyo diámetro es de orden nanométrico, pero su longitud en micrómetros. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí

misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna [3].



**Figura 1.** (1) SWCNTs (2) MWCNTs (3) Grafeno (4) C60 (5) Nanoribbons (6) Nanoesponjas

### Materiales y métodos

El proceso de crecimiento por CVD (por sus siglas del inglés Chemical Vapour Deposition) involucra el calentamiento de un material catalizador a altas temperaturas en un tubo de cuarzo dentro de un horno y hacer pasar un gas hidrocarburo a través del tubo por un periodo de tiempo.

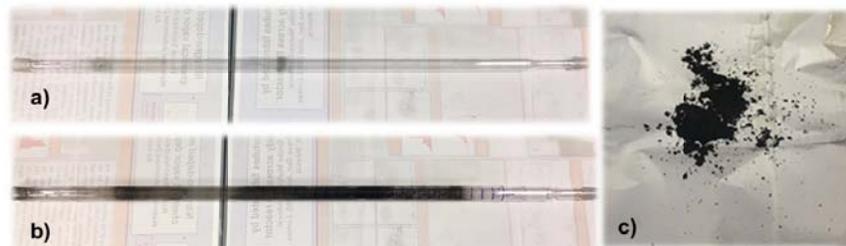
Los parámetros clave en el crecimiento de nanotubos por CVD son los hidrocarburos, catalizadores y temperatura. El mecanismo general involucra la disociación de moléculas de hidrocarburo catalizadas por un metal de transición, y la disolución y saturación de átomos de carbono en la nanopartícula metálica.

Para el crecimiento de MWCNTs la mayoría de los métodos CVD utilizan etileno, acetileno [4] o bencilamina [5] como fuente de carbono y temperaturas de síntesis en el rango de 750-1200 °C.



**Figura 2.** Esquema de proceso de síntesis por el método de CVD usando un Sprayer con 350 ml de solución a 850°C, un flujo de Argón-Hidrogeno de 2.5 L/min por 1 hora.

Para el crecimiento de esponjas se preparó una solución de Ferroceno al 7.5% y bencilamina al 92.5%, se sónico por 30 min. se realizaron tres síntesis con 350 ml de solución a 850°C constante y un flujo de 2.5 L/min de Hidrogeno-Argón por una hora. Para el proceso de recolección de muestra se necesitó seccionar el tubo de cuarzo cada 2 cm después de los 10 cm iniciales. Posteriormente con ayuda de un tubo de metal se raspo la sección, se recolecto y peso cada una de las secciones. En la figura 3 se muestra en el inciso a el tubo de cuarzo limpio y previo a la síntesis, en la figura 3b se ve el tubo con sus secciones mascaradas posteriores al raspado y con residuos de material que quedan depositados sobre el cuarzo, finalmente en la figura 3c se ve el material recolectado de color negra.



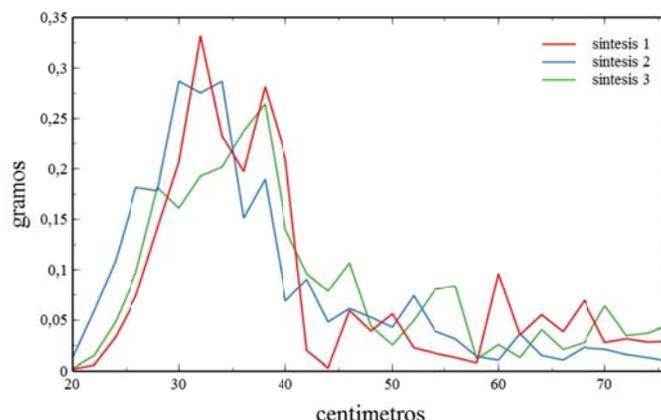
**Figura 3.** a) tubo de cuarzo limpio, b) tubo de cuarzo después del raspado, c) muestra recolectada

Se empleó Microscopía Electrónica de Barrido en un equipo FEI - ESEM QUANTA FEG-250 operando a 25 kV para la observación y caracterización superficial de la morfología de las estructuras. Se empleó Espectroscopia Raman (inVia Basis Renishaw) utilizando como fuente de radiación un láser rojo de longitud de onda de 633 nm, para ello se colocaron pequeñas secciones de las membranas de ambas muestras sobre cinta doble cara y se sometieron al láser mencionado. La estructura cristalina fue determinada usando Difracción de Rayos X, DRX (SmartLab RIGAKU), en un rango  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  a pasos de  $0.01^\circ$  e introduciéndola a la cámara de análisis.

Se determinó la composición elemental de la muestra, así como estados de oxidación mediante Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X, XPS por sus siglas en inglés (PHI 5000 Versaprove II), Además, para confirmar los resultados se empleó Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS) acoplado en Microscopía Electrónica de Barrido, MEB (FEI - ESEM QUANTA FEG-250). La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IRFT) (Nicolet iS10) se aplicó sin ningún tratamiento previo con 2048 escaneos para cada muestra, Se realizó análisis termogravimétrico (STA 6000 PerkinElmer) en ambas muestras en una atmósfera oxidativa empleando un flujo de  $O_2$  de 20 mL/min en un rango de 30 a  $900^\circ C$  con una rampa de  $10^\circ C/min$  para su identificación mediante la degradación de productos. La oxidación a temperatura programada (ChemBET TPR/TPD Quantachrome) de MP se realizó con un flujo de 5% de  $O_2$  en Ar de 20 mL/min.

## Resultados

En la figura 4 se muestra relación de material obtenido por sección del tubo de cuarzo. Al pesar se pudo determinar que para las tres síntesis las áreas de mayor cantidad de muestra fue 30 a 42 cm, esto siendo en un total de 6 secciones. Se puede asociar este crecimiento a la temperatura del horno tubular y al gas de arrastre.



**Figura 4.** Relación de producción de muestra por centímetros en el tubo de cuarzo.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT-México: Beca CONACYT de Olvera Martínez José Agustín. También el acceso a LINAN-IPICyT para experimentación y caracterización en el desarrollo del proyecto. Ellos agradecen a B. Rivera Escoto, G. Labrada, A. Peña, F. Tristán, H. Martínez y D. Ramírez por el soporte técnico.

### Referencias

1. S. Reich, C. Thomson y J. Maultzsch, Wiley-VCH. (2004) Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties
2. S. Iijima y T. Ichihashi, Nature, (1993), Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter 363, 603.
3. E.W. Wong, P.E. Sheehan y C.M. Lieber, Science, (1997), Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, 277, 1971.
4. M. Dresselhaus, G. Dresselhaus y P. Avouris, (2001), Springer-Verlag.
5. E. Cruz-Silva, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías y M. Terrones, ACS Nano, (2008), 2(3), 441-448

## Obtención de carbón a partir de residuos de *Agave angustifolia* para su potencial aplicación en supercapacitores

**L. Chena González<sup>1</sup>, D.E. Pacheco Catalán<sup>1</sup>, G. Canché Escamilla, A.K. Cuentas Gallegos, J.M. Baas López y S. Duarte Aranda**

<sup>1</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, Carretera Sierra Papacal – Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal, Mérida C.P. 97302, Yucatán, México.

**Palabras Clave:** Supercapacitores, carbón activado, bagazo de agave

### Resumen

En este trabajo se describe la activación química de bagazo de agave con dos hidróxidos alcalinos (KOH y NaOH) y una mezcla de ambos 50 v/v % (MixOH); la proporción empleada fue de 2:1 (agente/bagazo). Las muestras fueron pirolizadas en atmósfera de nitrógeno y mantenidas a temperaturas de 600, 700 y 800 °C. Tanto el bagazo como los materiales obtenidos fueron caracterizados por análisis elemental, fisisorción de nitrógeno y FT-IR. Para determinar el comportamiento electroquímico de los materiales se emplearon voltametría cíclica, ciclos de carga y descarga galvanostática e impedancia electroquímica. El contenido de carbón fue más alto en las muestras tratadas con MixOH, mientras que el contenido de oxígeno fue mayor en muestras sin tratamiento químico (sólo pirolizadas). Los materiales que mostraron mayor área superficial BET fueron aquellos tratados con KOH que van desde 362 hasta 1140 m<sup>2</sup>/g. Los materiales presentan muy pocos grupos funcionales como C-O, C=O y O-H. Los valores de capacitancia van desde 2 hasta 119.88 F/g. La activación química en combinación con altas temperaturas mejoraron las propiedades texturales de los materiales colocando al bagazo como una opción sustentable para la elaboración de carbón activado y el empleo de este último en electrodos para supercapacitores.

### Introducción

Los supercapacitores son dispositivos que almacenan energía, cuya densidad de potencia y número de ciclos (carga-descarga) son más elevados que los de las baterías; sus propiedades electroquímicas están definidas por el material del electrodo ya que determina el mecanismo y la capacidad de almacenamiento [1]. Uno de los materiales más utilizados en los electrodos, es el carbón activado, por su porosidad y área superficial así como por ser moldeable pues sus características dependen de sus condiciones de producción. Para su elaboración se ha utilizado carbón fósil [2], pero en los últimos años se han buscado materiales alternativos sustentables como residuos agroindustriales, entre ellos el bagazo de agave [3]. En México, el bagazo de agave es un residuo de la producción mezcalera, cuya disponibilidad (18 168 toneladas por año) y bajo costo lo convierten en una opción sustentable para la producción de carbón activado [4] y, a su vez aplicarlo en supercapacitores.

## Materiales y métodos

Se utilizó bagazo de *Agave angustifolia*. La activación se realizó con KOH, NaOH y una mezcla de ambos 50 v/v % (MixOH) con una proporción de 2:1 (hidróxido/bagazo). La pirólisis se llevó a cabo con un tubo de cuarzo en un horno tubular Linberg BlueM, Thermo Scientific a 600, 700 y 800 °C durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Los carbonos se lavaron con una solución 3 M de HCl y agua destilada hasta alcanzar un pH de 7.

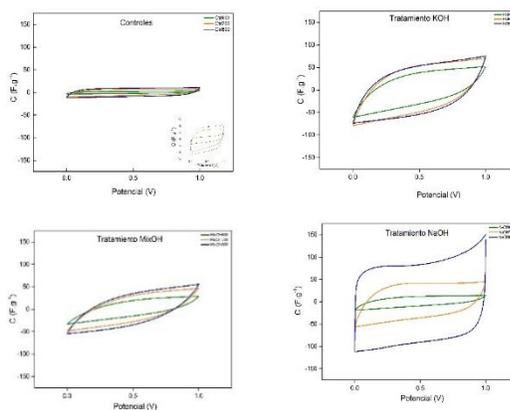
El análisis elemental de los materiales se llevó a cabo en un equipo Organic Elemental Analyzer Flash 2000, CHNS-O, Thermo Scientific. Las propiedades texturales se analizaron mediante fisiorción de N<sub>2</sub> en un Analizador de porosidad y área superficial Quantachrome 2000, las muestras se desgasificaron durante 4 h a 150 °C. Los grupos funcionales se determinaron a través de un Espectrofotómetro de Infrarrojo con transformada de Fourier, Bruker con una resolución de 4cm<sup>-1</sup> en un intervalo de longitud de onda de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>. Para las pruebas electroquímicas se empleó una solución acuosa de 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se construyeron celdas tipo sándwich donde los electrodos contenían 87.5 % de material activo, 10 % de carbón conductor y 2.5 % de politetrafluoroetileno. En la voltamperometría se emplearon 6 velocidades de barrido (2, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s), en los ciclos galvanostáticos se utilizaron 4 densidades de corriente (1, 2, 5 y 10 mA). Los ensayos de espectroscopia de impedancia se realizaron con una señal de amplitud 5 mV en un rango de frecuencias de 10 mHz hasta 100 kHz.

## Resultados y discusión

El análisis elemental muestra que existe una disminución de hidrógeno y de oxígeno, así como que el mayor porcentaje de estos elementos se encuentra en materiales tratados con KOH, también se observó que el carbono es el mayor constituyente en todos los materiales obtenidos; dichos resultados concuerdan con lo obtenido por Roldan *et al.* para tales elementos [5]. Esto va en relación con la presencia de los grupos funcionales en la materia prima y en los materiales obtenidos, pues se coteja que la mayor cantidad de estos, está presente en el bagazo, los cuales son: O-H (3419 cm<sup>-1</sup>), metileno (2925 cm<sup>-1</sup>), C=O (1735 cm<sup>-1</sup>) y C-O (1251 y 1046 cm<sup>-1</sup>), así como que al aumentar la temperatura, la intensidad de los picos disminuye, y finalmente se aprecia que con la activación química estos grupos llegan a desaparecer como en la muestra MixOH700 que no presenta grupos funcionales. La disminución de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y por lo tanto, de grupos funcionales se debe a que diversos procesos como eliminación de agua, rompimiento de enlaces, aparición de radicales libres y formación y eliminación de grupos funcionales (carbonil, carboxil e hidroperóxidos) se hacen presentes a partir de entre 120 y 200 °C, así como la descomposición de los grupos oxigenados superficiales en el carbón por el aumento de temperatura ya que se produce CO y CO<sub>2</sub> [5].

Se observaron cambios en el área superficial de los materiales ya que los carbonos KOH800 (1140.96 m<sup>2</sup>/g), NaOH800 (484.37 m<sup>2</sup>/g) y MixOH800 (849.92 m<sup>2</sup>/g) presentaron los valores de área más altos, lo que sugiere una relación entre área superficial y temperatura; también se aprecia que el tratamiento con KOH fue el más efectivo pues incrementó el área superficial en mayor cantidad comparado con los demás tratamientos, por lo tanto, la combinación de temperaturas altas y tratamiento químico con KOH desarrolla mayor área superficial. Estos resultados se atribuyen a que el potasio metálico

se intercala en la matriz del material obteniéndose el ensanchamiento de los espacios entre las capas atómicas y de esta manera se incrementa el volumen total de poros [6], también se ha demostrado que a temperaturas altas los complejos metálicos superficiales son responsables del ensanchamiento de los microporos [7]. A pesar de que se han obtenido mayores áreas superficiales con otras materias primas, cabe señalar que el bagazo de agave presenta la ventaja de contar con toneladas disponibles para su transformación, además es una opción sustentable pues se aprovecha un residuo y se cubre la demanda de un producto como lo es el carbón activado.



**Figura 1.** Voltametría cíclica de los materiales ordenadas por tratamiento químico.

En voltametría cíclica se observa que los materiales activados con KOH y MixOH presentan curvas deformes y que esta deformidad aumenta con el incremento en la velocidad de barrido, mientras que las curvas de los materiales activados con NaOH se asemejan más a una forma rectangular y se deforman menos con el barrido (figura 1), Peng *et al.* mencionan este mismo fenómeno en las curvas al aumentar la velocidad de barrido y se lo atribuyen a la resistencia óhmica de la difusión del electrolito dentro del material [8]. En ciclos galvanostáticos el material que mayor capacitancia presentó fue KOH600 con  $119.88 \text{ F/g}^1$  a pesar de no ser el de mayor área superficial, el segundo fue KOH700 con  $117.54 \text{ F/g}^1$  y KOH800 con  $93 \text{ F/g}^1$  mostrando a su vez, lo efectivo que es el tratamiento con KOH; sin embargo estos valores decrecen con el aumento de densidad de corriente lo que concuerda con Roldán *et al.* [5]. Peng *et al.* sugieren que hay una desproporción entre las áreas superficiales y las capacitancias, pues los materiales con mayores áreas no resultaron tener el mejor valor de capacitancia y lo atribuyen a que no todos los poros son efectivos en la acumulación de carga, además de que la capacitancia disminuye al aumentar la densidad de corriente [8]. Los espectros de impedancia en materiales activados a menor temperatura muestran un semicírculo más largo lo cual está relacionado a la resistencia intrínseca del material. El material NaOH700 muestra una resistencia baja con respecto a los demás materiales lo cual es consistente con la voltametría cíclica pues los tratamientos que más se asemejan a la forma rectangular ideal son los del hidróxido NaOH.

## Agradecimientos

A Conacyt por la beca otorgada y el financiamiento por medio del Proyecto FISE 254667, al Fondo Institucional Ciencia Aplicada Proyecto: 253986, a la Red temática de almacenamiento de energía.

## Referencias

1. Kötz, R.; Carlen, M. (2000) Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica acta* **45**(15), 2483-2498.
2. Mohan, D., Pittman, C. U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials* **137**(2), 762-811.
3. Rufford, T. E., Hulicova, D., Khosla, K., Zhu, Z., Lu, G. Q. (2010) Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *Journal of Power Sources* **195**(3), 912-918.
4. Nieto, C., Terrones, M., Rangel, J. (2011) Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products. *Biomass and bioenergy* **35**(1), 103-112.
5. Roldán, S., Villar, I., Ruíz, V., Blanco, C., Granda, M., Menéndez, R., Santamaría, R. (2010) Comparison between electrochemical capacitors based on NaOH-and KOH-activated carbons. *Energy & Fuels* **24**(6), 3422-3428.
6. Ahmadpour, A., Do, D. (1997) The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon* **35**(12), 1723-1732.
7. Sudaryanto, Y., Hartono, S., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S. (2006) High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource technology* **97**(5), 734-739.
8. Peng, C., Yan, X.-b., Wang, R., Lang, J., Ou, Y., Xue, Q. (2013) Promising activated carbons derived from waste tea-leaves and their application in high performance supercapacitors electrodes. *Electrochimica Acta* **87**, 401-408.

## Salinidad y óxido de grafeno: su influencia en la germinación de semillas y desarrollo de plántulas de dos variedades de frijol (*Phaseolus vulgaris* L.)

R. Méndez Ontiveros\*, C. Nieto Delgado\*, L. Yañez Espinosa\*\*, J. D. Flores Rivas\*, J. R. Rangel Méndez\*

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección CP. 78216. San Luis Potosí S.L.P.

\*\* Instituto de Investigación de Zonas Desérticas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Altair 200, Col del Llano, 78377 San Luis Potosí, S.L.P.

**Palabras Clave:** óxido de grafeno, salinidad, *P. vulgaris*.

Actualmente el uso de nanomateriales (NM) en diversas aplicaciones (industriales, médicas, entre otras) representa un campo en desarrollo; sin embargo, el aumento en su producción y por ende en su liberación al ambiente puede incrementar su exposición y acumulación en los ecosistemas generando algún grado de toxicidad en los organismos que los integran. Los efectos de los NM en las plantas pueden variar dependiendo del estado de crecimiento de éstas, del método y duración de exposición a los NM, así como de sus propiedades intrínsecas. Dentro de estos NM destaca el óxido de grafeno (OG) que se emplea en la fabricación de circuitos electrónicos, sin embargo, actualmente se desconocen sus posibles efectos en los ecosistemas. Además, cuando los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales se emplean como riego para cultivos agrícolas, pueden representar problemas para éstos debido principalmente al contenido de sales disueltas, y aunado a la posible presencia de OG en estos efluentes en el futuro, las plantas podrían enfrentar la combinación de estos factores originándoles algún grado de estrés abiótico. Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación es determinar la toxicidad de diferentes concentraciones de OG y NaCl en la germinación y crecimiento de dos variedades de frijol común (*Phaseolus vulgaris* L.), utilizado como cultivo modelo. Se determinaron parámetros de germinación de semillas y desarrollo de plántulas para evaluar el efecto del estrés abiótico en condiciones controladas. El NaCl y el OG, tanto de manera independiente como en combinación, alteraron la germinación y he inhibieron el desarrollo, ambos dependientes de la dosis.

### Introducción

En la actualidad, la producción de nanomateriales (NM) es un campo industrial con un desarrollo muy dinámico y con múltiples aplicaciones en energía, materiales, dispositivos electrónicos, manufactura y diagnóstico médico (6). Actualmente el óxido de grafeno (OG) es un precursor importante en la fabricación de productos electrónicos, por lo que su utilización se ha incrementado (5). Los NM son generalmente sistemas de partículas coloidales, con un tamaño comprendido entre 10 y 1000 nm y que pueden ser dispersados en el ambiente por causas accidentales (lluvia y viento) o de forma intencional, como pueden ser las descargas industriales y el uso de productos comerciales. Éstos, al ser desechados, pueden ser dispersados por los efluentes de plantas tratadoras de aguas residuales (4). Los efectos de los NM sobre las diferentes

especies de plantas están determinados por propiedades como la forma, tamaño, composición química, concentración y solubilidad, influyendo también el estado de crecimiento de éstas, así como del método y duración de la exposición (1). Cuando los NM son dispersados, tienen el potencial de contaminar el suelo y migrar a las aguas superficiales y profundas pudiendo originar efectos negativos en las cadenas alimenticias y en los cultivos, sin embargo, aún se desconocen sus posibles efectos en los ecosistemas, por lo que son necesarios estudios que los evalúen (1).

Por otra parte, dichos efluentes, al ser empleados para riego de cultivos agrícolas, pueden representar otros desafíos, como es su contenido de sales disueltas, lo que ocasiona que los cultivos tengan que enfrentar la combinación de varios factores de estrés abiótico. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es determinar y entender los posibles efectos de la presencia de NaCl y de OG en los cultivos agrícolas, teniendo como planta modelo *P. vulgaris*, empleando las variedades Flor de mayo y Bayo.

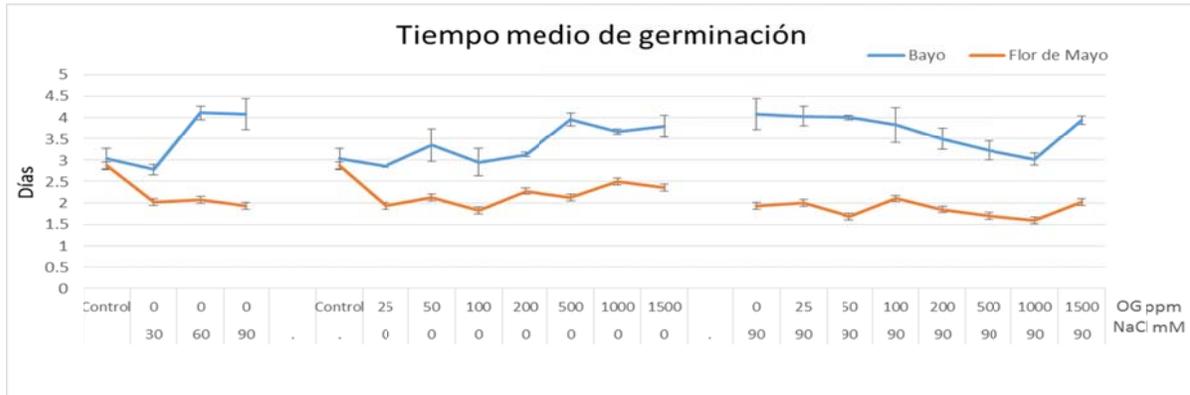
### **Materiales y Métodos**

Se evaluó el efecto de diferentes concentraciones de OG y NaCl de manera independiente y en combinación en la germinación y crecimiento de plántulas de *P. vulgaris* L. Para determinar la toxicidad en las plantas, se estableció un rango de 0 a 90 mM para NaCl y se estableció de 0 a 1500 ppm para OG. El OG se caracterizó fisicoquímicamente, determinando su tamaño de partícula y cuantificando los grupos funcionales. Las soluciones conteniendo OG y/o NaCl se ajustaron a un pH  $7.0 \pm 0.3$  y se aplicaron en semillas de frijol previamente establecidas bajo condiciones ambientales controladas. Después de 10 días, se evaluó el porcentaje y tiempo medio de germinación (TMG) de las semillas y se determinó la longitud del tallo y raíz así como su biomasa.

### **Resultados y Discusión**

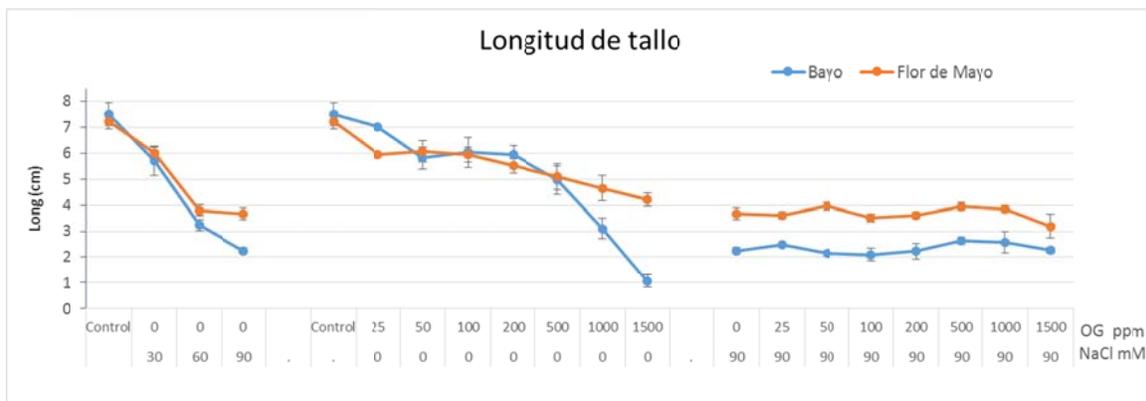
Los resultados del análisis de la distribución de tamaño de las partículas de OG mostraron que este posee un tamaño promedio de 632 nm.

La cantidad de grupos funcionales presentes determina la capacidad del OG para reaccionar con otros componentes del sistema, como la superficie de la raíz y el NaCl. En un estudio se encontró que la funcionalización de NM de carbono originó una notable disminución de sus efectos tóxicos (7). Por lo tanto, es posible que en el caso del OG, al aumentar la cantidad de grupos funcionales, disminuya su toxicidad.



**Figura 1.** Tiempo medio de germinación para los tratamientos con NaCl, OG y la combinación de 90 mM de NaCl con OG.

El TMG indica el tiempo que tardan en germinar al menos el 50% de las semillas. En la Figura 1 se presentan los resultados obtenidos para 3 tratamientos. Las variedades de *P. vulgaris* analizadas en este estudio, presentaron diferentes comportamientos, debido a que cada variedad presenta diferentes mecanismos de tolerancia al estrés abiótico. Para la variedad Bayo, al incrementar la concentración de NaCl o OG, aumenta el TMG, sin embargo, en el tratamiento de NaCl en combinación con OG, el TMG disminuye progresivamente. Lo anterior podría indicar que al incrementar la concentración de OG, éste interacciona con el NaCl, disminuyendo el TMG de las semillas; éstos resultados indican que la variedad Bayo es sensible a estrés por OG y salinidad. En el caso de la variedad Flor de mayo, el TMG disminuye respecto al control en todos los tratamientos, indicando que es resistente a este tipo de estrés.



**Figura 2.** Longitud de tallo en los tratamientos con NaCl, OG y la combinación de 90 mM de NaCl con OG.

Como se observa en la Figura 2, al incrementar la concentración de NaCl o de OG de manera independiente, hay un importante decremento en el desarrollo de las plántulas respecto al control en ambas variedades. La variedad Bayo tuvo una reducción del 70 % del tallo y para la variedad Flor de mayo un 50% en el tratamiento con NaCl, mientras que se obtuvo una reducción del 81% y 41% respectivamente en el tratamiento con OG,

lo cual es comparable con investigaciones ya reportadas (2,3). En los tratamientos en combinación, la disminución de la longitud del tallo alcanzó en promedio 69% y 50% respectivamente, lo cual posiblemente se deba a la toxicidad por agregación: esto se ha reportado para NTC, los cuales presentan similitudes químicas al OG (3).

## Conclusiones

El estrés abiótico generado por el NaCl, OG y la combinación de ambos, ocasiona la modificación de los parámetros de germinación y un decremento en el desarrollo de las plántulas de *P. Vulgaris*. El establecimiento de los cultivos dependerá de la dosis de salinidad y OG, además de sus propiedades fisicoquímicas, y de la variedad de *P. Vulgaris*.

## Agradecimientos

La presente investigación se desarrolló con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de la beca No. 590492. Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el IPICYT y el IIZD de la UASLP así como a la técnico M.C. Ana Iris Peña para la realización el presente trabajo.

## Referencias

1. Aslani, F., Bagheri, s., Muhd Julkapli, N., Juraimi, A.S., Hashemi, F.S.G., & Baghdadi, A. (2014). Effects of engineered nanomaterials on plants growth: An overview. *Sci. World Journal*. **2014** 1-28
2. Bayuelo-Jimenez, J. S., Jasso-Plata, N., Ochoa, I., Ochoa, I., Bayuelo-Jimenez, J. S., Ochoa, I. (2012). Growth and Physiological Responses of *Phaseolus* Species to Salinity Stress. *International Journal of Agronomy*, **2012**, 1–13.
3. Begum, P., Ikhtiari, R., & Fugetsu, B. (2011). Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. *Carbon*, **49**(12), 3907–3919.
4. Grieger, K. D., Hansen, S. F., & Baun, A. (2009). The known unknowns of nanomaterials: Describing and characterizing uncertainty within environmental, health and safety risks. *Nanotox*.**3**, 222-233.
5. Hu, X., & Zhou, Q. (2013). Health and Ecosystem Risks of Graphene. *Chem. Rev.*, **113**, 3815–3835.
6. Safari, J., & Zarnegar, Z. (2014). Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *Jou. of Saudi Chem. Soc.*
7. Sayes, C. M., Liang, F., Hudson, J. L., Mendez, J., Guo, W., Beach, J. M., Colvin, V. L. (2006). Functionalization density dependence of single-walled carbon nanotubes cytotoxicity in vitro. *Tox. Let.*
8. Zhang, L., & Fang, M. (2010). Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*.

## Aplicación de adsorbentes para la detoxificación de vinazas tequileras para su utilización como sustrato para la producción de hidrógeno.

M. Garcia Becerra\*, O. Aguilar Juárez\*\*

\* Tesista. Unidad de Tecnología Ambiental. CIATEJ, Av. Normalistas # 800, Col. Colinas de la Normal. C.P. 44270, Guadalajara Jalisco. [magarcia\\_al@ciatej.edu.mx](mailto:magarcia_al@ciatej.edu.mx).

\*\* Investigador. Unidad de Tecnología Ambiental. CIATEJ, Av. Normalistas # 800, Col. Colinas de la Normal. C.P. 44270, Guadalajara Jalisco. [oaguilar@ciatej.mx](mailto:oaguilar@ciatej.mx).

**Palabras Clave:** Biohidrogeno, fenoles, vinazas

### Resumen

A pesar del progreso económico que ha traído consigo el crecimiento de la industria tequilera en el país, esta tiene también un impacto negativo sobre el medio ambiente, esto debido a la generación de subproductos de difícil tratamiento durante la producción del tequila como el bagazo de agave y las vinazas tequileras (VT). Las vinazas tequileras son un agua residual con elevada carga orgánica lo que las convierte en un sustrato con alto potencial para la producción de hidrógeno por fermentación, sin embargo, se ha comprobado también la presencia de compuestos reportados como inhibidores de este proceso en las vinazas tequileras, por lo cual, en el presente trabajo se estudiará la aplicación de adsorbentes (carbón activado y resinas de adsorción neutras) como una alternativa para disminuir la concentración de inhibidores presentes en las vinazas tequileras y con esto mejorar la producción de hidrógeno.

### Introducción

Las vinazas tequileras (VT), son un residuo líquido producido durante la destilación del tequila, deben su color oscuro a la presencia de compuestos fenólicos y melanoidinas, poseen una alta carga orgánica y son químicamente complejas<sup>1</sup>. Las vinazas tequileras tienen importantes efectos sobre los cuerpos de agua y suelo debido a su elevada carga orgánica, alta temperatura de emisión y su pH ácido<sup>1,2</sup>. Se estima que se producen de 10 a 12 litros de vinazas por cada litro de tequila producido<sup>3</sup> por lo cual se ha hecho énfasis en el estudio de tecnologías de tratamiento o aprovechamiento que puedan contribuir a solucionar esta problemática y representen una opción técnica y económicamente viable para tratar este efluente.

El biohidrógeno es considerado un biocombustible prometedor debido a ser limpio (solo produce agua en su combustión), renovable y con una alta densidad energética gravimétrica (12.8KJ/L)<sup>4,5</sup>. Además de que se ha comprobado a través de diversos

estudios la factibilidad de utilizar efluentes con una alta carga orgánica como las vinazas tequileras como sustrato para su producción<sup>6,7</sup>, sin embargo, los rendimientos de producción de hidrógeno cuando se utilizan vinazas tequileras son bajos, este fenómeno se ha atribuido a la presencia de compuestos inhibitorios (principalmente fenólicos) derivados durante el proceso de cocción de las piñas del agave durante la producción de tequila<sup>3,8</sup>. Se ha estudiado con anterioridad la utilización de adsorbentes neutros como el carbón activado y las resinas de adsorción para la eliminación de compuestos fenólicos en distintos sustratos<sup>9-12</sup>.

## Materiales y métodos

**Cinéticas de adsorción** El protocolo experimental comprende colocar 1 gr de adsorbente en contacto con 50 mL de vinaza tequilera centrifugada durante diferentes tiempos de exposición que van desde 6, 12, 24, hasta 48 h. Mantener constantes la temperatura y agitación a 27° C y 150 RPM respectivamente. Separar el adsorbente una vez terminado el tiempo de contacto y determinar la concentración de fenoles totales por el método Folin-Ciocalteu, se habrá alcanzado el equilibrio cuando no exista diferencia significativa entre las mediciones. Los adsorbentes utilizados serán carbón activado (Darco®, 20-40 mesh) y las resinas Amberlite XAD4® y Amberlite fpx-66®, el experimento se realizará por triplicado para cada uno de ellos.

**Isotermas de adsorción:** El protocolo para la determinación de las isotermas de adsorción comprende realizar experimentos de adsorción en lote con los dos adsorbentes y vinaza tequilera centrifugada a distintas concentraciones (20, 40, 60, 80 y 100%) y determinar la concentración de fenoles totales inicial de cada una de ellas. Tomar 50 mL de cada solución y poner en contacto con 1 g de cada material, hasta alcanzar el equilibrio. Separar el adsorbente y analizar los sobrenadantes para fenoles totales, azúcares totales por el método fenol-sulfuro y calcular los parámetros referentes a las isotermas de Langmuir y Freundlich a partir de un análisis de regresión lineal.

## Resultados y discusión

Las cinéticas de adsorción en lote permitirán dilucidar el tiempo en el cual la reacción de adsorción alcanza el equilibrio para cada adsorbente mientras que las isotermas de adsorción proporcionarán información acerca de la afinidad de los compuestos inhibitorios y los azúcares fermentables sobre los distintos adsorbentes y el tipo de adsorción, en conjunto los resultados obtenidos mediante este protocolo experimental permitirán identificar cuál de los adsorbentes estudiados tiene un mejor comportamiento cuando se emplea para la detoxificación de un sustrato sumamente complejo como lo son las vinazas tequileras, es importante mencionar que para este propósito se plantea que el adsorbente a elegir será aquél que demuestre tener una mayor afinidad hacia compuestos fenólicos y una menor afinidad hacia los azúcares fermentables, sin embargo también se tomarán en cuenta factores como el tiempo y mecanismos de desorción, el precio y disponibilidad de los adsorbentes.

Estos resultados proporcionarán además información necesaria para adaptar el proceso de detoxificación en lote a continuo por medio de la utilización de columnas de adsorción, el cual podría representar un paso importante para mejorar el rendimiento producción de hidrogeno obtenido con sustratos complejos como las vinazas tequileras, dando un paso importante en el desarrollo de una tecnología de aprovechamiento rentable de este residuo.

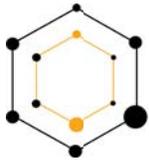
### Agradecimientos

Al Doctor Gustavo Dávila Vázquez† por su invaluable apoyo en la concepción y planteamiento del presente trabajo

Al CONACyT por el apoyo al proyecto “Cluster biocombustibles gaseosos” propuesta 247006 del Fondo Sectorial CONACyT Secretaria de Energía-Sustentabilidad Energética

### Referencias

1. López-López, A., Davila-Vazquez, G., León-Becerril, E., Villegas-García, E. & Gallardo-Valdez, J. Tequila vinasses: Generation and full scale treatment processes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **9**, 109–116 (2010).
2. Moran-Salazar, R. G. *et al.* Utilization of vinasses as soil amendment: consequences and perspectives. *Springerplus* **5**, 1007 (2016).
3. Buitrón, G., Prato-García, D., Axue, Z. & Zhang, A. Biohydrogen production from tequila vinasses using a fixed bed reactor. *Water Sci. Technol.* **70**, 1919–25 (2014).
4. Davila-Vazquez, G. & Razo-Flores, E. Producción biológica de hidrógeno por vía fermentativa: Fundamentos y perspectivas. *BioTecnología* **11**, 19–27 (2007).
5. Arreola-Vargas, J., Flores-Larios, A., González-Álvarez, V., Corona-González, R. I. & Méndez-Acosta, H. O. Single and two-stage anaerobic digestion for hydrogen and methane production from acid and enzymatic hydrolysates of Agave tequilana bagasse. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 897–904 (2016).
6. Buitrón, G. & Carvajal, C. Biohydrogen production from Tequila vinasses in an anaerobic sequencing batch reactor: Effect of initial substrate concentration, temperature and hydraulic retention time. *Bioresour. Technol.* **101**, 9071–9077 (2010).
7. Buitrón, G., Kumar, G., Martínez-Arce, A. & Moreno, G. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H<sub>2</sub>-SBR + CH<sub>4</sub>-UASB) using tequila vinasses. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 19249–19255 (2014).
8. Rodríguez-Félix, E., Rodríguez-Campos, J., Cervantes-Martínez, J., Villanueva-Rodríguez, S. & Davila-Vazquez, G. Identification of volatile compounds found in Tequila vinasses. in *III Simposio Internacional de Agave* (ed. Gutiérrez-Mora, A.) 175–180 (Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, 2016).
9. Cheng, J. *et al.* Enhancement of fermentative hydrogen production from hydrolyzed water hyacinth with activated carbon detoxification and bacteria domestication. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 2545–2551 (2015).
10. Lee, S. C. & Park, S. Removal of furan and phenolic compounds from simulated



biomass hydrolysates by batch adsorption and continuous fixed-bed column adsorption methods. *Bioresour. Technol.* **216**, 661–668 (2016).

11. Carvalho, F. *et al.* Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941. *Process Biochem.* **40**, 1215–1223 (2005).
12. Myoung, J., Venditti, R. A., Jameel, H. & Kenealy, W. R. Detoxification of woody hydrolyzates with activated carbon for bioconversion to ethanol by the thermophilic anaerobic bacterium *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*. *Biomass and Bioenergy* **35**, 626–636 (2010).

## Remoción de diclofenaco en solución acuosa, mediante carbón activado de cáscara de nuez pecana

A. K Jiménez Peña<sup>1</sup>; M. S. Berber Mendoza<sup>1</sup>; P. E. Díaz Flores<sup>2</sup>; C. Nieto Delgado<sup>3</sup>; S. J. Segovia Sandoval<sup>1</sup>, N.A. Medellín Castillo<sup>1</sup>, J. Mendoza-Barrón

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Dr. Manuel Nava # 8, Zona Universitaria Poniente, San Luis Potosí, S.L.P, 78290, MÉXICO. akjp\_268@hotmail.com

<sup>2</sup> Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Carretera San Luis Potosí Km. 14.5, Soledad de Graciano Sánchez, San Luis, S.L.P, 78321, MÉXICO.

<sup>3</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a La Presa de San José 2055, Lomas 4 sección, 78216 San Luis, S.L.P. MÉXICO

**Palabras Clave:** Adsorción, Diclofenaco, Cáscara de nuez.

### Resumen

La adsorción de diclofenaco (DCF) sobre carbones sintetizados a partir de cáscara de nuez pecana fue estudiada. La activación de los carbones activados se realizaron a través de dos procedimientos: CAVA (carbón activado con vapor de agua) y CAAF (activado con ácido fosfórico). Ambos materiales se caracterizaron en sus propiedades de textura (MEB y TGA), sitios activos y punto de carga cero (PCC). Los resultados del TGA demostraron que la cantidad de cenizas fue de 6% y 7% para el CAAF y el CAVA, respectivamente. El PCC se localizó a un pH de 8.9 para CAVA y 2.9 para CAAF con 1.2 y 4.8 meq/g de sitios ácidos, respectivamente, lo que indica que CAVA es un carbón básico y CAAF es ácido. Los datos experimentales de adsorción de diclofenaco (DCF) sobre carbón sintetizado a partir de la cáscara de nuez pecana y activado mediante vapor de agua (CAVA) y ácido fosfórico (CAAF), se interpretaron satisfactoriamente por la isoterma Freundlich y Langmuir, respectivamente.

### Introducción

La preservación de agua dulce es un desafío importante tanto para el medio ambiente como para los seres humanos. Los productos farmacéuticos, en su mayoría, son compuestos que se caracterizan por su compleja estructura química. De forma general (existen algunas excepciones) son moléculas hidrofílicas y pueden estar cargadas, incluso pueden poseer más de un grupo funcional ionizable. Diversas tecnologías convencionales y no convencionales han sido aplicadas para la eliminación de compuestos farmacéuticos del agua, sin embargo, la adsorción con carbón activado se prefiere debido a su alta eficacia y rentabilidad, así como por la disponibilidad de diversos adsorbentes, ya que es versátil y ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y para potabilizar el agua. Para que un adsorbente sea factible debe considerarse de bajo costo, por lo que la cáscara de nuez pecana (*Carya illinoensis*), ya que el 50% del fruto es cáscara y en México se desecha el 95% de ella.

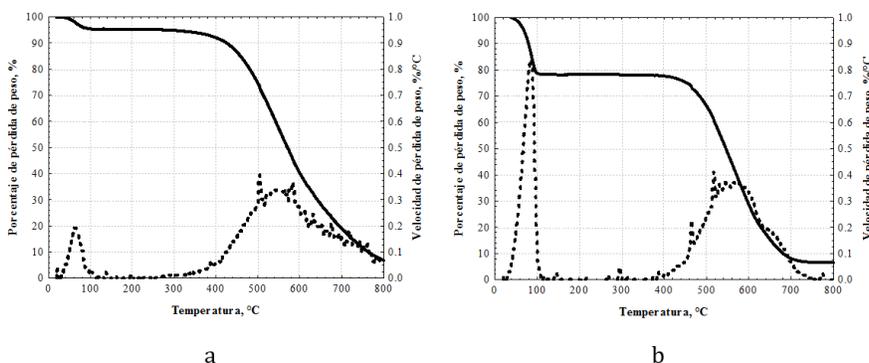
El objetivo de este trabajo es caracterizar el material e investigar el equilibrio de adsorción del fármaco Diclofenaco en solución acuosa sobre carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de Nuez Pecana (CAVA y CAAF).

### Materiales y métodos

Antes de su aplicación el material se lavó repetidas veces con HCl diluido y agua desionizada para eliminar polvo e impurezas. Posteriormente, el material se secó en una estufa a 110°C durante 24 horas y se almacenó en un recipiente sellado. El diámetro promedio de las partículas del carbón CAAF y CAVA fue de 1.0 - 1.5 mm. La determinación de los sitios activos se realizó experimentalmente agregando 0.05 g de CAG a 20 ml de una solución neutralizante a 25°C durante 5 días, posteriormente se tituló con una solución valorada (NaOH y HCl 0.1 N según sea el caso). Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en un adsorbedor de lote donde se colocaron 0.05g de material en 20 ml de solución de DCF a distintas concentraciones a 15, 25 y 35°C, se ajustó el pH de la solución con NaOH y HCl 0.1 N.

### Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el análisis termogravimétrico (TG) y las curvas de la derivada de la pérdida de peso (DTG) de los carbones CAVA y CAAF en sus diferentes grados de temperatura de calentamiento. Basado en las curvas del TG, la primera zona aparece en los 20°C y termina en los 100°C, lo que indica una pérdida de agua de 5 y 22% para CAVA y CAAF, respectivamente, siendo esta pérdida 4.4 veces mayor para CAAF, se atribuye a que este carbón tiene mayor hidrofiliicidad debido a la abundancia de grupos hidroxilo en su estructura, lo que se corrobora con la cantidad de sitios ácidos.



**Figura 1.** Análisis termogravimétrico (TGA). a) CAVA y b) CAAF.

Por otra parte, los carbones activados presentaron baja cantidad de cenizas (~7%), propiedad que resalta de la cáscara de nuez como buen precursor para la producción de carbones activado, ya que la presencia de cenizas puede afectar las características químicas y de adsorción de los carbones activados. La siguiente zona a 500°C se encuentra una pérdida de masa para los dos carbones asociada a la descomposición de los grupos superficiales oxigenados de los carbones, enseguida a temperaturas mayores de 600°C en donde el material está completamente carbonizado, la pérdida se puede

asociar a distintos procesos: reacciones de condensación aromática, descomposición de la estructura matriz del carbón activado y pérdida de grupos funcionales presentes en los poros internos. Finalmente la pérdida prolongada de masa en el intervalo entre 640 y 800°C se atribuye a la descomposición de los sitios fenólicos del carbón y los carbonatos tanto para CAVA como para CAAF.

En la Figura 2 claramente puede apreciar que la superficie presenta una estructura heterogénea, haciéndose evidente la porosidad del mismo por la irregularidad de sus partículas, lo que indica que la morfología cambió totalmente al realizar la activación. La diferencia en la morfología entre CAVA y CAAF se atribuye a que el proceso de activación fue diferente, ya que uno fue activado físicamente y el otro químicamente.

El PCC indicó que CAVA es un carbón básico (4.9 meq/g de sitios básicos) y CAAF un carbón ácido (4.8 meq/g de sitios ácidos). La diferencia en el PCC y los sitios entre los materiales se debe a que la forma de activación no fue la misma, lo que les confiere distintas propiedades.

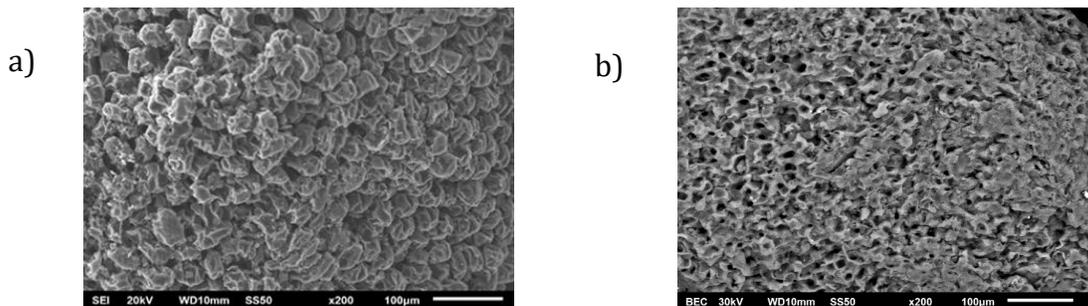


Figura 2. Fotomicrografías de a) CAVA y b) CAAF.

El efecto del pH se estudió en un intervalo de 7 a 10 para ambos carbonos activados, y se encontró que al pH de 7 se obtiene la máxima capacidad de adsorción de DCF (Ver figura 3) que fue de 240.83 y 155.7 mg/g para CAAF y CAVA, respectivamente. Lo anterior se puede explicar debido a que en el CAVA su superficie está cargada positivamente a ese pH y de acuerdo al diagrama de especiación del DCF se encuentra como anión, lo que causa una atracción entre la superficie del material y el DCF, indicando que el mecanismo puede ser por atracciones electrostáticas. En la adsorción con CAAF a pH 7 el mecanismo de adsorción que predomina son las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , ya que la superficie esta negativa y el DCF se encuentra como un anión.

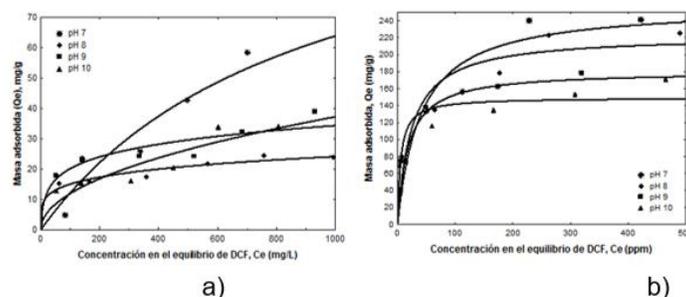
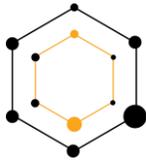


Figura 3. Efecto de pH en la isoterma de adsorción de DCF en a) CAVA y b) CAAF



Lo mismo pasa en el efecto de la fuerza iónica (Figura 4). Como se observa la Figura 4, a concentraciones bajas no existe un efecto importante en la capacidad de adsorción, pero a concentraciones por encima de 300 ppm la fuerza iónica afecta drásticamente la adsorción. Lo que indica que el mecanismo por el cual se adsorbe CAVA son las interacciones electrostáticas.

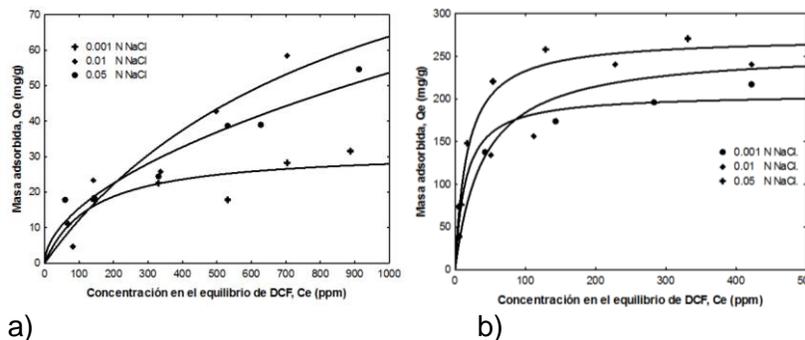


Figura 4. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de DCF en a) CAVA y b) CAAF

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la Facultad de Ingeniería y a la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la UASLP. Así como al proyecto FAI No. C16-FAI-09-49.49.

## Referencias

1. Sloboda Rigobello E., DiBernardo Dantas A., DiBernardo L., Vieira E. M. (2013). Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Elsevier, Chemosphere* 184–191.
2. Gil M. J., Soto A. M., Usma J. I. y Gutiérrez O. D. (2012) "Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments". Vol.7, No.2. págs.: 52-73.
3. Quesada Peñate I. (2009). Traitements d'eau polluee par des produits pharmaceutiques. Doctorat de l'université de Toulouse. Tesis.
4. Padilla Ortega E. (2013). Adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas naturales, modificadas y bionanocomposites. UASLP. FCQ. Tesis.
5. Resende E., H. Ramos P., Guerreiro M y Sapag K. (2010). Production and characterization of activated carbons from waste candeia (*eremanthus erythropappus*) and their application on organic compounds adsorption. *Rev.Colomb.Quim.* vol.39 no.1 Bogotá.
6. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A. y Órfao, J. J. M. (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37, 1379-1389.

## Alternativas de bajo costo para la producción de materiales tipo grafeno a partir de asfalto.

Uriel Sierra\*, Alfonso Mercado\*, Salvador Fernández\*.

\* Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos. Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermsillo, 140, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

**Palabras Clave:** Asfalto, grafeno.

### Resumen.

En este trabajo se muestra una alternativa para la preparación materiales de grafeno a partir de asfalto que es un derivado del petróleo, el cual fue tratado con  $\text{CaCO}_3$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , después lavado con  $\text{HCl}$  y finalmente caracterizado por diversas técnicas.

### Introducción.

La preparación de grafeno a partir de grafito, bien por métodos químicos (vía óxido de grafito) o bien mediante exfoliación con disolventes, ofrece la posibilidad de producir grafeno a gran escala y al mismo tiempo controlar su calidad dependiendo de las características del grafito de partida<sup>1</sup>, o bien de las condiciones experimentales usadas<sup>2</sup>. En el año 2014 el grupo de materiales compuestos del Instituto Nacional del Carbón, España, demostró que es posible obtener materiales de grafeno a partir de materiales pregrafíticos (coques) sin pasar por el proceso de grafitización<sup>3</sup>. Tomando estas aportaciones, el objetivo de este trabajo es demostrar la posibilidad de obtener materiales de grafeno a partir de asfalto, dado que el asfalto es un material derivado del petróleo, ofrece una alternativa de producción para estos materiales, que para fines industriales, brinda la posibilidad de un fácil escalado a un costo relativamente bajo.

### Materiales.

Como material de partida se utilizó un asfalto (As), carbonato de calcio (Fermont), ácido clorhídrico (Fermont).

### Metodología.

En un vaso de precipitado de 600 mL se adiciona 4 gr de asfalto y se recubre con 8 gramos de  $\text{CaCO}_3$ , se lleva a un tratamiento térmico dentro de mufla con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura de  $400^\circ\text{C}$  donde permanece por 4 horas. Finalizando el tratamiento térmico, se lava primeramente con 100 mL de  $\text{HCl}$  a una concentración de 1.85%, se filtra y se deja secar en estufa a  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  por 24 horas. Después continua un segundo lavado con 500 mL de  $\text{HCl}$  al 3.7% de concentración, se filtra y se deja secando por segunda vez dentro de estufa a  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  por 24 horas.

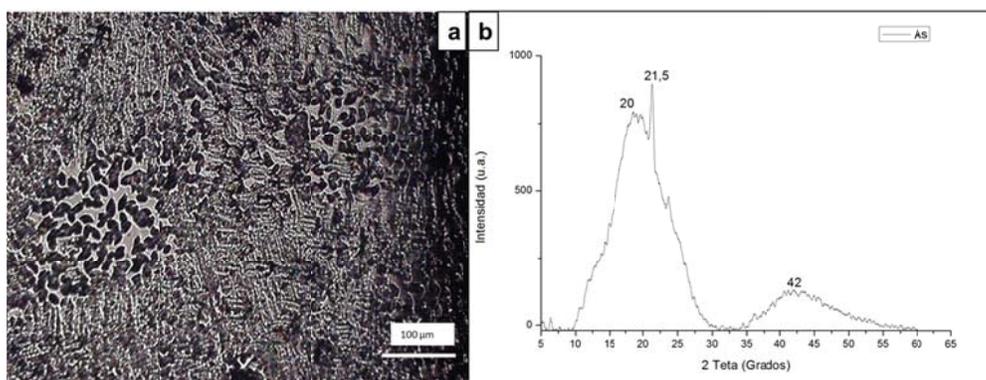
### Caracterización.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Microscopía óptica, Raman, XRD, FTIR, SEM, TEM, XPS.

### Resultados.

#### **Material de Partida.**

El asfalto inicial fue caracterizado por Microscopía óptica y XRD, donde primeramente es posible observar regiones con estructuras más desordenadas que son más parecidas a una mesofase de materiales de carbón, pero al mismo tiempo se observan regiones con dominios fluidos que es posible deducir corresponden al carácter pregrafítico para este tipo de materiales. (**Figura 1, a**). Respecto al análisis de XRD se observa que tenemos un pico que no es totalmente grafitico y muestra una estructura amorfa (**Figura 1, b**).

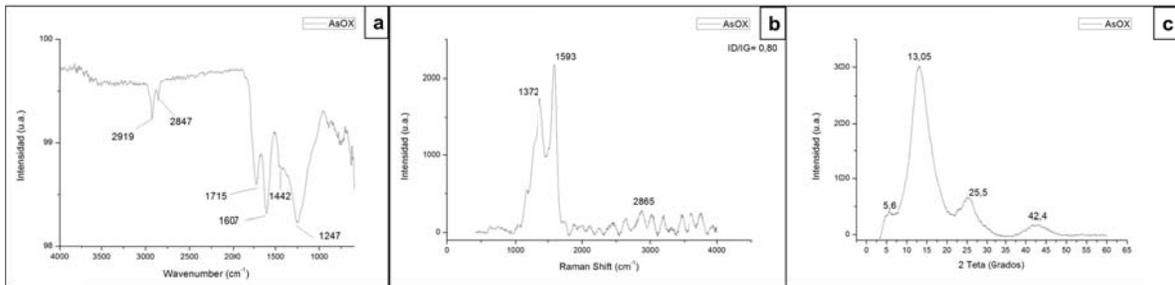


**Figura 1.** a) Imagen de microscopía óptica de As, b) espectro de XRD de As.

#### **Material tipo grafeno.**

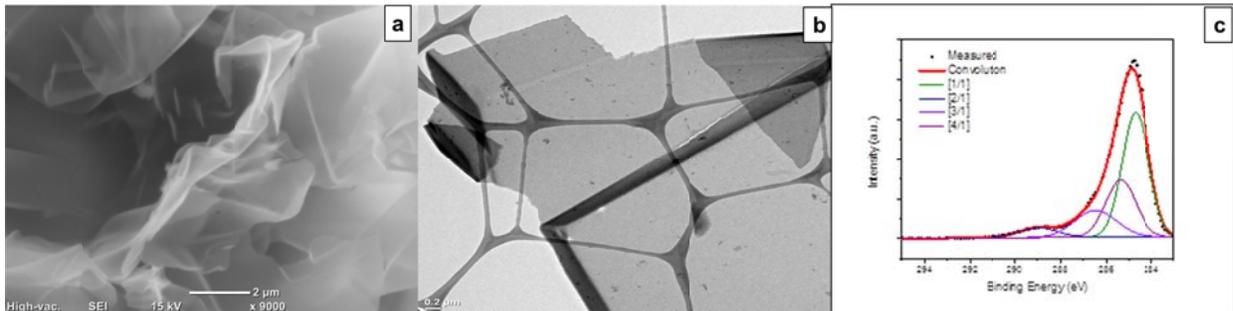
El asfalto después ser tratado se llamó asfalto oxidado (AsOX), y fue caracterizado como se describe a continuación.

En la Figura 2. a), el espectro por FTIR muestra dos bandas a 2919 y 2847  $\text{cm}^{-1}$  donde corresponde a C-H, a 1715  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a C=O, a 1607  $\text{cm}^{-1}$  recae en C=C y a 1442  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a C-O. Con lo que respecta a la espectroscopia Raman (Figura 2. b)), se observa que el espectro es muy similar al obtenido por los óxidos de grafeno con una ID/IG de 0.86 que indica un desorden en la estructura del material, pero según lo publicado<sup>4,5</sup> por el Instituto Nacional del Carbón en España es la relación esperada para este tipo de materiales pregrafíticos. Por medio de XRD (Figura 2. c)) es posible ver que el espectro es muy similar al obtenido por los óxidos de grafeno, contiene un pico a 13.5° muy cercano a los 10-12° donde es más probable la aparición de este pico y que es indicativo de un incremento en la distancia interlamina del material sintetizado, también se encuentra otro pico a 25.5° que es muy probable corresponda a material pregrafítico no consolidado y por tanto no participó en la reacción.



**Figura 2.** a) FTIR de AsOX, b) espectro Raman de AsOX, c) espectro de XRD de AsOX.

El análisis por SEM (Figura 3, a)) se observa material arrugado que es muy similar a los materiales de grafeno y tienen tamaños mayor a las 2  $\mu\text{m}$ , por medio de TEM (Figura 3, b)) se confirma que el tamaño del material es mayor a 2  $\mu\text{m}$  y además es posible ver dobleces en el material obtenido, finalmente por XPS (Figura 3, C)) se muestra poco grado de oxidación del material con una relación C/O de 6.42, la deconvolución del C1s se observan porcentajes de C=C en 284.5, C-C en 285.5, C-O en 286.5, no se observa la banda en 287.7 para C-O-C, pero si se encuentra en 288.7 para COOH. Estos resultados se encuentran dentro de lo esperado en la obtención de materiales de grafeno.



**Figura 3.** a) Imagen SEM de AsOX, b) imagen TEM de AsOX, c) espectro de XPS de AsOX.

### Importancia e impacto de los materiales de carbono obtenidos.

A espera de resultados posteriores dentro de supercondensadores para sistemas de almacenamiento de energía y pilas de flujo Redox, los resultados obtenidos en este trabajo ofrecen una alternativa a bajo costo para la producción de materiales de grafeno, además de la disminución de reactivos para su obtención y finalmente es posible su fácil escalado a nivel industrial.

### Conclusiones.

En este trabajo se demuestra que es posible obtener materiales de grafeno a partir de una materia prima muy convencional como es el asfalto, que disminuye el costo para la obtención de estos materiales y muestra resultados muy similares a los materiales de grafeno obtenidos a partir de grafitos.

### Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo brindado por el CONACYT al proyecto 281164 de consolidación del “Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos”. Uriel Sierra agradece a el apoyo al Banco Nacional de Obras y Servicios Públicos, S.N.C., en el Fideicomiso No. 2138 denominado “FONDO SECTORIAL CONACYT-SECRETARIA DE ENERGÍA-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA”, para la realización de este trabajo.

### Referencias

1. Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, Menéndez R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*. 50, 2012; 275-282.
2. Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 2010; 228-240.
3. Menéndez R, Álvarez P, Sierra U, Santamaría R, Blanco C, Granda M. Patente PCT/ES2014/070178.
4. Sierra U, Álvarez P, Blanco C, Marcos G, Santamaría R, Menéndez R. New alternatives to graphite for producing graphene materials. *Carbon*. 93, 2015; 812-818.
5. Sierra U, Álvarez P, Blanco C, Granda M, Santamaría R, Menéndez R. Cokes of different origin as precursors of graphene oxide. *Fuel*. 166, 2016; 400-403.

## Síntesis asistida por microondas de materiales híbridos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub> y ZnO dopados con C para celdas solares sensibilizadas

J. R. Rangel-Méndez<sup>1</sup>, J. Matos<sup>2</sup>, L. F. Cházaro-Ruíz<sup>1</sup>, A. C. González-Castillo<sup>1</sup>, G. Barrios-Yáñez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México

<sup>2</sup> Departamento de biomateriales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

**Palabras Clave:** TiO<sub>2</sub> y ZnO, dopaje con Carbono, celdas solares sensibilizadas

En este proyecto se sintetizaron materiales de TiO<sub>2</sub> y ZnO dopados con C por vía solvotérmica asistida por microondas. Se realizó un estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la síntesis de estos materiales. La caracterización de los materiales se realizó mediante las técnicas de fisisorción de N<sub>2</sub>, DRX, XPS, MEB, UV-vis/RD y también se evaluaron sus propiedades electroquímicas. Las muestras sintetizadas presentan un importante corrimiento en la energía de la banda prohibida de los semiconductores con valores de 3.04 eV para TiO<sub>2</sub>-C y 3.13 eV para ZnO-C, claramente inferiores a las energías de los semiconductores sin C. Nuestros resultados permiten concluir, que los materiales presentes podrían ser utilizados en celdas solares sensibilizadas.

### Introducción

La luz solar es una de las fuentes alternativas de energía más atractiva, ya que es limpia y renovable. Las celdas fotovoltaicas comerciales actuales presentan desventajas como un alto costo y la emisión de químicos contaminantes durante su fabricación.

Se puede decir que el reporte sobre una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC, dye-sensitized solar cell) en 1991 por O'Regan y Grätzel [1] es el punto de partida de una nueva generación de celdas solares. La fotosensibilización de semiconductores fotoactivos como TiO<sub>2</sub> y ZnO requiere una inyección inducida por la luz visible de electrones o huecos en la banda de conducción o la banda de valencia, respectivamente [2]. Se ha reportado que los semiconductores dopados con carbono o nitrógeno presentan un corrimiento de la energía de banda prohibida hacia la región del visible y, en consecuencia, un aumento de la fotoeficiencia. Un candidato prometedor de materiales sensibles a la energía solar son las esferas huecas de TiO<sub>2</sub> dopadas con C debido a su mejor eficiencia de recolección de luz (LHE, Light Harvesting Efficiency) [3]. Pocos trabajos han reportado la síntesis asistida por microondas para obtener TiO<sub>2</sub> dopado con C [4]; los procesos asistidos por microondas permiten reducir el tiempo de reacción, y lo más importante un mejor control de la morfología y textura de los materiales debido a la uniformidad de la energía suministrada.

En este sentido, se realizó un estudio sistemático de la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción en la síntesis solvotérmica asistida por microondas de esferas híbridas

de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  dopadas con C ( $\text{TiO}_2\text{-C}$  y  $\text{ZnO-C}$ , respectivamente) usando sacarosa como fuente de carbono.

### Materiales y Métodos

El  $\text{TiO}_2\text{-C}$  y  $\text{ZnO-C}$  se obtuvieron disolviendo 0.5 g de isopropóxido de titanio (IV) (97%) o acetato de zinc (99.99%), según sea el caso, con 0.5 g de sacarosa (99.5%) en 9 mL de etanol (99.99%). La solución resultante fue expuesta a irradiación microondas (Microondas Monowave 400, Anton Paar) a una temperatura seleccionada ( $120^\circ\text{C}$  y  $150^\circ\text{C}$ ) durante un tiempo específico (30 y 150 min para cada temperatura). El sólido resultante se filtró, se lavó varias veces con etanol y se secó. Finalmente las muestras se sometieron a una calcinación a  $550^\circ\text{C}$  durante 5 h. Todas las muestras fueron denotadas como  $\text{TiO}_2\text{-C}$  y  $\text{ZnO-C}$  seguido de la temperatura y el tiempo de síntesis respectivo.

La composición química se determinó mediante Espectroscopía Foelectrónica de rayos X (XPS) usando un espectrómetro PHI 5000 VERSAPROBE II. La morfología de las muestras se observó con un microscopio electrónico de barrido modelo FEI QUANTA 250-FEG. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó un difractor SmartLab RIGAKU. Los espectros UV-Vis/RD se corrieron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR Agilent Technologies. El área superficial y la distribución de tamaño de poro se determinaron en un equipo ASAP 2020 Micromeritics. Finalmente, para la caracterización electroquímica se usó un potenciostato Bio-Logic.

### Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las micrografías MEB de ambos materiales sintetizados a  $120^\circ\text{C}$  durante 30 min y  $150^\circ\text{C}$  durante 150min. Se puede observar que las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (Figura 1A y 1B) presentan una estructura en forma de agregados, compuestos por partículas interconectadas con un tamaño promedio de  $0.32 \pm 0.06 \mu\text{m}$  para  $\text{TiO}_2\text{-C-120-30}$  y de  $0.38 \pm 0.10 \mu\text{m}$  para  $\text{TiO}_2\text{-C-150-150}$ . Es importante señalar la alta estabilidad térmica que presentan los materiales a base de  $\text{TiO}_2$ , ya que su morfología no fue alterada al cambiar los parámetros de síntesis.

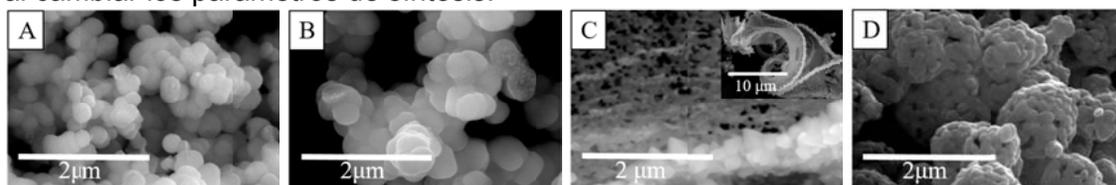


Figura 1. Micrografías MEB de  $\text{TiO}_2\text{-C-120-30}$  (A),  $\text{TiO}_2\text{-C-150-150}$  (B),  $\text{ZnO-C-120-30}$  (C) y  $\text{ZnO-C-150-150}$  (D).

Por otro lado, para la muestra de  $\text{ZnO-C-120-30}$  (Figura 1C) es claro que no se logra la formación de partículas esféricas, sino que presenta una forma helicoidal conformada por nanopartículas con un tamaño promedio de  $0.10 \pm 0.07 \mu\text{m}$ . En contraste, en la Figura 1D se puede ver que la muestra  $\text{ZnO-C-150-150}$  presenta una estructura de agregados de nanopartículas con un tamaño promedio de  $0.97 \pm 0.23 \mu\text{m}$ , mientras que las nanopartículas miden en promedio  $0.18 \pm 0.04 \mu\text{m}$ . Además, se puede apreciar que la muestra presenta espacios vacíos entre las nanopartículas, lo cual nos indica que nuestras partículas pueden ser huecas.

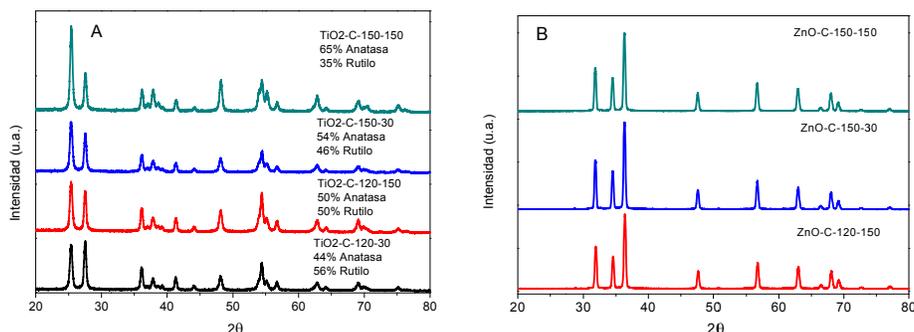


Figura 2. Difractogramas de los materiales de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (A) y de  $\text{ZnO-C}$  (B).

La Figura 2A nos muestra que todos los difractogramas de los materiales sintetizados de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  se componen de las fases cristalinas Anatasa (PDF-01-083-1286) y Rutilo (PDF-01-084-1283). El porcentaje de estas fases varía al modificar los parámetros de síntesis, aumentando la presencia de la fase Anatasa al incrementarse el tiempo y la temperatura de reacción. Los difractogramas de  $\text{ZnO-C}$  (Figura 2B) exhiben la presencia de la estructura cristalina hexagonal del  $\text{ZnO}$  (PDF-00-036-1451), sin mostrar un cambio significativo por la modificación de los parámetros de síntesis. En ninguno de los difractogramas de las muestras sintetizadas se encontró algún pico relacionado con Carbono, que es indicio del bajo porcentaje en peso que tiene respecto al  $\text{TiO}_2$  o al  $\text{ZnO}$ .

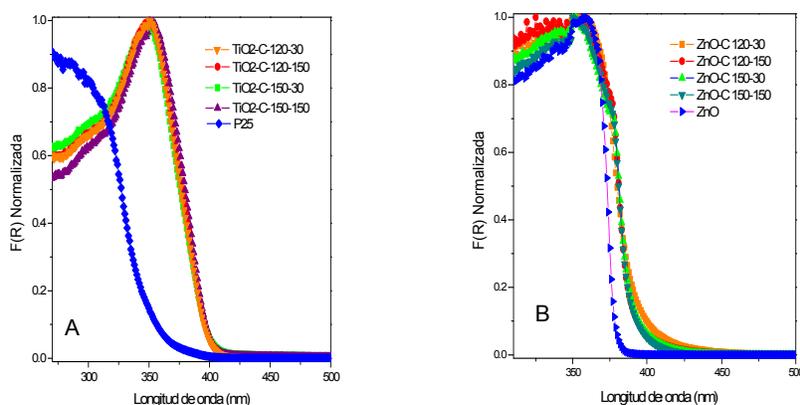


Figura 3. Espectros UV-Vis/RD graficados como la función Kubelka-Munk de la reflectancia ( $F(R)$ ) de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (A) y  $\text{ZnO-C}$  (B).

Los espectros UV-Vis/R muestran la típica banda de absorción, atribuida al proceso de transferencia de carga de  $\text{O}_2^-$  a  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{O}_2^-$  a  $\text{Zn}^{2+}$  responsable de la energía de banda prohibida ( $E_{bg}$ , Energy band gap) de los semiconductores [5]. Como se puede ver en la Figura 3A, las muestras de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  presentan un corrimiento de su  $E_{bg}$  hacia el rango del visible (3.04-3.05 eV) en comparación con el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  (3.26 eV); esto se debe al dopaje de Carbono dentro de la estructura del  $\text{TiO}_2$ , lo que nos indica la formación de puntos cuánticos. Este resultado es muy prometedor porque una mejor dispersión de fotones dentro de la esfera puede ser lograda y en consecuencia, se espera un mejor parámetro LHE. En relación a las muestras de  $\text{ZnO-C}$  (Figura 3B), presentan un ligero corrimiento de su  $E_{bg}$  hacia el rango del visible (3.13-3.18 eV) en comparación con el  $\text{ZnO}$  comercial (3.27 eV); lo cual también se puede asociar a la presencia del Carbono. Las  $E_{bg}$  de las

muestras se estimaron a partir de las líneas tangentes en las curvas de la función de Kubelka-Munk modificada como ya se ha reportado [3].

### Agradecimientos

A CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética FSE-2014-02-245467, Programa Basal Chileno PFB-27, y FONDEF Chileno: ID15i10321 por el apoyo brindado para la realización de este proyecto. A las técnicas M. en C. Dulce Partida Gutiérrez y M. en C. Ana Peña Maldonado por su asistencia técnica. Al LINAN y proyecto INFR-2014-01-224220 por la infraestructura para realizar parte de la caracterización de los materiales.

### Referencias

1. O'regan, B. and Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *Nature*, **353**(6346), 737-740.
2. Macyk, W., Szaciłowski, K., Stochel, G., Buchalska, M., Kuncewicz, J., and Łabuz, P. (2010). Titanium (IV) complexes as direct TiO<sub>2</sub> photosensitizers. *Coordination Chemistry Reviews*, **254**(21), 2687-2701.
3. Matos, J., García, A., Zhao, L., and Titirici, M. M. (2010). Solvothermal carbon-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light. *Applied Catalysis A: General*, **390**(1), 175-182.
4. Hsu, C. W., Chen, P., & Ting, J. M. (2013). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> mesoporous beads having C and/or N doping for use in high efficiency all-plastic flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **160**(3), H160-H165.
5. Wang, C., Li, Q., Mao, B., Wang, E., and Tian, C. (2008). "A different chemical route to synthesize ZnO nanoparticles". *Materials Letters*, **62**(8), 1339-1341.

## Estudios experimentales y modelados en la incorporación de nitrógeno en nanoestructuras de carbono

CL Rodríguez-Corvera\*, J L. Fajardo Díaz, E Muñoz-Sandoval\*, F López-Urías\*.

\* División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí, 78216, México.

**Palabras Clave:** Esponjas, nanotubos, nitrógeno.

### Resumen

En este trabajo se estudian los efectos del dopaje del nitrógeno en nanoesponjas de carbono. Mediante diferentes soluciones que contienen nitrógeno se fabrican usando el método de deposición química de vapor, esponjas de carbono y se analizan las diferentes funcionalidades que presentan en la estructura. Se usan bencilamina, urea, piridina, acetonitrilo para la fabricación de cada una de las esponjas. Cada una éstas se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), así como análisis termogravimétrico, y difracción de rayos X.

### Introducción

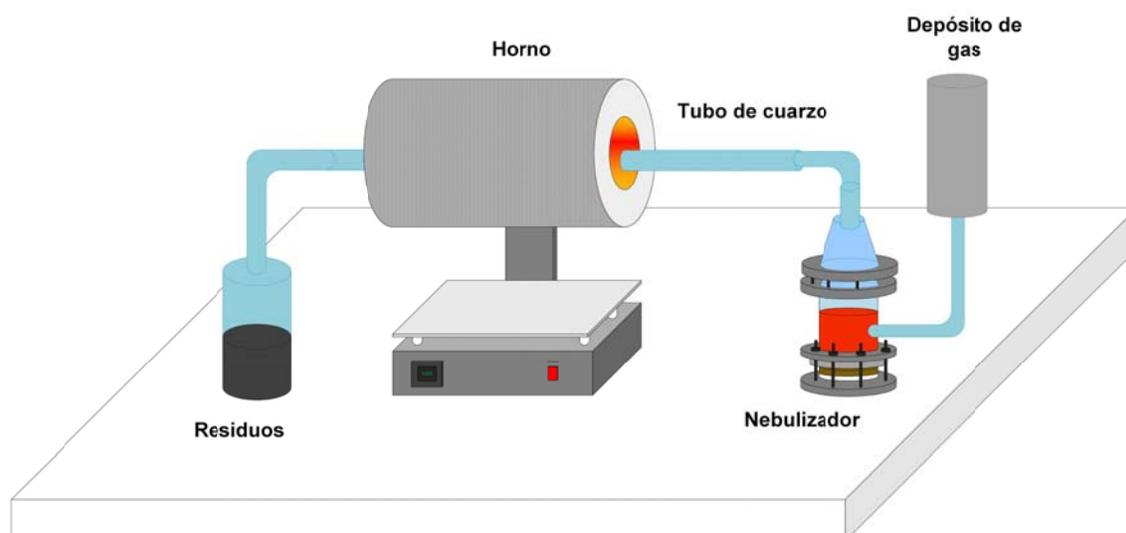
Se ha reportado que las nanoesponjas de carbono poseen propiedades mecánicas que les permiten alcanzar deformaciones elásticas inusuales, lo cual es favorable, por ejemplo, para la fabricación de músculos artificiales. Otra posible aplicación, está encaminada hacia la utilización de las nanoesponjas como andamios o moldes para el crecimiento de sistemas biológicos, tales como células y huesos artificiales [1,2]. Las propiedades químicas de los materiales de carbono pueden ser ajustadas al introducir dopantes como fósforo, azufre, boro y nitrógeno entre otros, cada átomo tiene un efecto en la morfología de los nanotubos de carbono. El nitrógeno es uno de los dopantes más atractivos debido a su radio atómico pequeño y su alta electronegatividad [1] en comparación a la del carbono. Se sabe que puede mejorar considerablemente las conductividades electrónicas y la humectabilidad de las nanoesponjas. Las esponjas de carbono pueden producirse por técnicas de deposición química de vapor (CVD). En este trabajo se utilizó una variación de CVD conocida como deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD).

### Materiales y métodos

La preparación de las esponjas de carbono se llevó a cabo mediante la técnica AACVD utilizando soluciones de bencilamina, ferroceno, etanol, y diferentes concentraciones de tiofeno. El proceso se llevó a cabo al nebulizar la solución con un flujo de arrastre de 1litro/min, el gas utilizado fue N<sub>2</sub>/Ar durante cuatro horas. La temperatura del horno fue fijada a 1020 °C. El crecimiento de las nanoesponjas de carbono tuvo lugar sobre la superficie interna de un tubo de cuarzo de 65 cm que fue colocado al interior del horno (ver figura 1). Las nanoesponjas que crecieron sobre el sustrato de cuarzo fueron retiradas del interior por medio de una técnica de raspado manual. La síntesis se llevó a cabo mediante dos soluciones. La solución 1 fue preparada con las siguientes

concentraciones: 97% bencilamina, 2.5% ferroceno, y 0.5% tiofeno. La solución 2 fue preparada de la siguiente manera: 98.63% etanol y 0.12% de tiofeno. Ambas soluciones fueron sometidas a un tratamiento ultrasónico durante una hora para homogenizar la solución. Posteriormente se mezclaron 175 ml de la solución 1 y 2 para obtener un total de 350 ml que fueron depositados en el nebulizador para la realización de la síntesis. La mezcla final de 350 ml fue sometida a un tratamiento ultrasónico durante una hora para homogenizar la solución final.

Las nanoesponjas fueron caracterizadas por medio de las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (FEI - ESEM-QUANTA 200), microscopía electrónica de transmisión (HRTEM FEI Tecnai F30), espectroscopía raman (Renishaw microRaman), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (PHI 5000 VersaProbe II), análisis termogravimétrico (STA 6000 Perkin-Elmer) y rayos X (con un equipo Bruker XD8 ADVANCE).

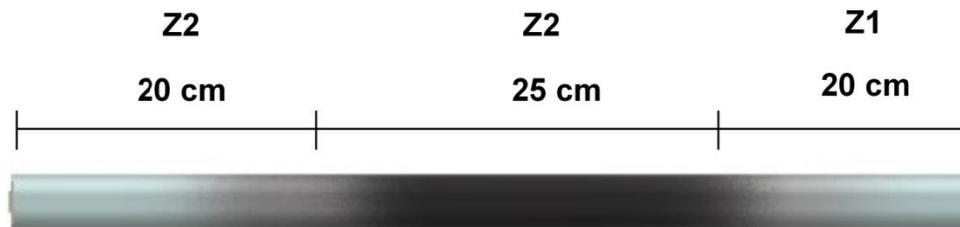


**Figura 1.** Esquema representativo del montaje experimental para la síntesis de esponjas de carbono por la técnica AACVD.

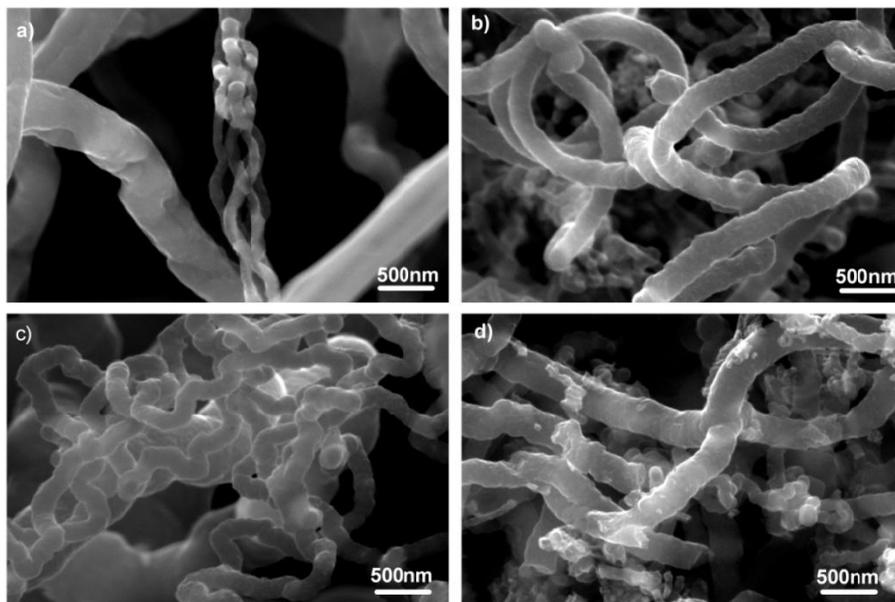
## Resultados y discusión

De la síntesis se obtuvieron tres tipos de muestras que fueron etiquetadas como zona 1 (Z1), zona 2 (Z2) y zona (3) (ver figura 2). La zona de mayor interés fue la concerniente a Z2 donde se observó visualmente mayor crecimiento de esponjas por lo cual para este trabajo se eligió esta zona para la realización de la caracterización. De esta zona fue posible observar tres tipos diferentes de morfologías que fueron clasificadas como calidad 1 (C1), calidad 2 (C2) y calidad 3 (C3). La C1 corresponde a material de mayor espesor y que espacialmente creció a una altura cercana al centro del horno, la C2 corresponde a espesor de crecimiento intermedio y la C3 corresponde a láminas visualmente lisas. Se clasificó una cuarta muestra (M) que corresponde a material muy fino que no fue posible clasificar visualmente y fue molido mediante un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De acuerdo a la figura 3 pueden observarse morfologías interesantes. En la figura 3a) que corresponde a muestras del tipo C1, se observa una especie de entretejido de varias fibras de diámetros del orden de 120 nm. En la figura 3b) se

observan tubos un poco más gruesos y largos cuyos diámetros son del orden de 225 nm, en la figura 3c) se observan tubos de longitud apreciablemente más pequeña y cuyos diámetros son de alrededor de 170 nm, en cambio en la figura 3d) que corresponde al material molido (M), es posible apreciar diferentes morfologías y dos tipos de tubos cuyos diámetros son del orden de 120 nm y 275 nm respectivamente. De los resultados obtenidos podría pensarse que existe una relación entre el espesor de la muestra y la morfología de las fibras tubulares que componen la esponja, ya que los diámetros de la imagen 3b) y 3c) son cercanos en comparación con los diámetros de la muestra de la figura 3a) con la excepción de que los tubos de la muestra c) son más cortos y de diámetro menor, por lo tanto podría decirse que las secciones de la muestra cuya superficie es aparentemente lisa no contienen fibras bien desarrolladas y finas. En la muestra molida se encontraron dos tipos de fibras lo cual sugiere que hubo una mezcla de muestras del tipo C1, C2 y C3. Los diámetros de la figura 3a) sugieren que un mayor espesor de la muestra está ligado de alguna manera a fibras de morfología más fina y con tendencia a formar entretrejidos produciendo una esponja de mejor calidad.



**Figura 2.** Esquema representativo del tubo de cuarzo al finalizar el experimento. Destacándose tres regiones diferentes donde a simple vista puede observarse un mayor crecimiento en la zona Z2 que corresponde a la zona donde es colocado el horno a los 1020 °C.



**Figura 3.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de muestras obtenidas. La imagen a) corresponde a una muestra del tipo C1, b) corresponde a muestras del tipo C2, c) corresponde a muestras del tipo C3 y d) corresponde a material de molienda.

## Referencias

1. Muñoz-Sandoval, E. (2017) Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon* **115** 409-421.
2. Gui X et al. (2010) Carbon nanotube sponges. *Adv. Mater.* **22** 617-621.

## Grafeno inducido por laser (LIG) y su uso como electrodos en transistores orgánicos flexibles

R. Gómez-Aguilar\*, J. Ortiz-López\*\*

\* Instituto Politécnico Nacional, UPIITA, Av. IPN, No. 2580, 07340 Ciudad de México.

\*\* Instituto Politécnico Nacional, ESFM, Av. IPN s/n, Edificio 9 UPALM, 07738 Ciudad de México.

**Palabras clave:** grafeno inducido por laser, Kapton, electrónica orgánica

Se describe la producción de películas de grafeno inducido por laser (LIG) a partir del polímero Kapton irradiado con un laser de CO<sub>2</sub>. Las películas de LIG se prepararon en patrones adecuados para el diseño de electrodos fuente y drenador de un transistor orgánico flexible con electrodo compuerta de ITO sobre PET y polímero semiconductor MEH-PPV para el canal del dispositivo. Las películas de LIG se caracterizan mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia Raman. La caracterización mediante mediciones eléctricas de transconductancia y características corriente-voltaje (I-V) de fuente-drenador, demuestran que efectivamente el dispositivo cumple las funciones de un transistor.

### Introducción.

En 2014 Lin et al. [1] describen un método para producir, en un solo paso, películas de grafeno poroso en arreglo tridimensional exponiendo el polímero Kapton (polyoxydifenileno-pyromellitimida, Dupont) a radiación de un láser infrarrojo de CO<sub>2</sub>. El efecto de la radiación infrarroja pulsada del laser de CO<sub>2</sub> (longitud de onda 10.6 μm, pulso ~14 μs) es la de convertir fototérmicamente los átomos de carbono del polímero a carbono con hibridación sp<sup>2</sup>. El material resultante ha sido llamado grafeno inducido por laser (laser-induced-graphene, LIG), el cual puede describirse como grafeno policristalino desordenado con gran cantidad de defectos estructurales, aunque manifestando una buena conductividad eléctrica. Los mismos autores han usado LIG como electrodos para el desarrollo de supercapacitores [1, 2]. Con técnicas semejantes para la producción de LIG en este trabajo demostramos que LIG también puede tener aplicaciones en la construcción de transistores orgánicos flexibles.

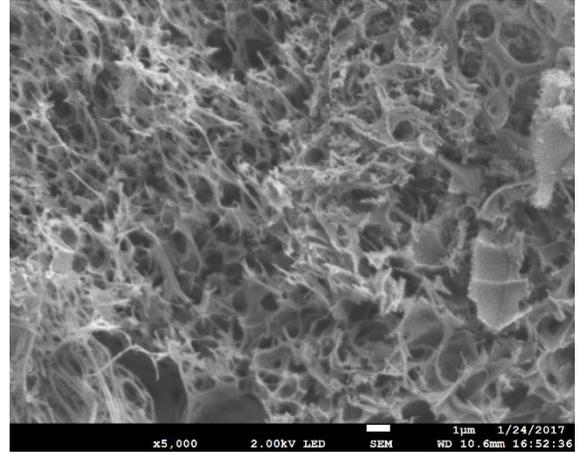
### Materiales y Métodos.

Para la producción de LIG empleamos Kapton de dos tipos: (i) hojas de grosor 0.06 mm con adhesivo (Addicore Kapton Tape Sheets Polyimide) y (ii) hojas de grosores 0.02 mm sin adhesivo (Cole-Parmer). Para el laser CO<sub>2</sub> usamos un equipo de grabado laser marca Universal Laser Systems, modelo VLS3.20 con λ=10.6 μm, pulsos de 14 μs y potencia de hasta 10 Watt. Se usó el polímero MEH-PPV, poly(*p*-phenylene vinylene) (Sigma Aldrich) como material para el canal del dispositivo, silicón disuelto en acetona como aislante de compuerta y ITO sobre PET como electrodo compuerta (Sigma Aldrich). Para espectroscopia Raman usamos un equipo Horiba Jobin Yvon modelo LabRamHR Evolution con excitación de 633 nm. Para microscopia electrónica de barrido usamos un equipo FEI-Sirion operado a 5 kV. Para las mediciones eléctricas usamos dos medidores-fuente marca Keithley, modelos 2400C y 2450 en rampas de voltaje de 0 a 10 V en

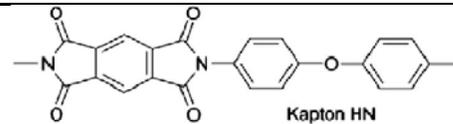
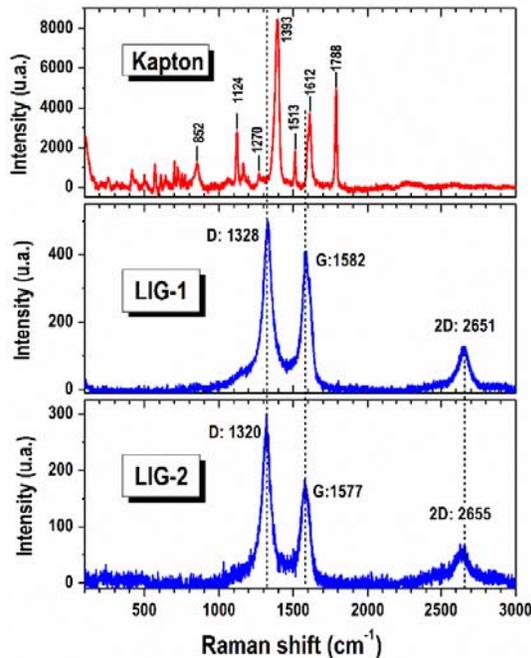
compuerta y  $V_{SD}$  fijo de 1 V. Para las características I-V fuente-drenador usamos una rampa de 0 a 5 V en  $V_{SD}$  y voltajes de 4, 6, 8, 10, 12 V en compuerta.

## Resultados y Discusión.

**Producción de LIG.** La **Figura 1** muestra una imagen de microscopia de barrido (SEM) de Kapton tipo (ii) irradiado con laser  $CO_2$ . Como puede notarse, el Kapton convertido a LIG está formado por un material altamente poroso y desordenado, de estructura laminar, aparentemente de pocas capas. La **Figura 2** muestra el espectro Raman del Kapton tipo (i) sin irradiar y de dos zonas diferentes irradiadas con intensidades diferentes (LIG-1 y LIG-2). Los picos observados en el Kapton sin irradiar corresponden a los modos vibracionales identificados en la **Tabla 1**, mientras que los picos observados en LIG-1 y LIG-2 corresponden a las bandas D, G y 2D (segundo armónico de D) típicamente encontradas en materiales grafíticos. Pueden notarse ligeros desplazamientos de las bandas y una anchura mayor en la banda 2D de LIG-2.



**Figura 1.** Imagen SEM de Kapton en una zona irradiada con laser  $CO_2$ .



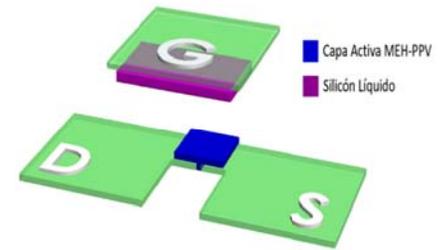
**Tabla 1.** Asignación de modos vibracionales en el espectro Raman de Kapton

Posición espectral ( $cm^{-1}$ )	Modo vibracional
852	respiratorio de anillo diamino
1124	transversal C-N-C (imida)
1270	C-O-C de la cadena
1393	C-N-C axial (imida)
1513	C=C en el anillo fenilo
1612	anillo imida
1788	C=O stretching asimétrico (imida)

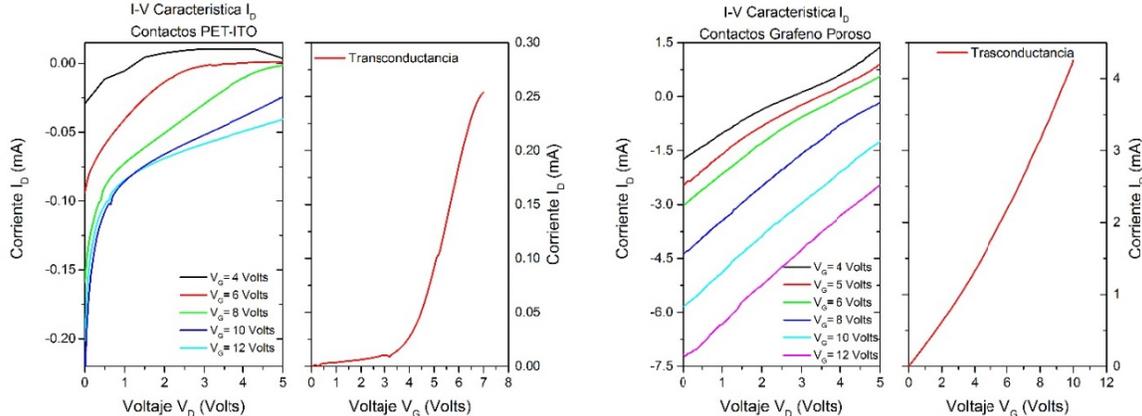
**Figura 2.** Espectros Raman de Kapton sin irradiar y después de irradiar con laser  $CO_2$  en sitios diferentes y a diferentes intensidades (LIG-1 y LIG-2).

### Construcción del dispositivo y su caracterización.

Los electrodos usados en fuente y drenador se prepararon irradiando Kapton bajo 45% de potencia del láser y 80% de velocidad de barrido. Posteriormente, vía spin-coating, se deposita una película delgada de polímero semiconductor MEH-PPV en solución de cloroformo. Más tarde se deposita el dieléctrico de compuerta consistente en una capa de silicón disuelto en acetona. Finalmente, como electrodo compuerta se coloca una película de óxido de indio-estaño ITO sobre sustrato flexible PET-ITO (**Figura 3**). Inicialmente se caracteriza la curva de transconductancia del dispositivo variando el voltaje de compuerta entre 0 y 10 volts con el propósito de conocer el voltaje umbral de compuerta  $V_{G-ON}$ . Posteriormente se obtiene la curva I-V característica para corriente drenador de saturación  $I_D$  a bajos voltajes de compuerta.



**Figura 3.** Representación esquemática del diseño y geometría del dispositivo TFT



**Figura 4.** Para comparación, a la izquierda se muestran las curvas I-V de un transistor construido con electrodos de ITO mientras que a la derecha se muestran las características I-V del transistor construido con electrodos LIG.

La **Figura 4** compara las curvas de transconductancia y características I-V del dispositivo con electrodos LIG con las de otro construido con electrodos de ITO. Para el caso del transistor con contactos ITO es evidente un voltaje umbral de 4 volts y un comportamiento transistor desde un  $V_G=4$  V y hasta un  $V_G=12$  V; aunque el efecto de campo es evidente, éste no muestra una tendencia clara. Por otro lado, para el transistor con contactos de LIG, la curva de transconductancia no permite definir ningún voltaje umbral, y en cuanto al comportamiento transistor, el rango de voltaje  $V_D$  no es suficiente para llegar a una corriente  $I_D$  de saturación. En cambio, el efecto de campo sobre la corriente  $I_D$  se hace presente claramente con un cambio de  $\sim 1.5$  mA para cada 2 volt de la compuerta  $V_G$ , el cual es el comportamiento ideal esperado en estos dispositivos.

### Referencias

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I. y Tour J.M., (2014) Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications* 5:5714, doi:10.1038/ncomms6714.
2. Peng Z., Ye R., Mann J.A., Zakhidov D., Li Y., Smalley P.R., Lin J., Tour J.M. (2015) Flexible Boron-Doped Laser-Induced Graphene Microsupercapacitors. *ACS Nano*, 9 (6), 5868–5875.

## Adición nucleofílica de aminas macrocíclicas a fullereno

Diana E. Tahuilan-Anguiano<sup>1</sup>, Victor Meza-Laguna<sup>1</sup>, Elena V. Basiuk<sup>2</sup>,  
Taras Yu Gromovoy<sup>3</sup>, Vladimir A. Basiuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior C. U., 04510, Cd. México, México

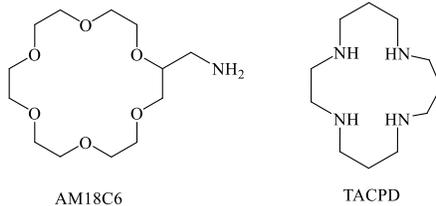
<sup>2</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM, Circuito Exterior C. U., 04510, Cd. México, México

<sup>3</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine; grota@ukr.net

**Palabras Clave:** fullereno, adición nucleofílica, macrociclo

### Resumen

La adición nucleofílica de aminas es una forma conveniente de la incorporación de diversos grupos orgánicos al fullereno. El objetivo de este trabajo fue examinar la posibilidad del ataque covalente al C<sub>60</sub> por dos compuestos macrocíclicos: 2-aminometil-18-corona-6 (en lo sucesivo AM18C6) y 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano (TACPD) bajo condiciones libres de solvente. Los productos de AM18C6 y TACPD con C<sub>60</sub> fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia infrarroja y Raman, Análisis termogravimétrico y Espectroscopia de Masas LDI/TOF.

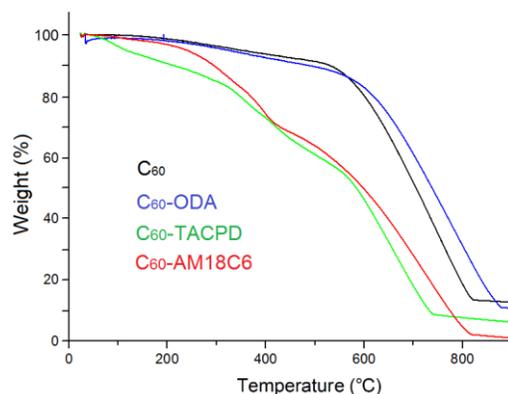


El fullereno C<sub>60</sub> además de tener una estructura única y sus propiedades electrónicas, su forma esférica y su gran energía de cohesión, son considerados como bloques de construcción para monocapas autoensambladas. Una de las funcionalizaciones covalentes más empleadas es la adición nucleofílica, la cual aprovecha la alta naturaleza nucleofílica del C<sub>60</sub>. Con las implementaciones experimentales desarrolladas convencionalmente no se puede controlar la estequiometría, produciendo mezclas de productos con un número variable de moléculas adicionadas al C<sub>60</sub>. La aminación libre de solvente para el fullereno, ha sido una alternativa muy eficiente para tener un control de la estequiometría utilizando técnicas en fase gas. Una clase de compuestos de interés especial para la funcionalización son los sistemas de porfirinas y macrociclos relacionados, con la que es posible el diseño de nuevos sistemas eficientes de captación de luz. La aplicabilidad de técnicas de funcionalización libre de solvente es limitada debido a la baja volatilidad de los compuestos macrocíclicos. Aunque se han encontrado resultados interesantes como películas delgadas de híbridos fullereno-porfirina, en donde

su aspecto estructural es de particular interés ya que se encontraron monocapas autoensambladas de porfirinas.

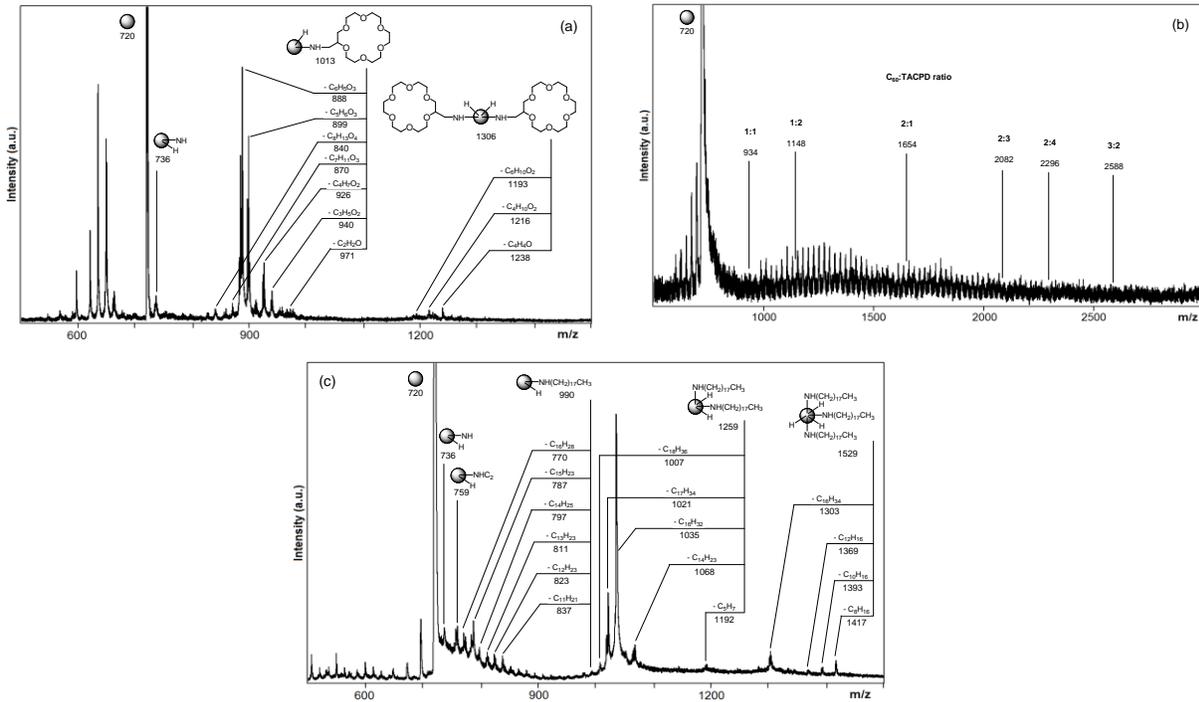
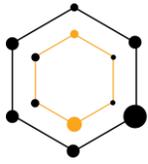
En el presente trabajo se efectuaron las reacciones correspondientes utilizando como materias primas  $C_{60}$ , AM18C6 y TACPD. Además, se realizó la comparación con una reacción similar, la adición nucleofílica de 1-octadecilamina (ODA). Todas las reacciones fueron llevadas a cabo a 160 °C por 5 horas en viales sellados al vacío. La adición nucleofílica de los compuestos macrocíclicos estudiados y con ODA toman lugar en los enlaces 6,6 de la unidad de piracileno, como en el caso de otras aminas. Los productos de AM18C6, TACPD y ODA fueron caracterizados por las técnicas antes mencionadas.

El contenido de moléculas unidas covalentemente depende de la estructura de la amina, de acuerdo a las mediciones de TGA. Es decir, menos del 10 % para ODA, hasta el 25% para AM18C6 y 30% para TACPD (Figura 1).



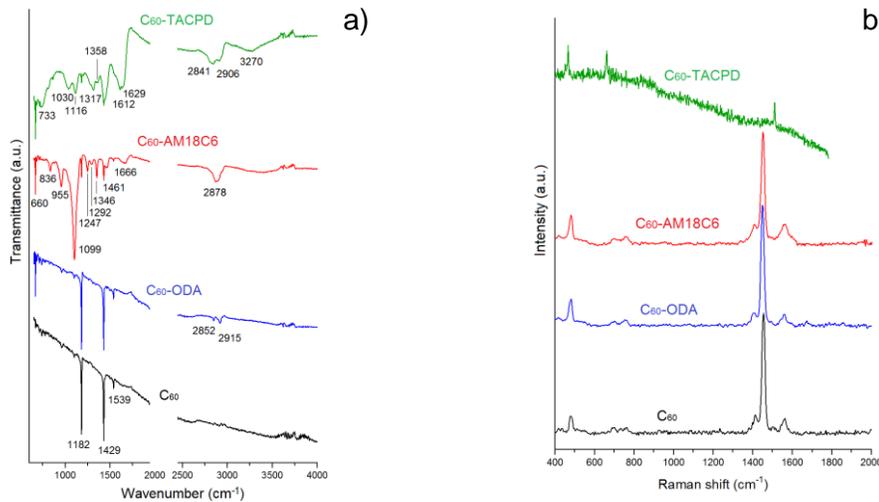
**Figura 1.** Curvas de TGA para  $C_{60}$  antes y después de las reacciones con TACPD, AM18C6 y ODA.

Los espectros de LDI-TOF muestran la adición de dos moléculas de AM18C6 por cada núcleo de fullereno (Figura 2a), en el caso de TACPD los resultados sugieren la formación de una mezcla compleja de productos oligoméricos/poliméricos (Figura 2b), y hasta tres moléculas agregadas de ODA al  $C_{60}$ .(Figura 2c).



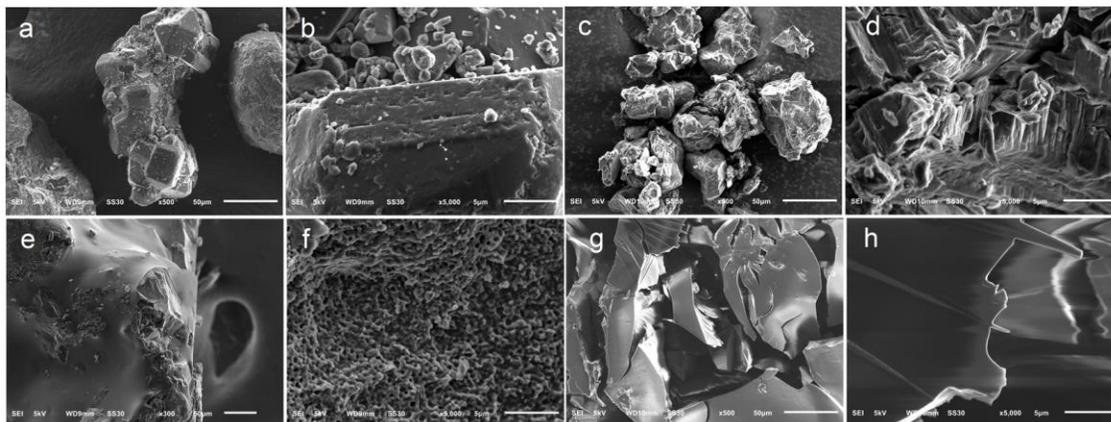
**Figura 2.** Espectros de masas LDI-TOF de  $C_{60}$  después de las reacciones con (a) AM18C6, (b) TACPD y (c) ODA.

En la espectroscopia infrarroja, las reacciones de  $C_{60}$  con AM18C6 y TACPD dan lugar a cambios considerables después de dada la reacción y cambios insignificantes en el caso de ODA (Figura 3a). En la espectroscopia Raman, los cambios notables solo son observados en el caso de la reacción con TACPD (Figura 3b).



**Figura 3.** a) Espectro FTIR y b) Espectro Raman de  $C_{60}$  antes y después de las reacciones con TACPD, AM18C6 y ODA.

La morfología de las partículas cristalinas de C<sub>60</sub> observada por SEM es alterada para todas las aminas, pero especialmente para los macrociclos AM18C6 y TACPD (Figura 4).



**Figura 4.** Imágenes SEM (en diferentes magnificaciones) de C<sub>60</sub> antes (a,b) y después de las reacciones con ODA (c,d), AM18C6 (e,f) y TACPD (g,h).

### Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, DGAPA - proyecto IN200516) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, proyecto 250655) por su apoyo financiero.

### Referencias

1. Meza-Laguna, V. (2007) Cross-linking of C<sub>60</sub> films with 1,8-diaminooctane and further decoration with silver nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**(10), 3563-3571.
2. Basiuk, E. V. (2009) Reaction of silica-supported fullerene C<sub>60</sub> with nonylamine vapor. *Carbon*, **41**(12), 2339-2346.
3. Henao-Holguín, L. (2015) Solvent-Free Covalent Functionalization of Fullerene C<sub>60</sub> and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Crown Ether. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 1-12.
4. Ramírez-Calera, I. (2015) Solvent-free functionalization of fullerene C<sub>60</sub> and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines *Appl. Surf. Sci.* **328**, 45-62.

## Síntesis de Nano-estructuras de Carbono Usando un Sustrato/Catalizador no Convencional

**L.E. Jiménez-Ramírez, J. L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval.**

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados, 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México

**Palabras Clave:** Nanocarbono, Sustrato catalítico, CNTs, Polvos de Lava.

### Resumen

Nanoestructuras de carbono han sido crecidas vía CVD sobre un sustrato de origen natural y de bajo costo, estudios SEM, XRD, TGA, Espectroscopia Raman y XPS revelan que el material usado está compuesto de hematita-cuarzo (Formación de Hierro Bandeado) y contiene un alto porcentaje en peso de óxido de hierro (52.7wt. %) en pequeños cristales (granos) de escala nanométrica, que al ser sometidos a un tratamiento redox-térmico promueve el crecimiento de nanoestructuras como nanotubos entrelazados y nanofibras de carbono con una alta relación de superficie/volumen. Se realizaron tres modificaciones en el material prístino usando un molino de bolas de alta energía por 1, 2 y 3 horas respectivamente, posteriormente se compactó en discos planos y se realizaron experimentos 850°C revelando cambios en la eficiencia del crecimiento y variaciones morfológicas e.g. diámetro de nanotubos y ordenamiento) del material. Se exploran posibles aplicaciones electrónicas y catalíticas por sus inesperadas propiedades fisicoquímicas.

### Introducción

Los nanocarbons se han utilizado con éxito en diferentes áreas tecnológicas, como aditivos para electrodos en baterías y condensadores, en materiales compuestos plásticos, matrices de caucho y metal, en catalizadores, pilas de combustible y muchas otras áreas.

Se han hecho muchos esfuerzos para encontrar tecnologías sencillas para la producción en masa de CNT a bajo costo. NTC con una, doble y múltiples capas se han producido con éxito con el control y la reproducibilidad mediante procesos de deposición química de vapor (CVD). El diseño de catalizadores a escala atómica puede controlar y modular la estructura de NTC. Para la producción en masa, el catalizador se considera un punto clave para el crecimiento del NTC. Los metales de transición, Fe, Co, Ni, V, Mo, La, Pt, Cu e Y son activos para la síntesis de NTC. Estos elementos activos pueden cargarse en un transportador catalítico y por métodos diferentes. Estas partículas de metal se activan luego por procesos de calcinación-reducción antes o durante el tratamiento de CVD.

Se requieren investigaciones sobre suministros nuevos y de bajo costo, así como combinaciones de soporte / catalizador más eficientes para la producción masiva de CNT.

Los metales y óxidos metálicos se pueden encontrar en pequeñas cantidades en materiales naturales (incluyendo plantas y biomasa). Estos metales u óxidos metálicos suelen estar presentes en forma de pequeñas partículas - materiales naturales a nanoescala - que es la forma ideal para su uso como catalizadores para la síntesis de NTC. En este estudio se utiliza un material de origen natural (volcánico), como sustrato catalizador en un proceso de CVD.

### **Materiales y Métodos**

Hemos utilizado el método de deposición química en fase de vapor para la producción de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono se cultivaron sobre un sustrato hecho de polvos procedentes del cráter de Bundelkhan situado en el norte de la India, consiste en una formación de hierro bandeado (FHB) con alto contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Los polvos al ser recibidos fueron sometidos a un proceso de molienda mecánica de alta energía durante diferentes periodos (1hr, 2hrs y 3hrs), para cada tratamiento se pesaron 40gramos de material y diluidos en 30mL de etanol. Posterior a la molienda se evaporo el solvente orgánico en una plancha de calentamiento a  $130^\circ\text{C}$ . Se pesaron 4g de material prístino y con tratamiento respectivamente para ser compactados en una prensa hidráulica a 20 toneladas para formar discos de 1pulgada de diámetro y un espesor de 2mm. Hemos utilizado el método de deposición química de vapores para la producción de nanotubos y nanofibras de carbono, utilizando como agente catalizador los sustratos en forma de disco de polvos de FHB involucrando la descomposición de bencilamina como fuente de carbono y nitrógeno a  $850^\circ\text{C}$  bajo un flujo de gas de arrastre de 0.7 l/min por 40 minutos. El material crecido es colectado raspando las paredes internas del tubo.

### **Resultados y Discusión**

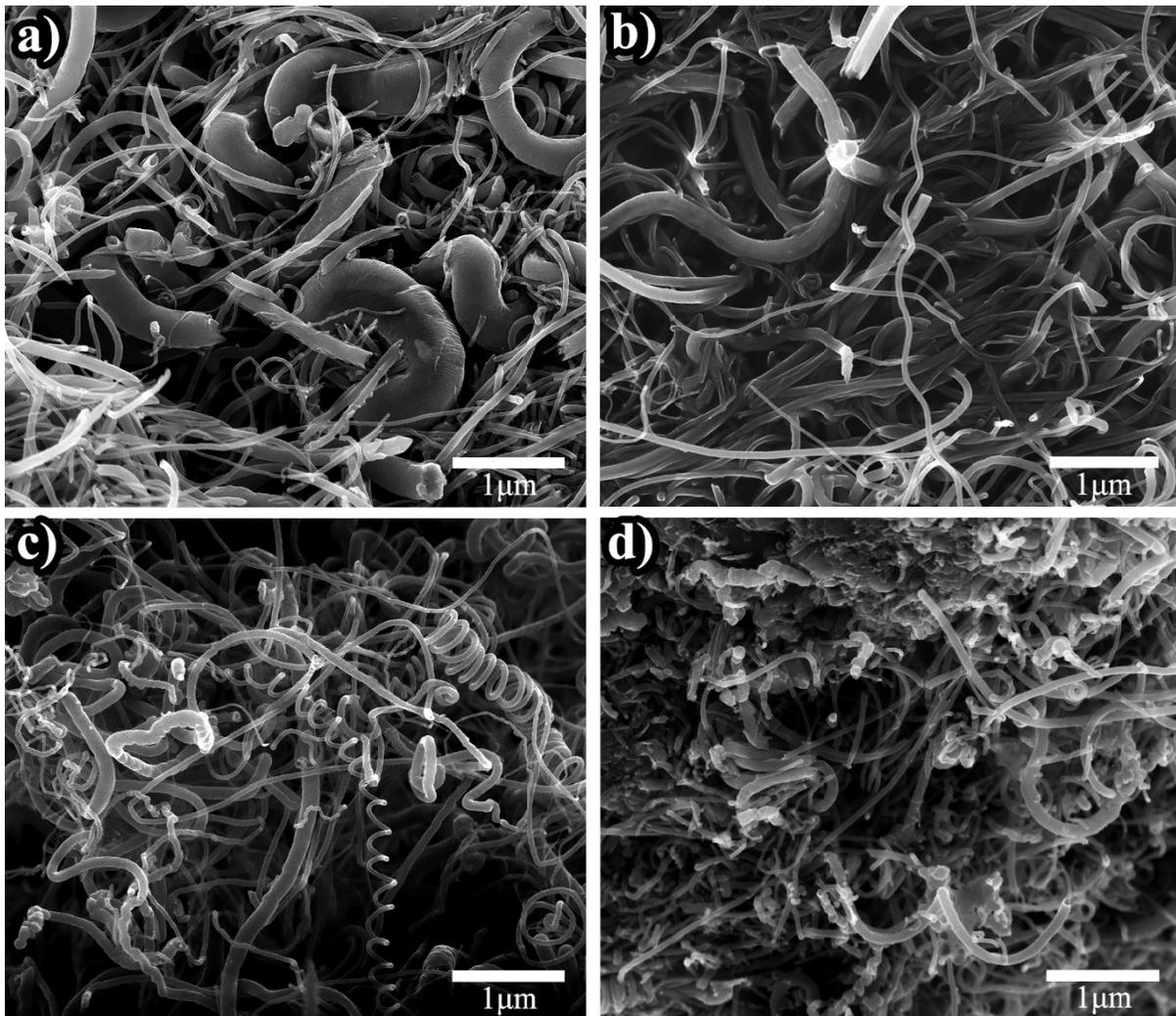
La **figura 1** muestra micrografías SEM de las nanoestructuras sintetizadas. La figura 1a muestra nanoestructuras de carbono sintetizadas a partir de sustratos hechos de material prístino, las figuras b. c y d muestran nanoestructuras crecidas usando sustratos con tratamientos a 1, 2 y 3 horas en molienda respectivamente.

Podemos observar en la figura 1a diámetros de tubos que varían desde aproximadamente 800nm hasta 20nm, en la figura 1b (1hora molienda) observamos una dispersión de diámetros de tubos más homogénea en comparación con la fig.1a esto debido a que durante la molienda los granos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron reducidos en tamaño homogéneamente. En la figura 1c observamos la aparición de tubos helicoidales, esto puede deberse a una contribución de nitrógeno en la superficie de los tubos, los diámetros de tubos aparentan tener mayor homogeneidad de acuerdo al tiempo de molienda del sustrato. XRD y Raman confirman un alto contenido de Fe y Si sobre la superficie del material, y serán discutidos los resultados durante la presentación de este trabajo.

El producto final posee propiedades fisicoquímicas interesantes que podría ser explotadas en diversas aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, el material es altamente hidrofóbico y posee propiedades magnéticas al tener alto contenido de hierro, lo que podría ser aprovechado en aplicaciones de remoción de contaminantes, o como sensores.

### **Agradecimientos**

Agradecemos al Linan y IPICyT por las facilidades para caracterización, también a M.C. Beatriz A. Rivera-Escoto, Dr. Gladis J. Labrada-Delgado, Dr. Ana Iris Pena-Maldonado, Dr. Mariela Bravo-Sanchez, y Dr. Hector G. Silva-Pereyra por su asistencia técnica.



**Figure 1:** SEM images of a) CNFs synthesized over unmodified substrate, b) CNFs synthesized over substrate modified 1hour on a ball miller, c) CNFs synthesized over substrate modified 2hour on a ball miller, d) CNFs synthesized over substrate modified 3hour on a ball miller.

## Referencias

1. D. S. Su et al. (2007) Nanocarbons: efficient synthesis using natural lava as supported catalyst. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244** No. 11, 3916-3919.
2. D. S. Su. (2009) The use of natural materials in nanocarbon synthesis. *Chem. Sus. Chem.* **2**(11) 1009-1020.
3. M. Endo et al. (2008) Simple Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes from Natural Resources *Chem. Sus. Chem.* **1**, 820-822
4. V. K. Singh et al. (2015) Geochemical characteristics of banded iron formation and metavolcanics. *Jour. Econ. Geol. & Geores. Manage.* **10**, 63-74.

## Efecto de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre el receptor a dopamina en neuronas de *Helix aspersa*

J. Bernal-Martínez<sup>1\*</sup>, E. Mendoza Ortega<sup>2</sup>, A. Aguilar-Elguezabal<sup>2</sup>, E. Orrantía-Borunda y R. Godínez-Fernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Biofísica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, UAM-Iztapalapa, C.P. 09340, México City, Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación y Materiales Avanzados S.C. CIMAV, C.P. 31109 Chihuahua, Mexico.

\* e-mail: [drjuanbernal@hotmail.com](mailto:drjuanbernal@hotmail.com)

**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, Citotoxicidad, Receptor a dopamina.

### Antecedentes

Existen reportes controversiales sobre la citotoxicidad de los nanotubos de carbono (NTC) en las células nerviosas y tejidos excitables. Específicamente, los NTC han sido identificados como bloqueadores de canales de iones de potasio y calcio dependientes de voltaje [1-4]. Sin embargo no se conocen los efectos tóxicos de los NTC sobre canales iónicos dependientes de agonista, como es el canal acoplado al receptor de Dopamina (DA).

### Objetivos

Estudiar los posibles efectos tóxicos de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) sobre la permeabilidad iónica del canal-receptor activado por la unión a Dopamina en células nerviosas del invertebrado *Helix aspersa*.

### Material y Metodología

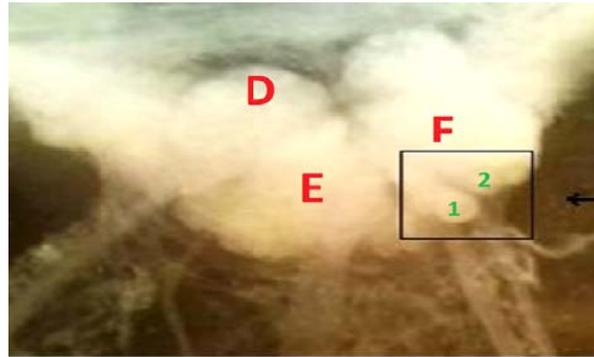
*Preparación biológica:* neuronas 1F del caracol de jardín *Helix aspersa*. Se realizaron experimentos de registro intracelular con microelectrodos, en el modo de fijación de corriente para estudiar las propiedades electrofisiológicas y farmacológicas del receptor membranal activado por DA en la neurona 1F. Además con este mismo abordaje experimental se evaluó los posibles efectos tóxicos de NTCPM dispersados en solución Ringer de caracol sobre el receptor dopaminérgico de la neurona 1F.

*Nanomateriales:* los NTCPM fueron sintetizados por pirolisis de aspersión, funcionalizados en medios ácidos y dispersados en soluciones acuosas usando polivinilpirolidona.

Se realizaron estudios de microscopía electrónica y confocal con el propósito de analizar la ultra-estructura, dispersión y distribución topográfica de los NTCPM depositados sobre vidrio y sobre las neuronas de *Helix aspersa*.

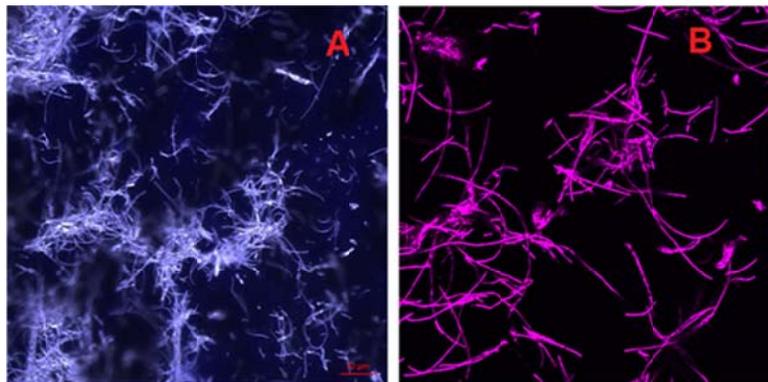
### Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra la preparación biológica usada en estos experimentos. Se seleccionó específicamente la neurona 1F de cada espécimen para la realización de los experimentos aquí reportados.



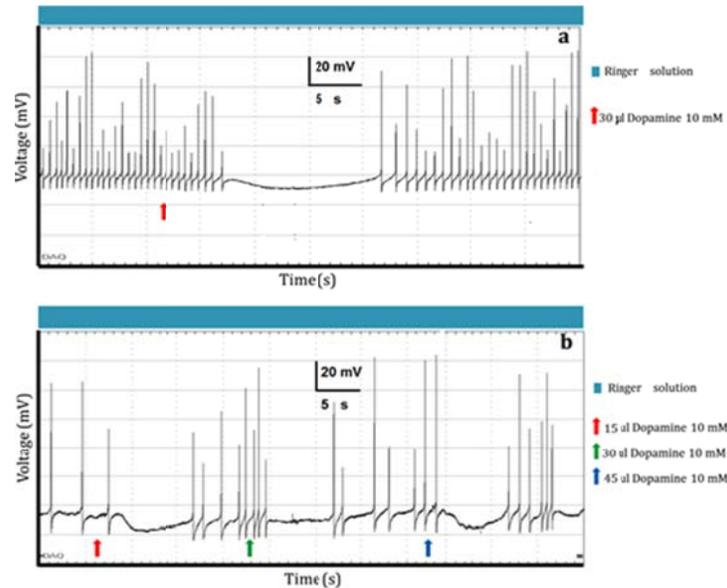
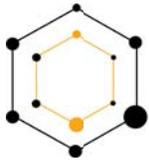
**Figura 1.** Ganglio cerebral del Caracol de Jardin Helix aspersa. D, E y F son los ganglios identificados. En el recuadro se indican las neuronas 1F y 2F. La barra de escala representada por la flecha es de 200  $\mu\text{m}$ .

En la figura 2 se presentan micrografías de NTCPM a distinta concentración, tomadas con el microscopio confocal en el modo de reflexión a 460 nm. Como se puede observar en esta figura, independientemente de la concentración de NTCPM usados, dichos nanotubos se observan adecuadamente dispersados en solución Ringer de caracol. En la figura 3 se muestra la respuesta típica de la neurona 1F a la dopamina (DA), después de la aplicación de dosis única (a), así como en dosis repetidas a distinta concentración (b). Se estudiaron las propiedades farmacológicas de la respuesta a DA de la neurona 1F y se encontró que este receptor es del tipo D2 ya que dicha respuesta fue inhibida con Metoclopramida y Ergometrina, fármacos bloqueadores específicos de receptores a DA tipo D2.

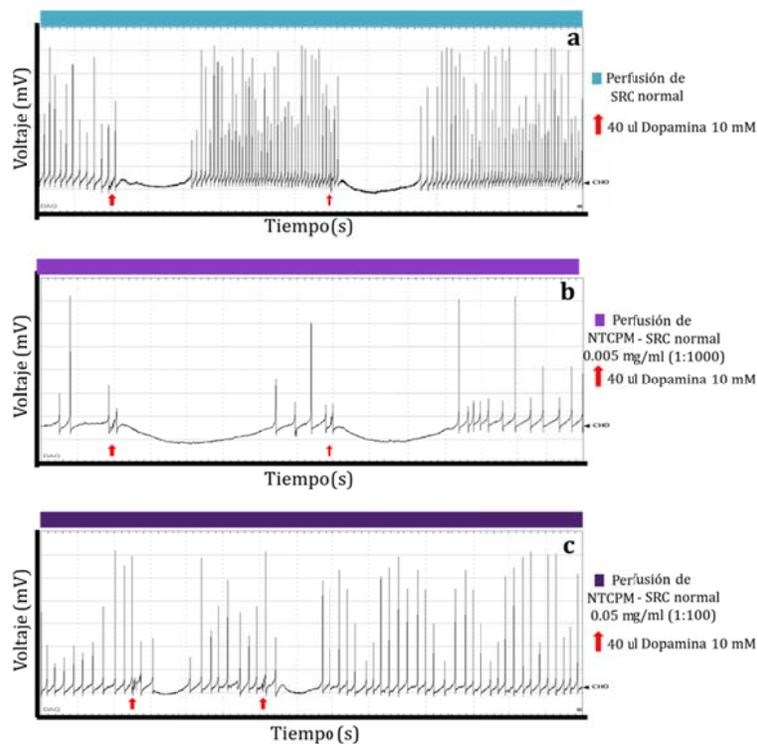


**Figura 2.** NTCPM observados con Microscopio Confocal en el modo de reflexión. Los NTCPM (5 mg/dL) fueron dispersados con PVP y diluidos en solución Ringer de caracol. Las micrografías fueron tomadas con objetivo de 63X. A) dilución 1:10. B) dilución 1:100. La escala de la barra es 10  $\mu\text{m}$ . Micrografías tomadas con el microscopio confocal Carl Zeiss.

Se evaluó el efecto de NTCPM a distintas concentraciones sobre la hiperpolarización de membrana producida por DA en la neurona 1F. Como se observa en la figura 4, Los NTCPM no bloquean la Respuesta a DA a pesar de usarse concentraciones relativamente altas de NTCPM (50  $\mu\text{g/ml}$ )



**Figura 3.** Actividad eléctrica espontánea de neurona 1F y su respuesta a Dopamina. En a) se muestra la respuesta a una dosis de 30 µL de Dopamina 10 mM. b) Curva dosis-respuesta: 15, 30 y 45 µL de Dopamina 10 mM



**Figura 4.** Efecto de Dopamina en presencia de NTCPM. Las flechas en rojo indican la aplicación de DA. a) Control; b) Aplicación de 2 dosis DA en perfusión de NTCPM (0.005 mg/ml) c) Aplicación de 2 dosis DA en perfusión de NTCPM (0.05 mg/mL)

### Conclusiones

Se caracterizó el receptor dopaminérgico presente en la neurona 1F de *Helix aspersa*. La activación de dicho receptor produce una hiperpolarización de membrana y una abolición de la actividad eléctrica espontánea de la célula. Se caracterizó farmacológicamente este receptor a DA, el cual es del tipo D2. Se demostró que los nanotubos de carbono de pared múltiple no bloquean la hiperpolarización producida por DA.

### Referencias

1. Chen T. et al (2013) Multi-walled carbon nanotube increases the excitability of hippocampal CA1 neurons through inhibition of potassium channels in rat's brain slices. *Toxicol Lett.* 27; 217(2):121-8.
2. Jakubek LM et al (2009) The inhibition of neuronal calcium ion channels by trace levels of yttrium released from carbon nanotubes. *Biomaterials.* 30(31):6351-7.
3. Xu H. et al (2009) Multi-walled carbon nanotubes suppress potassium channel activities in PC12 cells. *Nanotechnology.* 20(28):285102. .
4. Park KH et al (2003) Single-walled carbon nanotubes are a new class of ion channel blockers. *J Biol Chem.* 12; 278(50):50212-6

## **Efectos de la química superficial del carbón activado y de la composición química de un lixiviado en la recuperación de oro**

César Nieto Delgado, José Ángel Gasca Torres and José René Rangel Méndez\*

División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a La Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, SLP, México

\*Autor de correspondencia: rene@ipicyt.edu.mx

### **Resumen**

En el presente trabajo se evalúa el efecto de la química superficial del carbón activado, y la concentración y especiación química de la solución problema durante la recuperación de oro mediante adsorción en carbón activado. Las pruebas de adsorción se realizaron en soluciones de composición similar a las que se generan en operaciones de cierre de pilas de lixiviación de oro con soluciones alcalinas de cianuro. Para evaluar el efecto de química superficial se utilizó carbón activado de origen bituminoso original y modificado química (aminas cuaternarias) y térmicamente (atmosfera reductora). Finalmente se estudió el efecto del reactivo que se usó para ajustar el pH (NaOH o CaO). En competencia con otros metales comúnmente encontrados en las pilas de lixiviación, oro y plata son los metales que se adsorben en mayor proporción, sin embargo al aumentar su concentración fue posible observar efectos contrastantes en los carbones de acuerdo a su química superficial. Por otra parte, existe un efecto significativo del reactivo utilizado en el ajuste del pH de las soluciones de trabajo. A pH de 10, la capacidad de adsorción del carbón activado evaluado a una concentración en equilibrio igual a 10  $\mu\text{g Au/L}$  fue de 1740.3  $\mu\text{g Au/g}$  al ajustar el pH con CaO. Al mismo pH, la capacidad de adsorción disminuye hasta 1280.2  $\mu\text{g Au/g}$ , cuando el pH se ajusta con NaOH. Este efecto se magnifica con el incremento del pH. Esto se atribuye a la formación de complejos en los que intervienen iones calcio y el complejo cianuro-oro. Estos resultados preliminares identifican la importancia de la química superficial del carbón activado durante la recuperación de oro a concentraciones traza, así como la especiación química de las especies involucradas en la adsorción de oro.

### **Introducción**

La extracción de metales preciosos mediante procesos de hidrometalurgia, ha hecho posible el beneficio de residuos minerales de baja ley. Sin embargo, cuando la concentración de oro en la solución lixivante es muy baja (menor a 10  $\mu\text{g Au/L}$ ), es necesario pre-concentrar la solución para poder precipitar el oro en pasos subsecuentes. Para estos fines, el carbón activado ha sido ampliamente utilizado,

debido a su selectividad y alta capacidad de adsorción de complejos oro-cianuro provenientes de lixiviados alcalinos. Durante este proceso, las características fisicoquímicas del carbón activado así como la especiación química de los complejos de oro son factores que intervienen en la retención del oro en la superficie del carbón. Reportes previos han descrito el mecanismo de adsorción del oro en carbón activado[1–4]. De manera general, el oro en soluciones alcalinas de NaCN predomina como un complejo aniónico  $(Au(CN)_2)^-$ . El complejo aniónico de oro se puede adsorber en la superficie del carbón mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las láminas gráficas y enlaces del ligando cianuro. Además, se ha reportado que el complejo de oro puede neutralizarse mediante asociaciones de par iónico con cationes divalentes como el calcio y el magnesio. De esta manera, el par iónico  $M^{n+} - [Au(CN)_2]^-$  puede adsorberse en sitio específicos con carga electrostática negativa (grupos oxigenados). La formación de dichos pares iónicos está en función de la química específica de la solución de lixiviación de oro. En este sentido la presente investigación evalúa la especiación química del oro, así como la química superficial del carbón activado, para describir los factores que pueden influenciar la recuperación de oro en operaciones de cierre de pilas de lixiviación de oro.

## Metodología

El carbón activado comercial Filtrasorb-400 (Calgon) de origen bituminoso fue utilizado como material modelo en este estudio. El material fue homogeneizado mediante tamizado en malla 12 x 35 y lavado con agua desionizada para eliminar partículas finas del material. Para estudiar el efecto de la química superficial, se aplicaron dos protocolos de modificación: la introducción de grupos amina cuaternaria de acuerdo a lo reportado por Hou y colaboradores (2013) [5]; y la reducción de grupos oxigenados mediante tratamiento térmico del carbón activado a 800 °C bajo una atmosfera reductora (98% He - 2% H<sub>2</sub>). Los materiales fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno a -196 °C y titulaciones ácido base. La capacidad de adsorción de los materiales fue evaluada mediante experimentos en lote, utilizando soluciones alcalinas de NaCN, ajustando el pH inicial (10, 11 y 12) con NaOH o CaO. La concentración inicial de los metales en la solución de adsorción fue ajustada con soluciones patrón. El análisis de las muestras después del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio fue mediante espectrofotometría de absorción atómica, utilizando horno de grafito como atomizador.

## Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la distribución de volumen de poro del material original (F400) y los materiales obtenidos después de su modificación química (CMC) y térmicamente (TMC). El carbón activado F400 es un material con una amplia distribución de poros, que van desde los micro hasta los mesoporos (Ver Tabla 1).

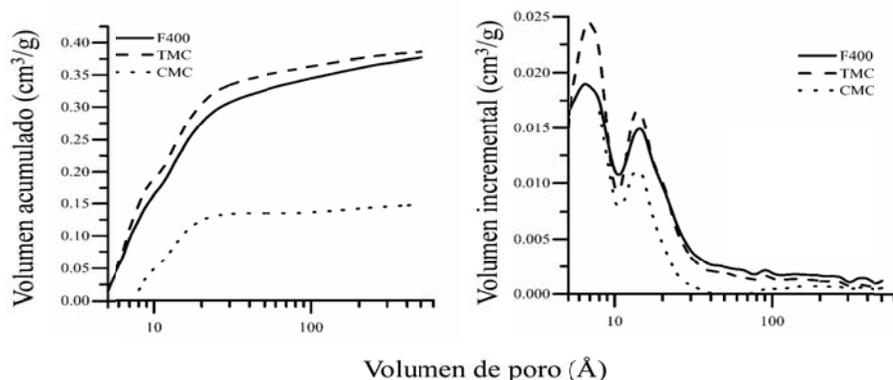


Figura 1. Distribución de tamaño de poro del carbón activado original (F400) y después de su modificación térmica (TMC) y química (CMC)

El balance de distribución del volumen de poro, lo hacen un candidato ideal para su modificación. Después de su tratamiento térmico en atmosfera reductora, el material presenta un ligero incremento en su volumen total de poro, así como su área específica. Esto puede estar relacionado con la eliminación de grupos funcionales que restringían el acceso de moléculas de nitrógeno durante su análisis. Después de la modificación química del carbón F400, el volumen de poro disminuye considerablemente.

Tabla 1. Área específica y distribución de tamaño de poro de los carbonos activados empleados en el presente estudio

Muestra	Modificación	S.A. <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> <sup>2</sup> (%)
<b>F-400</b>	Ninguna	905	0.440	0.277	0.100	63
<b>TMC</b>	Térmica, 1 hora a 800 °C en atmosfera 2% H <sub>2</sub>	953	0.416	0.307	0.079	74
<b>CMC</b>	Anclaje de aminas cuaternarias	711	0.296	0.126	0.025	43

1 Área específica de acuerdo a ecuación BET

2. Distribución de volumen de poro calculado con el modelo DFT

La Figura 2 muestra la distribución de carga y los grupos funcionales presentes en el carbón activado original y después de su modificación. El carbón original (F400) tiene un punto de carga cero (pH<sub>PCC</sub>) de aproximadamente 9.5. Su química superficial consiste en grupos funcionales de pKa alto, relacionados con grupos fenólicos. La totalidad de grupos funcionales es de 0.52 mmol/g. Después de su modificación química, el pH<sub>PCC</sub> se incrementa a un valor de 10.8, provocado por el incremento de la cantidad de grupos de pKa alto, que en este caso pueden ser atribuido a los grupos de amina cuaternaria (intercambio catiónico). Finalmente, el pH<sub>PCC</sub> del carbón tratado térmicamente no sufre un cambio considerable (9.7) respecto al original. Sin embargo presenta un incremento en la cantidad del grupo

funcional con pKa de 10.3. Este consumo de protones del carbón activado modificado térmicamente en atmosfera reductora puede atribuirse a los planos basales de las láminas gráficas del carbón activado, las cuales en ausencia de grupos funcionales que retiren su densidad de carga (grupos oxigenados), pueden retener protones en su superficie [6,7].

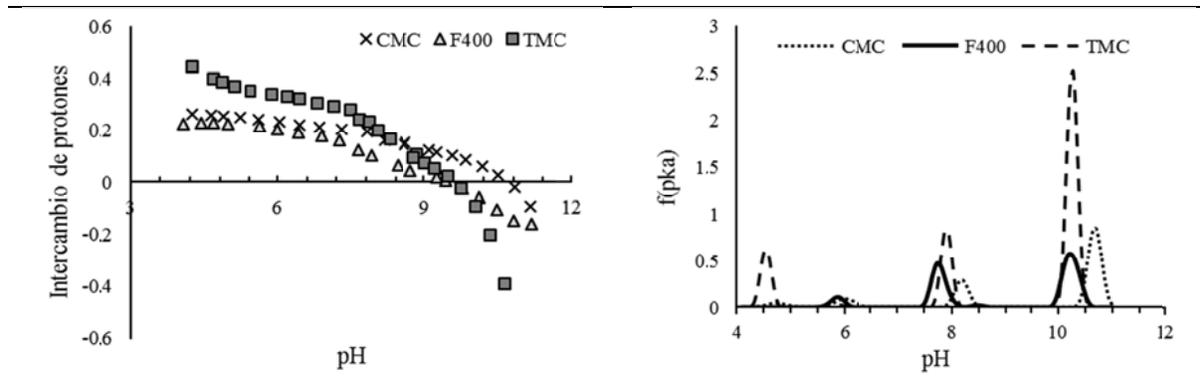


Figura 2. Distribución de grupos funcionales ácidos obtenidos mediante titulaciones ácido –base. F400 carbón original; TMC carbón modificado térmicamente; CMC carbón modificado químicamente.

En la Figura 3 se muestran las isothermas de adsorción de oro a concentraciones traza para el carbón F400 sin modificar. Se explora el efecto del pH, además del reactivo de ajuste de pH. Las isothermas tienen un comportamiento lineal, debido a la baja concentración de oro en solución. El incremento de pH provoca un decremento en la capacidad de adsorción, siendo este efecto más significativo cuando el pH es ajustado con NaOH. Este efecto puede estar relacionado con la carga neta que le imparten los grupos oxigenados presentes en éste carbón activado a pH alto. Para el carbón F400, la carga neta del material es negativa a un pH superior a 9.3, incrementándose al aumentar el pH debido a desprotonación de grupos fenólicos de pKa alto (Ver Figura 2). Estas cargas negativas en la superficie del carbón activado representan centros de repulsión electrostática para el complejo de aniónico de oro. El efecto negativo del pH es amortiguado por la presencia de iones calcio al ajustar el pH con CaO. Esto se debe a la formación de un par iónico entre iones calcio y el complejo aniónico de oro [8]. La carga neta de dicho complejo puede ser positiva ( $\{Ca[Au(CN)_2]\}^+$ ) o neutra ( $\{Ca[Au(CN)_2]_2\}$ ) por lo que se amortigua el efecto de la repulsión electrostática. La estabilidad de dichos complejos cambia con respecto al pH y fuerza iónica de la solución, por lo que a pH alto, el equilibrio de formación de dichos complejos cambia, disminuyendo ligeramente la capacidad de adsorción [9]. La estabilidad de dichos

pares iónicos puede ser baja para metales alcalinos como el sodio, por lo que su presencia no favorece la adsorción de oro en la superficie del carbón.

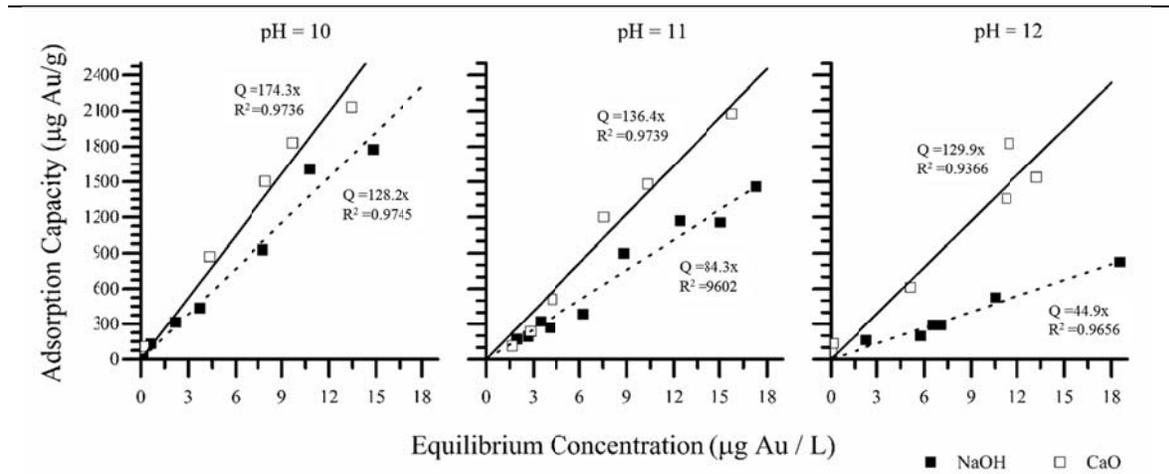


Figura 3. Efecto del pH y reactivo de ajuste en las isotermas de adsorción de oro a concentraciones traza, para carbón F400 (sin modificación).

En la Figura 4 se muestran el efecto de la composición química de la solución de adsorción en la recuperación de oro en los carbones generados. Los metales incluidos son los que comúnmente se encuentran presentes en las soluciones de lixiviación. De manera general, se puede apreciar el efecto de la química superficial en la recuperación de oro en soluciones de composición cercana a la realidad. Para el carbón F400, la presencia de cationes reduce la capacidad de adsorción de oro. Para el carbón tratado térmicamente, la presencia de cationes incrementa la eficiencia de remoción de 22 a 35%. Para el carbón tratado químicamente, la presencia de cationes no representa efecto significativo. Estos resultados ponen en evidencia que el mecanismo de adsorción de oro es diferente para cada carbón activado, y se puede relacionar a la química superficial y la formación de pares iónicos entre el complejo aniónico del oro y los cationes a prueba.

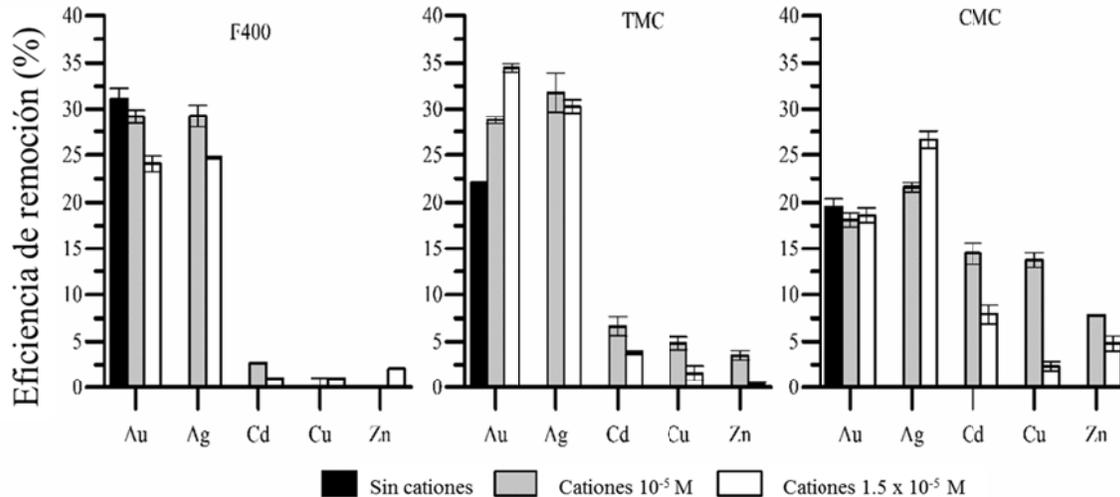


Figura 4. Competencia de adsorción de los metales presentes en las pilas de lixiviación para los materiales estudiados. F400 carbón original; TMC carbón modificado térmicamente; CMC carbón modificado químicamente.

## Conclusiones

La recuperación de oro mediante adsorción en carbón activado es una estrategia común en las prácticas del beneficio de éste metal mediante procesos de hidrometalurgia. La eficiencia de dicho proceso depende del entendimiento completo de la especiación química del oro en solución, así como el mecanismo mediante el cual se retiene el oro en la superficie del carbón activado. Los resultados preliminares de esta investigación demuestran que la formación de pares iónicos entre iones calcio y el complejo aniónico de oro tienen una gran influencia en la capacidad de adsorción de carbones con grupos funcionales oxigenados. Esto no sucede para materiales con una superficie neutra. De manera similar, la presencia de metales de transición tiene un efecto que depende de la química superficial del carbón activado, siendo negativo en materiales oxidados, positivo en materiales de química superficial neutra y no significativo para carbones con carga superficiales permanentes (amina cuaternaria). Para corroborar la correlación entre la especiación química y el mecanismo de adsorción en carbones de diferente química superficial, es necesario realizar un detallado análisis de la estabilidad de los pares iónicos que se pueden formar en los distintos escenarios del proceso de recuperación de oro.

## Agradecimientos

El desarrollo del trabajo fue financiado por los Proyectos FORDECYT 190966 y SEP-CONACYT-CB-237118. Se agradece al personal técnico de la División de Ciencias Ambientales: M.C. Dulce I. Partida Gutiérrez, M.C. Elisabeth Cortés Cedillo, Dra. María Angélica Aguilar Aguilar, M.C. Guillermo Vidriales Escobar, M.C. Juan Pablo Rodas Ortíz y Ma. del Carmen Rocha.

## Referencias

- [1] Y.F. Jia, C.J. Steele, I.P. Hayward, K.M. Thomas, Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 1299–1308. doi:10.1016/S0008-6223(98)00091-8.
- [2] M.D. Adams, J. Friedl, F.E. Wagner, The mechanism of adsorption of aurocyanide on to activated carbon, 2. Thermal stability of the adsorbed species, *Hydrometallurgy.* 37 (1995) 33–45. doi:10.1016/0304-386X(94)00017-W.
- [3] R.J. Davidson, The mechanism of gold adsorption on activated charcoal, *J. South African Inst. Min. Metall.* (1974) 67–76.
- [4] M.D. Adams, C.A. Fleming, The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon, *Metall. Trans. B.* 20 (1989) 315–325. doi:10.1007/BF02696984.
- [5] P. Hou, F.S. Cannon, N.R. Brown, T. Byrne, X. Gu, C.N. Delgado, Granular activated carbon anchored with quaternary ammonium/epoxide-forming compounds to enhance perchlorate removal from groundwater, *Carbon N. Y.* 53 (2013) 197–207. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.048.
- [6] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1219–1224. doi:10.1016/j.carbon.2004.01.023.
- [7] C.A.L. y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, *Carbon N. Y.* 30 (1992) 797–811. doi:https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90164-R.
- [8] R.J. Davidson, M.J. Sole, The major role played by calcium in gold plant circuits, *J. South. African Inst. Min. Metall.* 107 (2007) 463–468.
- [9] M. a. Kononova, N. V. Vorob'ev-Desyatovskii, R.I. Ibragimova, S. a. Kubyshkin, Effect of inorganic compounds in the activated carbon phase and in solution on the adsorption of gold(I) cyanide complex, *Russ. J. Appl. Chem.* 82 (2009) 173–182. doi:10.1134/S1070427209020013.

## Adsorción de moléculas orgánicas utilizando esponjas de carbono dopadas con nitrógeno sintetizadas por el método de deposición química de vapor (CVD).

T. Ortiz-López\*, J. L. Fajardo-Díaz, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval\*\*

*Departamento de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4ta sección, San Luis Potosí, 78216, Mexico.*

**Palabras Clave:** carbón, nanoestructuras, esponjas, adsorción.

### Resumen

En el presente trabajo se presentan resultados acerca de la síntesis de esponjas de carbono dopadas con nitrógeno mediante deposición química de vapor. Estas estructuras consisten en nanotubos de carbono interconectados formando una estructura 3D. Para la síntesis de estas esponjas se usaron bencilamina, ferroceno, etanol y tiofeno. Se presentan resultados preliminares de microscopía electrónica de barrido de tres síntesis en condiciones similares que muestran una reproducibilidad de la fabricación. No obstante que se ha mostrado que este tipo de esponjas tienen funcionalizada su superficie [1] esto nos permite proponer estas esponjas como adsorbentes de diversos fármacos [2].

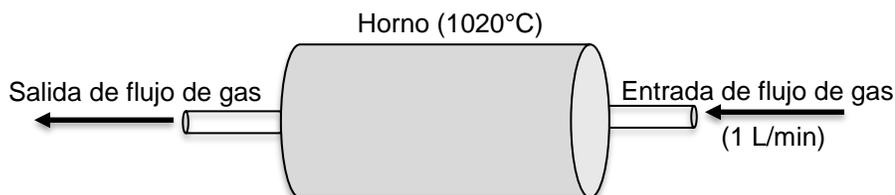
### Introducción

Las estructuras de carbono llamadas esponjas son estructuras de nanotubos de carbono interconectadas que presentan una estructura 3D. Además de esta propiedad estructural morfológica, presentan propiedades superhidrofóbicas y superoleofílicas, además de presentar grupos oxigenados en sus superficies [1]. Estas propiedades son fundamentales para trabajar en diversos campos de aplicación. Uno de ellos es el de proponerlos como adsorbentes de materiales tóxicos. En general, diversas estructuras de carbono se consideran materiales ideales para varias aplicaciones. Por ejemplo, recientemente han generado gran interés en biología; ya que modificando adecuadamente estas estructuras puede utilizarse como sistemas de administración de vacunas, fármacos o transportadores de proteínas [3] Otra importante aplicación es la adsorción de moléculas orgánicas, es decir, pueden ser utilizadas para remover diferentes contaminantes presentes en el agua que van desde solventes orgánicos hasta sustancias derivadas de productos farmacéuticos [4].

### Materiales y Métodos

Las EBNTC se sintetizaron a partir de dos soluciones primarias utilizando como fuente de carbono: bencilamina 97%, ferroceno 2.5%, tiofeno 0.5% para la primera solución (S1B),

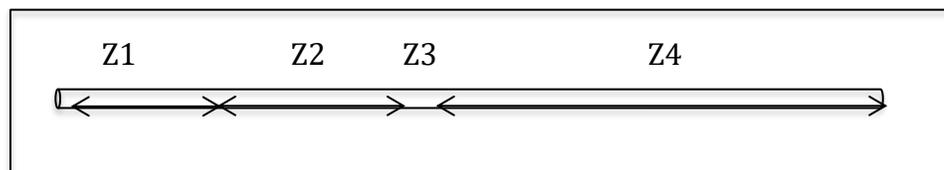
mientras que la segunda solución (S2E) tenía, etanol 98.624%, ferroceno 1.252%, tiofeno 0.124%, posteriormente se preparó una tercera (S3FC) solución mezclando S1B y S2E a una proporción de 1:1, posteriormente fue sonicada durante 30 min para su homogenización. Como gas acarreador se utilizó una mezcla de Ar/N con un flujo de 1 L/min. La síntesis se realizó a una temperatura de 1020°C. El material resultante en el tubo de cuarzo usado como sustrato fue recolectado mediante un raspado al interior de las paredes del tubo [1]. En la **figura 1** se puede observar un esquema representativo del método de síntesis.



**Figura 1. Esquema representativo del método de deposición química de vapor (CVD).**

## Resultados y Discusión

Una vez finalizado el proceso de síntesis, se retiró el tubo el cual se dividió en cuatro zonas para la recolección de las muestras. En la figura dos se puede observar que la primera zona inicia al en el cuello del tubo y termina a los 20 cm del largo del tubo, la zona dos mide 25 cm, mientras que la zona 3 mide únicamente 5 cm, y finalmente la zona cuatro es lo que resta del tubo, la síntesis se repitió otras dos veces con los mismos parámetros y consideraciones.



**Figura 2. Tubo de cuarzo: zonas en las que fue dividido el tubo para la recolección de muestra.**

Cada una de las muestras obtenidas se guardó en viales y se etiquetó con el número de síntesis y zona del tubo de donde fue obtenida, sin embargo, en la zona dos para cada una de las síntesis se clasificaron varias muestras de acuerdo a su morfología, en la **figura 3** se puede observar una muestra representativa de estas, la cual presenta una estructura fibrosa, se percibe un peso ultra ligero y coloración negra.

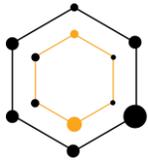
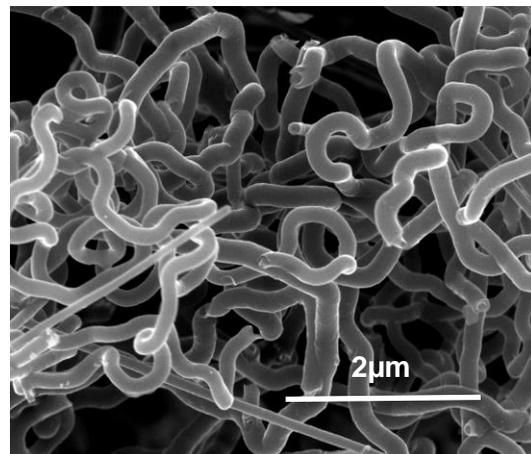
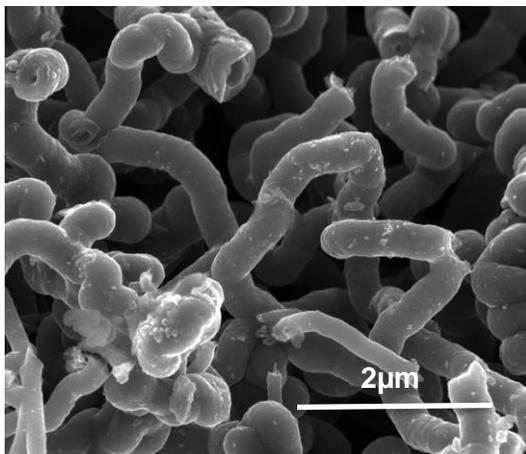
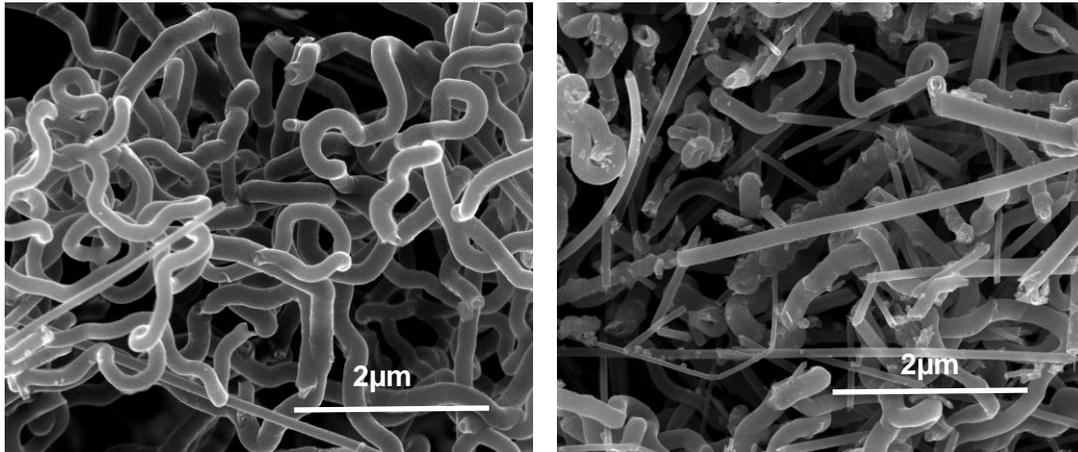
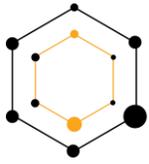


Figura 3. Muestra S3-Z2-M2.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Con la finalidad de observar su morfología y poder definir las estructuras formadas en cada una de las síntesis. A las muestras obtenidas en la zona dos del tubo para cada una de las síntesis se les realizó microscopía electrónica de barrido. Para tal efecto, se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600. De acuerdo a las micrografías obtenidas para SEM (**figura 3**) se puede observar nanotubos de carbono de diferentes tamaños y diámetros. También se observan algunos que forman espirales. Aparentemente, algunos otros nanotubos presentan pocas capas, y en otros se pueden observar pequeñas partículas en la superficie de los mismos. Se pretende utilizar estas estructuras en adsorción de fármacos.





**Figura 3. Micrografías SEM de la muestra S3-Z2-M2 obtenidas en diferentes regiones. Se observan nanotubos de diferentes tamaños y formas.**

### Referencias

1. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.010>
2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.101>
3. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2005.10.005>
4. <https://doi.org/10.1021/es015757k>

## Efecto de la química superficial y las propiedades texturales del carbón de cáscara de hueso de durazno (*Prunus pérsica*) en la adsorción de SO<sub>2</sub>.

I.A. Aguayo-Villarreal\*, M.A. Montes-Morán\*\*, C.K. Rojas-Mayorga\*, R. Muñoz-Valencia\*, J. González\*.

\*Universidad de Colima, Facultad de Ciencias Químicas, Coquimatlán, Colima, Cp. 28400, México. contacto: iaguayo@ucol.mx.

\*\*Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Oviedo, Apartado 73 E-33080, España.

**Palabras Clave:** Adsorción, Carbón, Adsorción de SO<sub>2</sub>

### Resumen

El propósito de este trabajo es estudiar el efecto de la química superficial y las propiedades texturales del carbón de cáscara de hueso de durazno modificado con CaCl<sub>2</sub> 1 Molar en la eficacia de remoción de SO<sub>2</sub>. El proceso de adsorción se llevó a cabo en continuo, se obtuvieron las curvas de ruptura bajo diferentes condiciones experimentales, concentración inicial de SO<sub>2</sub> de 2500 mg L<sup>-1</sup>, flujo de alimentación de 75, 150 y 225 ml min<sup>-1</sup> y temperatura de 25, 50 y 100 °C. Los resultados de este trabajo muestran que mediante la modificación del material precursor con CaCl<sub>2</sub>, la capacidad de adsorción del carbón aumenta. Resultados que de acuerdo con los estudios de caracterización el incremento en la capacidad de adsorción del carbón podría ser debido al incremento en el área superficial del carbón. Por otra parte, es importante indicar que la capacidad de adsorción máxima se obtuvo a caudales bajos y bajas temperaturas.

### Introducción

En las últimas décadas, la contaminación ambiental se ha incrementado significativamente debido al desarrollo de actividades industriales y antropogénicas. En particular, la presencia de MAP (Major Air Pollutants) que comprenden dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono y los contaminantes secundarios de ozono en el aire es uno de los problemas de contaminación a nivel mundial debido a sus efectos nocivos sobre los seres vivos. Es evidente que la remoción de los MAP es indispensable para reducir la contaminación del medio ambiente y evitar problemas de salud pública. En forma particular, las tecnologías de adsorción, se destaca entre los métodos existentes debido a su eficacia, flexibilidad en el diseño y operación, y bajos costos de operación [1]. Durante los últimos años, varias investigaciones han estudiado el proceso de adsorción empleando materiales naturales como precursores de carbón para ser empleados como adsorbentes. Este enfoque ofrece varias ventajas debido a que este tipo de materiales se encuentran en abundancia en la naturaleza, son fáciles de disponer y su costo es muy bajo [2]. Considerando lo anterior, en este trabajo, se empleó la cáscara de hueso de durazno (*Prunus pérsica*) como precursor de carbón para la remoción de SO<sub>2</sub>.

## Metodología

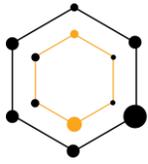
Los materiales carbonosos fueron sintetizados a partir de la cáscara de hueso de durazno (tamaño de partícula de 1mm), para lo cual se trabajó con el material precursor en estado natural (sin impregnar ó blanco) y con el material precursor impregnado con una solución de  $\text{CaCl}_2$  1 M. El precursor con y sin impregnación fue carbonizado a 800 °C en un horno tubular Carbolite Eurotherm modelo CTF 12165/550 y las muestras obtenidas fueron lavadas con agua desionizada hasta que el pH permaneció constante. Con el fin de conocer las características texturales y la química superficial de los materiales se emplearon las siguientes técnicas, análisis elemental, espectrofotometría infrarroja IR, difracción de rayos DRX y los principales parámetros texturales fueron determinados a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno.

Para los experimentos de adsorción se empleó una concentración inicial de  $\text{SO}_2$  de 2500  $\text{mg L}^{-1}$ , flujo de alimentación de 75, 150 y 225  $\text{ml min}^{-1}$  y temperatura de 25, 50 y 100 °C. El flujo de entrada de gas fue controlado empleando un controlador de flujo de másico, para el control de la temperatura se empleó una termo-manta y la concentración de salida fue cuantificada de manera continua a lo largo del proceso empleando un detector de  $\text{SO}_2$  (Beckman instruments modelo 880).

## Resultados

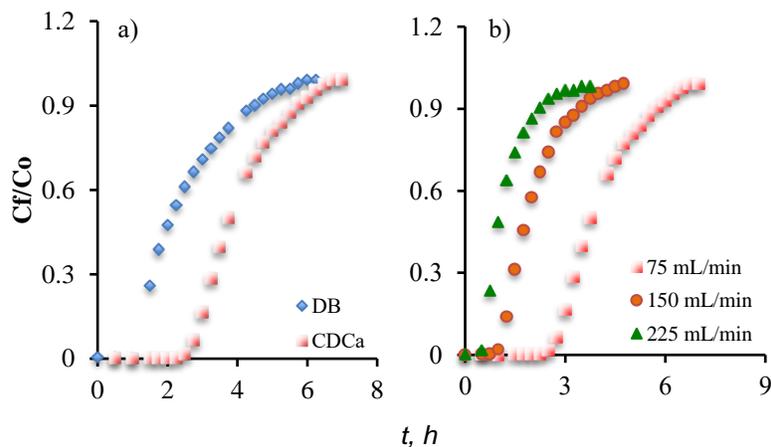
En los espectros de DRX en ambas muestras se logró identificar la fase cristalina de  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{C}$ . Resultados que concuerdan con lo observado en los IR donde se encuentran presentes las bandas características del  $\text{CaCO}_3$  a 1420, 875 y 712  $\text{cm}^{-1}$ . Paralelamente, en la Tabla 1 se muestran los resultados de los parámetros texturales y se puede observar que los valores de  $S_{\text{BET}}$  demuestran que el carbón obtenido a partir de la impregnación con  $\text{CaCl}_2$  obtuvo el área superficial más alta con 455  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Estos adsorbentes son materiales micro-porosos, característica que de acuerdo con la literatura mejora la capacidad de adsorción de compuestos gaseosos.

Los resultados de las curvas de ruptura mostrados en la Figura 1(a) muestran que mediante la modificación del material precursor con  $\text{CaCl}_2$ , la capacidad de adsorción del carbón aumenta, lo cual de acuerdo con los estudios de caracterización podría indicar que en este caso en particular las características texturales tienen una gran influencia sobre la capacidad de adsorción del gas en el carbón obtenido. Por otra parte, en la Figura 1(b) se muestran las curvas de ruptura correspondientes a la variación del flujo de alimentación (75, 150 y 225  $\text{ml min}^{-1}$ ). En el perfil de adsorción en dinámico se puede observar que conforme aumenta el flujo de alimentación, disminuye el tiempo de ruptura, el volumen del efluente tratado y la capacidad de adsorción, comportamiento que se repite al evaluar la temperatura (25, 50 y 100 °C). El mejor desempeño del adsorbente se obtuvo a 30 °C y 75  $\text{mL min}^{-1}$  en sistema en continuo.



**Tabla. 1** Resultados del análisis textural.

Muestra	S <sub>bet</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>t</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>DR</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>meso</sub> cm <sup>3</sup> /g
BD	-	-	-	-
CDCa	455	0.2	0.178	0.022



**Figura. 1** Curvas de ruptura a) DB & CDCa a 30 °C y 75 mL min<sup>-1</sup> y b) Evaluación de flujos emplean CDCa a 30 °C.

## Conclusiones

Mediante la modificación del material precursor con CaCl<sub>2</sub> es posible incrementar la capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub>. En este estudio en particular se observó que las características texturales tienen una gran influencia sobre la capacidad de adsorción del SO<sub>2</sub> empleando carbón de cáscara de hueso de durazno.

## Referencias

1. O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, M.A. Islam, T.A. Albanis, Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, *Chemosphere* 80, p. 1328-1336, 2010.
2. S. Sumathi, S. Bhatia, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Selection of best impregnated palm shell activated carbon (PSAC) for simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, 176, p.1093-1096, 2010.

## Estudio preliminar sobre el análisis químico de la biomasa de diferentes maderas con fines dendroenergéticos

MA Cárdenas-Gutiérrez\*, A Carrillo-Parra\*\*, F Correa-Méndez\*\*\*,  
FE Pedraza-Bucio\*, P López-Albarrán\*, JG Rutiaga-Quiñones\*

\* Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán

\*\* Instituto de Silvicultura e Industria de la Madera, Universidad Juárez del Estado de Durango. Durango, Durango

\*\* Desarrollo Sustentable, Tecnologías Alternativas, Universidad Intercultural Indígena de Michoacán. Pátzcuaro, Michoacán

**Palabras Clave:** energía, materiales lignocelulósicos, composición química.

### Resumen

En este estudio se utilizó la biomasa generada del aprovechamiento forestal de la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán, México, de las siguientes especies maderables: *Alnus acuminata*, *A. jorullensis*, *Quercus candicans*, *Q. laurinal*, *Q. rugosa* y *Symplocos citrea*. De las ramas de estos árboles se separó la corteza y la madera, y se realizó un análisis químico básico en cada material por separado, y comprendió la determinación de pH, sustancias minerales, solubilidad frente a solventes de polaridad creciente, de lignina y de holocelulosa. Los resultados muestran variación en la composición química y se concluye que la madera pudiera ser susceptible de aprovechamiento energético.

### Introducción

A causa de la demanda creciente de energía a nivel mundial y a la disminución de las reservas de combustibles fósiles ha crecido el interés por desarrollar fuentes alternas de energía, que ofrezcan beneficios ambientales sustentables (Ghosh y Prelas 2011). El aprovechamiento de los residuos biológicos de diversas fuentes puede ser una opción importante para generar energía (Martínez 2009). Los residuos, como material de origen biológico, provenientes de los sistemas agrícolas y forestales pueden ser utilizados para producir energía. Una parte de este material es utilizada en procesos industriales, pero otra queda como residuo y no es aprovechada para generar bioenergía (Borja 2006). La biomasa generada por podas y/o aclareos en los aprovechamientos forestales y los residuos generados por el procesamiento primario de la madera actualmente no son utilizados eficazmente por dificultades técnicas y económicas en su extracción, además de la falta de información técnica de estos materiales (Marcos y Núñez 2006). Así, el

objetivo del presente trabajo es realizar un análisis químico de la biomasa generada de diferentes maderas del aprovechamiento forestal de la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro del Estado de Michoacán, para generar datos que puedan dar pauta para su aprovechamiento dendroenergético.

## Materiales y Métodos

La biomasa de estudio se colectó en la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán, México (Figura 1), ubicada geográficamente entre los paralelos 19° 21' 00" y 19° 34' 45" N y a 102° 08' 15" y 102° 17' 30" O (Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, 2011), la cual comprende una superficie arbolada comercial de 10,870.621 ha, con existencias maderables comerciales de 257,320.446 m<sup>3</sup> vta., que se encuentran actualmente bajo manejo forestal, con un volumen de corta total de 74,647 m<sup>3</sup> vta (Programa de Manejo Forestal Maderable, 2009) (Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, 2011). El material de estudio fueron las ramas de las siguientes especies maderables: *Alnus acuminata* H.B.K., *A. jorullensis* H.B.K., *Quercus candicans* Née, *Q. laurina* Humb. & Bonpl, *Q. rugosa* Née, y *Symplocos citrea* Lex.

De cada especie se colectaron ramas generadas por el aprovechamiento forestal, de las cuales se separó la madera y la corteza. El material se secó al aire libre, luego fue astillado y posteriormente molido en un molino Wiley, obteniendo así harina de madera que se tamizó en diferentes mallas (20, 40 y 60), usando para su estudio la harina de malla 40, retenida en la 60.



**Figura 1.** Localización de la comunidad de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán, México.

El análisis químico se realizó, tanto con madera como con corteza, por duplicado, y comprendió lo siguiente: pH (Sandermann y Rothkamm, 1959), sustancias inorgánicas (TAPPI 2000), contenido de sustancias extraíbles, lignina (Runkel y Wilke, 1955) y polisacáridos (Wise et al., 1946).

## Resultados y Discusión

Los resultados de pH se muestran en la Tabla 1 y estos varían de 4.25 para corteza de *Quercus candicans* a 5.19 para corteza de *Q. rugosa*. En general se observa que el pH de la corteza es ligeramente más ácido que en la madera, lo que coincide con la literatura

(Fengel y Wegener, 1984). El porcentaje de cenizas inferior es para madera de *Symplocos citrea* (0.74%), el valor máximo es para *Q. candicans* (1.13%) y para la corteza el valor menor es para *Q. laurina* (4.57%), y el mayor para *Q. rugosa* (10.23%). Se aprecia claramente que la corteza es más rica en sustancias inorgánicas que la madera, lo que coincide con la literatura (Fengel y Wegener, 1984). En el resultado del microanálisis de las cenizas se observa variación en el número de elementos químicos detectados en las muestras analizadas: en la madera de *Alnus acuminata* se detectaron 6 elementos y en la corteza de *Quercus candicans* y en la madera de *Symplocos citrea* se detectaron 9 elementos químicos. En todas las muestras, los elementos químicos presentes en mayor concentración fueron potasio, calcio y magnesio.

De acuerdo con el resultado promedio de la extracción sucesiva con los diferentes solventes de polaridad ascendente, así como la suma total, para madera y corteza, respectivamente, se observa que en madera el rendimiento de la extracción con acetona fue mayor, seguido de la extracción en agua caliente a reflujo para todas las especies. En lo que a corteza se refiere, el porcentaje de extractos fue mayor en agua caliente a reflujo, seguida por la extracción con acetona. En ambos casos, la concentración de sustancias polares y de polaridad media es mayor y en menor proporción las sustancias no polares, lo que coincide con otros estudios (Rutiaga, 2001; Bautista y Honorato, 2005). El promedio total de extraíbles en la madera es mayor para *Q. laurina* (15.3%) y el más bajo para *Q. candicans* (6.9%), para la corteza el promedio más alto de extraíbles es para *S. citrea* (49.5%) y el más bajo *A. jorullensis* (18.4%). Como se puede apreciar los valores obtenidos en las cortezas son muy superiores que los de la madera lo que está en concordancia con la literatura (Fengel y Wegener, 1984).

Los valores promedios para lignina Runkel en la madera y corteza, indican que el valor más alto en madera es para *Q. candicans* (28.87%), mientras que el más bajo para *Q. rugosa* (17.64%). Para el caso de la corteza, el valor máximo es de *A. jorullensis* (47.33%), el más bajo fue para *Q. rugosa* (17.69%). Puede observarse mayor concentración de lignina en la corteza en comparación con la madera de las ramas. La cantidad de lignina en las maderas de encino coincide en general con los resultados de estudios previos realizados con maderas de este género (Rutiaga et al., 2000; Rutiaga, 2001; Bautista y Honorato, 2005). La cantidad de holocelulosa presente en las muestras de madera varió de 86.51% en *Q. rugosa* a 74.99% en *A. acuminata*. Para el caso de la corteza, el valor mayor lo presentó *Q. rugosa* (69.47%) y el menor *A. jorullensis* (32.74%). En estos resultados se observa mayor concentración de polisacáridos en la madera en comparación con la corteza, lo que concuerda con la literatura (Fengel y Wegener, 1984).

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT el apoyo al Proyecto CB-2011-01-166444, y a la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro del estado de Michoacán, por la donación de material de estudio.

## Referencias

1. Bautista H., R. y Honorato, S. J.A. (2005) Composición química de la madera de cuatro especies del género *Quercus*. *Revista Ciencia Forestal en México* **30**(98), 25-49.
2. Borja, V.M. (2006) Aprovechamiento de los recursos forestales para uso energético. Universidad Politécnica de Valencia. España.
3. Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro. (2009) Programa de manejo forestal sustentable para el aprovechamiento de los recursos forestales maderables con carácter persistente en los bosques de la Comunidad Indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Mich. 26p.
4. Fengel, D. and Wegener, G. (1989) Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter. Berlín.
5. Ghosh, T.K. and Prelas, M.A. (2011) Energy resources and systems: Volume 2, Renewable resources. Springer Science + Business Media B.V.
6. Marcos, F. y Núñez, M. (2006) Biomasa forestal: fuente energética. *Energética XXI IV* (52): 80-85.
7. Martínez, L.S. (2009) Evaluación de la biomasa como recurso energético renovable en Cataluña. Tesis doctoral. Universidad de Girona. 234p.
8. Runkel, R.O.H., and Wilke, K.D. (1955) Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. *Holz Roh Werkstoff*. **9**:260-270
9. Rutiaga-Quiñones, J.G. (2001) Chemische und biologische Untersuchungen zum Verhalten dauerhafter Holzarten and ihrer Extrakte gegenüber holzabbauenden pilzen. Buchverlag Graefelfing. Munchen.
10. Sanderman, W. and Rothkamm, M. (1959) Über die Bedeutung der pH-Werte von Handelshölzern und deren Bedeutung für die Praxis. *Holz Roh Werkstoff*. **17**:433-440.
11. TAPPI. (2005) Test methods. TAPPI Press. Atlanta.
12. Wise, L. E., Murphy, M. and D'Addieco, A. A. (1946) Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.* **122**(3): 35-43.

