



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

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Producción y Caracterización de Nuevos Materiales:
Carbón Activado y Materiales Mesoporosos
Obtenidos del Frijol**

Tesis que presenta

Leonardo Chávez Guerrero

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Nanociencias y Nanotecnología

Director (Codirectores) de la Tesis:

Dr. Emilio Muñoz

Dr. Mauricio Terrones

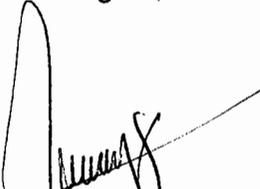
Dr. Humberto Terrones

San Luis Potosí, S.L.P., 27 de junio de 2008

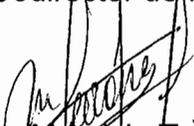


Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Producción y caracterización de nuevos materiales: carbón activado y materiales mesoporosos obtenidos del frijol**" presentada para obtener el Grado de de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Leonardo Chávez Guerrero** y aprobada el **26 de junio de 2008** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



Dr. Emilio Muñoz Sandoval
(Codirector de la tesis)



Dr. Mauricio Terrones
(Codirector de la tesis)



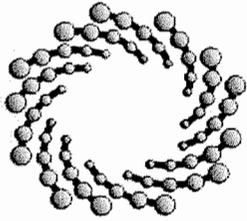
Dr. Humberto Terrones
(Codirector de la tesis)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología de la División de materiales avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Humberto Terrones M., Mauricio Terrones M., Emilio Muñoz S.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (166912) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 026 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 26 días del mes de junio del año 2008, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Mauricio Terrones Maldonado	Presidente	IPICYT
Dr. Moisés Hinojosa Rivera	Secretario	UANL
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Sinodal	IPICYT
Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías	Sinodal	IPICYT
Dr. Humberto Terrones Maldonado	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó el C.

Leonardo Chávez Guerrero

sobre la Tesis intitulada:

Producción y Caracterización de Nuevos Materiales: Carbón Activado y Materiales Mesoporosos Obtenidos del Frijol

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Dr. Humberto Terrones Maldonado
Dr. Mauricio Terrones Maldonado

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 15:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 26 días del mes de junio de 2008.


Dr. Marcial Bonilla Madrid
Secretario Académico


L.C.C. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares



Dedicatoria

A Dios

*He aquí que el temor de Dios es la sabiduría,
y el apartarse del mal la inteligencia.*

Job 28:28

Agradecimientos

A mi Familia, por el apoyo brindado para terminar esta etapa tan importante de mi vida, en el doctorado del departamento de materiales (IPICyT).

IPICyT, por el Premio “El Potosi 2005”.

Gobierno de Nuevo León, por el Premio de la Juventud 2007. En Innovación Tecnológica.

Gobierno de San Luis Potosí, por el Premio Desarrollo Rural Sustentable 2006. En Desarrollo Rural Sustentable.

Laboratorio de Ciencias Ambientales, Laboratorio de Biología Molecular (Plantas).

Financiamiento: CONACYT-México 48300 (EMS), 45762 (HT), 45772 (MT), 41464-Inter American Collaboration (MT) 42428-Inter American Collaboration (HT), 2004-01-013/Salud-CONACyT (MT), PUE-2004-CO2-9 Fondo Mixto de Puebla. Se agradecen las facilidades en el John M. Cowley Center por el uso del Microscopio electrónico de barrido (HRTEM) y el apoyo parcial de N&F Grant DmR-0303429.

CONACyT, beca de doctorado 166912.

Asesores: Emilio Muñoz S., Mauricio Terrones, Humberto Terrones.

Colaboradores: René Rangel (IPICyT), Paulina Barba (IPICyT), David Smith (ASU), Ángel Alpuche (IPICyT), Moisés Hinojosa R. (UANL).

Técnicos: Dulce Partida, Magda Martínez, Daniel Ramírez, Grisel Ramírez.

A Areli Herrera D. por todos los buenos momentos, por enseñarme los alcances de la biología molecular y la importancia de las bacterias.

Amigos del IPICyT y externos. A Patricia Slater por cambiar mi vida y hacerme crecer.

A **Leonardo Aurelio**, quien me ayudo a entender mi comportamiento, al mostrarme mí pasado en el presente.

Resumen

La presente investigación consistió en fundamentar con resultados experimentales la factibilidad de utilizar vaina de frijol como materia prima en la producción de carbón activado y su aplicación en la remoción de cadmio en soluciones acuosas.

Es muy amplia la lista de materiales que pueden usarse para la producción de carbón activado, esta lista la encabeza la madera, lo cual es inconveniente debido a la importancia que tienen los árboles en la ecología de cualquier país. Le siguen los desechos de productos agrícolas como el maíz, coco, nuez, café, arroz y en general cualquier material con alto contenido de carbono en su estructura natural. En México se producen aproximadamente 1,200,000 toneladas de frijol al año, y los residuos como la vaina provenientes de esta actividad agrícola pueden ser empleados para otras aplicaciones, por ejemplo en carbón activado. De esta manera se pueden generar ingresos extra a los productores de este grano básico, teniendo así consecuencias económicas positivas. Los agricultores dedicados a sembrar frijol en el país ascienden a miles y por consecuencia México se encuentra dentro de los principales productores de frijol con un 7 % de la producción total en el mundo.

El cadmio es uno de los principales metales pesados que contaminan el agua debido a las empresas que producen o desechan este elemento tóxico. Principalmente la industria minera, dedicada a la extracción de zinc ya que estos dos elementos se encuentran estrechamente ligados en la naturaleza.

Se demuestra que es posible sintetizar carbón activado mediante pirólisis (carbonización en ausencia de aire), empleando como materia prima vaina de frijol, para la remoción de cadmio. Además, se caracteriza la morfología de la estructura carbonizada mediante el Microscopio Electrónico de Barrido, observando la forma y tamaño de los poros (3-15 μm), así como el espesor de las paredes que forman el poro ($\sim 1 \mu\text{m}$). Mediante el Difractómetro de Rayos X, se logra determinar de manera cualitativa el grado de orden presente en el material al comparar las diferentes distancias interplanares entre las capas que forman el material de carbón, con lo que se encuentra que existe una relación entre el grado de desorden y la reactividad del material. Empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (METAR) se logra elucidar las diferentes estructuras a nivel atómico y su relación con las propiedades químicas de los distintos materiales analizados. También se observan los efectos de la activación con HNO_3 en la estructura y en la capacidad de adsorción de la vaina carbonizada, esto al obtener isothermas de adsorción donde se encuentran resultados positivos en cuanto a la remoción de cadmio.

Mediante el presente trabajo se confirmó que es posible usar la vaina de frijol para producir carbón activado con una buena capacidad de adsorción. Así también, se comprueba que el material carbonizado tiene una gran capacidad para remover cadmio del agua. Otra ventaja del proceso es que la vaina de frijol se carboniza y activa a bajas temperaturas 270 $^{\circ}\text{C}$ y 90 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, en comparación con otros trabajos reportados en la literatura.

De manera paralela al trabajo principal de esta investigación, se plantea una ruta alterna en la producción de materiales porosos empleando semillas de frijol como materia prima (capítulo 3). En la sección del trabajo referente a este tema, que se muestra a modo de propuesta, se encuentran imágenes de MEB y METAR, donde se aprecia una bien formada estructura porosa, con poros desde los 10 nm hasta los 100 μm . Con esto se logra apreciar que el material presenta porosidad a lo largo de 4 órdenes de magnitud, lo cual puede ser benéfico en diversas aplicaciones.

En lo que respecta a este trabajo, es necesario realizar más experimentos con el fin de caracterizar el material y conocer su comportamiento en respuesta a diversas variables, y así buscar una aplicación acorde a sus propiedades.

Otro trabajo, mostrado en el capítulo 3, fue la producción de nanotubos mediante electrolisis empleando LiCl a 800 °C. Se empleó ferrroceno para facilitar la nucleación de los nanotubos, además de que en algunos casos se obtuvieron tubos rellenos, probablemente con hierro, lo cual de ser un proceso controlado, puede llegar a tener importantes aplicaciones a nivel industrial.

En combinación con biología molecular se realizaron dos trabajos plasmados en el capítulo 4, uno referente al uso de nanotubos de carbono como acarreadores de material genético, y otro a la caracterización de los gránulos de almidón extraídos del amaranto. Ambos trabajos multidisciplinarios mostraron un gran potencial de ser aplicados, con resultados alentadores que prometen la apertura de nuevas líneas de investigación.

Finalmente, se muestra el capítulo 5 que corresponde a las perspectivas, Aquí se muestra como el uso de la semilla de aguacate carbonizada puede tener muchas aplicaciones (filtro de agua) o incluso como materia prima para producir micro estructuras. Además se muestra un trabajo muy interesante, al emplear bagazo residual de la industria mezcalera como modelo para la creación de fibras más resistentes de aplicaciones industrial, ya que esta fibra natural muestra un orden jerárquico en su estructura, misma que ha adquirido a través de miles de años de evolución adaptación a climas secos. Estos trabajos se encuentran en proceso y tienen mucho potencial en aplicaciones a nivel industrial.

Índice general

Portada	i
Constancia de aprobación de tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Resumen	vii
Capítulo 1:	
Introducción	
1.1 Historia	1
1.2 Definiciones generales	4
1.3 Aplicaciones generales de la absorción	5
1.4 Isotermas de absorción	6
1.5 Materia prima para la fabricación de carbón activado	7
1.6 Tipos de carbones activados	8
1.7 El carbón mineral	9
1.8 Características de los carbones minerales	11
1.9 Tipos de pruebas en el carbón activado	12
1.10 Aportaciones del presente trabajo	14
Referencias	
Capítulo 2:	
Producción de carbón activado empleando vaina de frijol (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	
2.1 Antecedentes	22
2.2 Carbón activado	30
2.3 Adsorción por carbones activados	33
2.4 Producción de carbón activado a partir de vaina de frijol	43
2.5 Análisis termogravimétrico del material	44
2.6 Carbonización de la vaina	44
2.7 Activación del carbón	45
2.8 Adsorción de cadmio	45
2.9 Elaboración de Isotermas de adsorción	46
2.10 Microscopio electrónico de Barrido y Difracción de Rayos X	47
2.11 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)	47
2.12 Microscopio Electrónico de Alta resolución (HRTEM)	47
2.13 Resultados	48
2.14 Discusión	63
2.15 Conclusiones	64
Referencias	65

Capítulo 3: Producción de Nanoestructuras de Carbono

3.1	Producción y caracterización de nanotubos de carbono (CNT) mediante la técnica de electrólisis	75
3.1.1	Antecedentes	75
3.1.2	Experimentación	78
3.1.3	Resultados	79
3.1.4	Conclusiones	85
3.2	Producción de un material con porosidad jerárquica empleando semilla de frijol (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	86
3.2.1	Antecedentes	86
3.2.2	Experimentación	94
3.2.3	Resultados	94
3.2.4	Conclusiones	101
	Referencias	

Capítulo 4: Biotecnología a la nanoescala

4.1	Transformación de tabaco mediante biobalística usando CN _x como acarreadores de material genético	107
4.1.1	Introducción	107
4.1.2	Experimentación	110
4.1.3	Resultados	112
4.1.4	Conclusiones	120
4.2	Caracterización fisicoquímica de los gránulos de almidón de Amaranto	121
4.2.1	Introducción	121
4.2.2	Almidón	121
4.2.2.1	Amaranto	121
4.2.2.2	El granulo de almidón	122
4.2.2.3	Composición química del almidón	123
4.2.2.4	Biosíntesis del almidón	123
4.2.2.5	Proteómica de gránulos de almidón	123
4.2.2.6	Caracterización física de los gránulos de almidón	124
4.2.2.7	Microscopio de Fuerza Atómica	125
4.2.3	Experimentación	126
4.2.3.1	Obtención de almidón de semillas de amaranto.	126
4.2.3.2	Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)	127
4.2.3.3	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	127
4.2.4	Resultados	127
4.2.5	Conclusiones	134
	Referencias	

Capítulo 5: Manejo de materiales de desecho y perspectivas

5.1	Introducción	139
5.2	Semilla de aguacate	140
5.3	Semilla de aguacate carbonizada	141
5.4	Bagazo residual de la industria mezcalera	142
5.5	Energía Renovable	146

Índice de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1** Debido a las múltiples armas químicas usadas en tiempo de guerra, las máscaras de gas se necesitaron para proteger a los perros así como a los humanos [3]. 3
- Figura 2** Esquema que muestra los elementos (C_e , q_e , K) que conforman una isoterma de adsorción [4,5]. 7
- Figura 3** Algunos tipos de carbón activado disponibles comercialmente. Se puede encontrar como troceado, granular, polvo, fibras, telas, monolitos entre otros [2]. 9
- Figura 4** Se muestra un esquema en el que se explica el proceso de formación de los diferentes tipos de carbón mineral (lignito, bituminoso, antracita) dependiendo de la profundidad (presión) y temperatura [6]. 10

Capítulo 2

- Figura 1** En (a) se muestra un esquema de la estructura orbital sp que corresponde a la unión de dos átomos de carbono [1]. En (b) se muestra un isómero de C_{20} en forma de anillo [4]. 23
- Figura 2** (a) Hibridación sp^2 entre átomos de carbono, esto mantiene separados los átomos un ángulo de 120° [1]. En (b) se muestra la estructura del grafito que presenta hibridación sp^2 [5]. 24
- Figura 3** (a) Hibridación sp^3 de átomos de carbono que genera una separación entre átomos de 109.5° , lo que genera la estructura del diamante [1], la cual se muestra de manera esquemática en (b) [5]. 25
- Figura 4** En (a) se muestra un esquema de la estructura del carbono llamada fullerenos, la cual está formada por pentágonos y hexágonos [8]. En (b) se muestra la estructura de un nanotubo de una sola capa, el cual consiste en una lámina de grafito enrollado de tal manera que se forma una estructura tubular cerrada [9]. 26
- Figura 5** En (a) se muestran un esquema del carbón amorfo, donde se muestran las posiciones de los átomos de carbono dependiendo el tipo de hibridación sp^2 para las esferas negras y sp^3 las esferas en color gris [10]. En (b) se muestra otra representación del carbón amorfo, donde las esferas negras y rojas corresponden a los átomos de carbono unidos a 3 y 4 átomos respectivamente, las esferas más pequeñas representan los átomos más reactivos, que se encuentran en el exterior de la estructura [11]. 27
- Figura 6** Se muestran los diferentes tipos de modelos, que tratan de explicar la estructura del carbón vítreo (glassy) en (a) modelo de Jenkins [13] el cual dice que los átomos de carbono están apilados en cintas, en (b) modelo de Oberlin y Shiraishi [14] el cual postula que el material está formado por láminas de grafito, y estas forman poros dentro de la estructura. En (c) modelo de Harris [12] que representa fullerenos imperfectos para explicar las propiedades del material y en (d) el modelo de Hess-Ban-Heidenreich [17] el cual propone que las paredes presentes en el material están formadas por planos concéntricos de hojas de grafito. 30
- Figura 7** Esquema del proceso de adsorción en el carbón activado en (a) [53], en donde participan las moléculas adsorbidas (activante) y moléculas en el fluido 34

(contaminante). En (b) algunos grupos superficiales de oxígeno que se pueden encontrar en carbón activado [54].	
Figura 8 Dibujo que representa los átomos de metales pesados, en donde se muestra su tamaño relativo expresado en nanómetros. Aquí se pueden comparar las dimensiones de una manera práctica [5], de esta manera se ve que el más grande es el Pb y el menor el As.	39
Figura 9 Distribución de cultivos sembrados en México en el periodo 1990-1999 (a), donde se observa que el maíz es el grano más cultivado (59%), seguido del frijol (16%). En (b) se muestran los principales países productores de frijol, la India tiene el primer lugar en producción con un 20 % del mercado, mientras que México ocupa el quinto lugar en importancia con un 7% de la producción mundial.	42
Figura 10 Molino para grano empleado para la molienda de la vaina (a) y tamiz para limitar el tamaño de partícula a menos de 2 mm (b).	43
Figura 11 Horno empleado para la carbonización de la vaina de frijol donde se muestra la temperatura y los diferentes elementos que componen el experimento, así como la posición de la muestra al momento de ser carbonizada.	44
Figura 12 Disposición de los elementos necesarios para efectuar la activación del carbón. El material se coloca dentro de un matraz, el cual tiene en su interior un agitador magnético movido por una placa de agitación, esta a su vez se mantiene a 80° C durante todo el proceso.	45
Figura 13 Experimento de adsorción en donde se emplean matraces cónicos, estos contienen la mezcla de la solución de cadmio (contaminante) y el carbón activado (adsorbente). Dentro de los frascos se colocan agitadores magnéticos de plástico, con el fin de generar movimiento a través de la placa de agitación.	46
Figura 14 Análisis termogravimétrico realizado en la vaina de frijol, donde se muestra la pérdida de peso, eje y lado izquierdo, en función de la temperatura (eje x) y en el eje y lado derecho se muestra la derivada de la curva de pérdida de peso.	49
Figura 15 Espectro de infrarrojo que muestran los grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras CO y CA. El eje “y” corresponde a la transmitancia en unidades arbitrarias, mientras que el eje “x” corresponde a la longitud de onda. Cada pico (2900-2400, 2927, 2853, 1714, 1186, 880) representa absorción de las ondas emitidas de ciertas moléculas, adheridas a la superficie del material.	50
Figura 16 Imagen que muestra la estructura de la vaina de manera longitudinal (a-b), perpendicular (c-d), las dimensiones de los canales y la estructura interna de las paredes en (e) y (f) respectivamente.	51
Figura 17 Se muestra la estructura de la vaina carbonizada y lavada con agua (a-b) y después de la activación con HNO ₃ (c-d). Se logra apreciar, la forma semicircular de las vacuolas en (b) y el desprendimiento de los depósitos de calcio contenido en ellas (d).	52
Figura 18 Imágenes de carbón comercial granular, obtenidas mediante MEB donde se muestra la morfología superficial. A estas escalas de observación, no se aprecian poros o alguna morfología en particular.	53
Figura 19 Imágenes obtenida mediante MFA, en el modo de fases en (b), en el modo de topografía en (c) (d) y (e), estas corresponden a una pequeña sección de una fibra mostrada en (a) la cual corresponde a una imagen de MEB de una zona con múltiples fibras.	54
Figura 20 Imágenes de partículas CO en (a) y CA en (b) obtenidas mediante SEM,	56

en (c-d) se aprecia el mapeo elemental, trazado como una línea sobre las partículas de *CO* y *CA*. En (c) se pudieron identificar los elementos Ca, Cd, O y C mientras que en (d) no se detectó Ca, esto debido a la activación con ácido que recibió la muestra activada.

Figura 21 Estructura del carbón original (*CO*) vista mediante HRTEM, la cual muestra una combinación de planos grafiticos en los bordes y material amorfo hacia el centro de la muestra. 57

Figura 22 Imágenes obtenidas mediante HRTEM, donde se muestra la falta de estructura del carbón activado (*CA*), lo que se podría interpretar como un carbón amorfo. 57

Figura 23 Estructura del carbón comercial. Esta estructura es llamada carbón vítreo y se componen de planos grafiticos entrelazados de diversas formas. Se sabe que esta estructura es impermeable a los fluidos y es resistente al ataque de ácidos. 58

Figura 24 Rayos X de las muestras *CO*, *CA* y comercial. Estos datos ayudan a confirmar las propiedades de los materiales en bulto, obtenidas por otras técnicas. El perfil en color negro corresponde al carbón activado (*CA*), el perfil en color rojo representa el carbón original (*CO*) en donde se aprecia una parte amorfa y un pico que corresponde a alguna clase de orden similar a planos grafiticos, el perfil azul al carbón comercial el cual muestra un pico que coincide exactamente con la señal de un plano grafitico. El perfil en color verde corresponde al portamuestras de vidrio (amorfo). 59

Figura 25 Isotermas de adsorción que muestran la capacidad de remoción de Cd (II) de las muestras *CO*, *CA* y comercial. En esta gráfica se logra apreciar que la capacidad de *CA* para remover cadmio es mucho mayor que la capacidad del carbón comercial. El carbón comercial y el *CO* no están activados químicamente, y aun así el *CO* muestra una capacidad 4 veces mayor de remoción. 60

Capítulo 3

Figura 1 Imagen de TEM de baja resolución que muestra el material recolectado del proceso de electrolisis empleando una sal fundida de LiCl (a). En (b) se muestra un la imagen de TEM de alta resolución, que presenta un nanotubo de carbono con material encapsulado en su interior [5]. 76

Figura 2 Imagen de MEB que muestra una mezcla de nanotubos y nanopartículas producidos por el método de electrolisis [7]. En (b) se muestra un partícula con estructura tipo cebolla formada durante la electrolisis [6] (c) imagen de TEM en alta resolución que muestra dos nanotubos unidos por una partícula encapsulada [7] y (d) imagen de TEM que muestra un nanotubo de carbono relleno, con una cubierta de material amorfo [8]. 77

Figura 3 Equipo de electrolisis utilizado para generar nanotubos de carbono (CNT). Se muestran las diferentes partes que componen al sistema: tubo de cuarzo, horno circular, electrodos de grafito y fuente de poder (no aparece en la imagen). 79

Figura 4 Se muestran resultados preliminares de nanotubos de carbono (CNT) observados empleando el Microscopio Electrónico de Barrido. En (a-b) se observan nanotubos de longitud variable desde 2-10 μm , en (c) aparece un solo nanotubo de longitud aproximada de 400 nm y diámetro de 60 nm. 80

Figura 5 Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de los productos 82

de electrolisis, que se sintetizaron bajo ciertas condiciones de tal manera que se producen fibras y microparticulas como se muestra en (a). En (b-d) se aprecian las dimensiones de las fibras y el diámetro de estas que es de entre 30 a 100 nm. Se observa que las paredes tienen depósitos de material (probablemente carbono) lo que les da el aspecto rugoso (no uniforme).	
Figura 6 Imágenes de MEB (a,c) que muestran la formación de nanotubos producto del proceso de electrolisis. En (b,d) se muestran imágenes de MEB en campo claro, donde se pueden apreciar partículas en los extremos de los nanotubos (indicados por flechas), las cuales presumiblemente sean de hierro.	83
Figura 7 Imágenes de MEB en campo claro (a) y campo oscuro (b) donde se muestra un nanotubo producido mediante electrolisis, de aproximadamente 80-120 nm de espesor. El material contenido en el nanotubo, puede ser hierro o litio.	84
Figura 8 Esquema de la formación de estructuras jerárquicas. Se muestran los distintos bloques que a su vez, van generando estructuras más complejas, dependiendo la escala de observación [2].	87
Figura 9 En (a) se muestra la <i>Porina tubulifera</i> y en (b) la <i>Porina gracilis</i> , donde es evidente que presentan como mínimo dos tamaños de poros, por lo que pueden ser usadas como un material poroso.	88
Figura 10 a) Moléculas helicoidales que pueden ser enrolladas para formar estructuras dobladas y huecas. b) moléculas tipo varillas que pueden ser ensambladas en forma de barril para formar paquetes moleculares. c) discos que pueden ser apilados para formar un tubo continuo. d) moléculas en forma de cuña pueden ser ensambladas en discos que subsecuentemente se amplían para formar cilindros continuos [8].	89
Figura 11 En (a) se muestra la estructura regular del pino y en (b) la estructura porosa jerárquica de la haya [2]. En (c) aparece un esquema que muestra los bloques constructores a las diferentes escalas de los que se componen los huesos [13].	90
Figura 12 En el inciso (a) se muestra una radiolaria de sílice amorfo y en el (b) una espícula marina la cual muestra mediante rayos X que es un monocristal de carbonato de calcio (calcita).	91
Figura 13 Algunos de los cristales que se pueden formar de manera natural. En el inciso (a) se muestra una estructura de drusas, (b) prisma (c) rafidios.	93
Figura 14 (a) imagen de la muestra control, donde aparece la superficie de la semilla del frijol sin ningún tratamiento y (b) composición cualitativa obtenida mediante EDx que muestra los principales elementos presentes en la muestra.	95
Figura 15 En (a) se muestra la superficie de frijol después de la carbonización, en (b-c) se muestran los poros y canales generados por la evaporación de los materiales orgánicos de la muestra y en (d) la composición de la muestra después de la carbonización.	96
Figura 16 Imágenes de MEB que muestran la porosidad a diferentes magnificaciones, en donde se puede observar que la muestra esta compuesta por una estructura porosa con orden jerárquico.	97
Figura 17 Imágenes de MET que muestran la estructura porosa a nivel nanométrico, ya que la muestra contiene poros menores a 100 nm de diámetro.	98
Figura 18 Se muestran imágenes de MEB (a-c) que muestran los cristales	99

formados durante la carbonización con una estructura particular llamada ortotetradecaedro de la cual se muestra esquemáticamente en (d).

Capítulo 4

Figura 1 Imagen de TEM de una bacteria *Escherichia coli* tratada con nanotubos de carbono y nanopartículas (a) solo con nanotubos (b) nanotubos y nanopartículas de oro [1]. 108

Figura 2 (a) modelo de un nanotubo de carbono dopado que contienen átomos de nitrógeno (CN_x), las esferas huecas se encuentran reemplazando a los átomos de carbono [6] (b) grupos funcionales formados en la pared exterior de un nanotubo de carbono [8]. 109

Figura 3 (a) Plásmido en solución acuosa sobre mica que muestra las posibilidades del uso del AFM, se muestra daño sobre el plasmado después de 12 minutos de barrido (flecha) [14] (b) imagen de plásmidos obtenida mediante AFM después de haber sido deshidratada, donde se muestra encogimiento de la cadena de ADN [13]. 110

Figura 4 Imágenes de CN_x obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones, de donde se pueden determinar las características morfológicas como diámetro o longitud. 113

Figura 5 Imágenes del DNA obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones. Se observa la estructura típica del ADN, denominada plásmido, la cual tiene forma cilíndrica unida en sus extremos. 114

Figura 6 Imágenes del DNA obtenidas mediante MFA, en (a) una imagen de fase donde se observan las hebras de ADN extendidas a lo largo de la muestra, en (b) una imagen de topografía en 2D donde se muestra con mayor detalle el ADN extendido y en (c) se presenta una imagen de topografía en 3D donde se muestra un plásmido. 115

Figura 7 Imágenes de la unión de DNA-CN_x obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones. Con estas imágenes se puede notar la diferencia entre los nanotubos de carbono, y zonas difusas que corresponden al ADN. 116

Figura 8 Imágenes obtenidas mediante SEM en campo claro (b y d) y campo oscuro (a y c). Mediante estas imágenes se puede diferenciar entre el ADN y los nanotubos, con el fin de tratar de elucidar si realmente existe una unión entre estos materiales. Las flechas colocadas en las imágenes, indican el lugar donde el ADN fue depositado sobre los CN_x. 117

Figura 9 Imágenes obtenidas mediante MFA de la misma zona, en modo de topografía (a) y fases en (b). Estas imágenes muestran la mezcla de ADN-CN_x, los cuales se pueden diferenciar por la magnitud de su diámetro, el cual es medido y mostrado en un perfil de alturas indicado en (c). El perfil de alturas mostrado en Figura 9 (c) corresponde a las líneas marcada con los números 1 y 2 en la Figura 9 (a). 118

Figura 10 Organización de amilopectina para formar un gránulo de almidón (a) formación de una laminilla cristalina, (b) alternación de laminillas cristalina y amorfa, (c) arreglo de laminillas amorfas y cristalinas en anillos concéntricos [9]; (d) apariencia de un corte de un gránulo de almidón de chícharo obtenido por MFA [12]. 125

Figura 11 Apariencia de las semillas de amaranto observadas mediante MEB, las cuales corresponden a las variedades Criolla (a) y Nutrisol (b).	128
Figura 12 Sección longitudinal de la semilla de amaranto Nutrisol (a) y acercamiento al borde de la semilla mostrando tres zonas en (b).	129
Figura 13 EDX que muestran la composición química de las zonas 1, 2 y 3 en (a), (b) y (c) respectivamente. Nota: La aparición de oro en la composición es debido al recubrimiento aplicado a las semillas para su observación.	130
Figura 14 Gránulos de almidón de amaranto criollo, que muestran forma poliédrica	131
Figura 15 Imágenes de almidón de amaranto obtenidas mediante MEB donde se puede apreciar la morfología (a) y hacer mediciones del tamaño de gránulo (b).	132
Figura 16 Imágenes de gránulos de almidón obtenidas por MFA. Modo topografía 3D (a), topografía 2D (b) y fases en (c), donde se pueden hacer mediciones precisas de longitud del los gránulos poliédricos de amaranto.	133

Capítulo 5

Figura 1 Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de la semilla de aguacate. Se pueden apreciar láminas, discos y otras estructuras en la superficie.	140
Figura 2 En (a) se muestra la estructura de la semilla de aguacate después de la carbonización, donde se pueden observar algunos huecos, los cuales pueden ser producto de la liberación de gases por parte de la muestra. En (b) se muestra una estructura en forma de fibras que son resultado de la alta temperatura experimentada por la muestra, estas fibras podrían ser usadas en diversas aplicaciones una vez que se tenga el control de su síntesis.	141
Figura 3 Las regiones en color amarillo muestran las zonas áridas distribuidas alrededor del mundo.	143
Figura 4 Imágenes de la fibra cruda de agave (a), y bagazo después de la cocción y la molienda (b). Las fibras muestran una longitud variable de hasta dos metros, pero su diámetro es de tan solo 200 μm .	144
Figura 5 Se muestran diversos aspectos de la estructura del bagazo de desecho de las industrias mezcaleras. En (a) se muestra un fibra de $\approx 200 \mu\text{m}$ vista perpendicularmente, con lo que se puede observar los canales internos. En (b-c) se aprecia que los canales tienen un diámetro de $\approx 20 \mu\text{m}$, probablemente estos conductos sean usados para movilizar nutrientes dentro de la planta. En (d-f) se muestra como los canales están formados por fibras de $\approx 5 \mu\text{m}$, lo cual muestra que la planta tiene una estructura complicada, la cual puede ser copiada para producir fibras con estructura jerárquica.	145
Figura 6 Se muestra de manera esquemática la idea general de una planta piloto autosuficiente, que tiene como fin la obtención de diversos productos generados a partir de un recurso renovable como el agave.	147

Índice de Tablas

Capítulo 1

Tabla 1 Se muestran las diferencias entre los diferentes rangos de carbones en base al porcentaje de carbono que contienen [7]. 12

Capítulo 2

Tabla 1 Se muestra la temperatura y tiempo de activación así como el agente activador y los diversos materiales reportados en la literatura para la fabricación de carbón activado. 36

Tabla 2 Composición elemental de las muestras CO y CA (% Peso) 55

Tabla 3 Diferentes materiales y su capacidad de adsorción de cadmio [27] 61

Tabla 4 Se muestra el porcentaje atómico de C, N y O en las muestras. 62

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Historia

Las aplicaciones médicas fueron las primeras que se le dieron a los carbones activados, los cuales se preparaban generalmente a partir de madera carbonizada. La primera noticia que se tiene de este material, se presenta en la antigua Tebas, en donde se encontró un papiro que data del año 1550 a.C., en el cual se mencionan algunas prácticas médicas relacionadas con el uso de carbón de madera [1]. La siguiente aplicación data del año 400 a. C, en donde Hipócrates recomienda colocar carbón vegetal en el agua, para eliminar malos olores y sabores además de prevenir enfermedades. Pero también los fenicios utilizaban carbón para el tratamiento del agua, aproximadamente en el año 450 a. C. los barcos fenicios almacenaban el agua para beber en barriles de madera parcialmente carbonizados en el interior. Esta práctica se mantuvo hasta el siglo XVII con el fin de mantener en condiciones potables el agua durante los viajes.

Así continuó la aplicación de este material, de manera empírica hasta 1793, fecha en que apareció la primera aplicación documentada en fase gas del carbón activado. El Dr. D.M. Kehl lo utilizó para reducir los olores emanados de la gangrena. Al siguiente año (1794) aparece la primera aplicación industrial del carbón activado, el cual se utilizaba como agente decolorante en la industria del azúcar.

La primera aplicación a gran escala del carbón activado en fase gas, se efectuó en 1854. El alcalde de Londres mando instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas.

Las primeras máscaras con filtros de carbón activado se crearon en 1872, aparecen en la industria química con el fin de evitar la inhalación de vapores de mercurio.

Kayser en 1881 emplea por primera vez el término adsorción, para describir la forma en que el carbón activado atrapaba los gases. Simultáneamente R. von Ostrejko, quien es considerado el inventor del carbón activado, desarrolló varios métodos para producir carbón activo de la forma en que lo conocemos actualmente. Como resultado de sus trabajos, en 1901 patentó dos métodos diferentes para producir carbón activado. El primero consistía en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales, y el segundo proponía una gasificación suave de materiales previamente carbonizados con vapor de agua o CO_2 .

Durante la primera Guerra Mundial se inició el uso de armas químicas, esto trajo como consecuencia la investigación a fondo del carbón activado con el fin de desarrollar máscaras de gas más eficientes. A partir de este momento se empezó a desarrollar la industria del carbón activado, tanto en la adsorción de gases así como en la potabilización de agua. Para satisfacer las crecientes necesidades, se desarrollaron diferentes tipos de carbones activos, para diversas aplicaciones en fase líquida y en fase vapor, tales como: depuración de gases y agua, aplicaciones medicas, soporte de catalizadores, decolorar, desodorizar, etc. Debido a la versatilidad del carbón activado, este se emplea en las industrias de minería, vitivinicultura, de alimentos, cigarreras, farmacéuticas, fabricación de filtros, cosméticos entre otras [2].



Figura 1 Debido a las múltiples armas químicas usadas en tiempo de guerra, las máscaras de gas se necesitaron para proteger a los perros así como a los humanos [3].

En los años 60 las plantas de agua potabilizadora empezaron a utilizar carbón activado en forma de polvo o granular.

El 80 % del consumo a nivel mundial, corresponde a las aplicaciones que van encaminadas a la fase líquida. Pero, en los últimos años, con la creciente demanda en la creación de nuevos sistemas de almacenamiento de energía, se ha fomentado la utilización de carbones activados en electrodos de condensadores eléctricos de doble capa o súper-condensadores.

1.2 Definiciones generales

En la interfase de un sistema, la concentración de un fluido en la superficie es mayor que en el volumen total. A este fenómeno se le llama *sorción*, y al fluido en donde ocurre el fenómeno se le llama sorbato, mientras que el material usado como filtro, sería el sorbente. La sorción abarca varios fenómenos, de los cuales se considera a la *absorción* y la *adsorción* como los más importantes [4].

La *absorción* es el proceso en el cual el fluido es dirigido hacia el interior del sorbente y es mantenido ahí, sin que exista una reacción entre ellos. Por ejemplo, cuando un gas es mantenido en solución dentro de un líquido.

La *adsorción* es la remoción, por adherencia en la superficie de las paredes del sólido, específicamente del sorbente. Es el resultado de fuerzas moleculares no balanceadas o no saturadas que se encuentran presentes en las superficies de los sólidos. La superficie del sólido tiende a satisfacer las fuerzas presentes en su superficie al atraer y retener moléculas, átomos o iones contenidos en el fluido.

La *desorción*, es el proceso opuesto a la absorción. Cuando la superficie del sorbente, que es donde ocurre la adsorción, se satura con el agente químico (sorbato), el proceso se detiene y el sorbente se regenera por métodos químicos o térmicos, de modo que se recupera el sorbato, y el sorbente sólido queda en condiciones para un nuevo proceso de absorción.

Los tipos de adsorción que existen son dos: (i) fisisorción y (ii) quimisorción. La diferencia principal entre las dos, es que en el caso de la fisisorción, el fluido adsorbido conserva sus propiedades químicas, mientras que con la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación para dar lugar a un compuesto distinto. En el caso de la fisisorción las fuerzas de unión son relativamente débiles, tipo van der Waals, mientras que en la quimisorción, existe intercambio de electrones [4].

Existen otras diferencias tales como (i) en la fisisorción, el “contaminante” o agente químico se adsorbe formando capas sucesivas, mientras que en la quimisorción, la adsorción queda restringida a una sola capa debido al enlace químico que se forma entre la superficie del sólido y el fluido (ii) en el caso de la quimisorción, las energías de reacción que se registran, alcanzan valores similares a los de la energía de adsorción, por lo que se dice que ocurre una transformación química. En cambio, la energía de reacción que ocurre durante la fisisorción, es siempre más débil y exotérmica. Debido a lo anterior, la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que las especies quimisorbidas (iii) la fisisorción es un fenómeno más general y menos específico y (iv) en el caso de la quimisorción, se requiere de cierta cantidad de energía de activación para que la transformación de la especie química absorbida pueda ocurrir, lo cual no es necesario en la fisisorción, por lo que esta última necesita de menores temperaturas para que ocurra [4,5].

1.3 Aplicaciones generales de la adsorción

Este proceso es generalmente aplicado en la purificación de corrientes líquidas o gaseosas, principalmente limpiándolas de sólidos suspendidos en ellas. El número de especies químicas no se limita a una, por lo que éstas pueden competir en el proceso de adsorción, de tal manera que un sorbente puede variar su capacidad de adsorción dependiendo de las características de los sólidos suspendidos contenidos en la fase líquida o gaseosa.

Entre las aplicaciones más comunes de este proceso, en fase líquida, se encuentran la eliminación de compuestos orgánicos del agua, recuperación de disolventes y metales, eliminación de colorantes y de diversos productos de fermentación, además de soportes de catalizadores. Las aplicaciones en fase gaseosa consisten en: 1) la eliminación de agua e hidrocarburos gaseosos; 2) eliminación de componentes sulfurados del gas natural; 3) control de las emisiones de vapores de gasolina; 4) control de gases industriales y 5) eliminación de olores [5].

Algunas de las aplicaciones industriales de la fisisorción son: purificación de corrientes líquidas o gaseosas, decoloración, eliminación de sabor y olor de

diversas sustancias en la industria alimenticia. Mientras que las aplicaciones de la quimisorción son: catálisis heterogénea, el uso de un catalizador en fase distinta a las especies reaccionantes, usualmente un catalizador sólido, en contacto con un fluido. Este tipo de catalizadores se emplean en los convertidores catalíticos de los automóviles para convertir sustancias contaminantes como CO y NO en sustancias inocuas como CO₂ y N₂ [4].

1.4 Isotermas de absorción

La capacidad de adsorción se determina en base a las *isotermas de adsorción*, las cuales se realizan a temperatura constante. Estas muestran la relación de la cantidad de sorbato adsorbido por peso de material sorbente, con respecto a la concentración de sorbato en equilibrio [5].

Para obtener las isotermas de adsorción de un material de manera experimental, se emplea una solución de concentración conocida C_o , esta se mantiene por un tiempo determinado, hasta alcanzar el equilibrio, a un pH predeterminado. Mientras el proceso de adsorción se lleva a cabo, está ocurriendo un constante movimiento de las moléculas del fluido sobre la superficie del adsorbente. Con el paso del tiempo, la velocidad de adsorción disminuye, mientras que el proceso de desorción aumenta, hasta que llega un punto en que la cantidad de moléculas sorbidas y desorbidas es igual, entonces se dice que se llegó al equilibrio. Después de que ocurre la adsorción, se mide la concentración final de la solución filtrada C_e , y la diferencia de concentraciones es la cantidad de sorbato que ha sido removida por el material sorbente. Esta diferencia se divide entre la cantidad de sorbente utilizado, y el resultado obtenido representa la cantidad adsorbida en el equilibrio q_e , la cual se grafica contra la concentración final en el equilibrio C_e , en la cual se detiene el proceso de adsorción, idealmente hablando. La cantidad adsorbida aumenta con la concentración de sorbato, y solo a muy bajas concentraciones se conserva la proporcionalidad entre q_e y C_e . En muchos casos la isoterma se puede representar por una ecuación de la forma:

$$q_e = K(C_e)^{\frac{1}{n}}$$

Donde K y n son constantes para el sistema y temperatura dados. Esta expresión se conoce isoterma de absorción de Freundlich. Gracias a esta ecuación, se puede elegir el adsorbente y las condiciones apropiadas para un proceso definido, para que presente la mayor eficiencia y se evite así el uso innecesario de material adsorbente (Figura 2).

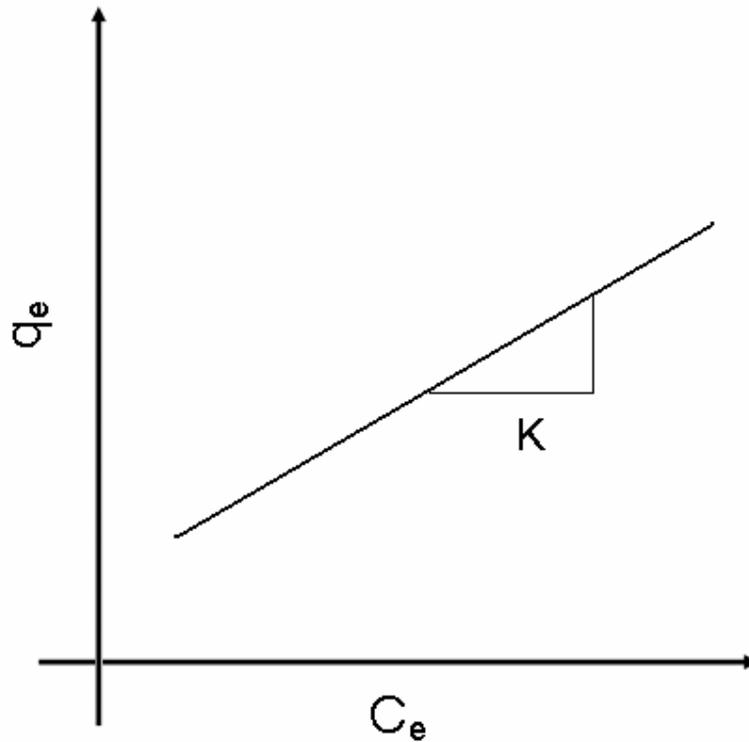


Figura 2 Esquema que muestra los elementos (C_e , q_e , K) que conforman una isoterma de adsorción [4,5].

Mientras el proceso de adsorción se lleva a cabo, está ocurriendo un constante movimiento de las moléculas del fluido sobre la superficie del adsorbente. Con el paso del tiempo, la velocidad de adsorción disminuye, mientras que el proceso de desorción aumenta, hasta que llega un punto en que la cantidad de moléculas sorbidas y desorbidas es igual, entonces se dice que se llegó al equilibrio.

1.5 Materia prima para la fabricación de carbón activado

El carbón activado puede ser producido prácticamente a partir de cualquier material orgánico con altas proporciones de carbono. Los carbones activados

obtenidos de manera industrial [2] suelen provenir de diversos tipos de biomasa (madera, residuos forestales, cáscaras, etc.), turba, lignito y otros carbones minerales, pero también de polímeros y fibras naturales o sintéticas. Los factores que se deben tener en cuenta para seleccionar la materia prima son: 1) buena disponibilidad; 2) bajo costo; 3) bajo contenido de materiales inorgánicos y 4) que el carbón resultante posea buenas propiedades mecánicas y capacidad de absorción.

1.6 Tipos de carbones activados

El carbón activado se clasifica principalmente en base al tamaño de las partículas que lo conforman, puede ser carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG). Las partículas de los CAPs muestran dimensiones inferiores a 100 μm , en donde los tamaños más comunes se encuentran entre 15 y 25 μm . Las partículas de los CAG, en promedio muestran tamaños entre 1 y 5 mm. Los CAGs tienen dos subcategorías, estas son (i) carbón activado troceado (sin forma) y (ii) carbón activado conformado (en forma de cilindros, discos, etc.). Los carbones sin forma específica se obtienen en un proceso de 3 pasos; molienda, tamizado y carbonización. Los carbones conformados se pueden obtener por peletización o por extrusión del carbón en polvo, mezclándolo con distintos aglutinantes o aglomerantes. Además existen otras presentaciones del carbón activado, en las que se puede encontrar de manera comercial. Estas formas se muestran en la Figura 3 y pueden ser: fibras, telas, fieltros, estructuras monolíticas, membranas, etc. [2].



Figura 3 Algunos tipos de carbón activado disponibles comercialmente. Se puede encontrar como troceado, granular, polvo, fibras, telas, monolitos entre otros [2].

1.7 El carbón mineral

El proceso geológico conocido como carbonificación, genera la formación de materiales con alto contenido de carbono, a partir de materiales orgánicos que se depositaron en la superficie de la tierra. Este proceso se lleva a cabo de manera gradual a temperaturas moderadas y alta presión. Específicamente, el proceso de carbonificación consiste en la deshidratación incompleta, de una manera mucho más lenta comparada con la carbonización (reducción de los componentes volátiles contenidos en la materia orgánica por calentamiento en ausencia de aire). El proceso de carbonificación es diferente al de la fosilización, ya que en el primero el carbón resultante sigue siendo un

compuesto orgánico mientras que en la fosilización la materia orgánica se sustituye totalmente por materia mineral inorgánica.

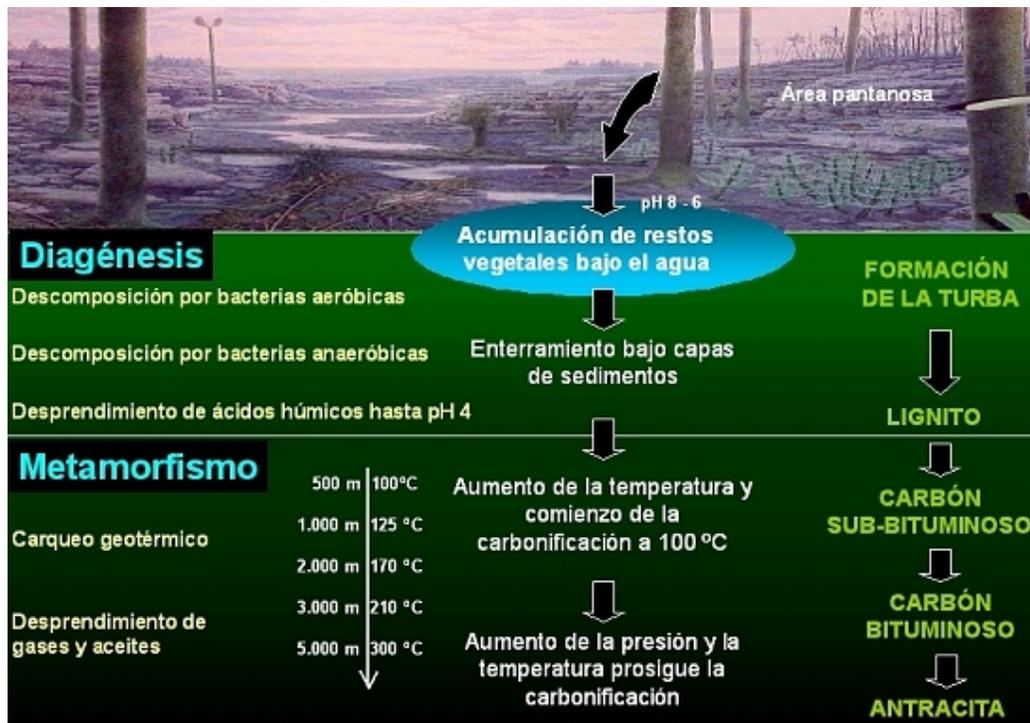


Figura 4 Se muestra un esquema en el que se explica el proceso de formación de los diferentes tipos de carbón mineral (lignito, bituminoso, antracita) dependiendo de la profundidad (presión) y temperatura [6].

Para conseguir la carbonificación son necesarios dos pasos. El primero es la diagénesis, donde ocurre la descomposición de la materia orgánica por las bacterias hasta formar la turba. En el segundo se lleva a cabo la metamorfosis, donde la carbonificación se lleva a cabo por efectos del calor y la presión, como se muestra en el esquema de la Figura 4. El proceso de diagénesis inicia con el ataque de bacterias aeróbicas sobre la materia orgánica para descomponerla, esto sucede cuando los restos vegetales se encuentran parcialmente cubiertos por agua o a poca profundidad. Durante este proceso se registra una reducción de volumen de hasta el 50%. En la siguiente etapa, la descomposición de la materia orgánica continúa a través de las bacterias anaeróbicas. Como resultado de la descomposición de los residuos orgánicos, se generan ácidos húmicos, los cuales hacen disminuir el pH hasta 4 con lo que las bacterias dejan de existir. En este punto del proceso, se forma la turba,

la cual es materia orgánica con 25% de carbono. El proceso continúa hasta que llega un punto en que las capas inferiores incrementan su temperatura a 100°C, entonces se dice que inicia la metamorfosis. Con el transcurso de miles de años, las acumulaciones de sedimentos van enterrando más el carbón mineral que se encuentra en formación. Por consecuencia del aumento en la temperatura y presión, el carbón mineral va evolucionando desde lignito hasta antracita, liberándose de sustancias volátiles y aceites, dejando un material cada vez más rico en carbono.

1.8 Características de los carbones minerales

Debido a la gran variedad de carbones minerales existentes en el mercado, es necesario diferenciarlos en base al grado de carbonificación (porcentaje de carbono) que experimento la materia prima (residuos vegetales) durante su formación. La evolución del carbón mineral depende de diversos factores como, la edad, las condiciones de presión, temperatura, medio ambiente, etc.

El carbón mineral se clasifica en función del “rango”, el cual se determina en base a diversos criterios tales como, contenido de materia volátil, contenido de carbono, humedad, etc. Por lo tanto, a mayor rango mayor será el contenido de carbono, además debe mostrar una pequeña cantidad de humedad y de restos de material volátil. Los parámetros de rango pueden variar dependiendo de quien haga la clasificación, por lo que a continuación se muestra la Tabla 1 con los valores promedio.

Tabla 1 Se muestran las diferencias entre los diferentes rangos de carbones en base al porcentaje de carbono que contienen [7].				
Rango		Carbono (%)	Humedad (%)	Volátiles (%)
Antracita		86-98	<3	<5
Bituminoso (Hulla)		45-86	5-10	10-30
Subbituminoso		35-45	15-30	30-40
Lignito		25-42	40-60	40-50
Turba		<25		

1.9 Tipos de pruebas en el carbón activado

Existen diferentes técnicas para la caracterización de los materiales empleados como sorbentes. Entre estas técnicas, figura la de análisis termogravimétrico (TGA). En este análisis, el calor absorbido o emitido puede ser evaluado mediante las diferencias de temperatura existentes entre el sistema a evaluar y un sistema de referencia. El calentamiento de la muestra ocurre a una velocidad constante, en donde el sistema se encuentra en una atmósfera, generalmente nitrógeno. Mediante el análisis de TGA, se puede determinar la

perdida de peso del material, en función de la temperatura y analizar las regiones donde existen mayores pérdidas de peso para relacionarlas con algunos compuestos contenidos en la muestra. Con esto es posible obtener la temperatura óptima de carbonización y el rendimiento (pérdida de peso) a esa temperatura.

También se llevan a cabo análisis que muestran el porcentaje de los elementos químicos presentes. Es importante conocer la composición química del material a probar, con el fin de entender mejor el proceso de carbonización. El análisis elemental consta de determinar los elementos como el carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre para poder evaluar la calidad del carbón a obtener, así como la cantidad teórica de ceniza.

La caracterización más común de la estructura porosa del carbón activado, se lleva a cabo con una técnica que consta en la adsorción de gases y/o vapores. La determinación de una isoterma de adsorción permite deducir la superficie específica a través de la ecuación BET. La ecuación BET es llamada así por las personas que la desarrollaron: Braunauer, Emmet y Teller. Esta ecuación dice que la superficie que le corresponde a un gramo de adsorbente puede encontrarse con:

$$S = a_m W_m N_A \bullet 10^{-20}$$

donde S = superficie específica (m^2/gr)

a_m = capacidad de monocapa (mol/gr)

W_m = superficie que ocupa una molécula en la superficie (A^2)

N_a = número de Avogadro = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Con esta ecuación [5], se puede determinar de manera teórica, la isoterma de cualquier sustancia, con el fin de obtener la superficie específica si se conoce la superficie que ocupa la molécula del sorbato en un sorbente.

La estructura microporosa del adsorbente se puede determinar mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K y dióxido de carbono a 273 K. Con el uso del dióxido de carbono es posible determinar el volumen de los microporos más pequeños, y con el uso del nitrógeno se obtiene el volumen total de microporos. También existe la técnica de porosimetría de mercurio que permite medir poros tan pequeños como 7.5 nm.

Además se pueden efectuar otras pruebas, sugeridas por la Sociedad Americana de Pruebas en Materiales (ASTM), las cuales dictan pruebas estándares necesarias para la determinación de la calidad del carbón activado de uso industrial. Tales pruebas son: porcentaje de humedad, porcentaje de cenizas, tamaño de malla o de partícula y resistencia a la abrasión.

Los grupos funcionales contenidos en la superficie de los carbones activados, son estables solo hasta cierta temperatura, por lo que, cuando una muestra de carbón es calentada en vacío o una atmósfera inerte, los diferentes grupos funcionales se descomponen a distinta temperatura, a la que se transforman en productos volátiles gaseosos. Estos gases después son analizados por diversos métodos como, cromatografía de gases, espectrómetro de masas [4] o análisis infrarrojo (IR).

1.10 Aportaciones del presente trabajo

En los últimos años, ha habido un incremento importante en el uso de metales denominados pesados dentro de los procesos industriales, lo cual ha generado una cantidad enorme de contaminación en el ambiente, principalmente en los mantos acuíferos. El agua subterránea y superficial cada vez se encuentra más contaminada con metales, esto debido a gran parte a la contaminación por descargas de aguas residuales industriales y municipales sin previo tratamiento. Debido a esto se han realizado investigaciones en materiales de desecho, con el fin de usarlos en la remoción de estos metales en particular, y en general, toda clase de compuestos químicos [8]. Existen varios métodos físicos y químicos para remover metales pesados, los cuales se han establecido para medios acuosos. Entre los más conocidos se encuentran la tecnología de intercambio iónico, precipitación química, filtración,

electroflotación y adsorción usando carbón activado [9]. Este último representa un método económico y útil, si lo comparamos con otras técnicas. El carbón activado se usa en general para aplicaciones en el área de alimentos, purificación de agua, para decolorar azúcar, remoción de distintos compuestos como etileno, pesticidas del suelo, metales pesados, catalizador y la lista de aplicaciones específicas es muy amplia. Además, las alternativas para producir carbón activado, son enormes ya que se pueden producir de cualquier material carbonizable, desde materiales secundarios de productos agrícolas (desechos) [10] hasta polímeros [11].

Dentro de los metales anteriormente considerados pesados, uno de los más dañinos para el medio ambiente es el cadmio, considerado uno de los metales más tóxicos que causa problemas severos a los animales y humanos [12,13]. El consumo de cadmio a través del agua potable, presenta riesgos para la salud del hombre, los cuales pueden ser disminuidos o eliminados, al emplear métodos de purificación baratos que permitan emplearse a nivel industrial. El cadmio puede introducirse en ríos, manantiales, lagos, etc., a través de residuos industriales, de empresas que producen baterías de níquel-cadmio, fertilizantes de fosfato, residuos en minería (principalmente a la industria minera que extrae zinc ya que este elemento está estrechamente ligado al cadmio en forma natural), y en la producción de pigmentos [14]. El cadmio en el agua potable es tan peligroso como en los efluentes (ríos, arroyos, etcétera), ya que afecta al hombre cuando ingiere el agua contaminada directamente o a través del consumo de animales intoxicados con cadmio [12]. Un exceso de este metal puede causar enfermedades principalmente en los pulmones y en el tejido óseo, por lo que es muy importante realizar estudios que ayuden a mejorar la eficiencia de remoción de este metal, sin importar la fuente de donde provenga. Por ejemplo, en México el límite de tolerancia para agua potable es 0.005 mg/l. En el caso de la India el límite para el cadmio por descarga en acuíferos es 2.0 mg/l y para agua de beber de 0.01 mg/l [15]. Algunas investigaciones se han llevado a cabo con el fin de usar materiales para remoción de metales, y estas han arrojado eficiencias de remoción que van de 2.7 a 198.2 mg/g [9,16]. Una de las mejores formas de remover este metal (Cd) de medios acuosos es mediante la remediación empleando carbón

activado. Uno de los propósitos de la presente investigación fue, el demostrar la posibilidad de reciclar materiales de desecho agropecuario para la síntesis de carbón activado.

Es muy amplia la lista de materiales que pueden usarse para la producción de carbón activado, esta lista la encabeza la madera [17,18], lo cual es inconveniente debido a la importancia que tienen los árboles en la ecología de cualquier país. Le siguen los desechos de productos agrícolas como el maíz [19], coco [20], nuez [21], café [22,23], arroz [24] y en general cualquier material con alto contenido de carbono en su estructura natural.

En México se producen más de un millón de toneladas de frijol anuales, en consecuencia es inevitable la generación de desechos como la vaina o el follaje, por lo que se tiene una gran cantidad de materia prima ($\approx 30\%$) para la elaboración de carbón activado, ya que no ha sido reportada la aplicación de este material, según la revisión bibliográfica. Los agricultores dedicados a sembrar frijol en el país ascienden a miles y por consecuencia México se encuentra dentro de los principales productores de frijol con un 7 % de la producción total en el mundo. Con el desarrollo de trabajos en el reciclado de los materiales de desecho producto de la actividad agrícola, se pueden generar ingresos extras necesarios para los productores, con la venta de la semilla de frijol y además con la venta de los residuos (vainas y follaje) para otras aplicaciones, lo que podría tener un impacto social y económico importante para los productores de frijol en México y en el mundo.

La primera parte de este trabajo de tesis (Capítulo 2), se enfoca primordialmente a la producción, caracterización y estudio de carbón activado obtenido de manera innovadora a partir de la vaina de frijol, con el fin de usarlo como adsorbente de metales en solución acuosa. Mostraremos como este carbón activado es capaz de remover Cd (II) en solución acuosa, con una buena eficiencia si se compara con otros carbones activados comerciales reportados en la literatura [16]. El carbón activado resultante de esta investigación, es producido bajo una técnica de carbonización a relativamente bajas temperaturas (270°C) y de un proceso subsecuente de activación

superficial con soluciones de HNO_3 a 80°C . De acuerdo al estudio del estado del arte en este tema, podemos afirmar que es la primera vez que un carbón activado es producido de vaina de frijol y con excelentes propiedades de adsorción. Otros métodos utilizan temperaturas de hasta 1000°C para la carbonización y activación, además de tiempos de permanencia desde algunas horas hasta días [25, 26].

Se demuestra que es posible sintetizar carbón activado mediante pirólisis, empleando como materia prima vaina de frijol, para la remoción de cadmio. Además, se caracteriza la morfología de la estructura carbonizada mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), observando la forma y tamaño de los poros (3-15 μm), así como el espesor de las paredes que forman el poro ($\sim 1 \mu\text{m}$). Mediante el Difractómetro de Rayos X, se logra determinar de manera cualitativa el grado de orden [27] presente en el material al comparar las diferentes distancias interplanares entre las capas que forman el material de carbón, con lo que se encuentra una relación entre el grado de orden y la reactividad del material. Empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (HRTEM) se logra elucidar las diferentes estructuras a nivel nanométrico y su relación con las propiedades físico-químicas de los distintos materiales analizados. También se observan los efectos de la activación con HNO_3 en la estructura y en la capacidad de adsorción de la vaina carbonizada, esto al obtener isothermas de adsorción donde se encuentran resultados positivos en cuanto a la remoción de cadmio. Se encontró que, el material desarrollado en el presente trabajo, denominado como carbón activado (CA) remueve 180 mg/g (miligramos de cadmio por cada gramo de carbón utilizado en las pruebas), mientras que el carbón comercial empleado como comparación solo remueve 11 mg/g [16]. De manera intermedia, el carbón de vaina de frijol sin activación (CO), sólo remueve 60 mg/g a las mismas concentraciones que los anteriores.

En la segunda parte del trabajo de tesis (capítulo 3) se muestra una ruta alterna en la producción de materiales porosos empleando semillas de frijol como materia prima. En la sección del trabajo referente a este tema, que se muestra a modo de propuesta, se encuentran imágenes de MEB y HRTEM, donde se

aprecia una bien formada estructura porosa, con poros desde los 10 nm hasta los 100 μm . Con esto se logra apreciar que el material presenta porosidad a lo largo de 4 órdenes de magnitud, lo cual puede ser benéfico en diversas aplicaciones. En lo que respecta a este trabajo, es necesario realizar más experimentos con el fin de caracterizar el material y conocer su comportamiento en respuesta a diversas variables, y así buscar una aplicación acorde a sus propiedades. Además, se presenta resultados relacionados con la obtención de microcristales a partir del proceso de pirolisis aplicado a las semillas de frijol.

Dentro del capítulo 3 se muestran resultados preliminares en la producción de nanotubos de carbono rellenos de metales, sintetizados mediante la técnica de electrolisis. Los resultados preliminares mostraron que es posible obtener nanotubos a temperaturas de 800 °C, dependiendo de la sal utilizada en el proceso. Además se agrega un elemento innovador, agregar 1% de ferroceno a la sal fundida (LiCl) con el fin de facilitar la creación de los nanotubos de carbono.

En el capítulo 4, se incluye una investigación en proceso sobre técnicas de vanguardia empleados en biología molecular para la transformación de plantas, empleando nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, como acarreadores de ADN. Los resultados preliminares muestran una factibilidad técnica, y un gran futuro para este tipo de trabajos interdisciplinarios. Finalmente, dentro del capítulo 4, se presenta un trabajo de caracterización del almidón de amaranto. Esto con el fin de proponer nuevas fuentes alimenticias, siendo la producción de almidón de 4.3 millones de toneladas en el periodo de 1995-1996. Este trabajo se encaminó principalmente a determinar las propiedades físico-químicas del almidón extraído del amaranto. Estas propiedades se determinaron empleando técnicas modernas de microscopia como son el microscopio electrónico de barrido y el microscopio de fuerza atómica.

En la parte final del presente trabajo doctoral, se presentan las conclusiones relevantes de las investigaciones realizadas, así como las perspectivas que se visualizan en todas las líneas de investigación generadas con la presente tesis doctoral.

Referencias

[1] Donaciano Luna, Armando González, Manuel Gordon y Nancy Martínez (2007). Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. *ContactoS* **64**, 39-48.

[2] J. Ángel Menéndez. El Carbón Mineral. Instituto nacional del carbón. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/cactivo/impqcatex.htm>.

[3] The Development of the US Army Dog Gas Mask.
<http://www.gasmasks.net/articles/dogmask/dogmask.htm>

[4] Roop Chand Bansal and Meenakshi Goyal (2005). Activated carbon adsorption. Taylor and Francis group.

[5] Efraín Ponce Ochoa (2005). Diseño de un tren de potabilización para una planta generadora de agua embotellada. Tesis de Licenciatura, Universidad de las Américas de Puebla.

[6] J. Ángel Menéndez. Carbón Mineral. Instituto nacional del carbón (España).
http://www.oviedo.es/personales/carbon/carbon_mineral/carbon%20mineral.htm

[7] Instituto Mundial del Carbón. Una visión general del carbón.
www.worldcoal.org

[8] René P. Schwarzenbach, Beate I. Escher, Kathrin Fenner, Thomas B. Hofstetter, C. Annette Johnson, Urs von Gunten, y Bernhard Wehrli (2006). The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* **313**, 1072-1077.

[9] Kadirvelu K., Namasivayam C., (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* **7** (2), 471-478.

- [10] Yuvisa Muñoz, Renán Arriagada, G. Soto-Garrido, Rafael García (2003). Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **78** (12), 1252-1258.
- [11] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., Suárez-García F., Tascón J.M.D., (2003). Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon* **41**(6), 1181-1191.
- [12] Nordberg G.F., Jin T., Hong F., Zhang A., Buchet J.P., Bernard A., (2005). Biomarkers of cadmium and arsenic interactions. *Toxicology and Applied Pharmacology* **206**(2), 191-197.
- [13] J. Joanna Burger and Michael Gochfeld (2005). Heavy metals in commercial fish in New Jersey. *Environmental Research* **99** (3), 403-412.
- [14] C. Namasivayam y K. Ranganathan (1995). Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Water Research* **29** (7), 1737-1744.
- [15] Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud, México.
- [16] Leyva-Ramos R., Rangel-Méndez J. R., Mendoza-Barrón J., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. (1997). Adsorption of cadmium (ii) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology* **35** (7), 205-211.
- [17] J. Barkauskas, S. Tautkus and A. Kareiva (2004). Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **71**(1), 201-212.

- [18] E. López, B. Soto, M. Arias, A. Núñez, D. Rubinos and T. Barral (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research* **32** (4), 1314-1322.
- [19] Andel-Nasser A. El-Hendawy (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science* **252** (2), 287-295.
- [20] C. Namasivayam and K. Kadirvelu (1997). Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. *Bioresource Technology* **62** (3), 123-127
- [21] Ahmedna M., Johns M. M., Clarke S. J., Marshall W. E., Rao R. M., (1997). Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **75** (1), 117-124.
- [22] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón (2003). Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **70** (2), 779-784
- [23] Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, and Nobuharu Takai (2004). Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **52**, 5606-5611
- [24] Mitchell M. Johns, Wayne E. Marshall, Christopher A. Toles (1998). Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **71**(2), 131-140.
- [25] Dinesh Mohan y Kunwar P. Singh (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Research* **36** (9), 2304-2318
- [26] Jian Sun, E. J. Hippo, H. Marsh, W. S. O'Brien and J. C. Crelling (1997).

Activated carbon produced from an Illinois Basin coal. *Carbon* **35** (3), 341-352.

[27] Harris P. J. F. (2004). Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine* **84** (29), 3159-3167.

Capítulo 2

Producción de carbón activado empleando vaina de frijol (*Phaseolus vulgaris*)

2.1 Antecedentes

En los últimos años el carbono ha sido un elemento que ha revolucionado la ciencia de los materiales. Las propiedades físico-químicas de un material que esté compuesto puramente de átomos de carbono, dependen fuertemente de la estructura en la que estos átomos estén ordenados. Por ejemplo, podemos tener fibras fuertes (fibras de carbón), lubricantes sólidos (grafito), conductores eléctricos (electrodos de grafito), uno de los materiales más duros (diamante), los multifuncionales fullerenos y nanotubos además de adsorbentes (carbón activado) entre otros muchos productos. Es posible que las diferentes estructuras y propiedades de los materiales de carbono se puedan explicar si se toma en cuenta la estructura atómica de esos materiales. Por ejemplo, tomando como base el hecho de que los átomos de carbono tienen una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, y sus orbitales atómicos pueden presentar hibridaciones del tipo sp , sp^2 y sp^3 es posible proponer estructuras lineales, planares o 3D que posean puramente un tipo de hibridación o una mezcla de ellas.

Cuando se presenta la hibridación sp entre los átomos de carbono, se generan cadenas, en donde cada átomo de C esta unido mediante un triple enlace y un

enlace sencillo $C - C \equiv C - C$. Este tipo de estructuras se pueden presentar en forma lineal o cíclica con un ángulo de 180° entre átomos de carbono, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1 [1, 2, 3, 4].



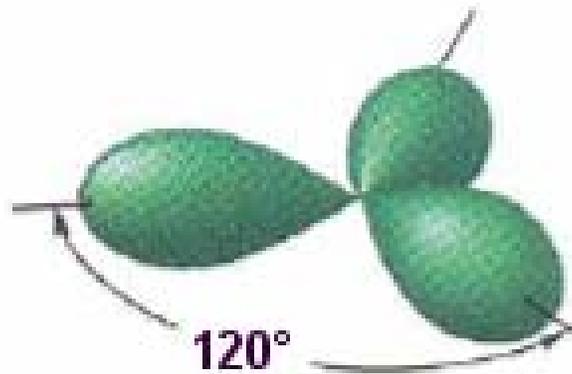
(a)



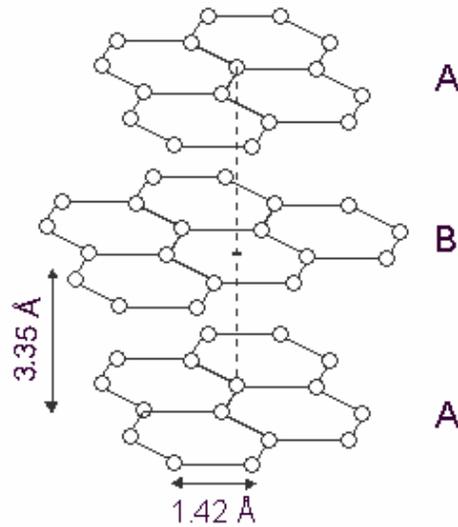
(b)

Figura 1 En (a) se muestra un esquema de la estructura orbital sp que corresponde a la unión de dos átomos de carbono [1]. En (b) se muestra un isómero de C_{20} en forma de anillo [4].

En el caso de que se tenga la hibridación sp^2 , cada átomo de carbono se une a otros 3 formando planos, lo que da lugar a la formación del grafito. Esto da lugar a una separación de 120° entre átomos de carbono. Los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados que dan lugar a láminas paralelas entre sí. Los enlaces entre los átomos de las láminas son covalentes y forman una estructura hexagonal, mientras que los enlaces entre láminas son del tipo van der Waals [1,2]. En la Figura 2 (a) se observa la hibridación tipo sp^2 y en (b) se muestra un esquema de la estructura del grafito.



(a)



(b)

Figura 2 (a) Hibridación sp^2 entre átomos de carbono, esto mantiene separados los átomos un ángulo de 120° [1]. En (b) se muestra la estructura del grafito que presenta hibridación sp^2 [5].

Para el caso en que los átomos de carbono presenten hibridación sp^3 , cada átomo de carbono estará unido a otros 4 formando una estructura tridimensional tetraédrica de la que esta formada el diamante. En la Figura 3 (a) se muestra este tipo de hibridación. El ángulo que existe entre átomos de carbono es de 109.5° para el caso más habitual de diamante cúbico (Figura 3 b), pero también existe el diamante hexagonal [1,2], el cual no se muestra.

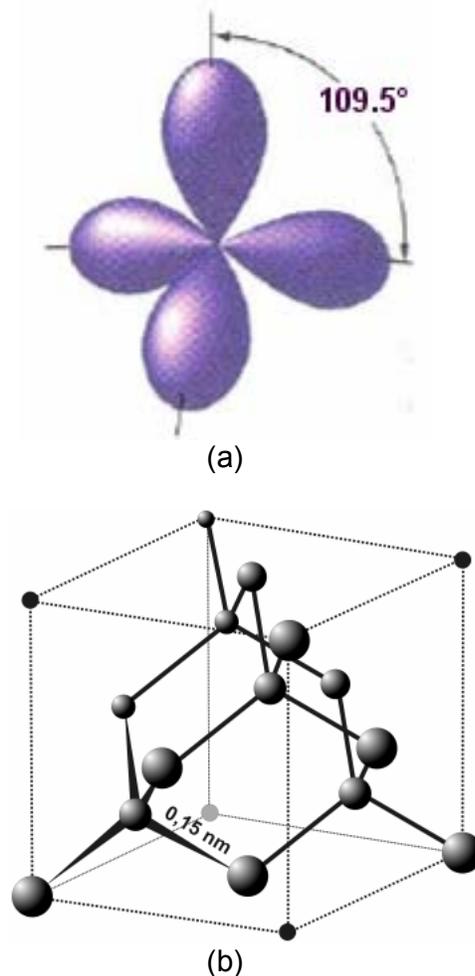


Figura 3 (a) Hibridación sp^3 de átomos de carbono que genera una separación entre átomos de 109.5° , lo que genera la estructura del diamante [1], la cual se muestra de manera esquemática en (b) [5].

En el caso de los fullerenos, los átomos presentan una hibridación entre la sp^2 y la sp^3 [1]. Mediante estos enlaces, los átomos de carbono pueden combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras cerradas de forma tridimensional [6]. El fullereno más conocido es el C_{60} (Figura 4 a) pero también se han descrito fullerenos con una mayor cantidad de átomos de carbono. Los nanotubos de carbono [7] tienen estas mismas hibridaciones intermedias y se consideran láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los nanotubos pueden ser abiertos o cerrados (Figura 4 b), en este último caso la estructura que cierra es similar a la mitad de un fullereno. Los nanotubos pueden ser de una capa o de múltiples capas (capas concéntricas) [9].

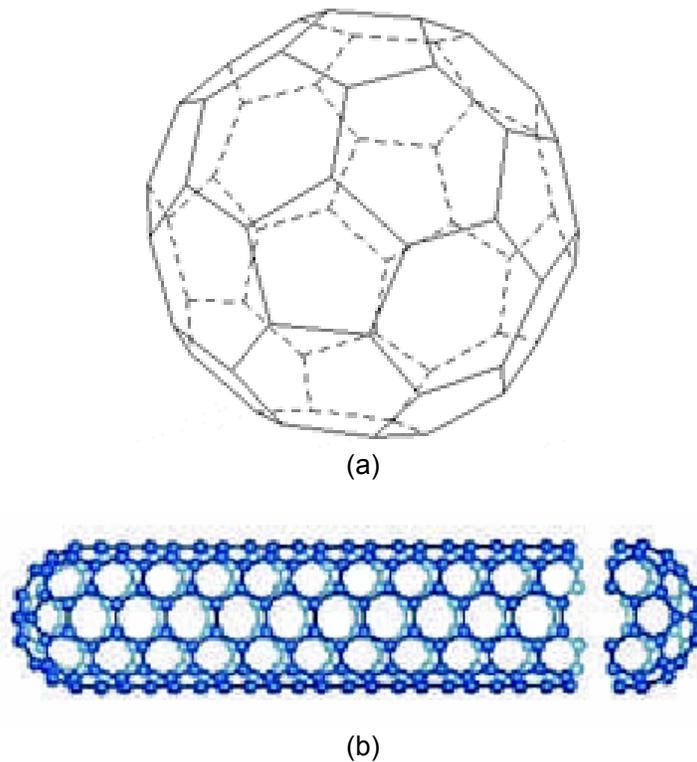
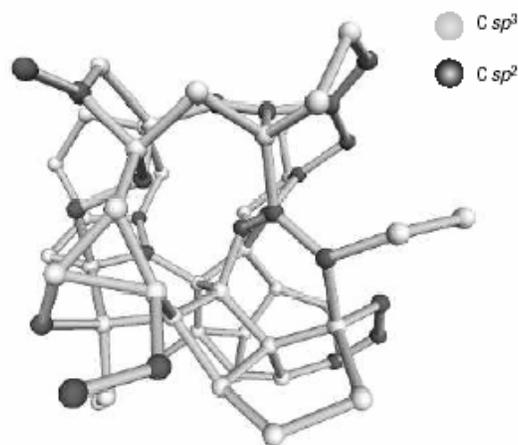


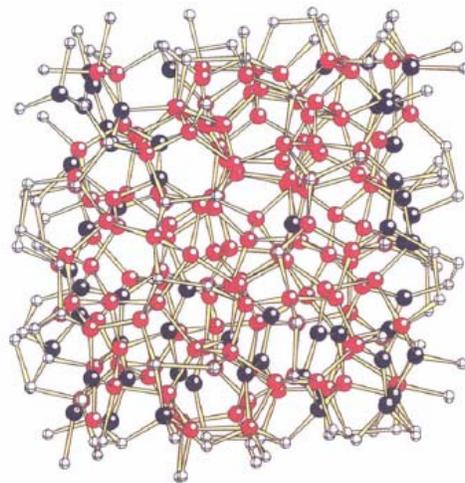
Figura 4 En (a) se muestra un esquema de la estructura del carbono llamada fullereno, la cual está formada por pentágonos y hexágonos [8]. En (b) se muestra la estructura de un nanotubo de una sola capa, el cual consiste en una lámina de grafito enrollada de tal manera que se forma una estructura tubular cerrada [9].

Carbón amorfo es el nombre que se le da al carbono que carece de estructura cristalina. Se puede decir que no poseen orden de largo alcance, pero teóricamente se pueden considerar policristalinos ya que es posible que contengan cristales muy pequeños o secciones de planos grafiticos. El carbono amorfo posee electrones π localizados, y sus longitudes y distancias de enlaces son inconsistentes con las otras formas alotrópicas del carbono. Además, contiene una alta concentración de enlaces libres (lo que en inglés se denomina *dangling bond*) que causan la desviación del espacio interatómico [3]. El carbono amorfo tipo diamante presenta una mezcla de enlaces sp^3 y sp^2 en la red [9-11] como se muestra en la Figura 5 (a), donde se presentan las posiciones de los átomos de carbono, dependiendo del tipo de hibridación, las esferas en color negro representan los sp^2 y en gris los sp^3 . Es un material duro y químicamente inerte, lo cual lo hace especial para su uso en tecnologías de

recubrimientos. La Figura 5 (b) representa la configuración atómica del carbón amorfo tipo diamante. Los sitios unidos de manera tetragonal (en rojo) son los más abundantes en la red tridimensional, mientras que en color negro se muestran los átomos unidos a otros tres átomos. Casi todos los átomos unidos a otros 3 están conectados a otros átomos del mismo tipo y la mitad de ellos tienen por lo menos 2 átomos similares como vecinos. Las esferas más pequeñas representan los átomos en la periferia del material. Estos átomos periféricos, son los que tienen la posibilidad de reaccionar con átomos externos.



(a)



(b)

Figura 5 En (a) se muestran un esquema del carbón amorfo, donde se muestran las posiciones de los átomos de carbono dependiendo el tipo de hibridación sp^2 para las esferas negras y sp^3 las esferas en color gris [10]. En (b) se muestra otra representación del carbón amorfo, donde las esferas negras y rojas corresponden a los átomos de carbono unidos a 3 y 4 átomos respectivamente, las esferas más pequeñas representan los átomos más reactivos, que se encuentran en el exterior de la estructura [11].

El carbón tipo vidrio o vítreo (en inglés *glassy carbon* o *glass-like carbon*) tiene una elevada anisotropía en las propiedades físicas y estructurales con baja permeabilidad a líquidos y gases, debido que los poros que contiene están cerrados e incluso es resistente al ataque de ácidos [12]. En la Figura 6 (a) [13-15] se muestra el modelo más conocido y más aceptado para este tipo de material. Este tipo de carbón presenta propiedades combinadas de los vidrios, los cerámicos y el grafito. Los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 para formar planos grafiticos los cuales se encuentran entrelazados en forma de anillos, de forma que las dimensiones de los planos no son suficientemente grandes como para ser considerados carbones grafiticos. Algunos planos tipo grafito están ordenados en grupos de forma paralela, pero no tienen ningún otro tipo de orden, manteniéndose orientados solo de manera bidimensional [16]. Esta estructura es similar a la que presentan las resinas termofijas, por ejemplo el fenol formaldehído o resinas de formaldehído, lo cual es de esperarse ya que estos polímeros son comúnmente usados como precursores para la fabricación de carbón vítreo [12]. En la pirólisis de sustancias orgánicas conteniendo una gran cantidad de hidrógeno, existe una continua formación y descomposición de hidrocarburos durante las etapas iniciales de la carbonización lo que previene (a bajas temperaturas) que cualquier enlace que se puedan formar, provocando la destrucción de enlaces entre núcleos vecinos de carbón [16]. El orden espacial de los planos grafiticos apilados, es definido por la orientación de las cadenas primarias del polímero usado como materia prima, y una vez definida su orientación, esta no se ve afectada incluso a altas temperaturas (3000°C), y por esta razón también son conocidos como carbones no grafitizables [16].

Existen algunos modelos creados con el fin de explicar las propiedades físicas y químicas que presenta el carbón vítreo. El modelo presentado por Jenkins y Kawamura [13] mostrado en la Figura 6 (a) dice que el carbón vítreo está compuesto por láminas grafiticas apiladas a manera de cintas. Estas cintas de carbón están entrelazadas de diversas maneras, ya que las láminas forman parte de una cinta pero se unen a otras cintas vecinas formando una estructura compleja tipo polímero entrecruzado. Los espacios entre cintas tienden a

formar poros de muchas formas y tamaños. Los dos parámetros usados para caracterizar la estructura en este modelo son, L_a , la longitud del fragmento en la dirección de los planos grafiticos y L_c la longitud perpendicular a los planos. Pero este modelo no toma en cuenta la posibilidad de que exista un tipo de enlace híbrido diferente al sp^2 , por ejemplo, una variación en la longitud de los enlaces interatómicos y los ángulos de las valencias, enlaces químicos, bordes de los planos, presencia de intersticiales y otros defectos.

Otros modelos son el creado por Oberlin y Shiraishi [14] Figura 6 (b) denominado de hojas dobladas (crumpled sheets) y el de poros cerrados introducido por Shiraishi [14]. Ambos postulan la existencia de láminas isométricas, pero extremadamente dobladas, en donde el tratamiento térmico generalmente sólo reduce las distorsiones. El modelo creado por Harris que se muestra en la Figura 6 (c), puede ser representado principalmente por nanopartículas imperfectas tipo fullereno, las cuales son multicapa, además de poros cerrados [12]. El modelo supone que la presencia de anillos compuestos por 7 átomos de carbono que producen algunos puntos tipo silla (saddle) en la estructura. También puede contener algunas nanopartículas completamente cerradas. El modelo de Hess-Ban-Heidenreich propone que los planos de grafeno están orientados concéntricamente, para formar las paredes de los poros, como se muestra en Figura 6 (d) [17].

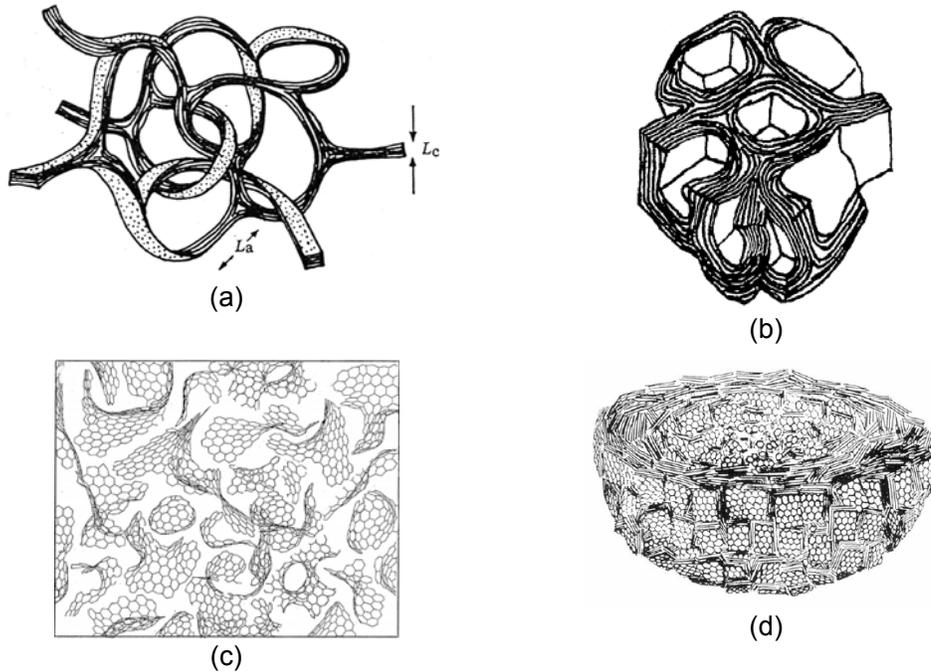


Figura 6 Se muestran los diferentes tipos de modelos, que tratan de explicar la estructura del carbón vítreo (glassy) en (a) modelo de Jenkins [13] el cual dice que los átomos de carbono están apilados en cintas, en (b) modelo de Oberlin y Shiraishi [14] el cual postula que el material está formado por laminas de grafito, y estas forman poros dentro de la estructura. En (c) modelo de Harris [12] que representa fullerenos imperfectos para explicar las propiedades del material y en (d) el modelo de Hess-Ban-Heidenreich [17] el cual propone que las paredes presentes en el material están formadas por planos concéntricos de hojas de grafito.

2.2 Carbón activado

El término “carbón activado” corresponde a cualquier material compuesto principalmente por carbono, sin importar su estructura, y normalmente define a los materiales con una gran cantidad de poros y área superficial interna, lo que le confiere una considerable capacidad para la adsorción de gases y líquidos [18] por lo que una de sus características principales es ser un adsorbente extremadamente versátil.

Para la producción de carbón activado se puede utilizar cualquier sustancia que sea carbonizable, por lo que se puede fabricar a partir de maderas [19-24], aserrín [25], cáscaras [26-29] olote de maíz [30], algas [31], semillas [32-37], polímeros [38-43], asfalto [44], carbón bituminoso [45] entre muchos otros materiales. Cada uno de estos materiales presenta diferentes propiedades físicas y químicas que los hacen útiles para determinadas aplicaciones. Cabe

señalar aquí que no encontramos reportes del uso de vaina de frijol como fuente para la producción de carbón activado. Debido a que el carbón activado se puede producir de materias primas de bajo costo provenientes de los desechos de la actividad agrícola, México tiene una posición privilegiada ya que cuenta con una gran cantidad de materiales con posibilidades de ser usados como precursores de carbón activado. Sin embargo, a pesar de poder emplear una gran cantidad de materiales para su producción, es necesario que las materias primas cumplan con ciertas características, como alta disponibilidad, bajo costo y un mínimo contenido de impurezas inorgánicas [42].

El carbón activado se utiliza ampliamente a nivel industrial para: 1) remover especies químicas no deseadas por adsorción 2) para efectos de purificación o de recuperación de compuestos químicos 3) remoción de impurezas que le dan color, olor y sabor al agua potable 4) recuperación de oro 5) respiradores de cartucho 6) purificación de aire y gases 7) adsorbente de etileno para evitar la maduración prematura de frutas y verduras 8) tratamiento de emisiones atmosféricas 9) tratamiento terciario de aguas residuales 10) tratamiento de agua en procesos industriales 11) decoloración de azúcar, mieles y caramelo 12) decoloración de licores jugos y vinagre, 13) catalizador. La mayoría de los carbones activados que se encuentran disponibles en el mercado provienen de fuentes no renovables como el carbón bituminoso o coque.

La pirólisis de cualquier material carbonaceo en ausencia de aire involucra descomposición de las moléculas orgánicas, generación de productos gaseosos y finalmente en un material sólido. Durante la carbonización muchos de los elementos diferentes al carbón como hidrógeno y oxígeno son removidos al inicio en forma gaseosa por la descomposición pirolítica de los materiales iniciales, y los átomos del carbón elemental se organizan de diferentes maneras dependiendo de las condiciones de pirólisis. Los parámetros mas importantes que determinan la calidad del producto carbonizado son (i) velocidad de calentamiento (ii) temperatura final (iii) tiempo de empapado (químico activador) de la materia prima.

Algunas veces, el producto carbonizado presenta muy poca capacidad de adsorción debido a que la mayoría de los poros generados están bloqueados. La activación se lleva a cabo para hacer más grande los diámetros de los poros que son creados durante la carbonización resultando con esto la formación de una bien desarrollada estructura porosa con una gran área superficial. Pero la principal función de la activación es la de funcionalizar la superficie con diferentes grupos oxigenados, los que finalmente se emplearan para retener los compuestos o metales no deseados.

Existen dos tipos principales de activación, la activación “química” y la “física”. En la activación química, se utilizan varios tipos de agentes activantes, algunos de ellos son el ácido fosfórico H_3PO_4 [28, 32, 38, 46, 47], $ZnCl_2$ [48, 33, 34], H_2SO_4 [22, 44, 49] y KOH [18, 36, 40, 42], HNO_3 [30, 39, 50], NH_4NO_3 [30], $H_2C_2O_4$ [30], $Na(OH)$ [24], y una gran variedad de agentes químicos. Uno de los parámetros importantes en el proceso de activación es la temperatura. Por ejemplo, en materiales porosos, alrededor de $450^\circ C$ se produce el máximo desarrollo de porosidad, con impregnación del agente químico, sin importar que la carbonización pueda estar incompleta [32]. El ácido fosfórico produce cambios químicos y alteraciones estructurales a temperaturas menores que en el método sin impregnación. En este caso, hay una deshidratación y una redistribución de los biopolímeros. La activación ocurre cuando el material se impregna con una solución concentrada de ácidos o bases, el resultado es la degradación de la celulosa principalmente. El material (con o sin impregnado) se piroliza comúnmente en el rango de $500-800^\circ C$ a $10^\circ C$ por minuto en ausencia de aire y el producto pirolizado es enfriado y lavado con agua destilada para remover el agente activador. Durante la carbonización, el material impregnado se carboniza y finalmente se crea la estructura porosa.

La activación física, es un proceso en el cual el producto carbonizado desarrolla una estructura porosa a nivel nanométrico con una gran área superficial, debido a un tratamiento térmico en el rango de 800 a $1000^\circ C$ en presencia de gases oxidantes como el vapor de agua [45], CO_2 [21, 51] aire [18, 44], ozono O_3 [52].

Las moléculas de H₂O son más pequeñas que las de CO₂ y por lo tanto se difunden más rápido en los poros del carbón. Por lo anterior la reacción es más rápida con vapor que con CO₂. Como consecuencia de la activación existe pérdida de peso en la muestra. La activación a bajas temperaturas promueve la creación de mesoporos y microporos. Los poros en el carbón activado tienen una gran dispersión de tamaños y formas. Los poros se clasifican por sus tamaños usualmente en tres grupos: (1) macroporos que tienen un diámetro promedio de más de 50 nm, (2) mesoporos con un diámetro promedio de 2-50 nm y (3) microporos con un diámetro menor a los 2 nm [IUPAC].

2.3 Adsorción por carbones activados

Adsorción es la operación en la que las moléculas de una determinada sustancia gaseosa o líquida (adsorbato) se transfiere desde un fluido hasta la superficie de un sólido (adsorbente), cuyas paredes están en contacto con dicho fluido. La adsorción puede ser de naturaleza física (fisisorción) o química (quimisorción). Los átomos de la superficie de sólidos como el carbón activado tienen fuerzas desbalanceadas y por consecuencia las moléculas externas satisfacen ese desbalance siendo con esto atraídas a la superficie. Las moléculas (adsorbidas) forman una monocapa en la superficie del sólido (adsorbente).

La Figura 7 (a) muestra el proceso de adsorción donde aparece la transferencia de las moléculas del adsorbato contenidas en el fluido a la superficie del sólido y la consecuente difusión hacia la superficie interna de los poros en el adsorbente.

La capacidad de adsorción depende de los siguientes factores:

- a) Características físicas y químicas del adsorbente (carbón)
- b) Características físicas y químicas del adsorbato (fluidos)
- c) Concentración del adsorbato en el fluido
- d) Características de la fase líquida o gaseosa (pH, temperatura, polaridad)
- e) Tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente (tiempo de residencia)

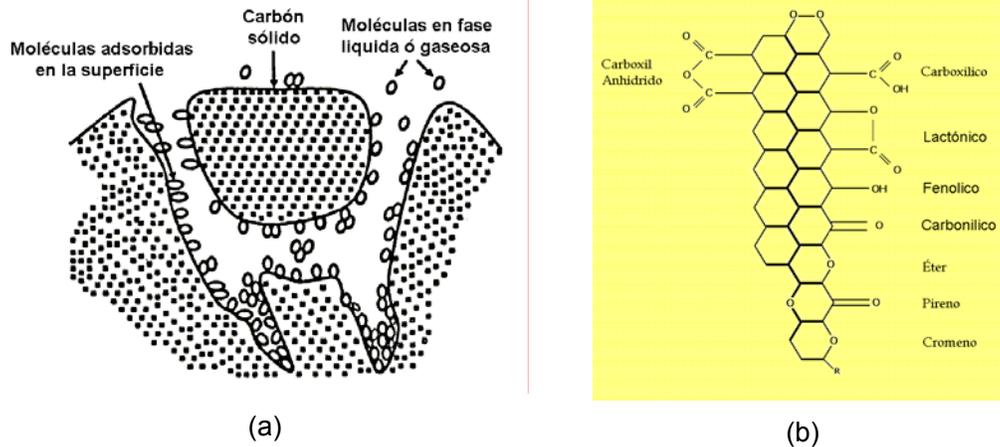


Figura 7 Esquema del proceso de adsorción en el carbón activado en (a) [53], en donde participan las moléculas adsorbidas (activante) y moléculas en el fluido (contaminante). En (b) algunos grupos superficiales de oxígeno que se pueden encontrar en carbón activado [54].

Dependiendo de las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, pueden existir dos tipos fundamentales de adsorción. Cuando estas fuerzas son del tipo van der Waals o electrostáticas, se usa el término de adsorción física o fisisorción. Cuando las fuerzas son enlaces covalentes se aplica el término de adsorción química o quimisorción. La adsorción física es la más frecuente, mientras que la quimisorción se presenta, solo, cuando el adsorbente y el adsorbato tienden a formar un compuesto. En general, el proceso de adsorción física puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior.

La capa adsorbida en la adsorción física puede variar en espesor, desde una molécula a muchas moléculas o capas, debido a que las fuerzas de van der Waals se pueden extender desde una capa de moléculas a otras. En cambio, la quimisorción no puede, por sí misma, dar lugar a una capa de más de una molécula de espesor, debido a la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato. Los carbones activados poseen dominios que exhiben algo de orden a 2D o 3D en forma de planos basales de grafito. Para los carbones desordenados, este orden en las hojas o capas aunados a los heteroátomos (H, O, N, S) los cuales pueden ser químicamente adsorbidos a los bordes de los planos, determina las propiedades del material en términos de reactividad

[52]. En consecuencia carbones con la misma estructura y química poseerán propiedades muy similares sin importar la forma en la que se presente el material. En la Figura 7 (b) se pueden observar algunos grupos funcionales producidos por la activación física o química del carbón. Estos grupos funcionales se detectan mediante análisis de infrarrojo (IR) pero la interpretación del espectro es complicada por el hecho de que cada grupo origina varias bandas a diferentes longitudes de onda, por lo tanto cada banda puede presentar contribuciones de varios grupos.

En la Tabla 1 se muestran una lista de algunas condiciones y los materiales que se han empleado en la literatura para la fabricación de carbón activado, donde se incluyen las principales variables que tienen en común, con el fin de poder comparar los trabajos realizados. En la primera columna se muestra la referencia de donde se tomaron los datos (Ref.). La segunda columna corresponde a la temperatura de carbonización (T.C.) en grados centígrados y el tiempo de permanencia en el horno (t. C.) en minutos, además se especifica el tipo de atmósfera que se empleó en la carbonización (M.A.). En la tercera columna se muestra la temperatura (T.A.) y el tiempo de activación (t.A.), en la cuarta columna se muestra el agente activador y finalmente la última columna corresponde a la materia prima empleada para producir el carbón activado. Para entender mejor la Tabla 1 se harán las siguientes aclaraciones. El símbolo “-“ significa que los datos no se especifican en el artículo, y un signo de “=” significa que la carbonización y la activación se llevaron a cabo conjuntamente. El símbolo “Im” en la segunda columna significa que el material estaba impregnado de activador al momento de ser carbonizado.

Tabla 1 Se muestra la temperatura y tiempo de activación así como el agente activador y los diversos materiales reportados en la literatura para la fabricación de carbón activado.

Ref.	T. C. (°C) t.C. (min) M.A.	T.A. (°C) t.A. (min)	Activador	Material precursor
32	450 240 min Im N ₂	=	H ₃ PO ₄	Semillas de durazno
50	- - -	425-1100 180-1200	O ₂ , N ₂ O	Carbón activado compañía NORIT
		25-80 360	HNO ₃ , H ₂ O ₂	
55	- -	25 1-7	Plata	Fibras de carbón
56	- -	25 2160	Electrolisis K ₂ SO ₄	Carbón granular (BPL)
45	500-730 60 N ₂	730-880 210-5760	Vapor-O ₂	Carbon bituminoso
20	150-600 ---- Im CaCl ₂ , NH ₃	700-1000 5 segundos	HNO ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , NH ₄ NO ₃ , NaClO ₃ , NH ₄ Cl, H ₂ SO ₄	Madera de pino y abedul
		1064 120		
28	450 60 min Im Ar	=	H ₃ PO ₄	Cáscara de café
52	- -	- -	O ₂ -O ₃	Carbón comercial (carbon black)
29	460-800 60 min N ₂	460- 800 360-600	H ₃ PO ₄ , CO ₂ , Aire, N ₂	Carbon bituminoso, subproductos de arroz, semillas de soya, cáscara de nuez.
21	400-800 120 N ₂	800 -	Vapor, CO ₂ , CO ₂ -O ₂	Madera eucalipto triturada
57	600-1000 120 N ₂	700-950	CO ₂ Vapor	Arbustos (Rockrose)
33	400-800 120 Im N ₂	=	ZnCl ₂ H ₂ SO ₄	semillas de cereza
46	350-550 120 N ₂	350-550 120	H ₃ PO ₄	Desechos en la producción de vino
22	600-800 120 Im N ₂	700-900 120-240	CO ₂ H ₂ SO ₄	Madera de cedro
44	450-900	=	H ₂ SO ₄ -aire	Asfalto
58	600-1000 120 Im N ₂	=	K ₂ CO ₃	Palma
59	400-900 30-120 Im N ₂	=	ZnCl ₂	Composta (cattle-manure)
23	750 30 N ₂	450-750 120	H ₃ PO ₄ , vapor, CO ₂	Alcornoque (Cork oak)

Producción de carbón activado

47	600 120 min Im N ₂	=	H ₃ PO ₄ , ZnCl ₂	Tallos de orégano (Oreganum stalks)
24	450-700 120 Im N ₂	=	H ₃ PO ₄ , KOH, Na(OH), Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Alcornoque (cork oak)
34	350-700 60 Im N ₂	=	ZnCl ₂	Semillas de rosa canina
35	500 60 Im N ₂	=	ZnCl ₂	Duraznos (apricot)
48	350-800 120 Im N ₂	=	ZnCl ₂	Cáscara de pistache
36	800-840 60-180 Im N ₂	=	KOH	Semillas de olivo (Olive stones)
49	800-850 30 min Im	=	H ₂ SO ₄	Bagazo de caña
51	750 60 min N ₂	800-850 5,10,15 hr	CO ₂ -N ₂ , Vapor	Cáscaras de arroz, bagazo de caña, cáscaras de nuez.
		7 días	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -H ₂ SO ₄	
18	550 180 N ₂	350- 900	Vapor, aire	Olote de maíz
		700 60	KOH	
60	600-700 - Vacío	- -	-	Cañas (reeds)
61	400-800 60 Sin aire (arena)	700 60	Vapor, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ + NH ₄ S ₂ O ₈ , ZnCl ₂	Restos de palma (Coír pith)
57	600-1000 120 N ₂	700-950 -	CO ₂	Arbustos (Rockrose)
37	600 120 Im. N ₂ -	800 60	CO ₂ H ₂ SO ₄ , KOH	Restos de palma (Oil-palm stones)
62	190-250 15 Aire Tostados no carbonizados	- -	-	Granos de café, té verde, té, piel de yuzu, aloe, quitosán, zeolita natural
63	727 180 Vacío	797-897 120	Vapor, NH ₃	Carbón activado comercial D43/1 (Carbo-Tech, Essen, Germany)
	80 180 HNO ₃			

25	450-800 90 Im N ₂	- 90-240	H ₃ PO ₄ H ₃ BO ₃	Aserrín de pino
64	850 300 Im CO ₂	- -	CO ₂	Cáscaras de almendra, semillas de durazno y semillas de olivo
31	-	- -		Algas
38	400-900 30 Im aire	=	H ₃ PO ₄	Copolímeros
39	900 - Ar	97 360	HNO ₃	PVC-PVDC Carbón comercial
40	500-900 180 min Im N ₂	500-900 180	KOH	Resinas de Fenol-formaldehído
		500-900 180	CO ₂ KOH	
41	1050 - N ₂	900 120	CO ₂	Gel de resorcinol y Formaldehido
42	675-850 - Im N ₂	400 120	H ₂ SO ₄ Aire,	Sucrosa, Azúcar de mesa
	400-950 60-240 N ₂	=	KOH	Diversos polímeros
43	950-1050 120 He	- -		Resinas Fenol-formaldehído
65	800 180 N ₂	400 20-60	aire	Sucrosa
66	- - -	- - -	CaSO ₄	Desechos de la industria del aluminio (red mud)

La mayoría de los precursores de carbón activado presentados en la Tabla 1, son desechos de la industria (agricultura, vinos, maderera, fundición, etcétera). Pero también es de uso común recurrir a los carbones bituminosos (minerales) y a las resinas o polímeros.

El uso de carbones activados, es principalmente para remover contaminantes orgánicos (hidrocarburos, fertilizantes) e inorgánicos (metales pesados) y es ampliamente usado debido a las propiedades físicas y químicas de su superficie. Como producto de la creciente industrialización en el país, se han incrementado los desechos de metales pesados en el ambiente. El término de

metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga un peso atómico entre 52 y 207 u.m.a. y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Los ejemplos de metales pesados incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), el arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), aluminio (Al), cobre (Cu) y el plomo (Pb). En la Figura 8 se muestran las dimensiones en nanómetros, de los átomos antes mencionados, que corresponden a los metales pesados.

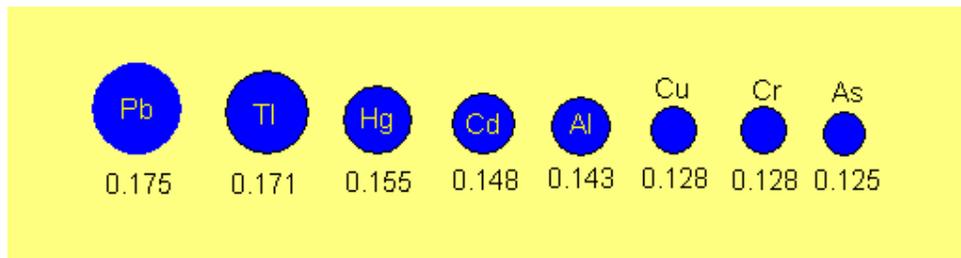


Figura 8 Dibujo que representa los átomos de metales pesados, en donde se muestra su tamaño relativo expresado en nanómetros. Aquí se pueden comparar las dimensiones de una manera práctica [5], de esta manera se ve que el más grande es el Pb y el menor el As.

En seres humanos, la bioacumulación de metales pesados trae consigo diversos padecimientos. Se sabe que la exposición continua al cadmio se asocia a la disfunción renal [67], interviene con el metabolismo del calcio y el fósforo causando daño en los huesos. La exposición al plomo produce enfermedades principalmente en niños, al concentrarse en la sangre [68]. La acumulación de cobre en el hígado lleva a un daño progresivo de este órgano cuya expresión más severa es la cirrosis hepática. El depósito de cobre en el sistema nervioso central produce daño neurológico [69]. Los estándares internacionales limitan las concentraciones de cadmio en el agua para uso humano en 0.005 mg/l y de 39 mg/kg en biosólidos, por lo que es importante obtener materiales económicos que puedan remediar aguas residuales [70].

La principal fuente de introducción de metales pesados al medio ambiente es el vertimiento de aguas residuales sin previo tratamiento a cuerpos de agua superficiales, sistemas de drenaje públicos, al suelo y subsuelo. El agua contaminada proviene de las diferentes industrias, entre las que destacan principalmente las industrias mineras (extracción de zinc, oro, plata, cobre),

industrias fundidoras, de baterías (Cd y Ni) y de fertilizantes. Las descargas en los efluentes afectan la flora y fauna acuática causándoles diversas enfermedades.

El 97 % del agua de nuestro planeta corresponde al agua salada, el agua dulce representa 3% del total y de esta cantidad aproximadamente 69 % está congelada, un 30 % está constituida por aguas subterráneas y una cantidad no superior a 0.7 % se encuentra en ríos y lagos, por lo que solo tenemos acceso a una muy pequeña cantidad del agua del planeta [71]. En clima templado, la cantidad de agua que el hombre necesita diariamente se calcula en 2 litros. El agua se está convirtiendo en un bien escaso, ya que no cesa de aumentar su consumo como resultado del crecimiento de la población y el incremento del nivel de vida. En los países en desarrollo, el consumo y uso promedio de agua por habitante es del orden de 50 litros diarios, mientras que en las naciones industrializadas sobrepasa los 500 litros por día. El tratamiento de agua residual para su remediación tiene implicaciones económicas y de salud humana ya que 30,000 niños mueren cada semana por enfermedades debidas al consumo de agua contaminada [72].

Las tecnologías más importantes para la remoción de metales pesados incluyen la precipitación química, electroflotación, intercambio iónico, osmosis inversa, evaporación y adsorción en carbón activado [27]. La mayoría de estos métodos tienen desventajas como altos costos de inversión y de operación y problemas con la acumulación de las escorias o residuos.

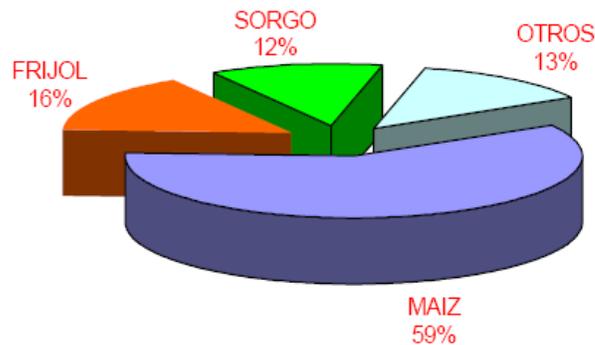
Es importante que se realicen estudios e investigaciones cuyo objetivo sea el de obtener métodos alternativos de remoción de metales pesados del agua. En este trabajo de tesis doctoral estamos planteando la producción de un carbón activado a partir de un desecho agrícola, de tal manera que finalmente el producto final no solo tenga propiedades mejores que los carbones activados comerciales sino que aporte algo al reciclado de materiales.

Cuando se busca emplear un material como materia prima en la fabricación de “carbón activado”, es indispensable asegurarse de que se puede obtener en cantidades suficientes para satisfacer la demanda. En México, el cultivo del frijol representa una tradición que satisface necesidades de carácter alimenticio, lo que le ha permitido mantenerse en la dieta de los mexicanos a todos los niveles socioeconómicos. Se produjeron 1,200,000 toneladas anuales de frijol en el periodo de 1990-1999, siendo Zacatecas, Durango, Chihuahua, San Luís Potosí y Guanajuato los principales estados productores con aproximadamente el 77 por ciento del total de superficie sembrada [73]. Después del maíz, el frijol ocupa el segundo lugar en importancia dentro de los principales cultivos en el país como se observa en la gráfica de la Figura 9(a).

La producción a nivel mundial se encuentra dominada por la India y Brasil, Figura 9 (b), por lo que cualquier tecnología o avance desarrollado en México para este grano básico se puede exportar a otros países productores de frijol. Con base a lo anterior y considerando las mediciones realizadas en el laboratorio, calculamos que, por cada kilogramo de frijol se generan aproximadamente 300 gr (30%) de vaina sin incluir la planta o forraje.

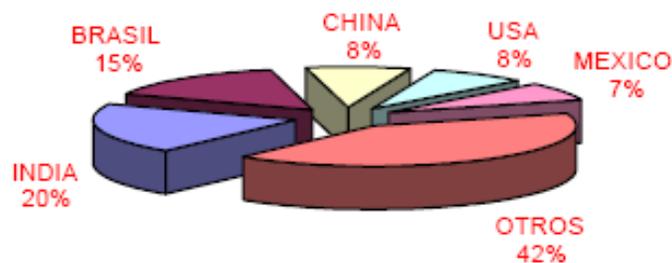
Dada la producción mencionada, esto representa 360,000,000 kg. de vaina al año. Después de la carbonización de la vaina existe una pérdida del 66% del peso, lo cual generaría 122,400,000 kg. de carbón activado al año. Por lo tanto, debido a la abundancia de frijol y por consecuencia de la vaina, se puede asegurar la disponibilidad de materia prima propuesta en el presente trabajo.

SUPERFICIE SEMBRADA PROMEDIO DE LOS DIEZ PRINCIPALES CULTIVOS 1990-1999



(a)

PARTICIPACION DEL FRIJOL EN LA PRODUCCION MUNDIAL PROMEDIO 1996-1998



(b)

Figura 9 Distribución de cultivos sembrados en México en el periodo 1990-1999 (a), donde se observa que el maíz es el grano más cultivado (59%), seguido del frijol (16%). En (b) se muestran los principales países productores de frijol, la India tiene el primer lugar en producción con un 20 % del mercado, mientras que México ocupa el quinto lugar en importancia con un 7% de la producción mundial.

2.4 Producción de carbón activado a partir de vaina de frijol.

Para la obtención del carbón activado se usó vaina de frijol (*Phaseolus vulgaris*) que tenía 6 meses a partir de la cosecha del frijol, por lo que en ese momento ya se encontraba con un bajo grado de humedad ($\leq 10\%$). Se molió en un molino para grano Braun tipo 4041, modelo KSM-2 (ver Figura 10 a). Se emplea un tamiz U.S.A. Standard test sieve No. 12 (1.7 x 1.7 mm) para obtener un tamaño de partícula no mayor a 2 mm (Figura 10 b). A continuación presentamos los diferentes estudios que se realizaron en este material para caracterizarlo y así determinar sus propiedades físicas y químicas.



(a)



(b)

Figura 10 Molino para grano empleado para la molienda de la vaina (a) y tamiz para limitar el tamaño de partícula a menos de 2 mm (b).

2.5 Análisis termogravimétrico del material

Esta prueba se realiza con el fin de determinar la pérdida de masa con respecto a la temperatura, de tal modo que se pueda observar el punto óptimo de carbonización del material. Esto se lleva a cabo en un TGA Q 500 V6.3 Build 189 (TA Instruments), el tamaño de la muestra fue de 20 mg, el rango de temperatura fue de 25°C hasta 900 °C con incremento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Con este equipo se obtiene la pérdida de peso de la muestra con respecto a la temperatura.

2.6 Carbonización de la vaina

En cada experimento se toman 3 gr de la vaina tamizada y se coloca en el interior de un tubo de cuarzo (posición 1) con un flujo de argón a 0.5 L/min, y este se introduce abruptamente dentro de un horno tubular el cual se encuentra a 270 °C, Figura 11. Se mantienen estas condiciones durante 20 minutos (posición 2) y se saca el tubo para ser enfriado a hasta temperatura ambiente, se registra una pérdida de material de aproximadamente el 66% en peso. Se toman 2 gr del material carbonizado y se lava con agua destilada-desionizada hasta alcanzar un pH 7 y el agua se muestra libre de polvos finos y se seca a 95 ° C durante 5 horas. Esta muestra se etiqueta como *Original (CO)*.

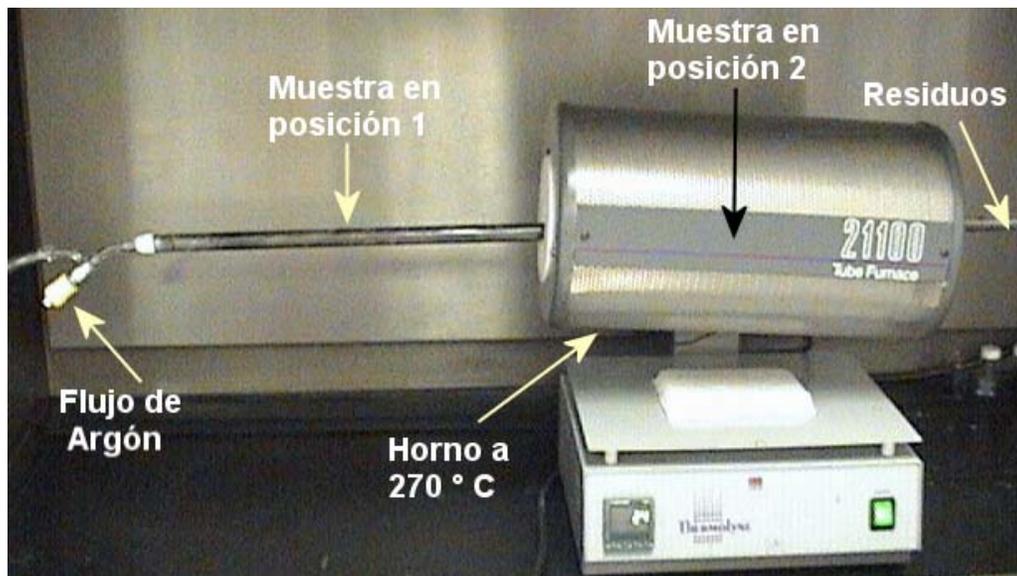


Figura 11 Horno empleado para la carbonización de la vaina de frijol donde se muestra la temperatura y los diferentes elementos que componen el experimento, así como la posición de la muestra al momento de ser carbonizada.

2.7 Activación del carbón

El principal objetivo de la activación, es incrementar la densidad de grupos funcionales en la superficie del carbón. Se emplean 100 ml de agua y ácido nítrico 4 N, a esta solución se agregan 2 gr de material carbonizado, la mezcla se mantiene en agitación a una temperatura de 80 °C durante 20 minutos con un flujo de argón de 0.5 lt/hr, Figura 12.

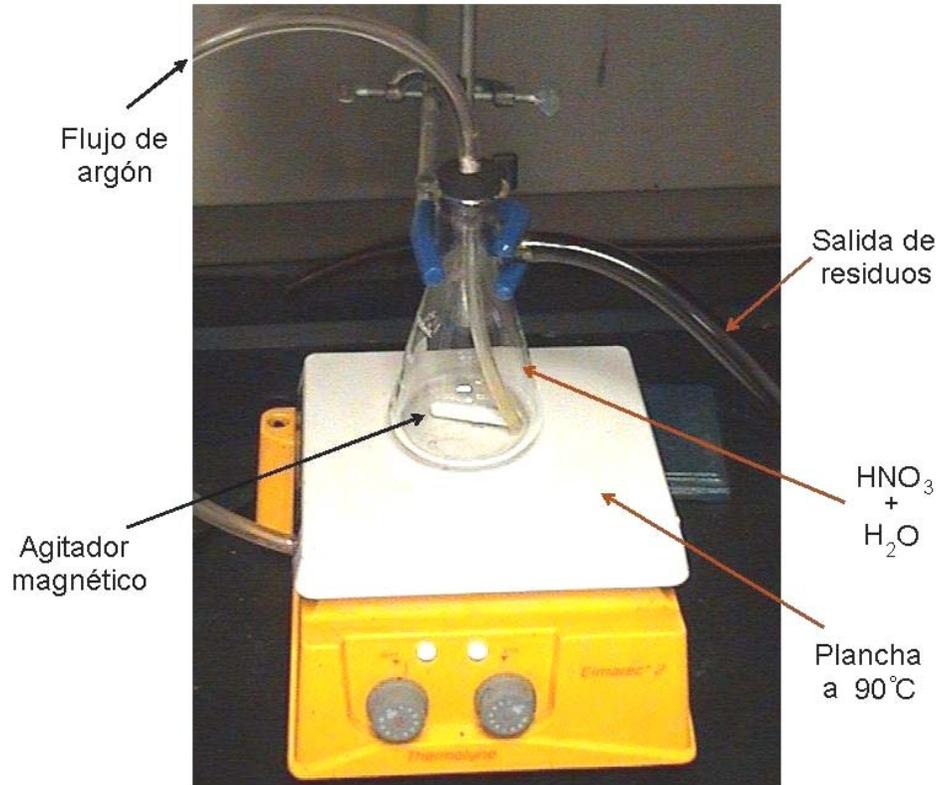


Figura 12 Disposición de los elementos necesarios para efectuar la activación del carbón. El material se coloca dentro de un matraz, el cual tiene en su interior un agitador magnético movido por una placa de agitación, esta a su vez se mantiene a 80° C durante todo el proceso.

Después la muestra se filtra y se lava con agua destilada-desionizada hasta alcanzar un pH de 7 y el agua este libre de polvos finos y finalmente se secan a 90° C. Esta muestra se etiqueta como *Activada (CA)*.

2.8 Adsorción de cadmio

Esta prueba se realiza para determinar la capacidad de adsorción del material, dependiendo de las condiciones como pH y del metal que se trata de extraer de la solución. Se prepara una solución estándar a 200 mg/l de cadmio (II) a partir de $\text{CdN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, después se preparan diferentes diluciones para obtener concentraciones desde 5-200 ppm de cadmio. Se extraen 20 ml de las diferentes diluciones como control para medir las concentraciones iniciales de cadmio. Los estudios de adsorción se llevaron a cabo con 0.30 gr de adsorbente y 110 ml de solución de Cd^{2+} , Figura 13. El pH de los experimentos se ajustó diariamente hasta obtener un valor constante de

7. La muestra fue agitada a 90 rev/min a temperatura ambiente (25 °C). Cuando la mezcla del carbón y las diluciones de cadmio alcanzan el equilibrio (aproximadamente 5 días) se extraen 45 ml de la solución y se centrifuga en una Thermo IEC Centra CL2 a 4000 rpm por 20 minutos para su posterior análisis.

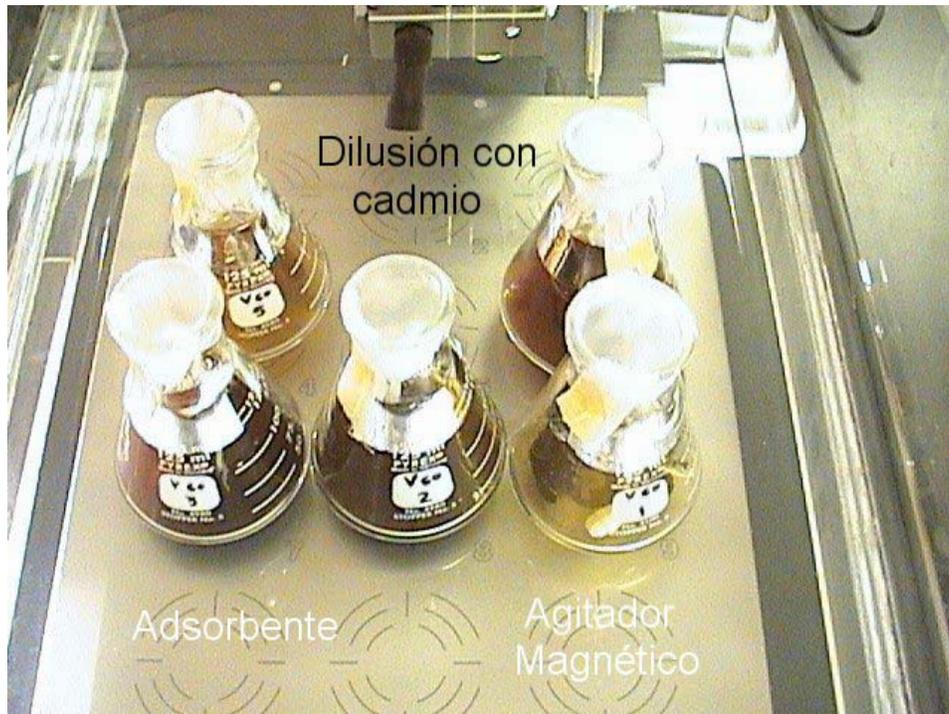


Figura 13 Experimento de adsorción en donde se emplean matraces Erlenmayer, estos contienen la mezcla de la solución de cadmio (contaminante) y el carbón activado (adsorbente). Dentro de los frascos se colocan agitadores magnéticos de plástico, con el fin de generar movimiento a través de la placa de agitación.

2.9 Elaboración de Isotermas de adsorción

Se empleó un espectrómetro de adsorción atómica Perkin-Elmer modelo AAnalys 400 para determinar la adsorción de cadmio. Se emplearon 20 ml de solución de la muestra control y del experimento en el equilibrio para realizar las mediciones.

Se elaboraron las isotermas de adsorción [31] para obtener la cantidad de metal removido (q_e [=] mg/g) por el material de carbón q_e (mg/g) mediante la fórmula:

$$q_e = \frac{C_i V_i - C_e V_e}{w}$$

Donde C_i y V_i es la concentración y el volumen inicial de metal en la solución, C_e y V_e es la concentración al final del experimento, w es el peso del adsorbente. Las mediciones se hicieron por triplicado y se obtuvo una curva de calibración en el equipo con un coeficiente de correlación de 0.999.

2.10 Microscopio electrónico de Barrido y Difracción de Rayos X

Para el análisis físico del material se usó el Microscopio Electrónico de Barrido (*MEB*), y el análisis de Dispersión de Rayos X (*EDX*) para determinar la composición cualitativa de las muestras (puntual). Se obtienen imágenes de *MEB* con voltaje variable, empleando un equipo Philips XL30 SFEG y un Philips CM200-FEG. Para obtener los difractogramas de Rayos X se empleó un Difractómetro de Rayos X Bruker D8 advance con ángulo de 10° a 100° y radiación Cu-K α $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

2.11 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)

Se empleó un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) Jeol JSPM-5200 Scanning Probe Microscope para determinar la morfología superficial de la muestra y obtener imágenes tridimensionales con el fin de corroborar resultados obtenidos mediante otras técnicas. Las muestras se depositaron sobre placas de cuarzo para su observación.

2.12 Microscopio Electrónico de Alta resolución (METAR)

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión (METAR) JEOL JEM 4000 EX HRTEM y un FEI Tecnai F20 a 400 y 200 kV respectivamente, se emplearon porta muestras de cobre para depositar la muestra de carbón. Esta herramienta se emplea para determinar de manera aproximada la estructura a escala nanométrica.

2.13 Resultados

El análisis termogravimétrico es muy importante, ya que con base a esta grafica se decide la temperatura mas adecuada para el proceso de

carbonización. Si se eleva demasiado la temperatura es posible que haya grandes pérdidas de material, por lo que hay que considerar una temperatura intermedia, en cambio si la temperatura es muy baja no se tendrá una carbonización completa. En este sentido, después de hacer este análisis (ver Figura 14) se decidió tomar la temperatura de 270 °C. A esta temperatura se tiene una pérdida teórica del 30 %, pero puede aumentar dependiendo del tiempo de permanencia y de la velocidad de calentamiento. La Figura 14 muestra las curvas de *TGA*, donde el eje “y” de lado izquierdo corresponde a la pérdida de peso y el eje “y” del lado derecho su derivada *DTG* que corresponde a la derivada del peso con respecto a la temperatura, la cual se gráfica en el eje “x”. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

La curva *DTG* muestra tres picos a 63 °C, 230 °C, 338 °C demostrando la sucesiva evaporación en diferentes especies como H₂O, CO₂, CO, respectivamente. En la curva de *TGA* se muestra una pérdida de aproximadamente un 9.28% hasta 100 °C de calentamiento, lo cual se debe a la pérdida de agua y volátiles [74]. La segunda pérdida de peso con 9.33 % ocurre entre los 150 a 250 °C, como consecuencia de la evaporación de los compuestos orgánicos. Entre 250-350 °C, la pérdida es mayor, con aproximadamente un 40 %, debido a la pérdida de CO y CO₂ [75]. De 350-600 °C existe una pérdida de 15 % (es probable que esto sea debido a material orgánico remanente), y empieza a disminuir la velocidad en la pérdida de peso, debido a la formación de cenizas (inorgánicos). Al final de la muestra el remanente es de aproximadamente 23% que corresponde al carbono que no reaccionó y a las cenizas.

De acuerdo a estos resultados y para que no perdamos demasiada muestra, este material debería ser carbonizado a una temperatura entre 250-300 °C. La ventaja de emplear bajas temperaturas sería una producción a menor costo, lo que facilitaría su aplicación. Decidimos realizar la carbonización a 270 °C debido a que es una temperatura intermedia.

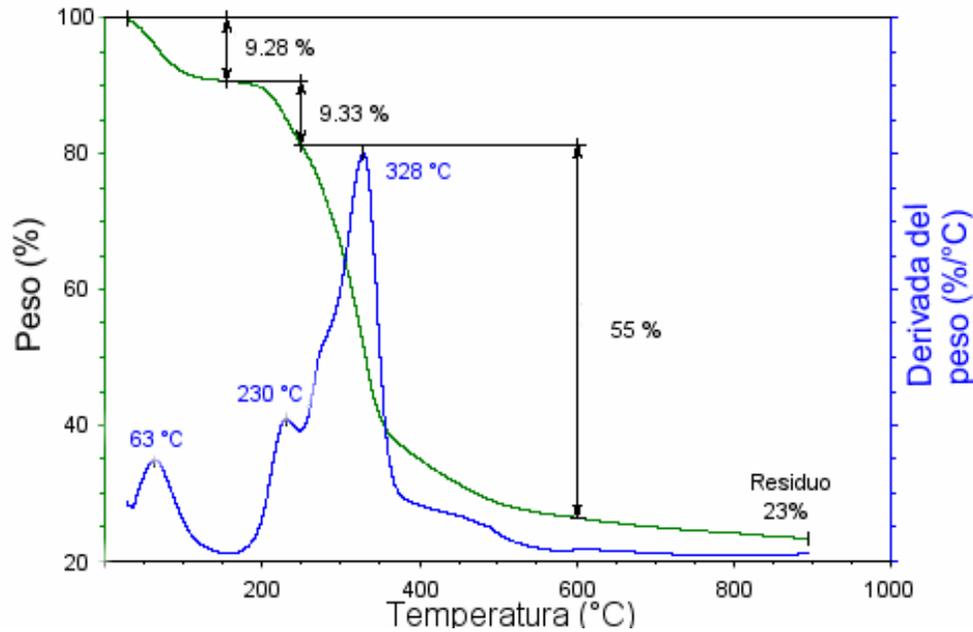


Figura 14 Análisis termogravimétrico realizado en la vaina de frijol, donde se muestra la pérdida de peso, eje y lado izquierdo, en función de la temperatura (eje x) y en el eje y lado derecho se muestra la derivada de la curva de pérdida de peso.

La Figura 15 muestra el espectro de infrarrojo en la región de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al carbón activado (CA) y al carbón original (CO). La banda a 1186 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-C [89], la cual aparece en ambos materiales CA y CO. El espectro que corresponde al CO muestra un pico amplio en el rango de $2900\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de CH_2/CH_3 [91]. El carbón activado que fue oxidado (CA) muestra un pico a 1714 cm^{-1} que suele asignarse a la vibración de la unión C=O que caracteriza a los grupos carboxilo o carbonilo y los picos a 2853 y 2927 cm^{-1} corresponden a la vibración CH_2/CH_3 [92, 69]. Por lo anterior, se puede deducir que el CA contiene grupos oxigenados en la superficie lo cual significa una mayor actividad que el CO, esto a su vez se puede interpretar como una mayor capacidad de remoción de cationes o especies químicas. Es sabido que los grupos oxigenados son usados como sitios activos para adsorber cationes en solución acuosa. Estos grupos ácidos se localizan principalmente en los bordes de los planos grafiticos.

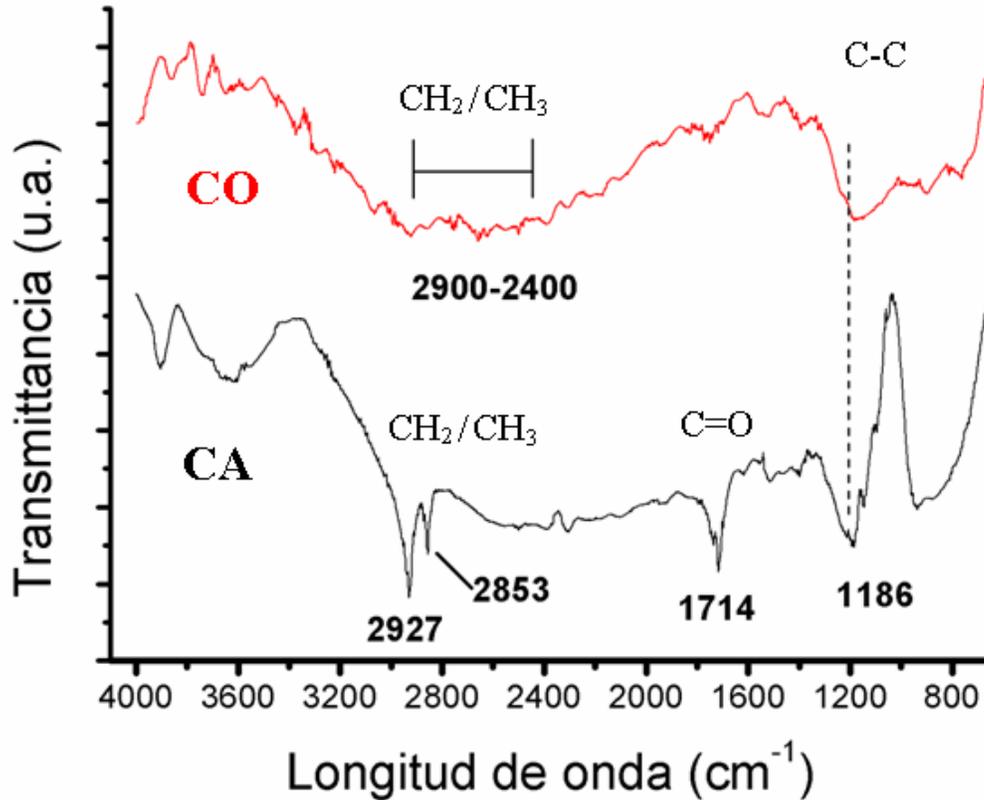


Figura 15 Espectro de infrarrojo que muestran los grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras *CO* y *CA*. El eje “y” corresponde a la transmitancia en unidades arbitrarias, mientras que el eje “x” corresponde a la longitud de onda. Cada pico (2900-2400, 2927, 2853, 1714, 1186, 880) representa absorción de las ondas emitidas de ciertas moléculas, adheridas a la superficie del material.

Empleando microscopía electrónica de barrido (MEB) se pueden medir los microporos de la muestra antes de ser carbonizada (cruda) y se puede determinar la morfología de la fibra de frijol de manera longitudinal y perpendicular como se muestra en la Figura 16 (a,c). En la Figura 16 (b,d) se aprecia que los poros son canales o tubos que atraviesan longitudinalmente la fibra y tienen un diámetro que varía de los 3-15 μm aproximadamente. En la Figura 16 (f) se muestran las paredes de los poros con espesor de pared aproximado de 1 μm .

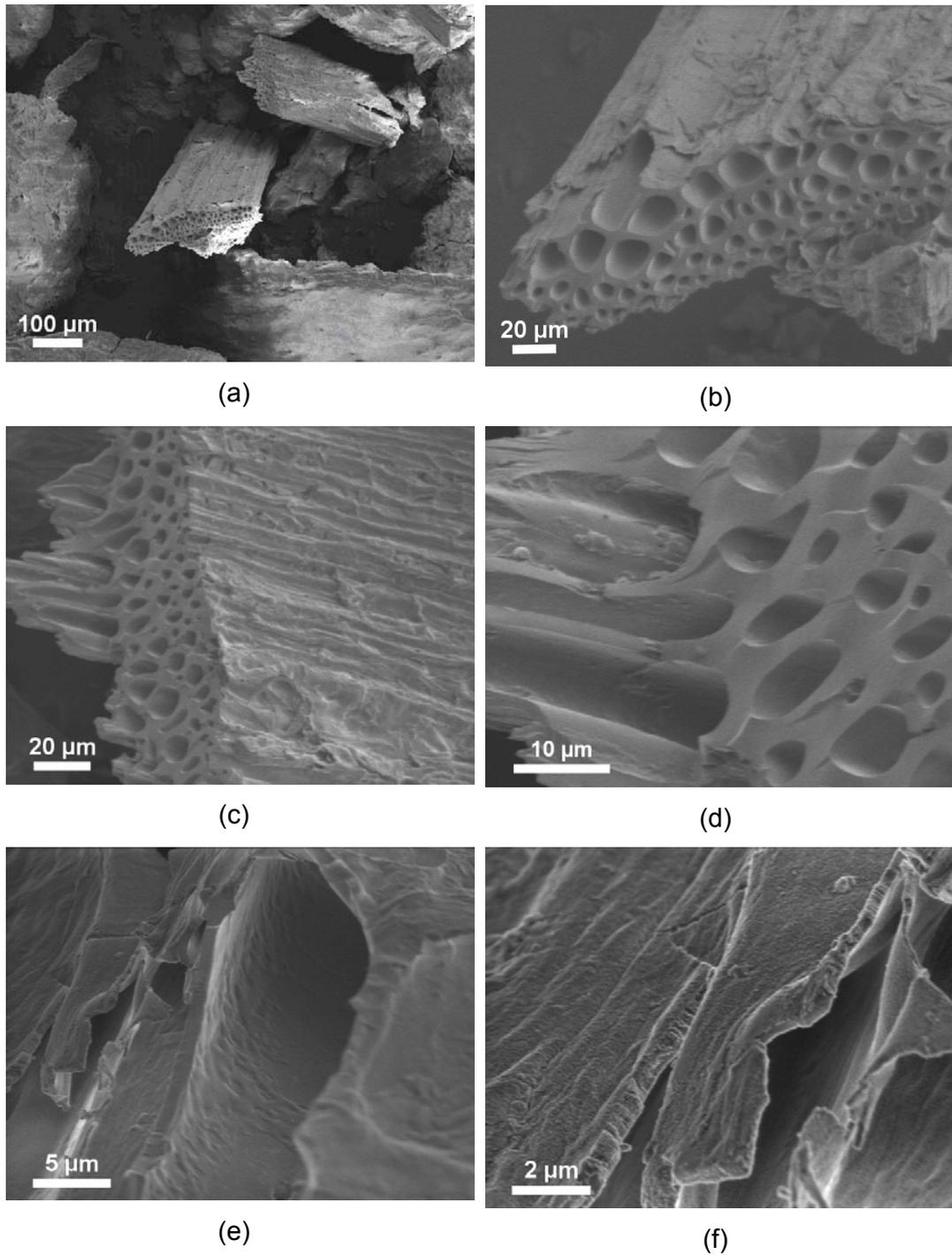


Figura 16 Imagen que muestra la estructura de la vaina de manera longitudinal (a-b), perpendicular (c-d), las dimensiones de los canales y la estructura interna de las paredes en (e) y (f) respectivamente.

En la Figura 17 (a) se muestra la estructura del material carbonizado (CO), donde se aprecian una estructura fibrosa y compuesta de canales longitudinales. La estructura mostrada en la Figura 17 (b) se llama vacuola, la

cual tiene una forma semicircular y es característica en la vaina de frijol. Las plantas guardan calcio y otros elementos donde algunos compuestos se forman por biomineralización [93]. La Figura 17 (c) muestra el material después de la activación con ácido nítrico, con lo que se rompe la estructura y se logra remover el calcio como se aprecia mas claramente en la Figura 17 (d), lo cual incrementa el área de contacto disponibles para la adsorción.

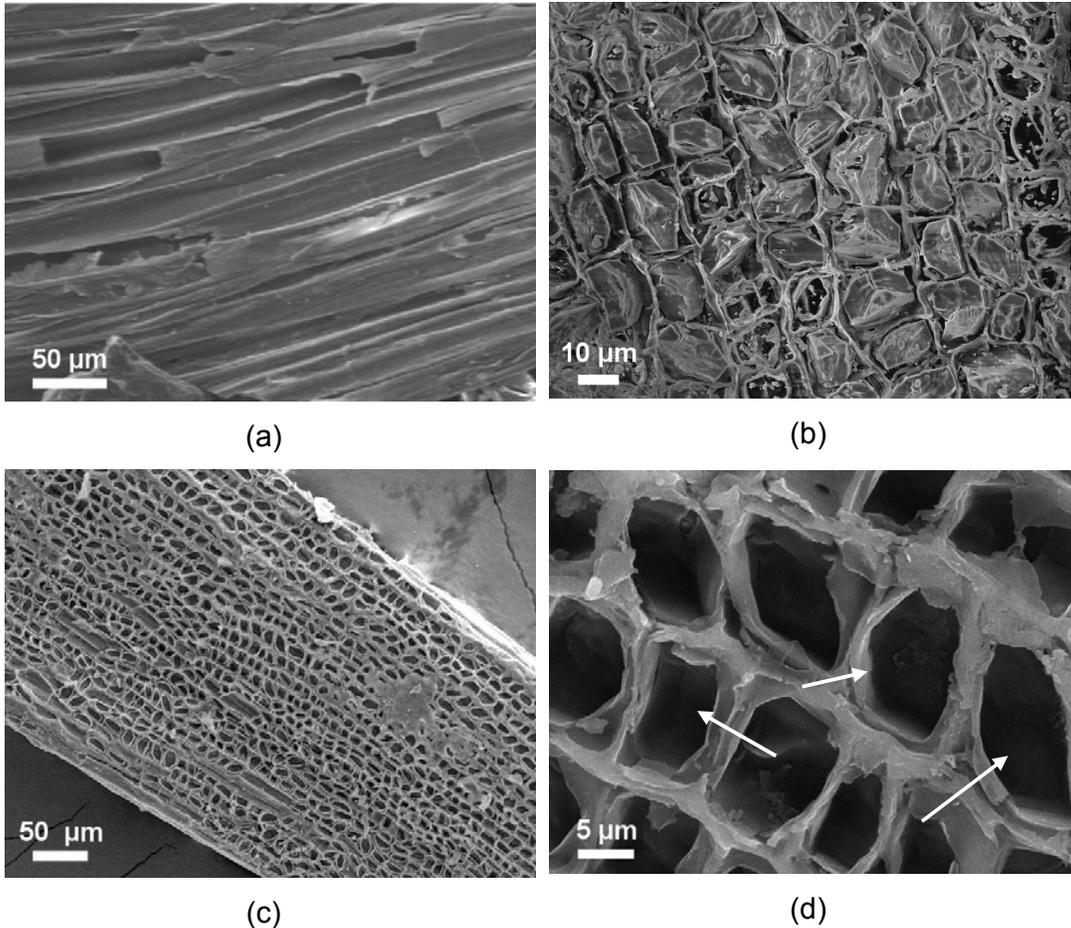


Figura 17 Se muestra la estructura de la vaina carbonizada y lavada con agua (a-b) y después de la activación con HNO₃ (c-d). Se logra apreciar, la forma semicircular de las vacuolas en (b) y el desprendimiento de los depósitos de calcio contenido en ellas indicado mediante flechas en (d).

En la Figura 18 se muestran imágenes de MEB de una muestra de carbón comercial (Filtrisorb F400) en donde se aprecia la morfología superficial. A estas magnificaciones no se aprecian poros en la superficie como en el caso de la vaina (CA y CO).

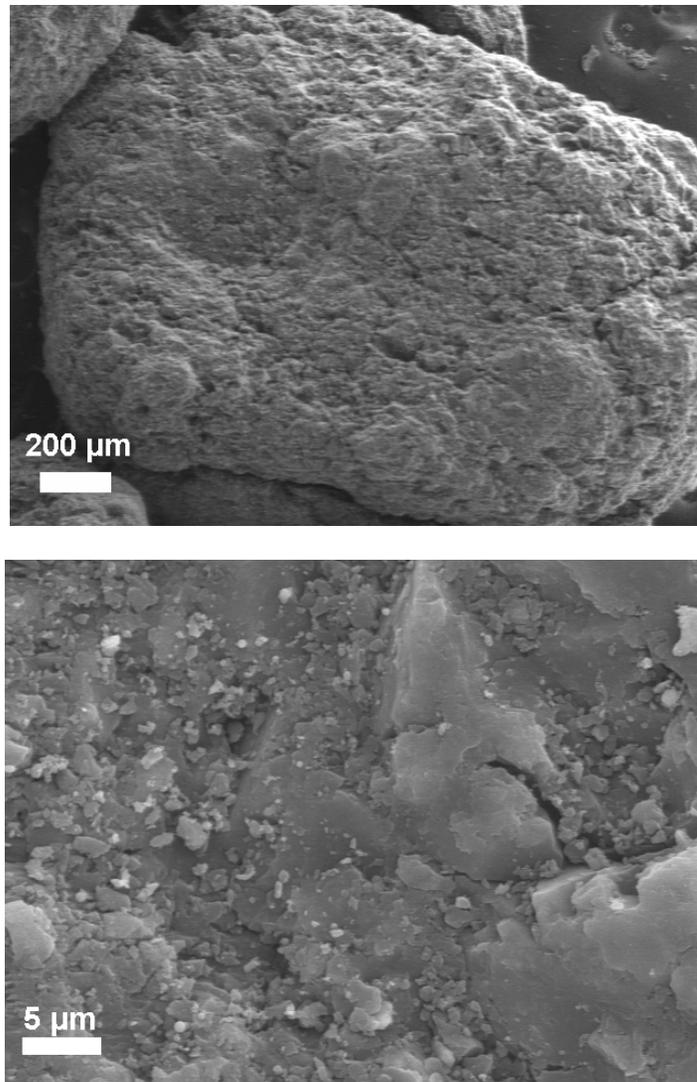


Figura 18 Imágenes de carbón comercial granular, obtenidas mediante MEB donde se muestra la morfología superficial. A estas escalas de observación, no se aprecian poros o alguna morfología en particular.

Una de las cosas más importantes de los carbones activados es la morfología de la superficie. El equipo empleado fue un JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope con barridos desde niveles atómicos hasta $50\ \mu\text{m}$ de longitud. En la Figura 19 (a) se muestra una imagen de MEB de la superficie, en donde se muestra una estructura fibrosa, esto con el fin de comparar con los resultados obtenidos mediante MFA. En las Figura 19 (b) se muestra una imagen en el modo de fase sobre la superficie de CA, en las cual se aprecia de una manera más clara que en *MEB*, la morfología fibrosa de la muestra. Con el MFA se pueden generar imágenes tridimensionales como en Figura 19 (c), donde se

muestra una imagen de “topografía” tridimensional de la superficie de CA, la cual muestra una morfología diferente, ya que esta imagen corresponde a la superficie de una de las fibras antes mencionadas. En la Figura 19 (c-e) se muestra a una escala menor las paredes que forman los poros de la estructura. De aquí (Figura 19 c-d) podemos concluir que a pesar de que las imágenes tienen distintas dimensiones, para efectos prácticos se sigue observando la misma estructura, con lo cual queda al descubierto la estructura similar a diferentes escalas (fractal) que normalmente muestran las plantas en varias partes de su estructura, en este caso en particular, en la vaina del frijol.

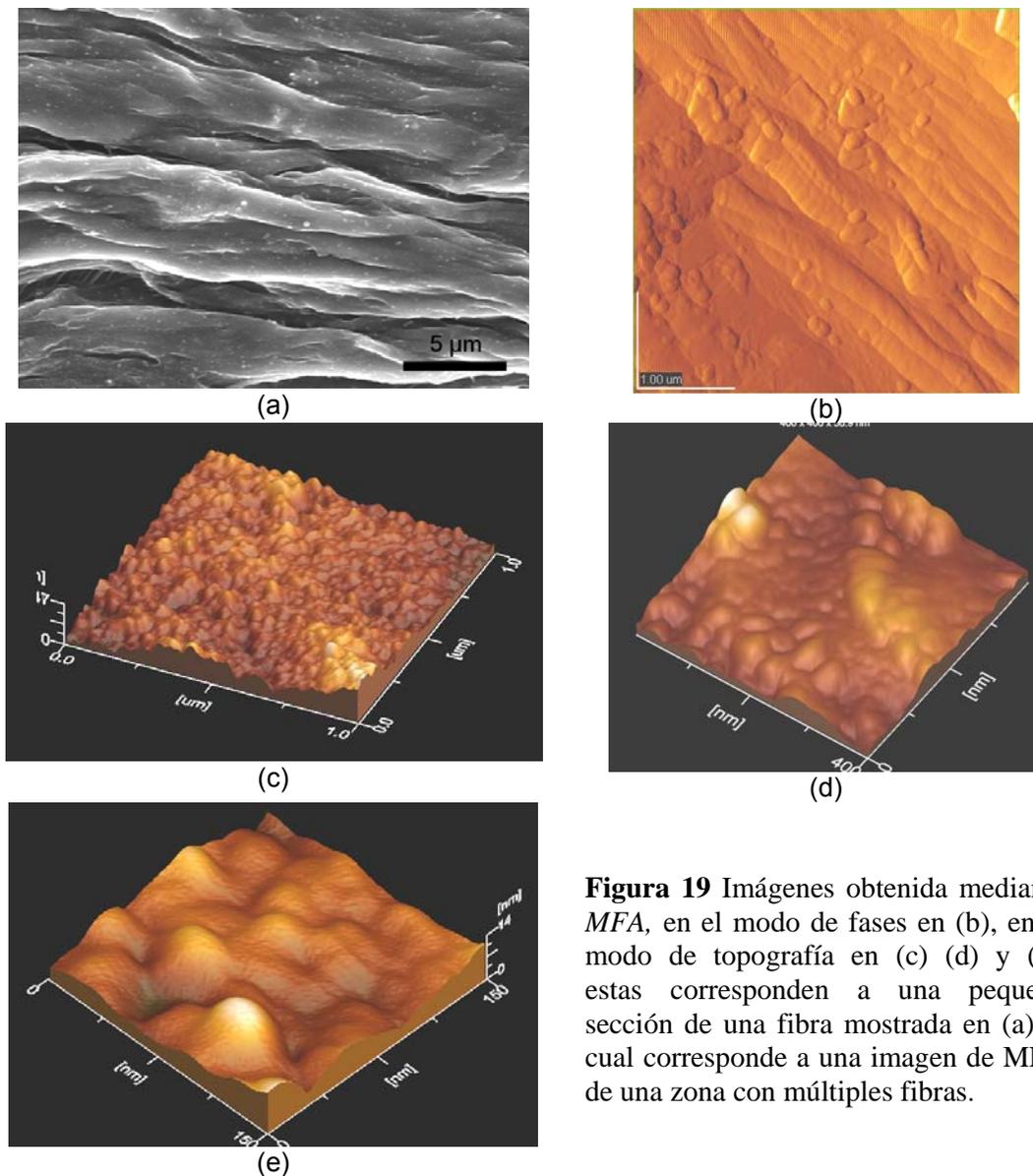


Figura 19 Imágenes obtenida mediante MFA, en el modo de fases en (b), en el modo de topografía en (c) (d) y (e), estas corresponden a una pequeña sección de una fibra mostrada en (a) la cual corresponde a una imagen de MEB de una zona con múltiples fibras.

En la Figura 20 (a-b) se muestran imágenes obtenidas mediante MEB de las partículas de las muestras *CO* y *CA* respectivamente. Estas partículas se mezclaron previamente en una solución acuosa de cadmio a 100 ppm. La Figura 20 (c) muestra la composición superficial que corresponde a las líneas dibujadas en las imágenes de la Figura 20 (a-b) donde 13 puntos forman conforman un perfil de 800 nm de longitud. En forma similar la Figura 20 (d) corresponde a la Figura 20 (b). En la Figura 20 (c) el perfil muestra los elementos C, O, Ca y Cd como principales componentes. En el caso de la Figura 20 (d) el perfil muestra únicamente C, Cd y O, lo que muestra que el calcio se elimina en el proceso de activación. Se hace notar que hay más oxígeno en la muestra tratada con HNO_3 , y esto tiene un importante efecto en las propiedades del carbón activado. Estos resultados sugieren que el cadmio aparentemente fue adsorbido sobre la superficie del carbón en lugar de la precipitación de este, debido a que el perfil muestra la misma cantidad de cuentas de cadmio lo que elimina la posibilidad de aglomerados.

Los valores totales del mapeo elemental correspondientes a la Figura 20 (a-b) se resumen en la Tabla 2. Después de la activación disminuyen las cantidades de Na, Mg y K y el calcio se elimina por completo. El valor del oxígeno fue más alto para la muestra oxidada *CA* demostrando la presencia de una mayor densidad de grupos funcionales oxigenados. Los resultados también muestran de manera cuantitativa el incremento en la adsorción de cadmio en el carbón activado. Con esto vemos que la funcionalización del carbón, es mejor en *CA* posiblemente por la presencia de grupos oxigenados que aparecieron debido al proceso de activación.

Tabla 2 Composición elemental de las muestras *CO* y *CA* (% Peso)

	C	N	O	Mg	K	Na	Ca	Cd
<i>CO</i>	84.836	2.519	6.346	0.220	0.410	0.421	0.820	4.424
<i>CA</i>	79.826	2.534	7.217	0.041	0.055	0.073	0.000	10.251

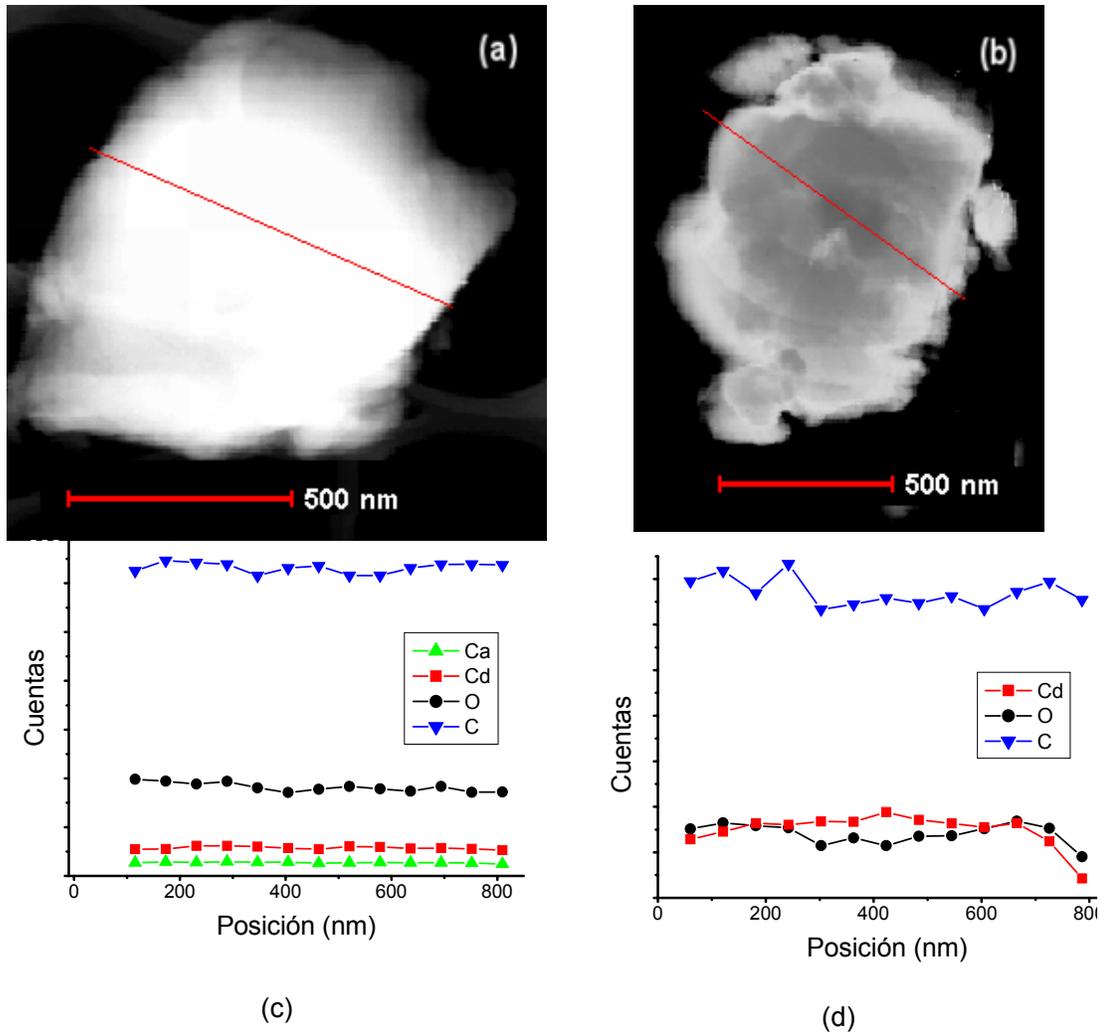


Figura 20 Imágenes de partículas *CO* en (a) y *CA* en (b) obtenidas mediante MEB, en (c-d) se aparecía el mapeo elemental, trazado como una línea sobre las partículas de *CO* y *CA*. En (c) se pudieron identificar los elementos Ca, Cd, O y C mientras que en (d) no se detectó Ca, esto debido a la activación con ácido que recibió la muestra activada.

Para determinar la estructura, orientación y organización de las láminas de carbón, las muestras fueron analizadas usando METAR. Las imágenes de la Figura 21 (a-b) muestran la nanoestructura de la muestra *CO*, la cual está formada principalmente por material en donde no se distingue un orden a esa magnificación con excepción de la presencia de algunos planos gráficos en los bordes de la muestra.

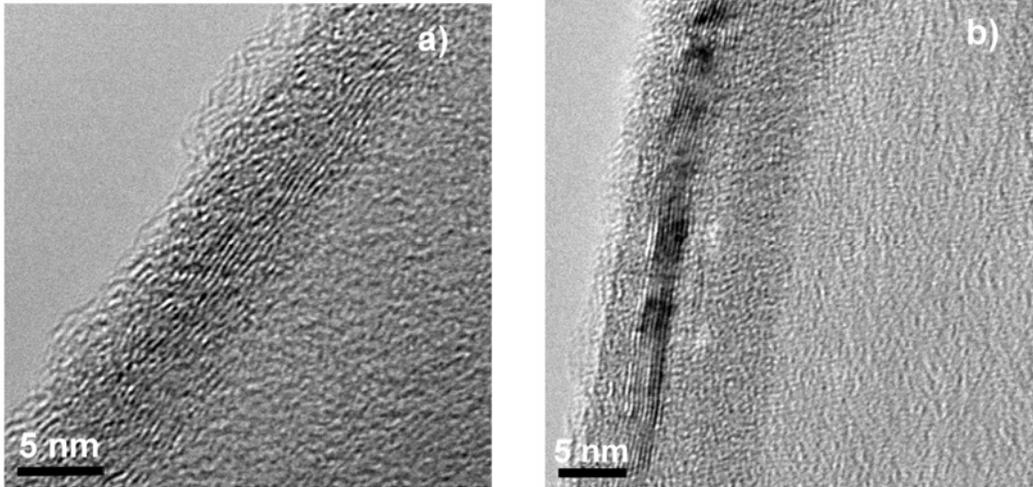


Figura 21 Estructura del carbón original (CO) vista mediante METAR, la cual muestra una combinación de planos grafiticos en los bordes y material amorfo hacia el centro de la muestra.

En el caso de la Figura 22 (a-b) la muestra CA consiste exclusivamente de material que no presenta un orden aparente y donde no se pudo observar la presencia de planos grafiticos en la muestra. Es necesario señalar que después del proceso de activación este tipo de estructura en los bordes desaparece, lo cual podría afectar su reactividad al tener una mayor cantidad de átomos de carbono con enlaces libres.

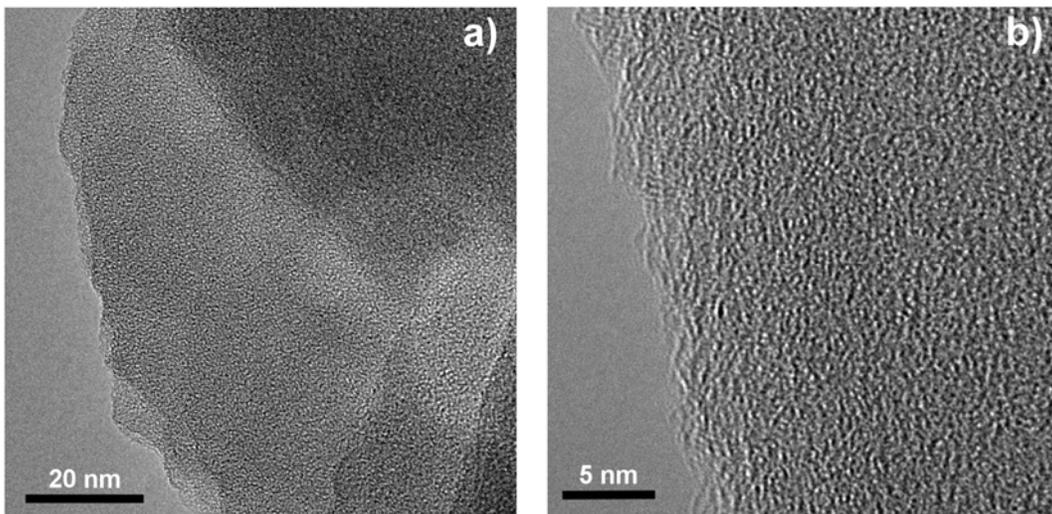


Figura 22 Imágenes obtenidas mediante HRTEM, donde se muestra la falta de estructura del carbón activado (CA), lo que se podría interpretar como un carbón amorfo.

La Figura 23 (a-b) muestra la estructura del carbón comercial (F400) la cual consiste en planos grafiticos doblados para formar una estructura conocida como “glassy carbon” o carbón vítreo [12-16]. Este tipo de estructura puede afectar la reactividad, disminuyéndola al punto de hacer al material inerte e inclusive no permeable a gases y líquidos, esto debido a que presenta un mayor orden si lo comparamos con las muestras CO y CA. Lo anterior se discute ampliamente en las referencias [12-16].

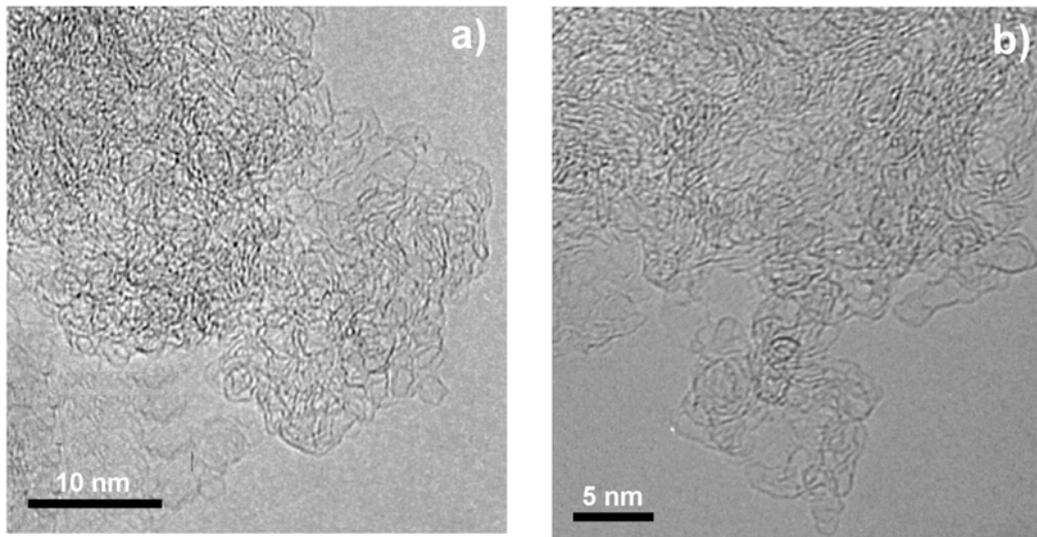


Figura 23 Estructura del carbón comercial. Esta estructura es llamada carbón vítreo y se compone de planos grafiticos entrelazados de diversas formas. Se sabe que esta estructura es impermeable a los fluidos y es resistente al ataque de ácidos.

Los análisis de rayos X que se muestran en la Figura 24 indican que el CA no manifiesta claramente ninguna fase ordenada a este grado de precisión y en su patrón de rayos X solo es posible observar un pico muy ancho que es característico de los materiales amorfos. El perfil de color verde corresponde al portamuestras de vidrio que se empleó para colocar las muestras dentro del equipo de rayos X, con esto se puede determinar (por comparación) si un material es amorfo, e inclusive la señal que aporta el portamuestras a los demás perfiles. En el caso de CO es posible observar una región que corresponde al material amorfo y un pico en $\approx 25^\circ$ (2θ) que corresponde a una distancia interplanar de ≈ 3.62 Å. El hecho de que la distancia interplanar del CO sea de ese tamaño se debe probablemente al desorden de los pocos planos tipo grafito contenidos en la muestra, como se vio anteriormente mediante METAR. En el caso del carbón comercial existe un pico en $\approx 27^\circ$ (2θ) lo cual

corresponde a una distancia interplanar de 3.32 Å. Además se aprecia un pico muy ancho con un máximo en $\approx 24^\circ$ (2θ), lo cual puede indicar algunas partes desordenadas que están presentes en este material. La distancia interplanar del carbón comercial podría corresponder a carbón vítreo grafitizable [79], esto debido a que las propiedades de los carbones vítreos varían ampliamente dependiendo si provienen de fuentes naturales (mineral) o artificiales (resinas) y además del tratamiento térmico al que fue sometido [79-81]. Un mayor grado de desorden significa mayor concentración de defectos y una mayor probabilidad de que estos defectos se conviertan en enlaces carbono-oxígeno, lo cual ayuda a unir diferentes tipos de átomos a la superficie. No únicamente la química de la superficie, la estructura porosa o el área superficial tienen importancia para las propiedades de adsorción [48], si no también la presencia o ausencia de estructura cristalina puede modificar las propiedades del carbón activado.

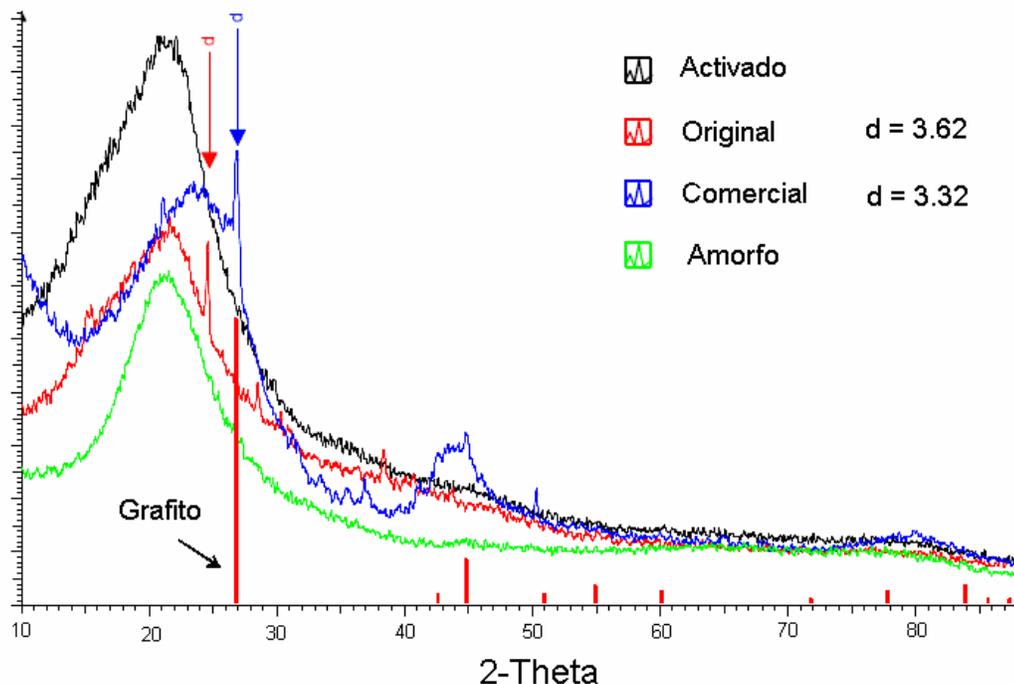


Figura 24 Rayos x de las muestras *CO*, *CA* y comercial. Estos datos ayudan a confirmar las propiedades de los materiales en bulto, obtenidas por otras técnicas. El perfil en color negro corresponde al carbón activado (*CA*), el perfil en color rojo representa el carbón original (*CO*) en donde se aprecia una parte amorfa y un pico que corresponde a alguna clase de orden similar a planos grafiticos, el perfil azul al carbón comercial el cual muestra un pico que coincide exactamente con la señal de un plano grafitico. El perfil en color verde corresponde al portamuestras de vidrio (amorfo).

En las estructuras gráficas, con una estructura altamente ordenada, la adsorción toma lugar principalmente por los componentes dispersos de las fuerzas de van der Waals, pero el ordenamiento aleatorio de hojas aromáticas imperfectas en el carbón activado resulta en valencias ocupadas de manera incompleta y por lo tanto electrones no apareados, especialmente en los bordes [94], y esto puede influenciar en el comportamiento de la adsorción, especialmente en las moléculas polares o polarizables [82]. Los grupos superficiales oxigenados son por mucho, la influencia más importante sobre las características físico-químicas y superficiales que rigen el proceso de adsorción.

La Figura 25 muestra las isotermas de adsorción de cadmio (II). Donde C_e es la concentración de equilibrio (mg/L) y q es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g). El carbón activado hecho a partir de vaina de frijol, ya sea activado (CA) o no (CO), muestra una capacidad de adsorción superior comparado con el carbón de uso comercial.

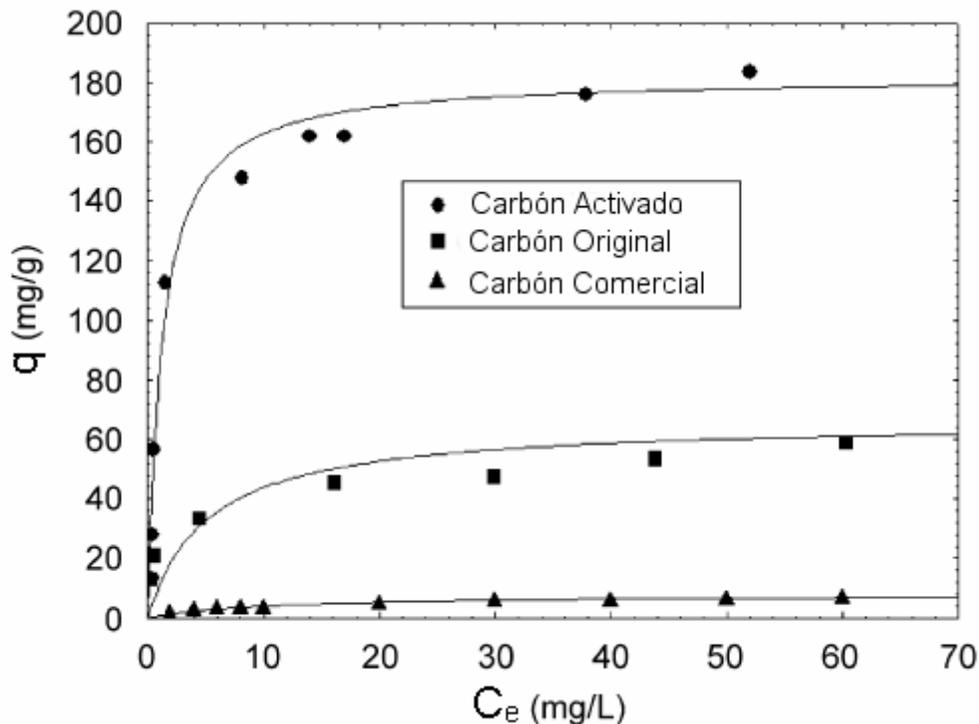


Figura 25 Isotermas de adsorción que muestran la capacidad de remoción de Cd (II) de las muestras CO, CA y comercial. En esta grafica se logra apreciar que la capacidad de CA para remover cadmio es mucho mayor que la capacidad del carbón comercial. El carbón comercial y el CO no están activados químicamente, y aun así el CO muestra una capacidad 4 veces mayor de remoción.

Los resultados muestran que el CO y el CA tienen 5 y 16 veces mejor capacidad de absorción que el carbón bituminoso (Filtrisorb 400) [83]. Esto significa que el material de estudio tiene potencial para formar sitios de adsorción y así remover metales pesados como el cadmio. Es importante notar que la adsorción de Cd por el carbón activado es muy baja con 11 mg/g como máximo. En la isoterma de las muestras CA y CO la adsorción a concentraciones menores a 1 mg/L fueron muy similares pero conforme aumenta la concentración la capacidad de remoción de CO fue menor que la de CA, con valores de saturación de 60 mg/g y 180 mg/g, respectivamente. En el caso de CA la adsorción fue muy elevada (112 mg/g) a bajas concentraciones (1,3 mg/L). En la Tabla 3 se resumen algunos materiales empleados para adsorción de cadmio donde se aprecia que el material del presente trabajo es uno de los más eficientes.

Tabla 3. Diferentes materiales y su capacidad de adsorción de cadmio [51]	
Adsorbente	Q_o (mg/g)
Ceniza volante	198.00
El presente trabajo	180.00
Ceniza volante lavada con ácido	180.00
Cáscara de coco carbonizada	93.20
Cáscara de cacahuate	89.40
Escoria (extracción de aluminio)	66.80
Hidróxido de Fe(III)/Cr(III)	40.50
Silica modificada	33.72
Carbón activado granular	11.10
Carbón de semilla de olivo	5.91
Musgo	46.60
Semilla de durazno	3.27
Goethita	3.08
Carbón de cáscara de almendra	2.70
Turba	21.13
Escoria de hornos	7.39
Antracita oxidada	28.1

Empleando EDX se determinó la cantidad de C, N y O presente en los materiales (Tabla 4). El carbón comercial muestra el menor porcentaje de oxígeno y el carbón activado muestra la más alta concentración de grupos oxigenados. Estos resultados son importantes ya que nos proporcionan información para explicar la diferencia entre las capacidades de adsorción de los materiales. Una de las razones por las que las muestras CO y CA

presenten altos niveles de adsorción del cadmio es posiblemente por la presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón son responsables de la remoción de cadmio, y esa puede ser una de las razones por las cuales la adsorción es menor en el carbón comercial.

Tabla 4 Se muestra el porcentaje atómico de C, N y O en las muestras.

Elemento	<i>Comercial</i>	<i>CO</i>	<i>CA</i>
C	95.95	84.53	71.39
N	0.71	3.27	2.49
O	3.34	12.20	26.12

2.14 Discusión.

Uno de los principales objetivos de esta parte fue de obtener un nuevo material con potencial uso en la adsorción de metales pesados. Nos enfocamos a trabajar con cadmio por ser uno de los metales pesados más dañinos. Con base a los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos se realizó una carbonización del material a 270°C. Uno de los resultados importantes que nos permiten clarificar las razones por las cuales las muestras *CO* y *CA* tienen mejor adsorción de cadmio fueron los resultados del análisis de infrarrojo ya que nos permitió conocer las diferencias entre los grupos funcionales presentes en todas las muestras de carbón. Fundamentalmente se encontró que existen grupos oxigenados en la superficie de las muestras *CO* y *CA* habiendo una mayor densidad en la muestra *CA*. Esto nos permite proponer que uno de los mecanismos de adsorción de cadmio en este tipo de carbón activado se puede deber a la presencia de estos grupos. Usando el MEB se observó la estructura de la vaina a nivel micrométrico, la cual está compuesta por canales micrométricos. Con el uso del METAR se determinó la estructura atómica de las muestras *CO*, *CA* y el carbón comercial con el fin de tratar de relacionar la estructura con sus propiedades, aunque los resultados no fueron concluyentes si podemos decir que el grado de cristalinidad de la muestras afecta directamente sobre la reactividad del material. Con el análisis efectuado mediante rayos X, se apoyan los resultados obtenidos mediante METAR, ya que se pudo dilucidar la nanoestructura y el material amorfo de los distintos materiales, obteniendo con esto un resultado más representativo de la estructura interna del material. Aun así, los resultados obtenidos mediante rayos X no fueron concluyentes, por lo que es necesario realizar estudios más a fondo. Finalmente, con las isotermas de adsorción se pudo determinar la capacidad de adsorción del cadmio en la superficie de las muestras, con lo que se encontró que el *CA* presenta la mejor capacidad de remoción. Una de las razones de que el *CA* y el *CO* muestren mayor capacidad de adsorción de cadmio, se debe principalmente a que son parcialmente amorfos y esto permite una mayor reactividad, la cual permite una mayor concentración grupos funcionales, que a su vez, retienen los átomos de cadmio que se encuentran en solución acuosa. En particular se encontró una relación entre el aumento de

oxígeno en la superficie debido a los grupos funcionales y la mejora en la capacidad de adsorción de las muestras. Otra razón es que la síntesis se llevó a cabo a baja temperatura (270 °C) lo cual previene la grafitización, con lo que el material permanece más desordenado y por lo tanto, la estructura contiene una mayor cantidad de sitios activos.

2.15 Conclusiones.

Hemos podido elaborar carbón activado a partir de vaina de frijol mediante activación química y a baja temperatura (270°C). Los resultados muestran que el carbón activado aquí estudiado presenta una mayor capacidad de adsorción de Cd (II) que el carbón activado comercial (F400). La máxima capacidad de remoción fue de 11 mg/g, 60 mg/g y 180 mg/g para las muestras comercial, original y activada respectivamente. Estos resultados sugieren que el carbón activado de vaina de frijol puede ser usado para remover otros cationes en solución como Cu(II), Pb (II) y Zn (II). La baja temperatura (270 °C) y tiempo de carbonización (0.5 hr) usados para crear este material muestran un potencial para su comercialización y aplicación para remover metales pesados del agua debido a su poco costo y eficiencia.

Referencias

- [1] Paula Yurkanis Bruice (2001). Organic Chemistry. Prentice-Hall 3rd Ed
- [2] Graham Solomons (2002). Organic Chemistry. John Wiley and Sons.
- [3] L. Ravagnan, P. Piseri, M. Bruzzi, S. Miglio, G. Bongiorno, A. Baserga, C. S. Casari, A. Li Bassi, C. Lenardi, Y. Yamaguchi, T. Wakabayashi, C. E. Bottani, and P. Milani (2007). Influence of Cumulenic Chains on the Vibrational and Electronic Properties of sp-sp² Amorphous Carbon. Physical Review Letters **98**, 216103.
- [4] Horst Prinzbach, Andreas Weiler, Peter Landenberger, Fabian Wahl, Jürgen Wörth, Lawrence T. Scott, Marc Gelmont, Daniela Olevano, Bernd v. Issendorff (2000). Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C₂₀. Nature **407**, 60-63.
- [5] William F. Smith (1998). Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Mc Graw Hill.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature **318**, 162 -163.
- [7] Sumio Iijima (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature **354**, 56-58.
- [8] Steven S. Zumdahl and Susan A. Zumdahl. Chemistry. Houghton Mifflin Company 2000
- [9] P. Mélinon, B. Masenelli, F. Tournus, A. Perez (2007). Playing with carbon and silicon at the nanoscale. Nature Materials **6**, 479-490.

- [10] N. A. Marks, D. R. McKenzie, B. A. Pailthorpe, M. Bernasconi, M. Parrinello (1996). Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon. *Physical Review Letters* **76**(5), 768-771.
- [11] C.Z Wang and K. M. Ho (1993). Structure, dynamics, and electronic properties of diamondlike amorphous carbon. *Physical Review Letters* **71**(8), 1184-1187.
- [12] Harris P. J. F. (2004). Fullerene-related structure of commercial glassy carbons. *Philosophical Magazine* **84** (29), 3159-3167.
- [13] Jenkins G.M., Kawamura K.. (1971). Structure of Glassy Carbon. *Nature* **231**, 175-176.
- [14] Pesin L.A., (2002). Review Structure and properties of glass-like carbon. *Journal of Materials Science* **37**(1), 1-28.
- [15] G.M. Jenkins. K. Kawamura and L.L. Ban (1972). Formation and structure of polymeric carbons. *Proceedings of the Royal Society* **A327**, 501- 517.
- [16] Franklin R. E., (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society* **A209**, 196-218.
- [17] P.J.F Harris (1999). *Carbon Nanotubes and related Structures*. Cambridge university press.
- [18] Abdel-Nasser A. El-Hendawy (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science* **252**, 287- 295.
- [19] Lopez M., Labady M. and Laine J. (1996). Preparation of activated carbon from wood monolith. *Carbon* **34**(6), 825-827.

[20] J. Barkauskas, S. Tautkus and A. Kareiva (2004). Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **71**(1), 201-212.

[21] Néstor Tancredi, Tomás Cordero, José Rodríguez-Mirasol and Juan J. Rodríguez (1996). Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. *Fuel* **75** (15), 1701-1706.

[22] E.M. Cuerda-Correa, M.A. Díaz-Díez, A. Macías-García and J. Gañán-Gómez (2006). Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid: A study of their adsorption capacity in solution. *Applied Surface Science* **252**, 6042-6045.

[23] P. A.M. Mourão, P.J.M. Carrott and M.M.L. Ribeiro Carrott (2006). Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon* **44**(12), 2422-2429.

[24] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott and P.A.M. Mourão (2006). Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **75**(2), 120-127.

[25] Yuvisa Muñoz, Renán Arriagada, G. Soto-Garrido, Rafael García (2003). Phosphoric and boric acid activation of pine sawdust. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **78** (12), 1252-1258.

[26] Clyde T. Young
Encyclopedia of Chemical Technology. Kirk-Othmer

[27] Kadirvelu K., Namasivayam C. (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* **7**(2), 471-478.

- [28] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón (2003). Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **70** (2), 779-784
- [29] Ahmedna M., Johns M. M., Clarke S. J., Marshall W. E., Rao R. M., (1997). Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **75** (1), 117-124.
- [30] Abdel-Nasser A. El-Hendawy , S.E. Samra, B.S. Girgis (2001). Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **180**(3), 209 -221.
- [31] Thomas A. Davis, Bohumil Volesky and Alfonso Mucci (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research* **37**(18), 4311-4330.
- [32] M. Molina-Sabio, F. RodRíguez-Reinoso, F. Caturla and M.J. Sellés (1995) Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* **33**(8), 1105-1113.
- [33] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García and V. Gómez-Serrano (2006). Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Applied Surface Science* **252**(17), 5967-5971
- [34] A. Gürses, Ç. Doğar, S. Karaca, M. Açıkyıldız and R. Bayrak (2006). Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. *Journal of Hazardous Materials* **B131**, 254-259.

- [35] Canan Akmil Başar (2006). Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials* **B135**(1), 232-241.
- [36] Ruth Ubago-Pérez, Francisco Carrasco-Marín, David Fairén-Jiménez and Carlos Moreno-Castilla (2006). Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials* **92**, 64-70.
- [37] Jin Guo and Aik Chong Lua (1999). Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. *Microporous and Mesoporous Materials* **32**, 111-117.
- [38] Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A., Suárez-García F., Tascón J.M.D., (2003). Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon* **41**(6), 1181-1191.
- [39] Paul E. Fanning and M. Albert Vannice (1991). A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* **31**(5), 721-730.
- [40] Hsisheng Teng and Sheng-Chi Wang (2000). Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* **38** (6), 817-824.
- [41] Y. Hanzawa, K. Kaneko, R. W. Pekala, and M. S. Dresselhaus (1996). Activated Carbon Aerogels. *Langmuir* **12**, 6167-6169
- [42] M. J. B. Evans, E. Halliop and J. A. F. MacDonald (1999). The production of chemically-activated carbon. *Carbon* **37**(2), 269-274.
- [43] Teng H., Suuberg E. M., (1993). Chemisorption of nitric oxide on char. 1. Reversible nitric oxide sorption. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 478-483.

- [44] Munther Issa Kandah, Reyad Shawabkeh and Mahmoud Ar'ef Al-Zboon (2006). Synthesis and characterization of activated carbon from asphalt. *Applied Surface Science* **253**(2), 821-826.
- [45] Jian Sun, E. J. Hippo, H. Marsh, W. S. O'Brien and J. C. Crelling (1997). Activated carbon produced from an Illinois Basin coal. *Carbon* **35** (3), 341-352.
- [46] B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano and A. Macías-García (2006). Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄—Chemical activation. *Applied Surface Science* **252**(17), 5961-5966.
- [47] Serkan Timur, I. Cem Kantarli, Erdinc Ikizoglu, and Jale Yanik (2006). Preparation of Activated Carbons from Oreganum Stalks by Chemical Activation. *Energy & Fuels* **20**, 2636-2641.
- [48] Ting Yang and Aik Chong Lua (2006). Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Materials Chemistry and Physics* **100**(2), 438 -444.
- [49] Dinesh Mohan y Kunwar P. Singh (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Research* **36** (9), 2304-2318
- [50] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **37**(9), 1379-1389.
- [51] Johns M. M., Marshall W. E., Toles C. A., (1998). Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **71**(2), 131-140.

[52] Bradley R. H., Sutherland I., Sheng E. (1995). Relationship between carbon black surface chemistry and energy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**, 3201-3207.

[53] Satish Manocha (2003). Porous carbons. *Sādhanā* **28**, 335-348.

[54] Pradhan B. K., Sandle N.K., (1999). Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* **37**(8), 1323-1332.

[55] Soo-Jin Park and Byung-Joo Kim (2005). A study on NO removal of activated carbon fibers with deposited silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**(1), 124-127

[56] S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop, and J. A. F. MacDonald (1997). Anodic Oxidation of Porous Carbon. *Langmuir* **13**, 1332-1336.

[57] J. Pastor-Villegas y C.J. Durán-Valle (2001). Pore structure of chars and activated carbons prepared using carbon dioxide at different temperatures from extracted rockrose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **57**(1), 1-13

[58] Donni Adinata, Wan Mohd Ashri Wan Daud and Mohd Kheireddine Aroua (2007). Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresource Technology* **98**, 145-149.

[59] Qingrong Qian, Motoi Machida and Hideki Tatsumoto (2007). Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresource Technology* **98**, 353-360

[60] Brahim Khalfaoui, Abdessalem H. Meniai, Rafel Borja (1995). Removal of copper from industrial wastewater by raw charcoal obtained from reeds. *Journal of Chemical Technology Biotechnology* **64**(2), 153-156.

- [61] C. Namasivayam and K. Kadirvelu (1997). Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. *Bioresource Technology* **62** (3), 123-127
- [62] Mayumi Minamisawa, Hiroaki Minamisawa, Shoichiro Yoshida, and Nobuharu Takai (2004). Adsorption Behavior of Heavy Metals on Biomaterials. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* **52**, 5606-5611
- [63] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski and A. Świątkowski (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **35**(12), 1799 -1810.
- [64] M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo (1988). Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* **26**(3), 363 -373.
- [65] Kerstin Böhme, Wolf-Dietrich Einicke and Olaf Klepel (2005) Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose—the way from the silica pore filling to the carbon material. *Carbon* **43**(9), 1918-1925.
- [66] E. López, B. Soto, M. Arias, A. Núñez, D. Rubinos and T. Barral (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research* **32** (4),1314-1322.
- [67] Nordberg G.F., Jin T., Hong F., Zhang A., Buchet J.P., Bernard A., (2005). Biomarkers of cadmium and arsenic interactions. *Toxicology and Applied Pharmacology* **206**(2), 191-197.
- [68] Naeher L.P, Aguilar-Villalobos M, Miller T. (2004). Blood lead survey of children, pregnant women, professional drivers, street workers, and office workers in Trujillo, Peru. *Archives of Environmental Health* **59** (7), 359-362

[69] Vadim Vassiliev, Zena Leah Harris and Paolo Zatta (2005). Ceruloplasmin in neurodegenerative diseases. *Brain Research Reviews* **49**(3), 633-640

[70] Environmental Protection Agency (EPA).

<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#listmcl>

[71] Hua Z., Srinivasan M.P., Ni Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* **39**(6), 877-886.

[72] Mueren cada día niños y niñas en el mundo por falta de agua.

Naciones Unidas, centro de Información (22 de marzo de 2005).

<http://www.cinu.org.mx/prensa/resumen/2005/sem0512.htm>

[73] Centro de estadística agropecuaria, SAGAR (Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural).

<http://www.siea.sagarpa.gob.mx/Publicaciones/Archivos/Frijol90-00.pdf>

[74] Ghetti P., Ricca L., Luciana A. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel* **75**(5), 565-573.

[75] Pastor-Villegas J J., Gómez-Serrano V., Durán-Valle C. J., Higes-Rolando F. J. (1999). Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **50**(1), 1-16.

[76] Ros T. G., Van Pillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. (2002). Surface Oxidation of Carbon Nanofibres. *Chemistry - A European Journal* **8**(5), 1151-1162.

[77] Boehm H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **32**(5), 759-769.

[78] D. David Jáuregui-Zúñiga, Juan Pablo Reyes-Grajeda, José David Sepúlveda-Sánchez, John R. Whitaker and Abel Moreno (2003). Crystallochemical characterization of calcium oxalate crystals isolated from seed coats of *Phaseolus vulgaris* and leaves of *Vitis vinifera*. *Journal of Plant Physiology* **160**(3), 239-245

[79] Vander R. L., Tomasek A.J., Pamphlet M.I., Taylor C.D., Thompson W.K. (2004). Analysis of HRTEM images for carbon nanostructure quantification. *Journal of Nanoparticle Research* **6**(6), 555-568.

[80] I. G. Lebedev, S. A. Vorob'ev, V. D. Shushakov and Yu. S. Virgil'ev (2002). Neutron Irradiation Induced Changes in the Structure and Properties of Glassy Carbon. *Atomic Energy* **92**(5), 381-385

[81] Yu. S. Virgil'ev and I.G. Lebedev (2002). Effect of neutron irradiation on properties of glassy carbon. *Inorganic Materials* **38**(7), 668-673.

[82] Francisco Rodriguez-Reinoso (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* **36**(3), 159 -175.

[83] Leyva-Ramos R., Rangel-Méndez J. R., Mendoza-Barrón J., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. (1997). Adsorption of cadmium (ii) from aqueous solution onto activated carbon. *Water Science and Technology* **35** (7), 205-211.

Capítulo 3

Producción de Nanoestructuras de Carbono

3.1 Producción y caracterización de nanotubos de carbono (CNT) mediante la técnica de electrólisis

3.1.1 Antecedentes

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) realizado por Iijima [1], los CNT han demostrado ser uno de los materiales más prometedores, ya que en una década se ha convertido en uno de los campos más prolíferos donde se ha realizado investigación. Esto debido a las propiedades mecánicas, químicas y electrónicas que presentan los CNT, y además de sus múltiples aplicaciones potenciales. Las maneras más comunes de producir CNT, como es sabido, son los métodos denominados de arco [1] de láser [2] y el de deposición química de vapores (CVD, por sus siglas en inglés) [3, 4]. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta otros métodos alternativos de síntesis. En 1995 Shu et al [5] plantearon la posibilidad de producir nanotubos de carbono por medios electroquímicos, empleando una sal fundida como electrolito (Figura 1). La electroquímica es una rama de la química que estudia los fenómenos que se presentan como resultado de la interacción de los procesos químicos y eléctricos. El proceso de electrólisis consiste en una reacción química producida por medio de la corriente eléctrica que proviene de dos electrodos, de tal manera que descompone los compuestos químicos formando iones.

En ese trabajo se encontró que es posible la síntesis electrolítica de nanotubos de carbono de pared múltiple, empleando LiCl a una temperatura de 600 C° en presencia de aire.

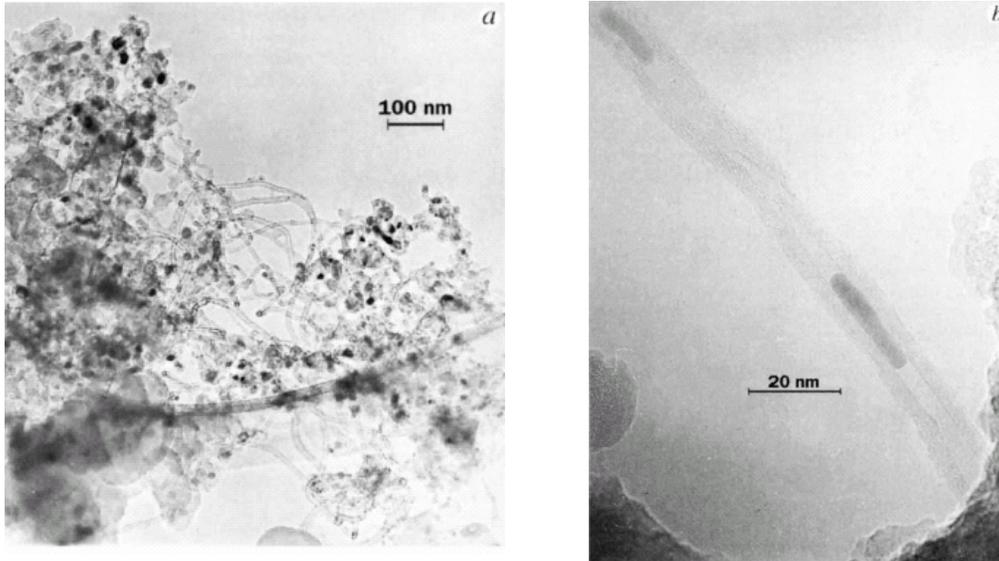


Figura 1 Imagen de MET de baja resolución que muestra el material recolectado del proceso de electrolisis empleando una sal fundida de LiCl (a). En (b) se muestra un la imagen de MET de alta resolución, que presenta un nanotubo de carbono con material encapsulado en si interior [5].

En otros trabajos donde se ha empleado la técnica de electrolisis como medio de síntesis de nanoestructuras, se han usado además sales como LiBr, KBr, KCl, KI, CaCl y NaCl [6-7], obteniendo diversos productos como, partículas encapsuladas, nanotubos, nanotubos rellenos con metales y en algunos casos simplemente carbón amorfo (Figura 2). Sin embargo, una de las desventajas de esta técnica es que los CNT no presentan una estructura cristalina bien definida, y en algunas ocasiones se forma una capa de carbón amorfo en las paredes exteriores de los nanotubos.

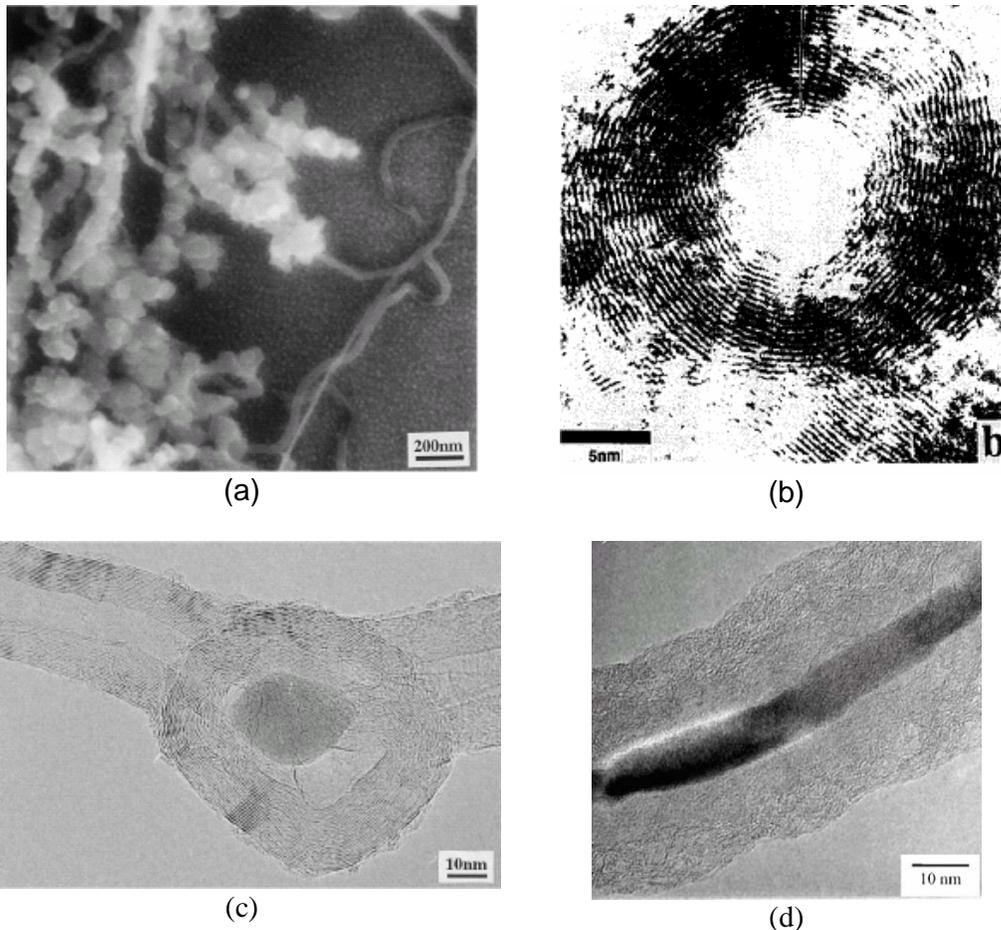


Figura 2 Imagen de MEB que muestra una mezcla de nanotubos y nanopartículas producidos por el método de electrolisis [7]. En (b) se muestra un partícula con estructura tipo cebolla formada durante la electrolisis [6] (c) imagen de MET en alta resolución que muestra dos nanotubos unidos por una partícula encapsulada [7] y (d) imagen de MET que muestra un nanotubo de carbono relleno, con una cubierta de material amorfo [8].

En esta sección, se muestran resultados preliminares, los cuales fueron positivos por ser la primera aproximación, ya que se obtuvieron nanotubos de carbono, utilizando la electrolisis como medio de síntesis. El objetivo principal fue obtener nanotubos de carbón mediante la técnica de electrolisis en una sal fundida de LiCl, además de determinar si la calidad de los nanotubos generados, y si estos pueden ser llenados con hierro. Uno más de los propósitos de este trabajo, fue tratar de determinar las condiciones necesarias para la producción sistemática de nanotubos. A continuación, presentamos los resultados que fueron obtenidos.

3.1.2 Experimentación

En este estudio se utilizó un equipo de fabricación propia del laboratorio de Nanociencias y Nanotecnología (IPICyT), el cual consiste en un electrodo y un crisol de grafito los cuales serán los donadores de átomos de carbono. Como electrolito se empleo cloruro de litio (LiCl) mezclado con ferroceno 1%. Se empleo un tubo de cuarzo de manera vertical, para mantener un ambiente inerte, mediante el flujo continuo de argón. Para calentar los compuestos se utiliza un horno eléctrico circular como se muestra en la Figura 3, esto con el fin de mantener la sal (LiCl) fundida y permitir el flujo de electrones. Conectado el cátodo y el ánodo a una fuente de poder, se aplica un voltaje de 5 V con el fin de observar la influencia de este en la calidad de los nanotubos de carbono producidos. También existen pequeñas variaciones de corriente las cuales deben de ser tomadas en cuenta como parte de las variables del sistema. A continuación se describe brevemente el procedimiento para la síntesis de nanotubos vía electrolisis. La mezcla de LiCl y ferroceno se coloca en el crisol de grafito, se incrementa la temperatura del horno hasta 800 °C y se mantiene esta temperatura por 15 minutos. Luego se introduce el electrodo de grafito dentro del crisol una distancia de 1 cm. Finalmente se aplica voltaje y se regula constantemente en 5 V, se mantienen estas condiciones por 5 minutos. Se espera a que el crisol se enfríe a temperatura ambiente y se extrae el contenido con agua destilada. A esta mezcla se le agrega tolueno, con el fin de separar el producto (nanotubos, nanoparticulas, carbón amorfo) de las sales y materiales residuales. Finalmente la muestra se calienta a 100 °C durante dos horas, para eliminar la humedad.

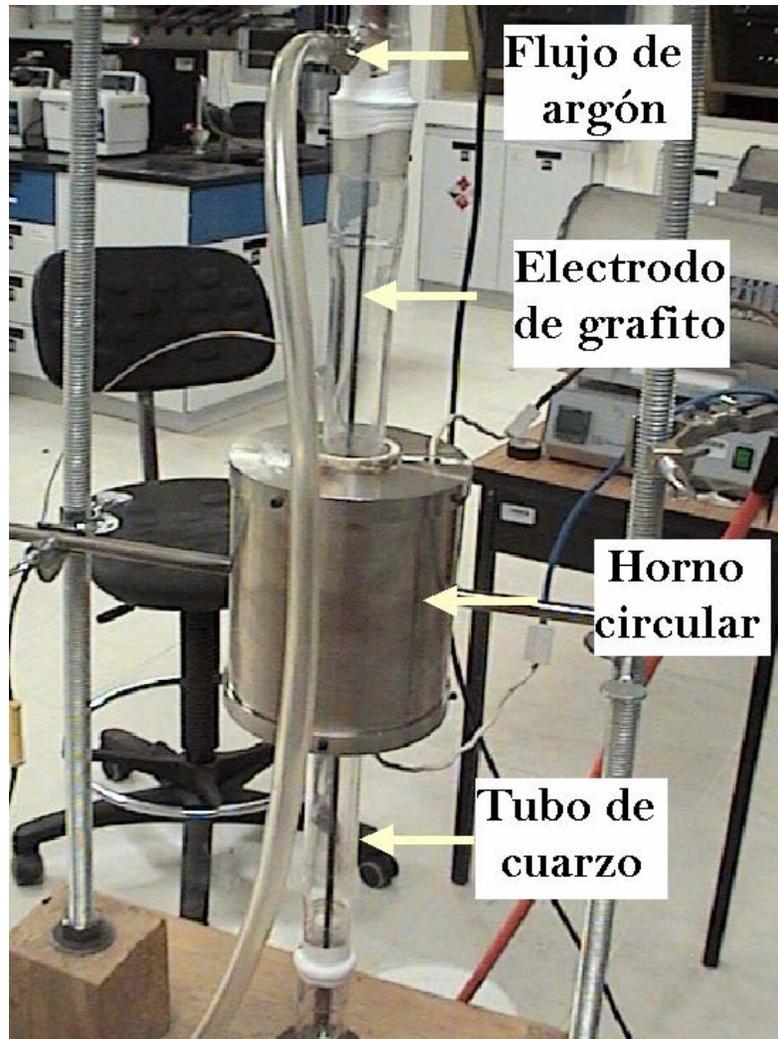
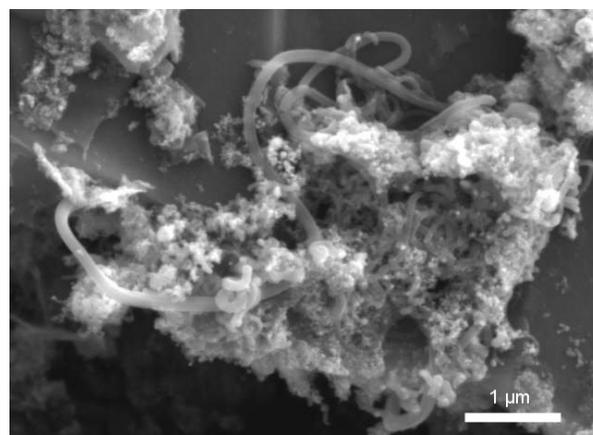


Figura 3 Equipo de electrolisis utilizado para generar nanotubos de carbono (CNT). Se muestran las diferentes partes que componen al sistema: tubo de cuarzo, horno circular, electrodos de grafito y fuente de poder (no aparece en la imagen).

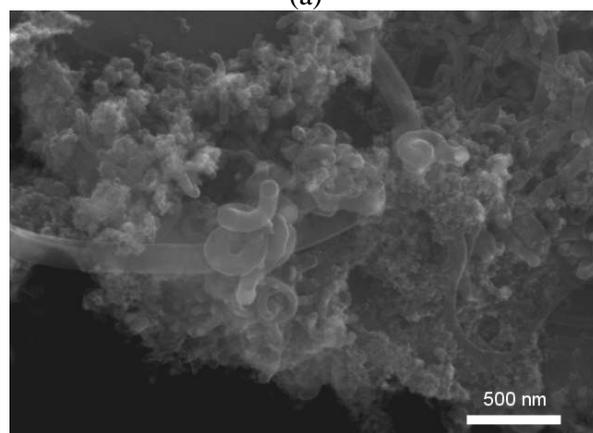
3.1.3 Resultados

En la Figura 4 (a) se muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) que muestra nanotubos de diferentes longitudes que van de 2 a 10 μm . En las Figura 4 (b y c) se aprecia un mejor detalle de los nanotubos formados. Se puede observar que muestran diversas formas, en general formas curvas y con un diámetro de $\leq 100\text{nm}$. En estas figuras se puede apreciar que existen tubos enrollados y que aparentemente tienen uno de sus extremos abiertos (Figura 4c). Se observa también que tienen longitud variable y con un diámetro aproximado de 50-70 nm, se observa también que estos nanotubos tienen diferentes longitudes y grados de curvatura, debido posiblemente a las

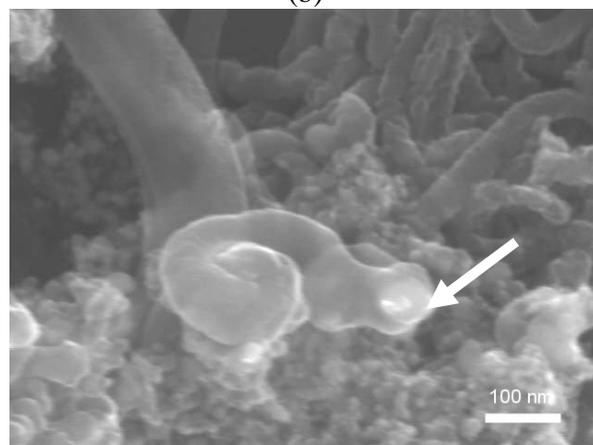
imperfecciones o defectos en las paredes de los CNT, lo cual sería muy interesante investigar posteriormente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4 Se muestran resultados preliminares de nanotubos de carbono (CNT) observados empleando el Microscopio Electrónico de Barrido. En (a-b) se observan nanotubos de longitud variable desde 2-10 μm, en (c) aparece un solo nanotubo de longitud aproximada de 400 nm y diámetro de 60 nm.

Se cree que la conversión del grafito en nanotubos, comienza en el cátodo donde los metales alcalinos se reducen electroquímicamente [7]. El exterior de los CNT se recubre con una capa amorfa de carbono, por lo tanto se dice que el crecimiento ocurre en dos pasos, en donde las paredes bien definidas de los nanotubos son formados en el primer paso y en el segundo paso se deposita una capa de grafito pobremente ordenada [8].

En la Figura 5 se muestran imágenes de MEB donde se muestran fibras de carbono de longitudes variables y de diámetro $\approx 30-100$ nm. En la Figura 5 (a) se aprecian los productos de la electrolisis, en donde se incluyen las fibras, carbón amorfo y micropartículas de carbono. En el caso de las micropartículas que se observan en la Figura 5 (a), se ha propuesto que el proceso de formación inicia tan pronto como las partículas de grafito se separan del cátodo, y cuando deja de ocurrir la reducción del metal sobre ellas y entonces las partículas permanecen como micro partículas hasta el final de la electrolisis, debido a que no se unen de manera continua a otras partículas para formar nanotubos o fibras de carbono [7]. En la Figuras 5 (b-d) se muestran los detalles de las paredes de las fibras sólidas de carbono, donde se observa que estas no tienen espesor constante. Estas estructuras han sido reportadas en la literatura, donde son conocidas como nanocadenas. Estas nanocadenas se forman cuando las nanopartículas generadas son unidas linealmente durante el proceso de electrólisis [7-8].

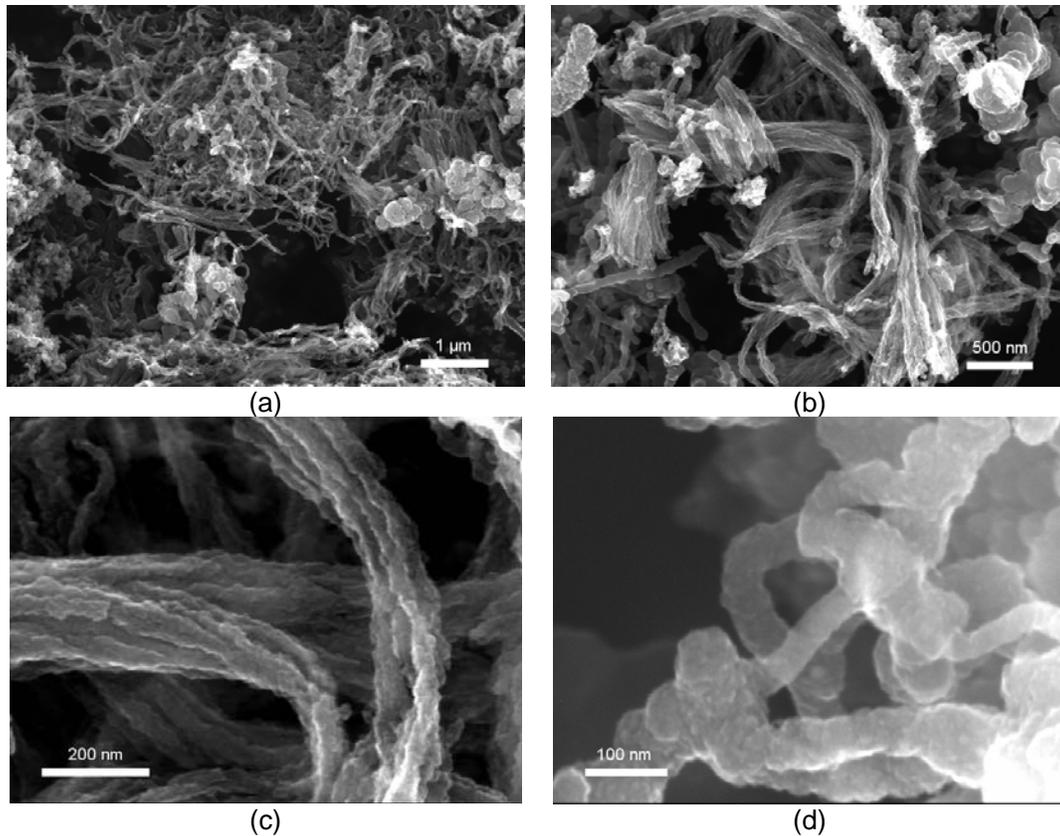


Figura 5 Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de los productos de electrolisis, que se sintetizaron bajo ciertas condiciones de tal manera que se producen fibras y micropartículas como se muestra en (a). En (b-d) se aprecian las dimensiones de las fibras y el diámetro de estas que es de entre 30 a 100 nm. Se observa que las paredes tienen depósitos de material (probablemente carbono) lo que les da el aspecto rugoso.

En la Figura 6 se muestran imágenes obtenidas por MEB, en donde se aprecian nanotubos de carbono y otras partículas que se formaron durante la electrolisis. En la Figura 6(a) se muestra una imagen de MEB, donde se puede observar un nanotubo de manera individual de aproximadamente 30-40 nm de espesor. En la Figura 6(b) se muestra una imagen de MEB en campo claro, que muestra que el nanotubo no está relleno y que solamente contiene un elemento extraño en la punta, lo cual hace pensar que se trata del material catalizador, en este caso el hierro proporcionado por el ferroceno. En la Figura 6(c-d), se muestra otro ejemplo más de nanotubos con partículas del catalizador en uno de sus extremos, lo que puede corroborar que el hierro puede facilitar el crecimiento de los nanotubos cuando se emplea la técnica de electrolisis.

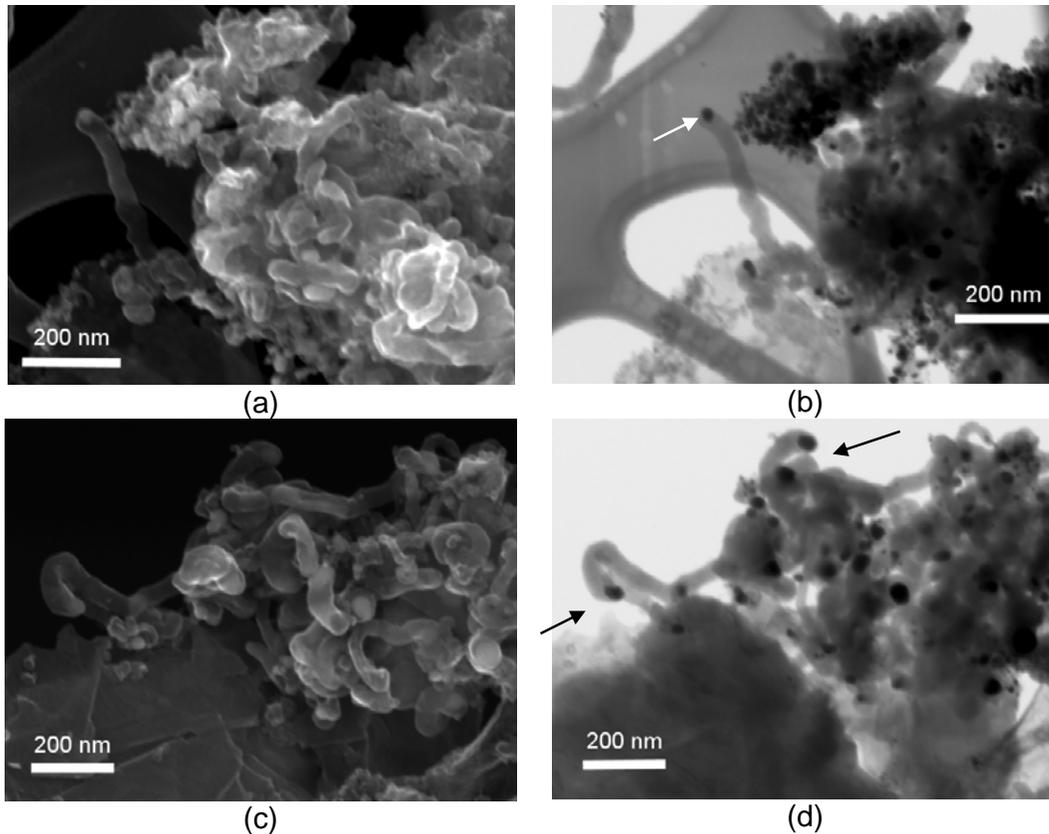


Figura 6 Imágenes de MEB (a,c) que muestran la formación de nanotubos producto del proceso de electrolisis. En (b,d) se muestran imágenes de MEB en campo claro, donde se pueden apreciar partículas en los extremos de los nanotubos (indicados por flechas), las cuales presumiblemente sean de hierro.

En la Figura 7 se muestran dos imágenes de MEB en campo claro (a) y campo oscuro (b), donde se aprecia un nanotubo de carbono producto del proceso de electrolisis. En esta imagen se puede apreciar que el interior del nanotubo se encuentra relleno con un material distinto al carbono. El material puede corresponder al hierro o al litio, y se requerirán más análisis para responder esta pregunta con precisión. El nanotubo tiene un espesor de 80-120 nm aproximadamente. Es necesario notar en este caso, que el diámetro aumento debido probablemente al material que se encuentra en el interior del tubo.

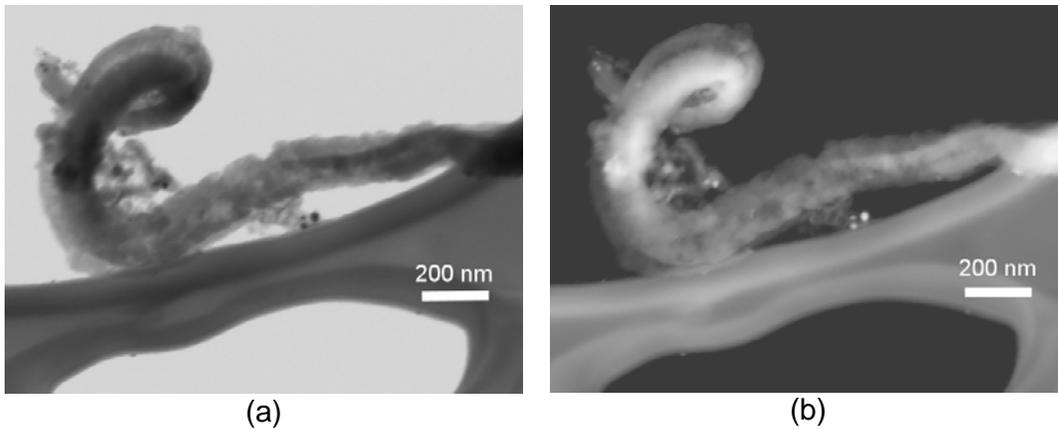


Figura 7 Imágenes de MEB en campo claro (a) y campo oscuro (b) donde se muestra un nanotubo producido mediante electrolisis, de aproximadamente 80-120 nm de espesor. El material contenido en el nanotubo, puede ser hierro o litio.

Empleando Rayos X y microscopio electrónico de transmisión se podría en un futuro, determinar el grado de llenado del metal (posiblemente con hierro) en el interior de los CNT y de esta manera desarrollar una forma alternativa de fabricar nanotubos rellenos de metales para diversas aplicaciones.

3.1.4 Conclusiones

Mediante esta breve muestra de los avances en este tema, se logra comprobar que es posible sintetizar nanotubos de carbono, además de que es posible que estos puedan estar rellenos con hierro cuando se emplea ferroceno durante el proceso, ya que ha sido reportado que cuando se usan sales de metales, estos pueden ser encapsulados por el carbono, formando así nanoalambres. No se pudieron determinar las condiciones precisas de voltaje, temperatura, corriente y profundidad del electrodo para producir nanotubos de manera sistemática y reproducible. La ventaja de este método para rellenar nanotubos de carbono, radica en que el proceso se puede llevar a temperaturas variables, debido a que la temperatura depende de la temperatura de fusión de la sal utilizada, además de que el proceso ocurre en fase condensada. La aportación principal de este apartado reside en la mezcla de la sal (LiCl) con el ferroceno en el proceso de electrolisis (este hecho no ha sido reportado en la literatura) lo cual puede ayudar a facilitar la producción de nanotubos, debido a los conocidos efectos catalizadores que presenta el hierro.

NOTA

Cabe mencionar que este trabajo se realizó en colaboración del M. en C. Xavier Lepró Chávez.

3.2 Producción de un material con porosidad jerárquica empleando semilla de frijol (*Phaseolus vulgaris*)

3.2.1 Antecedentes

En principio, la formación de cualquier tipo de material u organismo puede ser visto como un proceso jerárquico de autoensamble, este se define como la formación espontánea (sin la intervención directa del hombre) de estructuras generadas por bloques, donde se involucran procesos a diferentes escalas de observación. Los materiales autoensamblados son creados por la fuerte interacción entre partículas (electrones, átomos, moléculas y microcristales) que carecen del enlace covalente o metálico [9]. En estos procesos de autoensamble la organización jerárquica juega un rol muy importante, ya que ésta determina el camino por el que una reacción química debe ocurrir para generar la estructura final. El ordenamiento jerárquico involucra la organización de bloques base, de manera serial o paralela, autoensamblados, en donde el proceso inicia con la simple construcción del bloque unitario y continúa con el ensamble de estos hasta producir un objeto mas complicado, y finalmente hasta llegar a los niveles mas altos de complejidad estructural [10]. El mecanismo que produce la organización jerárquica está determinado por la competencia entre las interacciones moleculares (interacciones entre componentes hidrofóbicos e hidrofílicos, fuerzas de van der Waals, de Coulomb o enlaces de hidrógeno) resultando en una separación de microfases o segregación de los componentes [11].

Las construcciones jerárquicas, exhiben propiedades únicas que no tienen los componentes individuales. Esta es una característica del autoensamble, donde primeramente se construyen bloques que más tarde se utilizan para construir una estructura más compleja, como se muestra en la Figura 8.

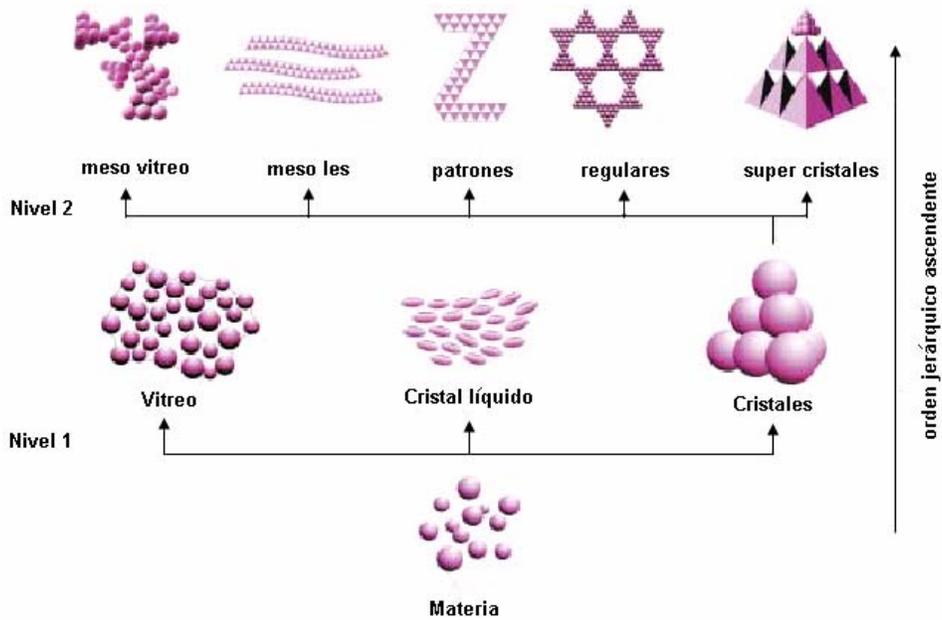


Figura 8 Esquema de la formación de estructuras jerárquicas. Se muestran los distintos bloques que a su vez, van generando estructuras más complejas, dependiendo la escala de observación [10].

Como se menciona anteriormente, en el autoensamble jerárquico, los bloques unitarios se unen para formar una estructura secundaria más compleja, que a su vez se integra en el siguiente nivel de construcción [12]. Por ejemplo, algunas estructuras huecas se pueden formar por el ensamble de subunidades en forma de barras para formar “barriles”. Ejemplos de estos elementos, son los poros en membranas formados por las proteínas en forma de barril como la beta-hemosilina [5] y la porina que se muestra en la Figura 9 [14-16].

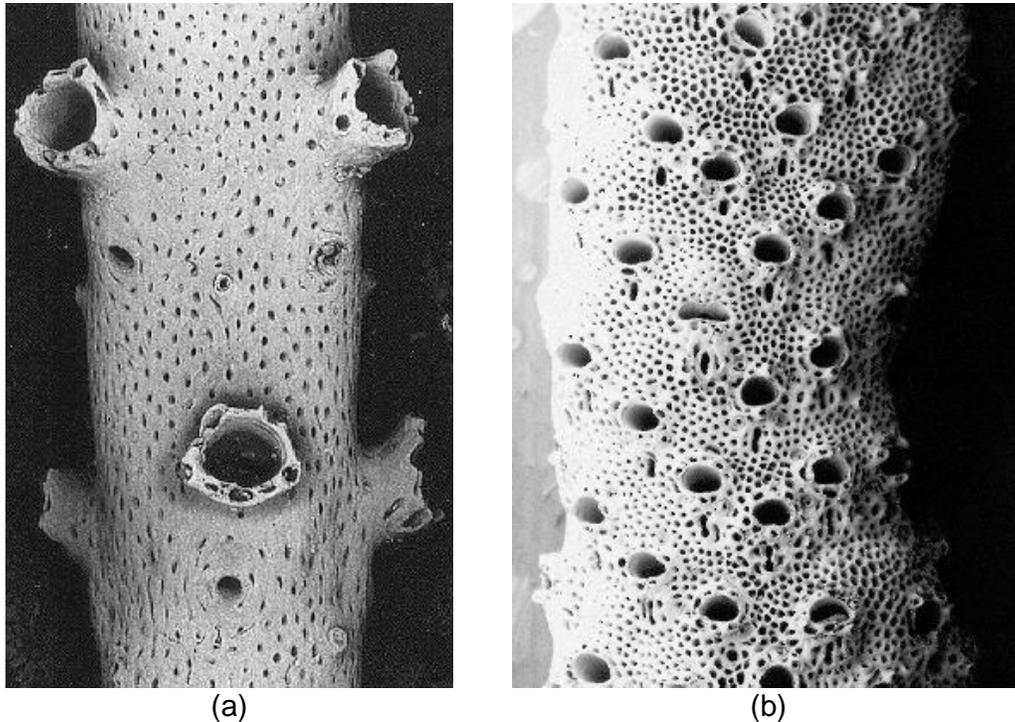


Figura 9 En (a) se muestra la *Porina tubulifera* y en (b) la *Porina gracilis*, donde es evidente que presentan como mínimo dos tamaños de poros, por lo que pueden ser usadas como un material poroso.

El ensamble de estructuras tubulares o porosas es de interés debido a sus posibles aplicaciones en catalizadores o como materiales porosos, sobre todo cuando se consideran sistemas biológicos. De igual manera se intentan aplicar los principios derivados de los diseños biológicos, con el fin de construir materiales funcionales sin ninguna analogía. Teóricamente existen varias formas de para diseñar estructuras tubulares huecas, como se muestra en la Figura 10.

En otro ejemplo, una hoja bidimensional de grafito puede ser usada como material de inicio al ser enrollada y unida en sus bordes opuestos para formar una estructura tubular. Este proceso es similar al reportado en el grafito para formar los nanotubos de carbono (CNTs) [1, 17]. Los nanotubos de carbono exhiben propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas únicas por lo que son ampliamente estudiados por sus posibles aplicaciones en muchas áreas. Para algunas aplicaciones (autoensamble) es necesario que la superficie se encuentre funcionalizada, de una manera no covalente para preservar la red de los CNTs a través de la absorción química de arquitecturas ordenadas.

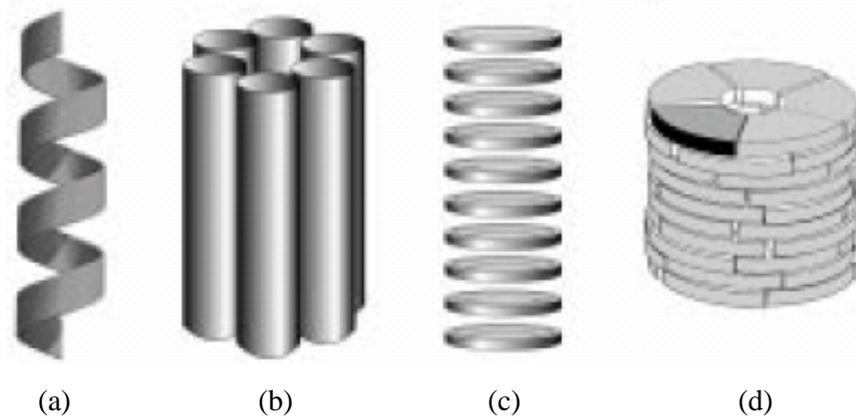


Figura 10 a) Moléculas helicoidales que pueden ser enrolladas para formar estructuras dobladas y huecas. b) moléculas tipo varillas que pueden ser ensambladas en forma de barril para formar paquetes moleculares. c) discos que pueden ser apilados para formar un tubo continuo. d) moléculas en forma de cuña pueden ser ensambladas en discos que subsecuentemente se apilan para formar cilindros continuos [8].

Los CNTs son insolubles en muchos solventes [18], especialmente en agua [19], pero se ha reportado que forman una suspensión cuando se sonica en una solución acuosa de sodio dodecyl sulfato (SDS) al 1%, el cual es un surfactante aniónico. La quimisorción de las moléculas de SDS en la superficie de los nanotubos crea una distribución de cargas negativas que previene su agregación e induce suspensiones estables en agua. Una vez que se tiene la solución acuosa de nanotubos y SDS, se puede usar esta suspensión para recubrir materiales orgánicos y así copiar su forma.

En la naturaleza podemos encontrar el caso de la madera, la cual tiene una estructura porosa y jerárquica en algunos casos. La Figura 11 (a) corresponde a la estructura regular del pino y en Figura 11 (b) se muestra la estructura jerárquica de los poros de la haya, la cual tiene mayor estabilidad estructural y área superficial [12]. Otro caso de estructuras porosas o tubulares se encuentra en los huesos, que constan de 70% de hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ embebidos en una matriz de colágeno, Figura 11 (c). Debido a que el autoensamble requiere que los componentes sean móviles, las reacciones generalmente ocurren en fases líquidas o en superficies planas [20].

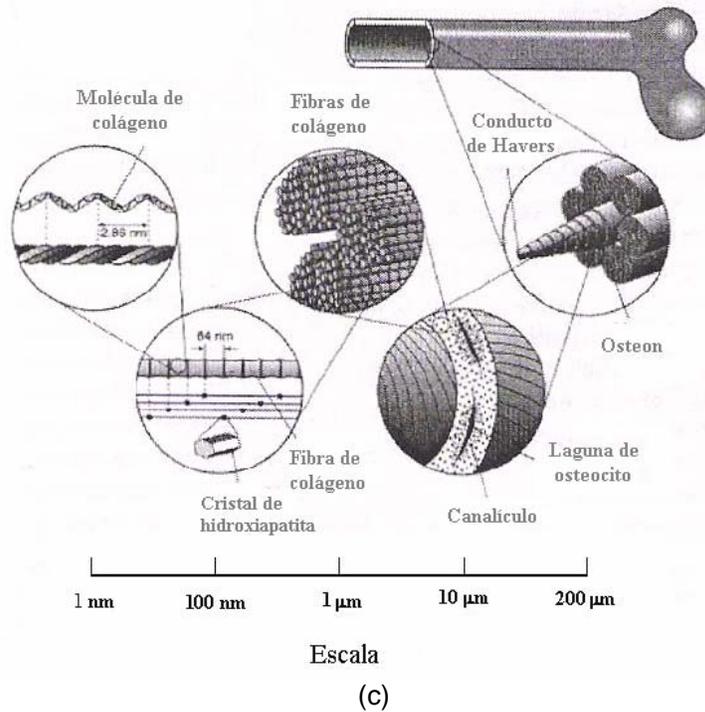
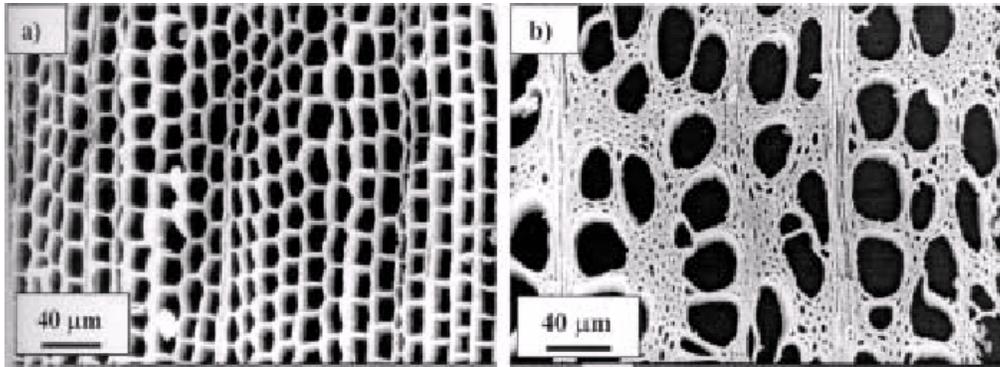


Figura 11 En (a) se muestra la estructura regular del pino y en (b) la estructura porosa jerárquica de la haya [10]. En (c) aparece un esquema que muestra los bloques constructores a las diferentes escalas de los que se componen los huesos [20].

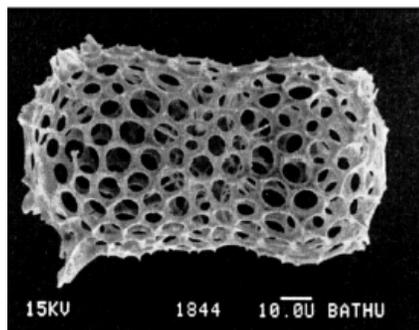
El autoensamble viene a ser mas un principio físico que una simple propiedad cuantificable, donde aparecen la física, química y bioquímica y por lo tanto se convierte realmente en algo interdisciplinario [21]. Aun con el avance de la nanotecnología, sigue siendo imposible crear nanoestructuras, manipularlas y modificarlas con el uso maquinas, por lo que esta es incapaz de ofrecer la complejidad y economía, que a diferentes escalas el autoensamble demuestra en la naturaleza [22]. Este método, puede producir con buena efectividad

nanodispositivos como nanoalambres, nanotransistores y nanosensores en grandes cantidades [23].

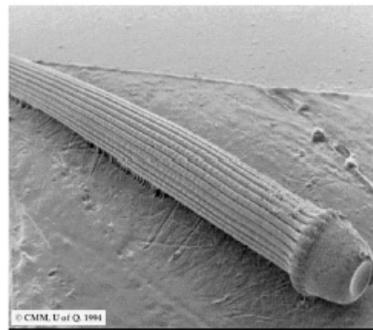
La mineralización mediante emulsiones es otra buena herramienta en la preparación de materiales mesoporosos [24, 25]. Las microemulsiones de agua/aceite y las vesículas formadas por surfactantes anfifílicos [25-27] empleados como preformas (moldes) fueron dos de los primeros sistemas usados para emular la biomineralización y representan el tipo mas simple de organización orgánica que fue usada como preforma para producir materiales inorgánicos [28-30].

La biomineralización es el estudio de la formación, morfología y propiedades de sólidos inorgánicos creados por sistemas biológicos, para obtener materiales como huesos, conchas, dientes, entre otros. Además la biomineralización involucra una selectiva extracción de elementos del ambiente para su incorporación en estructuras funcionales bajo un estricto control molecular [31], en la Figura 12 se muestran ejemplos de la biomineralización.

La vida y el ambiente han tenido cambios fundamentales con la llegada de la biomineralización, la cual no es algo nuevo, sino que se consumió hace 750 millones de años cuando aparecieron los primeros esqueletos duros de stromatolitas, pero este proceso inicio hace 3500 millones de años [32].



(a)



(b)

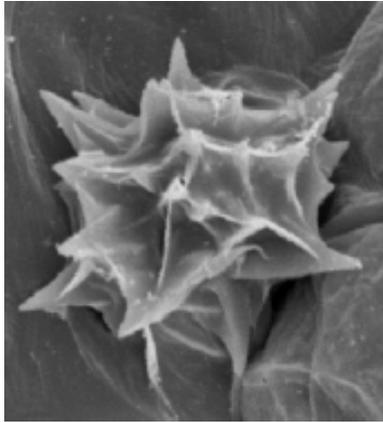
Figura 12 En el inciso (a) se muestra una radiolaria de sílice amorfo y en el (b) una espícula marina la cual muestra mediante rayos X que es un monocristal de carbonato de calcio (calcita).

Muchos organismos biológicos son capaces de sintetizar nanopartículas para su conveniencia [32, 33], así como compuestos con interfase orgánica/inorgánica para su protección. A menudo dichos organismos ejercen un extraordinario control del tamaño, propiedades físicas y organización en la nanoescala de estos compuestos, los cuales a menudo desafían las restricciones geométricas de los 230 grupos espaciales clásicos. Una gran cantidad de ejemplos de dichos materiales se pueden encontrar en el libro *On growth and form* [34].

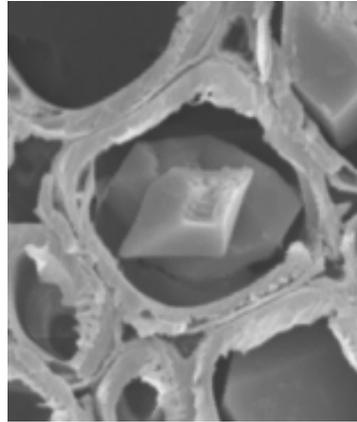
Un ejemplo de biomineralización se presenta en las vacuolas que sintetizan cristales. Las vacuolas son orgánulos que se encargan de almacenar diferentes tipos de sustancias en las células y son un componente típico del protoplasto vegetal. En una célula adulta las vacuolas ocupan casi todo el interior de la célula (40-70 %) limitando el protoplasma a una delgada capa parietal. A veces hay varias vacuolas y el citoplasma se presenta como una red de finos cordones conectados a la delgada capa de citoplasma que rodea al núcleo. El oxalato de calcio es el componente más común de los cristales vegetales, y resulta de la acumulación intracelular de calcio. Los cristales tienen forma de, agujas en los rafidios, columnas en los estiloides (*Eichhornia crassipes*), prismática en los cristales prismáticos simples o compuestos: las drusas [35, 36] como se muestra en la Figura 13. También se pueden encontrar cristales de cristobalita(SiO_2) y calcita (CaCO_3) en diferentes clases de cactus [37].

Bajo un control genético, los tejidos biológicos se sintetizan en ambientes acuosos bajo condiciones fisiológicas usando biomacromoléculas, primeramente proteínas pero también carbohidratos y lípidos. Las proteínas colectan y transportan los materiales “crudos” para autoensamblar subunidades que servirán de punto de nucleación.

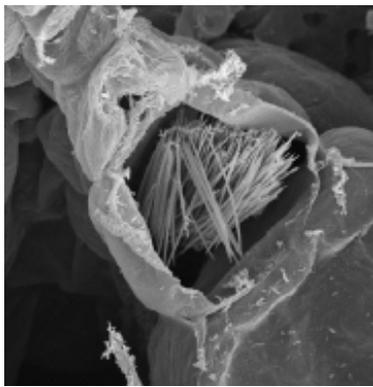
Los materiales tienen propiedades funcionales únicas en la nanoescala [38] que si se aprovechan adecuadamente pueden producir nuevos materiales con características altamente útiles.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 Algunos de los cristales que se pueden formar de manera natural. En el inciso (a) se muestra una estructura de drusas, (b) prisma (c) rafidios.

Como se ha visto en la naturaleza, pueden existir materiales que forman estructuras jerárquicas, así como también es posible fabricar artificialmente esas estructuras. Esta parte del trabajo doctoral, se enfocó a obtener una estructura con las características de jerarquía antes mencionadas, mediante el uso de la semilla del frijol.

En forma breve, se describe el material usado como plantilla (templete) para obtener el material poroso: el frijol empleado como materia prima pertenece a la familia de las *Leguminosae*, su género es *Phaseolus* y la especie *Phaseolus vulgaris*. Las plantas que producen las semillas de frijol, tienen su origen en el continente Americano. Estas plantas leguminosas se caracterizan por tener las semillas dentro de vainas. En algunas ocasiones, insectos o enfermedades atacan los cultivos dejando inutilizadas las semillas para el consumo humano o para sus diversas aplicaciones, tanto en medicina como en

la extracción de aceite, por lo que estas semillas dañadas pueden ser empleadas para generar otros productos.

3.2.2 Experimentación.

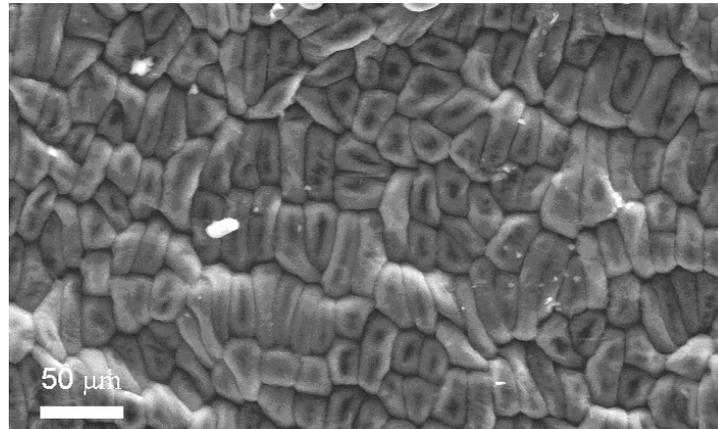
Las semillas de frijol fueron obtenidas directamente en el campo de cultivo, estas se extrajeron del interior de la vaina y se cortaron por la mitad. Se colocaron estas semillas dentro de un tubo de cuarzo, y este a su vez se introdujo en un horno circular. Se hizo pasar un flujo de argón con una velocidad de 0.5 l/min a través del tubo de cuarzo y se incremento la temperatura del horno hasta los 950 °C. Cuando se alcanzó esta temperatura se introdujo la parte del tubo que contiene las semillas y se mantuvo durante 5 minutos con el fin de carbonizar el material. De esta manera se asegura que el proceso de carbonización es abrupto. El material obtenido se analizó mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), se observó la estructura y se determinó la composición del material empleando. Además, se empleó el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) para ver la morfología superficial y el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) para observar la porosidad a niveles nanométricos.

3.2.3 Resultados

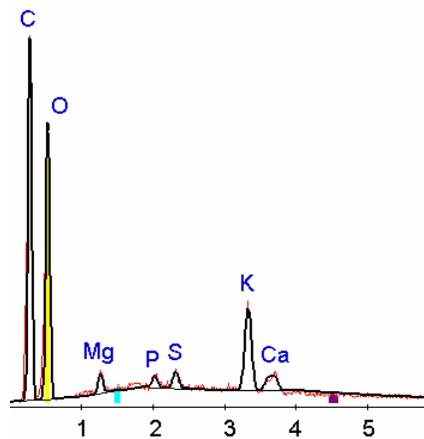
En la Figura 14 (a) se muestra una imagen de MEB que presenta la superficie interior de la semilla de frijol sin ningún tratamiento. En esta imagen se observa la estructura de la superficie, la cual consta de estructuras rectangulares, en su mayoría con medidas de entre 30-50 μm longitud y de 10-15 μm de ancho. En Figura 14 (b) se muestra la composición cualitativa donde aparecen los elementos principales, tales como el C, O, Mg, P, S, K, Ca. La presencia y cantidad de estos elementos depende del suelo donde la planta se haya desarrollado. Por lo tanto las cantidades de Mg, P, S, K y Ca pueden variar en cada región, y en cada especie de frijol.

En la Figura 15 (a) se muestra la superficie de la semilla de frijol después de que fue carbonizada, la cual no presenta ninguna modificación estructural aparente, a esa magnificación. En la Figura 15 (b-c) se logra apreciar la

creación de poros y canales debido a la eliminación del material orgánico durante el proceso.



(a)



(b)

Figura 14 (a) imagen de la muestra control, donde aparece la superficie de la semilla del frijol sin ningún tratamiento y (b) composición cualitativa obtenida mediante EDx que muestra los principales elementos presentes en la muestra.

Con el fin de retirar todos los residuos que se generaron durante la carbonización, el material se lava con agua destilada, y se obtiene composición cualitativa utilizando EDx como se muestra en la Figura 15 (d), en donde se puede apreciar que aparece el elemento Na, probablemente esto es debido al agua con la que se lavo el material, o incluso los recipientes empleados. Además, se aprecia una reducción de oxígeno, comparada con la muestra sin ningún tratamiento, esto debido principalmente a la pérdida de CO

y CO₂. Una vez que se lavó la muestra, la superficie queda libre de residuos de la carbonización, con lo que la estructura interna queda expuesta.

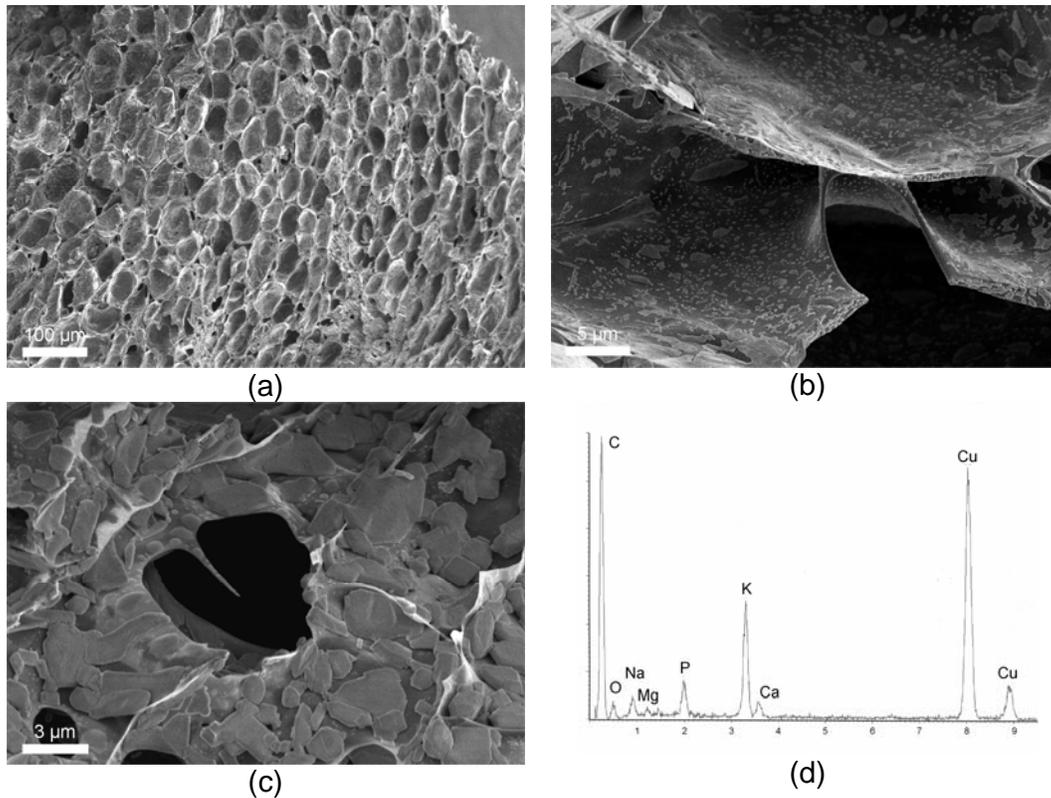


Figura 15 En (a) se muestra la superficie de frijol después de la carbonización, en (b-c) se muestran los poros y canales generados por la volatilización de los materiales orgánicos de la muestra y en (d) la composición de la muestra después de la carbonización.

En la Figura 16 (a) se muestra una imagen de la superficie de la semilla de frijol carbonizada, en donde se distinguen dos zonas (indicadas por flechas), la parte superior donde se observa la estructura interior porosa, y la parte inferior, donde se aprecia aun la cubierta de residuos generados en la carbonización. En la Figura 16 (b) es posible apreciar poros de distintos tamaños, a esta escala se observan poros de un diámetro máximo de 50-70 μm. En la Figura 16 (c-d) se muestran imágenes a mayor magnificación en donde se pueden determinar la existencia de poros del orden de 2-20 μm. De estas imágenes podemos inferir que la estructura porosa recorre el total de la muestra, debido a la salida de gases (CO, CO₂) durante la carbonización, y que sobre las paredes se pueden encontrar poros de menor tamaño. El diámetro de los poros consta de una gran variedad de tamaños desde 1 μm hasta 100 μm, lo que le confiere

una estructura jerárquica al material, ya que se presentan poros dentro de dos órdenes de magnitud.

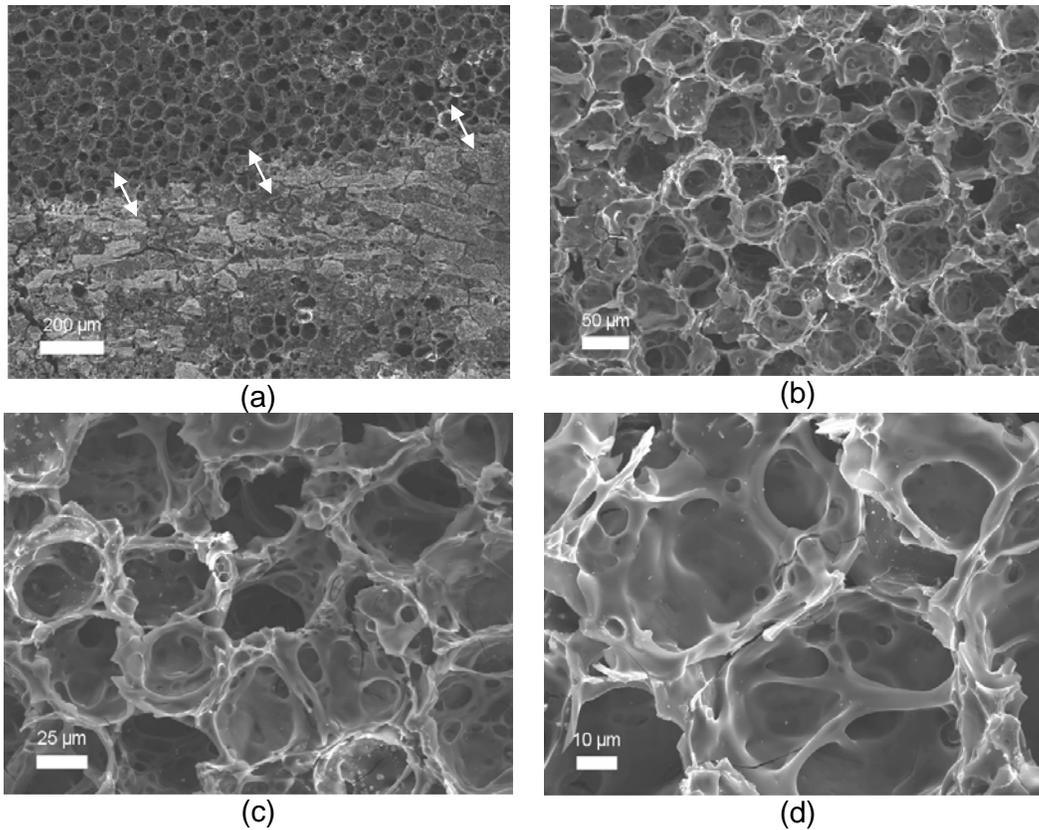


Figura 16 Imágenes de MEB que muestran la porosidad a diferentes magnificaciones, en donde se puede observar que la muestra está compuesta por una estructura porosa con orden jerárquico.

En Figura 17 se muestran imágenes de MET donde se pueden apreciar nanoporos con dimensiones menores a 100 nm. Estas imágenes ayudan a elucidar la estructura de la semilla de frijol. Los poros posiblemente se formaron por la pérdida de elementos volátiles, de agua, CO y CO₂ contenidos en la muestra. Estas imágenes permiten ver que la porosidad en este material, tiene una variedad de diámetros dentro de la escala nanométrica, ya que presenta poros a lo largo de un orden de magnitud, desde 10 hasta 100 nanómetros. Con estos resultados, podemos ver que se amplía en un orden de magnitud el orden jerárquico que presentan los poros de esta estructura.

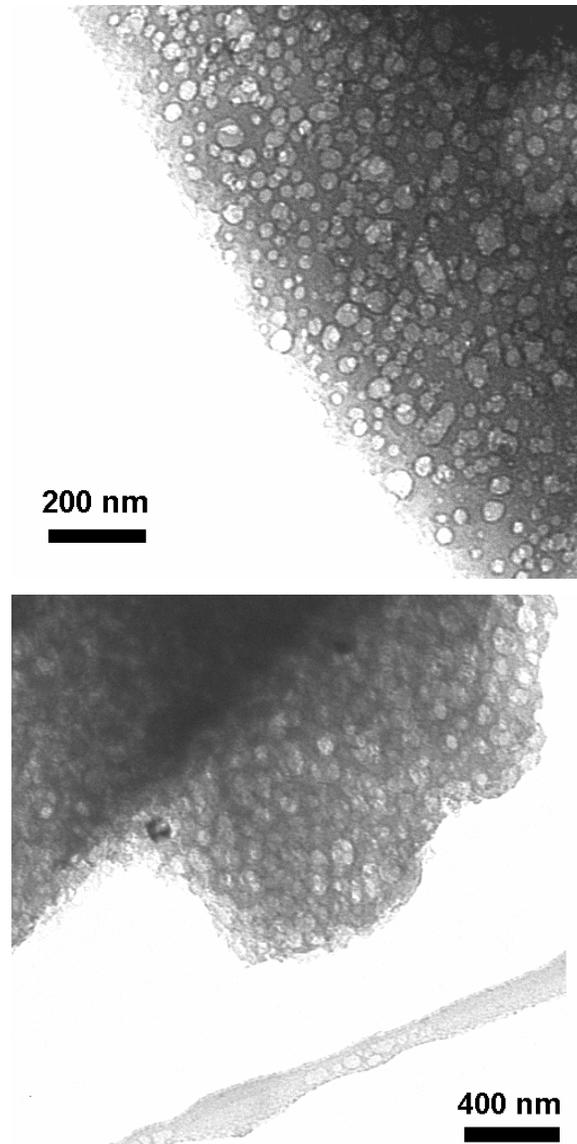


Figura 17 Imágenes de MET que muestran la estructura porosa a nivel nanométrico, ya que la muestra contiene poros menores a 100 nm de diámetro.

Dentro de los resultados obtenidos se encontró algo inusual, esto fue la creación de cristales micrométricos y nanométricos, de los cuales se desconocen su composición, pero se cree que pueden estar conformados de algún compuesto de calcio, debido a que se generaron en la superficie, durante el proceso de carbonización (Figura 18).

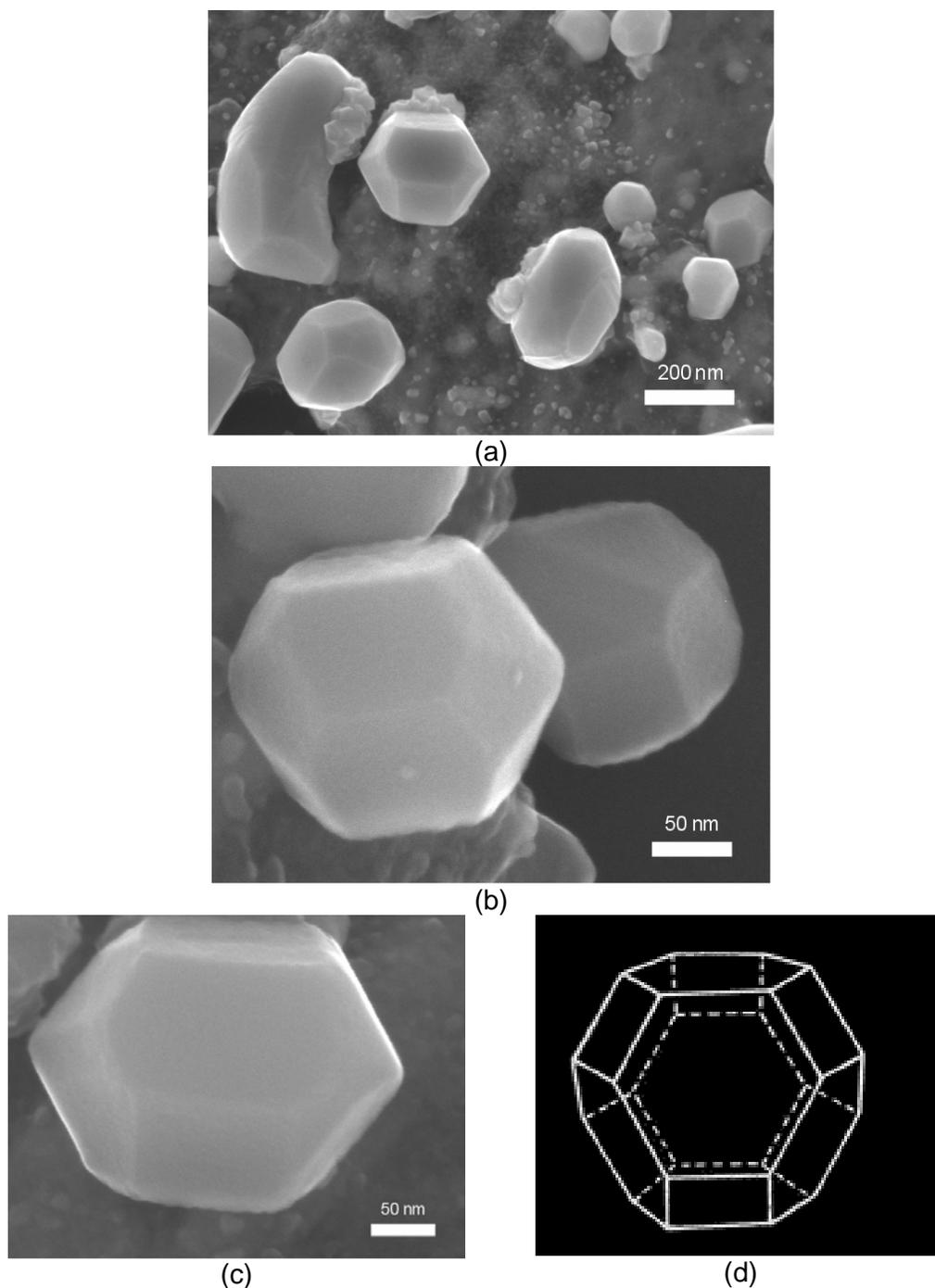


Figura 18 Se muestran imágenes de MEB (a-c) que muestran los cristales formados durante la carbonización con una estructura particular llamada ortotetradecaedro de la cual se muestra esquemáticamente en (d).

En la Figura 18 se muestra este producto secundario de la carbonización, estos aparentemente son cristales, dado que presentan una estructura de caras planas. Tienen dimensiones de aproximadamente $150 \mu\text{m}$ como se muestra en la Figura 18 (a-c) y tienen una forma llamada ortotetradecaedro, la cual es una

figura de 14 lados, como se muestra en Figura 18 (d). Estos cristales pueden ser de interés en aplicaciones industriales, y lo más importante de todo es que fueron creados a partir de fuentes renovables de materia prima.

Aparentemente la estructura porosa de la semilla de frijol, puede tener buenas propiedades como absorbente o en procesos de catálisis, por lo cual se recomienda realizar en el futuro una caracterización más extensa así como pruebas de absorción.

3.2.4 Conclusiones

Mediante estos resultados preliminares, podemos concluir que la semilla de frijol, tiene gran potencial en diversas aplicaciones como, materiales porosos, carbón activado, catalizadores, etc. Mediante el procedimiento presentado en este trabajo se logró obtener una muestra con poros a diferentes escalas desde los 10 nm hasta los 100 μm , por lo que se puede decir que la estructura porosa presenta un orden jerárquico. Por lo tanto se muestra la factibilidad de usar formas orgánicas creadas por la naturaleza como un molde, para la generación de estructuras con propiedades especiales. Es necesario continuar con la investigación, intentando otras condiciones de carbonización con el fin de manipular la estructura para producir nuevos materiales.

Referencias

- [1] Sumio Iijima (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56-58
- [2] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley (1996). Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **273**, 483-487.
- [3] V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx and J. Van Landuyt (1994). The study of carbon nanotubes produced by catalytic method. *Chemical Physics Letters* **223**(4), 329-335.
- [4] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang(1996). Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* **274**, 1701-1703.
- [5] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. J. F. Harris (1995). Condensed-phase nanotubos. *Nature* **377**, 687.
- [6] W.K. Hsu, M. Terrones, J.P. Hare, H. Terrones, H.W. Kroto and D.R.M. Walton(1996). Electrolytic formation of carbon nanostructures. *Chemical Physics Letters* **262**(1), 161-166.
- [7] George Z. Chen, Xudong Fan, Angela Luget, Milo S. P. Shaffer, Derek J. Fray and Alan H. Windle (1998).Electrolytic conversion of graphite to carbon nanotubes in fused salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **446** (1), 1-6.
- [8] Ian A. Kinloch, George Z. Chen, Joanne Howes, Chris Boothroyd, Charanjeet Singh, Derek J. Fray and Alan H. Windle (2003). Electrolytic, TEM and Raman studies on the production of carbon nanotubes in molten NaCl. *Carbon* **41** (6), 1127-1141.
-

- [9] Laura E. Depero y M. Lucia Curri (2004). Inorganic self-assembly. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **8**(2), 103-109.
- [10] Markus Antonietti, Geoffrey A. Ozin (2004). Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso?. *Chemistry - A European Journal* **10**(1), 28-41.
- [11] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele (2002). Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science* **296**, 1997.
- [12] Geoffrey A. Ozin (2000). Panoscopic materials: synthesis over 'all' length scales. *Chemical Communications* **6**, 419-432.
- [13] Langzhou Song, Michael R. Hobaugh, Christopher Shustak, Stephen Cheley, Hagan Bayley, and J. Eric Gouaux (1996). Structure of Staphylococcal α -Hemolysin, a Heptameric Transmembrane Pore. *Science* **274**, 1859-1865.
- [14] T. Schirmer, T.A. Keller, Y.F. Wang, and J.P. Rosenbusch (1995). Structural basis for sugar translocation through maltoporin channels at 3.1 Å resolution. *Science* **267**, 512-514.
- [15] S. W. Cowan, T. Schirmer, G. Rummel, M. Steiert, R. Ghosh, R. A. Pauptit, J. N. Jansonius, J. P. Rosenbusch (1992). Crystal structures explain functional properties of two E. coli porins. *Nature* **358**, 727-733.
- [16] Dennis T. Bong, Thomas D. Clark, Juan R. Granja, M. Reza Ghadiri (2001). Self-Assembling Organic Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **40**(6), 988-1011.
- [17] P.M. Ajayan y T. W. Ebbesen (1997). Nanometre-size tubes of carbon. *Reports on Progress in Physics* **60**, 1025-1062.

[18] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **388**, 756-758.

[19] Jean-Marc Bonard, Thierry Stora, Jean-Paul Salvetat, Frédéric Maier, Thömas Stöckli, Claus Duschl, László Forró, Walt A. de Heer, André Chätelain (1997). Purification and size-selection of carbon nanotubos. *Advanced Materials*. **9**(10), 827-831.

[20] Tewodros Asefa, Chiaki Yoshina-Ishii, Mark J. MacLachlan and Geoffrey A. Ozin, (2000). New nanocomposites: putting organic function "inside" the channel walls of periodic mesoporous silica. *Journal of Materials Chemistry* **10**(8), 1751-1755.

[21] George M. Whitesides and Bartosz Grzybowski (2002). Self-Assembly at All Scales. *Science* **295**, 2418-2421.

[22] George M. Whitesides (2003) .The 'right' size in nanobiotechnology. *Nature Biotechnology* **21**, 1161-1165.

[23] Werner J. Blau and Alexander J. Fleming (2004) Designer Nanotubes by Molecular Self-Assembly. *Science* **304**, 1457-1458.

[24] Ted Begenisich, Paul de Weer (1992). Ionic interactions in the potassium channel of squid giant axons. *Nature* **269**, 710-711.

[25] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka (1993). Cooperative Formation of inorganic-organic interfaces in the síntesis of silicate mesostructures. *Science* **261**, 1299-1303.

- [26] Alan Sellinger, Pilar M. Weiss, Anh Nguyen, Yunfeng Lu, Roger A. Assink, Weiliang Gong, C. Jeffrey Brinker (1998). Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. *Nature* **394**, 256-260.
- [27] Geoffrey A. Ozin, Natalia Varaksa, Neil Coombs, John E. Davies, Douglas D. Perovic and Martine Ziliox (1997). Bone mimetics: a composite of hydroxyapatite and calcium dodecylphosphate lamellar phase. *Journal of Materials Chemistry* **7**, 1601-1607.
- [28] Dominic Walsh, Jeremy D. Hopwood, and Stephen Mann (1994). Crystal Tectonics: Construction of reticulated Calcium Phosphate Frameworks in Bicontinuous Reverse Microemulsions. *Science* **264**, 1576-1578.
- [29] Scott Oliver, Alex Kuperman, Neil Coombs, Alan Lough, Geoffrey A. Ozin (1995). Lamellar aluminophosphates with surface patterns that mimic diatom and radiolarian microskeletons. *Nature* **378**, 47-50.
- [30] I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and S. M. Gruner (1996). Biomimetic Pathways for Assembling Inorganic Thin Films. *Science* **273**, 892-898.
- [31] Stephen Mann, Douglas D. Archibald, Jon M. Didymus, Trevor Douglas, Brigid R. Heywood, Fiona C. Meldrum, and Nicholas J. Reeves (1993). Crystallization at Inorganic-Organic Interfaces: Biominerals and Biomimetic Synthesis. *Science* **261**, 1286-1292.
- [32] D. Acosta-Avalos, E. Wajnberg, P.S. Oliveira, I. Leal, M. Farina, and D.M. Esquivel (1999). Isolation of magnetic nanoparticles from pachycondyla marginata ants. *Journal of Experimental Biology* **202**, 2687-2692.
- [33] C. Y. Hsu and C. W. Li (1993). The ultrastructure and formation of iron granules in the honeybee (*apis mellifera*). *Journal of Experimental Biology* **180**, 1-13

[34] D'Arcy Thompson. On growth and form (1992). Cambridge University press (Canto Edition)

[35] Mary Alice Webb (1999). Cell-Mediated Crystallization of Calcium Oxalate in Plants. The plant Cell **11**, 751-761.

[36] Chi-Chih Wu and Ling-Long Kuo-Huang (1997). Calcium Crystals in the Leaves of Some Species of Moraceae. Botanical Bulletin Academia Sinica **38**, 97-104.

[37] Y. Bashan, C.Y.Li, V.K. Lebsky, M. Moreno and L.E. De-Bashan (2002). Primary Colonization of Volcanic Rocks by Plants in Arid Baja California, Mexico. Plant Biology **4**, 392-402.

[38] Mehmet Sarikaya, Candan Tameler, Alex k.- Y. JEN, Klauss Schulten and Francois Baneyx (2003). Molecular Biomimetics: Nanotechnology Through Biology. Nature Materials **2**, 577-585.

Capítulo 4

Biotecnología a la Nanoescala

4.1 Transformación de tabaco mediante biobalística usando CNx como acarreadores de material genético

4.1.1 Introducción

En la actualidad el rápido avance en la obtención de nuevos conocimientos en diversas áreas de la ciencia y la tecnología demanda el establecimiento de colaboraciones multidisciplinarias que permitan conjuntar dichos conocimientos y a la vez contribuir al fomento de la multidisciplinaria. La idea principal de esta propuesta es utilizar los nanotubos de carbono como acarreadores de ADN para transformar células vegetales. Este interés surge debido a que los métodos empleados actualmente para transformación de plantas tienen costos muy elevados además de ser laboriosos, por lo cual el tiempo para llevarlos a cabo es muy largo. Se tienen antecedentes de que el uso de nanotubos aumenta la eficiencia de transformación en organismos como bacterias [1] (Figura 1) y células de mamífero [2], pero no se ha reportado su uso en sistemas vegetales.

La introducción de genes externos en células de bacterias es conocida como transformación, y es usada para proveer de funciones biológicas adicionales a los organismos [1]. La transformación se puede llevar a cabo mediante métodos físicos o químicos.

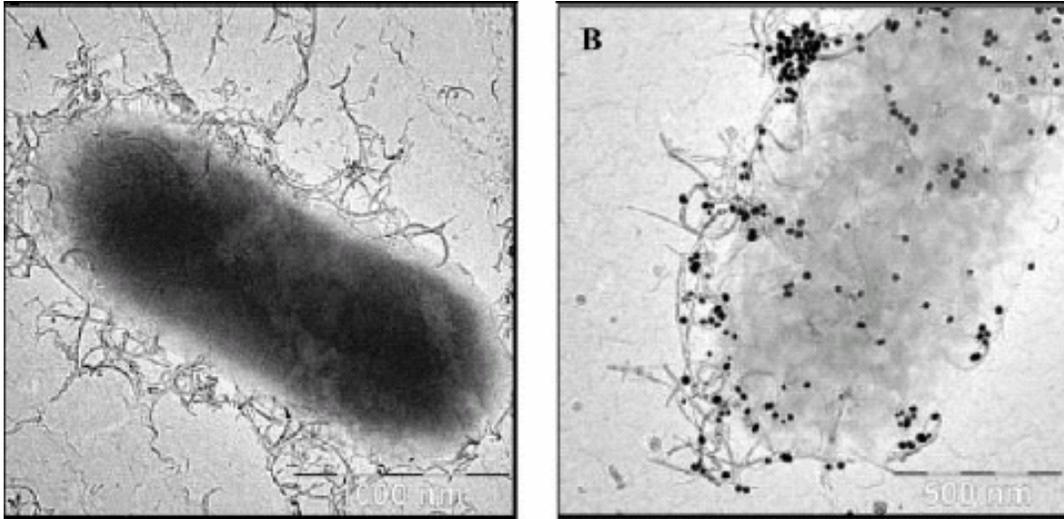


Figura 1 Imagen de TEM de una bacteria *Escherichia coli* tratada con nanotubos de carbono y nanopartículas (a) solo con nanotubos (b) nanotubos y nanopartículas de oro [1].

Los avances tecnológicos y el creciente interés en los trabajos multidisciplinarios han permitido el desarrollo de aplicaciones de la nanotecnología a la biotecnología y biomedicina. Algunos ejemplos son el uso de nanopartículas para introducir material genético a células [3], la formación y crecimiento de nanoestructuras en sistemas vivos por ejemplo, la formación de nanopartículas de oro en plantas de alfalfa [4] entre otros.

Dentro de las aplicaciones de la nanotecnología se encuentra también el uso de nanotubos de carbono como herramientas de la biología molecular. Desde que Iijima descubrió los nanotubos (CNTs) en 1991 [5], ha crecido el interés en estas estructuras debido a que poseen propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas muy interesantes para un amplio rango de aplicaciones potenciales.

En la actualidad se producen nanotubos modificando sus propiedades para diferentes propósitos. Entre ellos podemos encontrar: 1) nanotubos de carbono que pueden utilizar diferentes catalizadores para su crecimiento tales como hierro o níquel [6]; 2) nanotubos “dopados” mostrados en la Figura 2 (a), que incluyen entre los átomos de carbono de su estructura, átomos de otros elementos como nitrógeno, boro [6] y 3) nanotubos “funcionalizados”, cuya

característica principal es la inclusión de grupos funcionales (ej. amino, carboxilo, etc.) como se muestra en la Figura 2 (b) e incluso ADN en sus extremos [7].

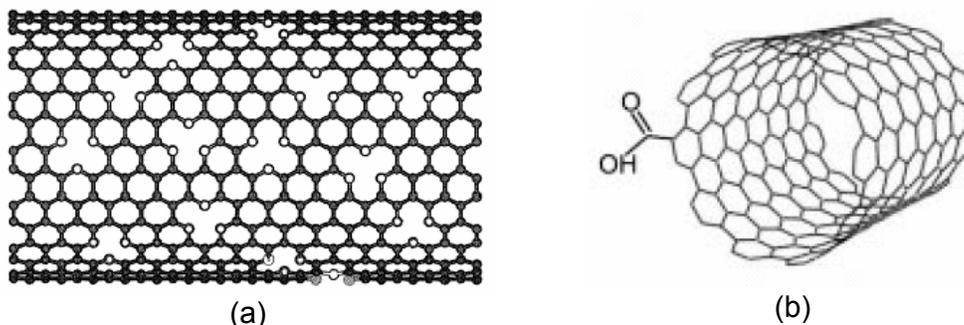


Figura 2 (a) modelo de un nanotubo de carbono dopado que contienen átomos de nitrógeno (CN_x), las esferas huecas se encuentran reemplazando a los átomos de carbono [6] (b) grupos funcionales formados en la pared exterior de un nanotubo de carbono [8].

Se ha intentado modificar las propiedades químicas y físicas intrínsecas de los CNTs para añadir moléculas en el exterior (grupos funcionales, nanopartículas, ADN). Se ha encontrado también que se pueden insertar partículas o moléculas en el interior de los CNTs. Mediante una simulación dinámica se encontró que las fuerzas de Van der Waals e hidrofóbicas [8] son las fuerzas de interacción más importantes para lograr la formación de complejos ADN-CNTs.

En cuanto al uso de nanotubos como acarreadores de ADN al interior de la célula se sabe que los nanotubos dispersos en agua pueden atacar la superficie bacteriana y liberar plásmidos en su interior debido a que forman nanocanales temporales en la envoltura celular [1]. También se han usado nanotubos de pared sencilla con capacidad de reconocer pequeños segmentos de ADN (12 pares de bases). Esto se logra al unir una secuencia de nucleótidos en los extremos del nanotubo, y así obtener la hibridación de segmentos complementarios de ADN [9]. Con esta técnica se pueden obtener dispositivos electrónicos [10, 11, 12], sensores [10], etc., debido a la especificidad que muestra el DNA, con lo que se pueden aprovechar las propiedades de auto organización del sistema CNT-ADN [7].

En la literatura se han reportado trabajos en donde se puede usar el microscopio de fuerza atómica MFA, esto para obtener imágenes de cadenas de ADN superenrollado [13]. En este trabajo se estudio el ADN bajo diferentes condiciones con el fin de observar los efectos del ambiente sobre la estructura. En algunos trabajos se reporta el uso de mica con el fin de obtener una mejora en la calidad de la imagen, así como el uso de diferentes sustancias (buffers) mezclados con el ADN (Figura 3 (a)) y las consecuencias en los cambios de las dimensiones, debido principalmente a la deshidratación (Figura 3 (b)) [13, 14]. La posibilidad de obtener imágenes mediante AFM, en soluciones acuosas tiene un gran potencial, debido a la posibilidad de ver procesos in situ.

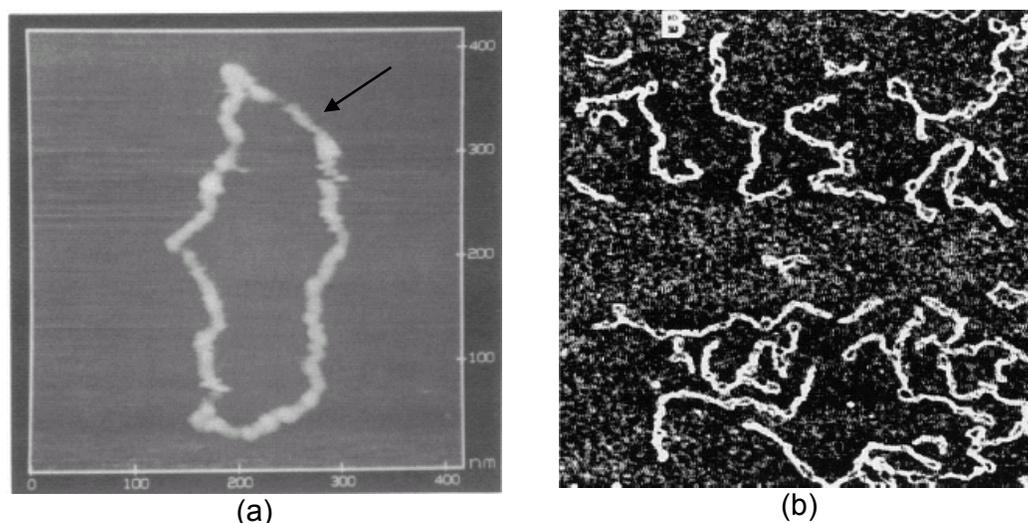


Figura 3 (a) Plásmido en solución acuosa sobre mica que muestra las posibilidades del uso del AFM, se muestra daño sobre el plasmado después de 12 minutos de barrido (flecha) [14] (b) imagen de plásmidos obtenida mediante AFM después de haber sido deshidratada, donde se muestra encogimiento de la cadena de ADN [13].

4.1.2 Experimentación

Los nanotubos se obtienen por pirolisis a 850°C en atmósfera de argón [15]. Para producir los nanotubos se utiliza ferroceno (sólido) y bencilamina (líquido). Luego la mezcla es depositada en un recipiente que termina en un capilar por donde es atomizado el líquido. Posteriormente, las gotas de la mezcla se descomponen liberando hierro, el cual se deposita en un tubo de cuarzo dentro del horno. El hierro funciona como catalizador y el tolueno como fuente de carbono.

La mezcla de CNx-ADN se preparó mediante el protocolo establecido por Daniell, Dhingra y Ruiz [16]. Al utilizar solamente buffer TE 1X sin un previo tratamiento de los nanotubos, se pretende estudiar la capacidad de cada uno de los nanotubos para admitir la adherencia del ADN. El ADN a utilizar será el plásmido pBI221[®] (INVITROGEN) que contiene el gen GUS.

Para las imágenes de MFA se utilizó un microscopio JSPM 5200 Scanning Probe Microscope con puntas de nitruro de silicio. Las imágenes se tomaron en modo *intermitente* para obtener imágenes de *topografía* y *fase*. Para las imágenes de MEB se usó un microscopio Philips XL30 SFEG, en modo de electrones secundarios con voltaje variable. Además con el MEB, se obtuvieron imágenes de transmisión en campo oscuro y campo claro.

Para realizar los experimentos de biobalística, se utilizó como tejido “blanco”, hojas provenientes de plantas de tabaco (Var Petit habana, SR1) crecidas en medio MS en condiciones de esterilidad. Las hojas deberán ser uniformemente verdes y carnosas, y no deberán superar los 2.5 cm de largo por 4 cm ancho. Posteriormente se cortaron y se colocaron sobre medio RMOP en cajas Petri con la cara abaxial hacia arriba para realizar el bombardeo.

Para realizar los disparos, se colocaron los discos de ruptura de 1.100 psi. La suspensión de CNx con ADN se depositó en los macrocarriers a razón de 6 μ L por disparo. Se colocó la caja Petri con la hoja dentro de la cámara y se generó el vacío dentro de ella, con un valor de 28 Hg (mm de mercurio). Se realizó el disparo de los nanotubos con el ADN. Las hojas bombardeadas se incubaron durante 48 hrs a 27 °C en la oscuridad. Después de este periodo, cada hoja se cortó en piezas de alrededor de 2 mm² y se depositaron en medio RMOP con espectinomicina 500mg/L para inducir la selección de las plantas.

Debido a que el vector pBI221 da una expresión de GUS, la forma de evaluar la eficiencia de transformación es haciendo conteo de las manchas azules que se produzcan en el tejido transformado. Para confirmar la eficiencia de transformación es necesario realizar una transformación permanente, para lo

cual se utiliza un vector binario que permita la integración de genes al genoma de la planta. El vector utilizado contiene un marcador de selección como kanamicina. En este caso la eficiencia de transformación se puede medir en base al número de brotes que crezcan en el medio de selección.

4.1.3 Resultados

A continuación se muestran algunos resultados obtenidos hasta el momento empleando MEB y MFA. La Figura 4 muestra imágenes obtenidas mediante MEB, las cuales corresponden a los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. A esta escala de observación, solo se puede apreciar su longitud variable y un diámetro menor a los 100 nm, pero no su estructura atómica. Se puede ver como los nanotubos dopados con nitrógeno están totalmente separados, y se muestran independientes unos de otros.

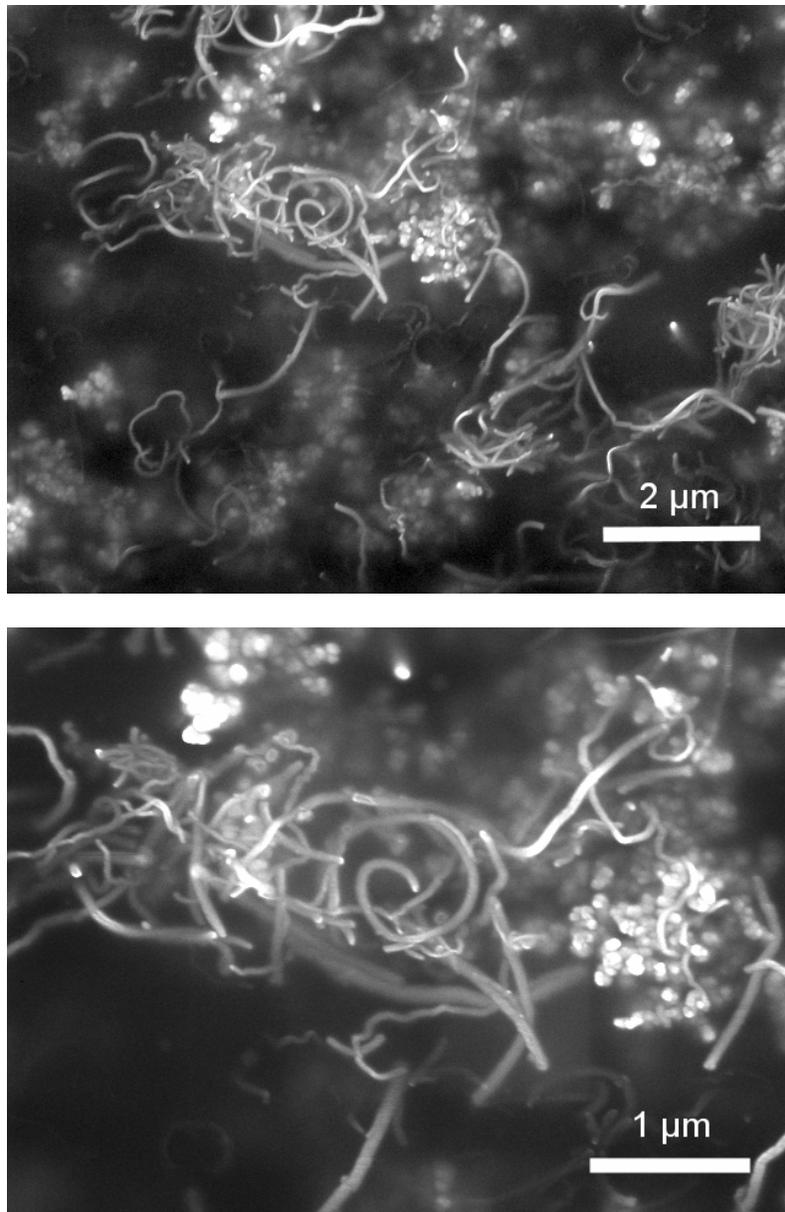


Figura 4 Imágenes de CNx obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones, de donde se pueden determinar las características morfológicas como diámetro o longitud.

En la Figura 5 (a) aparece una imagen del ADN, pero es poco distinguible, debido a que el haz de electrones puede dañar la muestra. La Figura 5 (b) se muestra un plásmido de ADN, con dimensiones de ≈ 300 nm, visto a través de MEB. El plásmido es una forma de enrollamiento circular que el ADN puede tomar en algunos casos, bajo condiciones específicas.

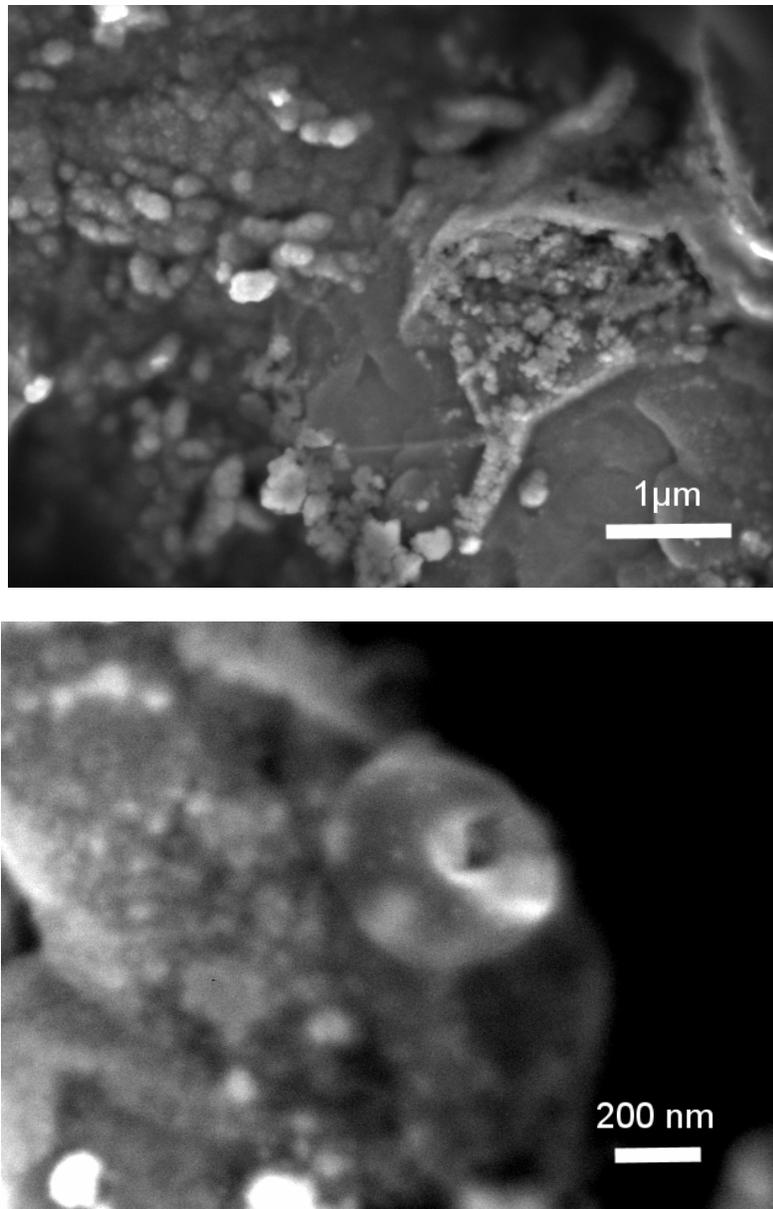


Figura 5 Imágenes del DNA obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones. Se observa una estructura del ADN bacterial denominada plásmido, la cual tiene forma circular.

En la Figura 6 se muestran imágenes del MFA, en modo de topografía y fases, en donde se puede apreciar con mayor detalle la estructura fibrosa del ADN y la estructura en a forma de “dona” de los plásmidos. En la Figura 6 (a) aparece una imagen de AFM en modo fases, en donde se pueden observar las hebras de ADN, las cuales se pueden apreciar en contraste con el sustrato (mica), en este caso el ADN se muestra en la modalidad desenrollada.

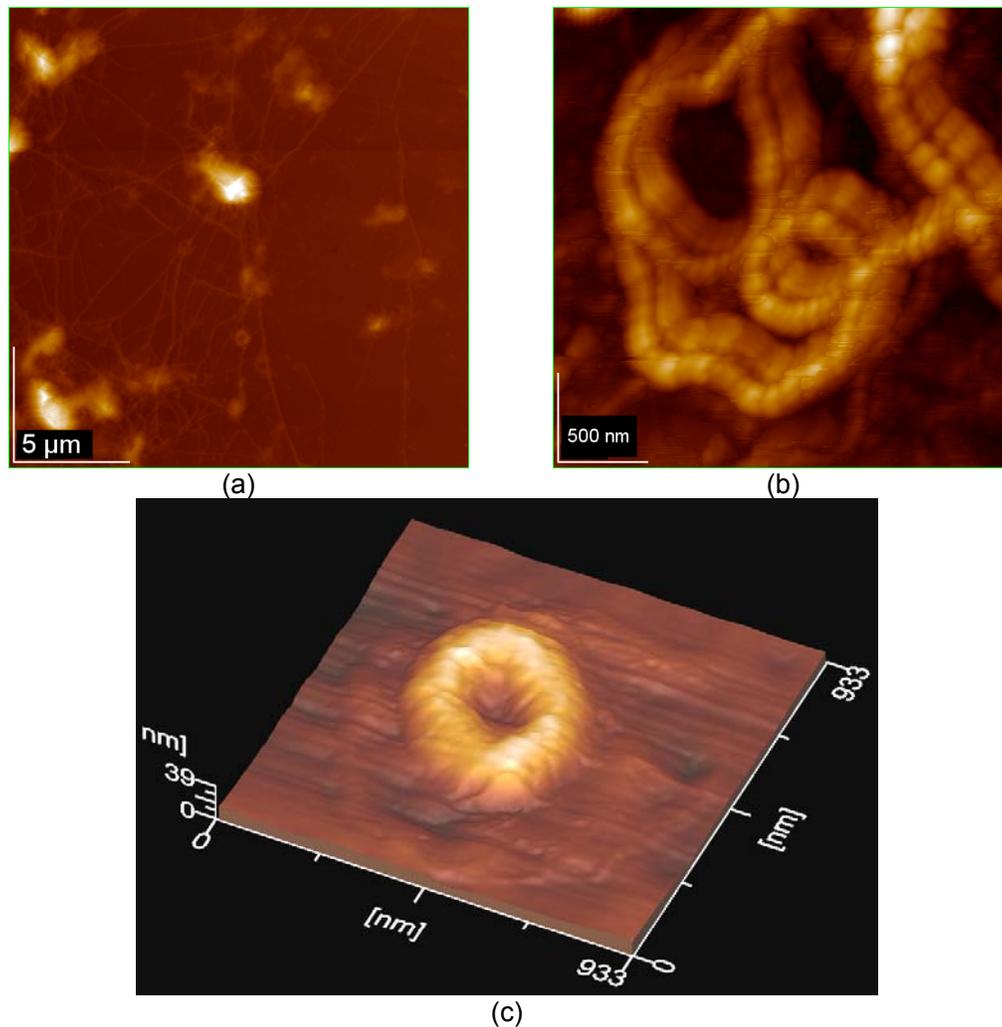


Figura 6 Imágenes del DNA obtenidas mediante MFA, en (a) una imagen de fase donde se observan las hebras de ADN extendidas a lo largo de la muestra, en (b) una imagen de topografía en 2D donde se muestra con mayor detalle el ADN extendido y en (c) se presenta una imagen de topografía en 3D donde se muestra un plásmido.

En la Figura 6(b) se muestra una imagen de AFM en modo de topografía, mostrada en 2D, donde se puede apreciar con detalle dos hebras de ADN, las cuales tienen un diámetro aproximado de 150 nm. En la Figura 6(c) se muestra una imagen de AFM en modalidad topografía, mostrada en 3D, de un plásmido en su forma circular (dona), con esta imagen se pueden hacer mediciones precisas de las dimensiones de los plásmidos con el fin de tener una caracterización mas completa del material con el que se esta experimentando.

En la Figura 7 se muestran nanotubos dopados con nitrógeno mezclados con ADN. Esta mezcla es la que se disparo a las plantas, para hacer las pruebas de

biobalística. Se puede corroborar por comparación con los CNx, que el ADN aparece como material “difuso” que se encuentra entre los bien definidos nanotubos de carbono. En estas imágenes se puede observar que los nanotubos de carbono poseen diferentes longitudes del orden de micras, pero el diámetro se mantiene en un rango de entre 40-70 nm.

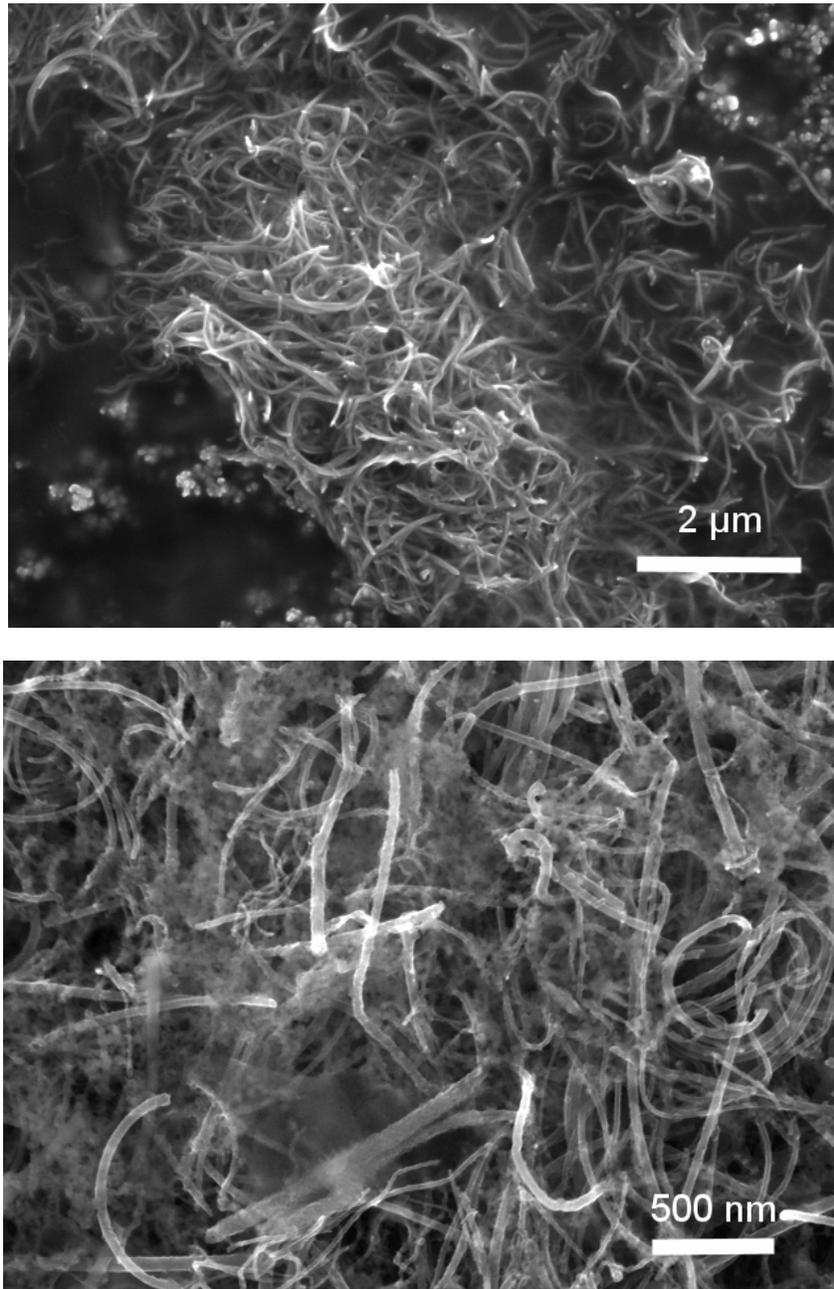


Figura 7 Imágenes de la unión de DNA-CNx obtenidas mediante MEB a diferentes magnificaciones. Con estas imágenes se puede notar la diferencia entre los nanotubos de carbono, y zonas difusas que corresponden al ADN.

En la Figura 8 se muestran imágenes de la mezcla de ADN-CNx, obtenidas mediante MEB, empleando la técnica de transmisión tanto en campo claro como en campo oscuro. En la Figura 8 (a-b) se pueden diferenciar los nanotubos del ADN debido a la densidad de estos. En la Figura 8 (b) se puede diferenciar los nanotubos, con algunos aglomerados en color negro, en donde posiblemente el ADN se está enrollado (indicado por flechas).

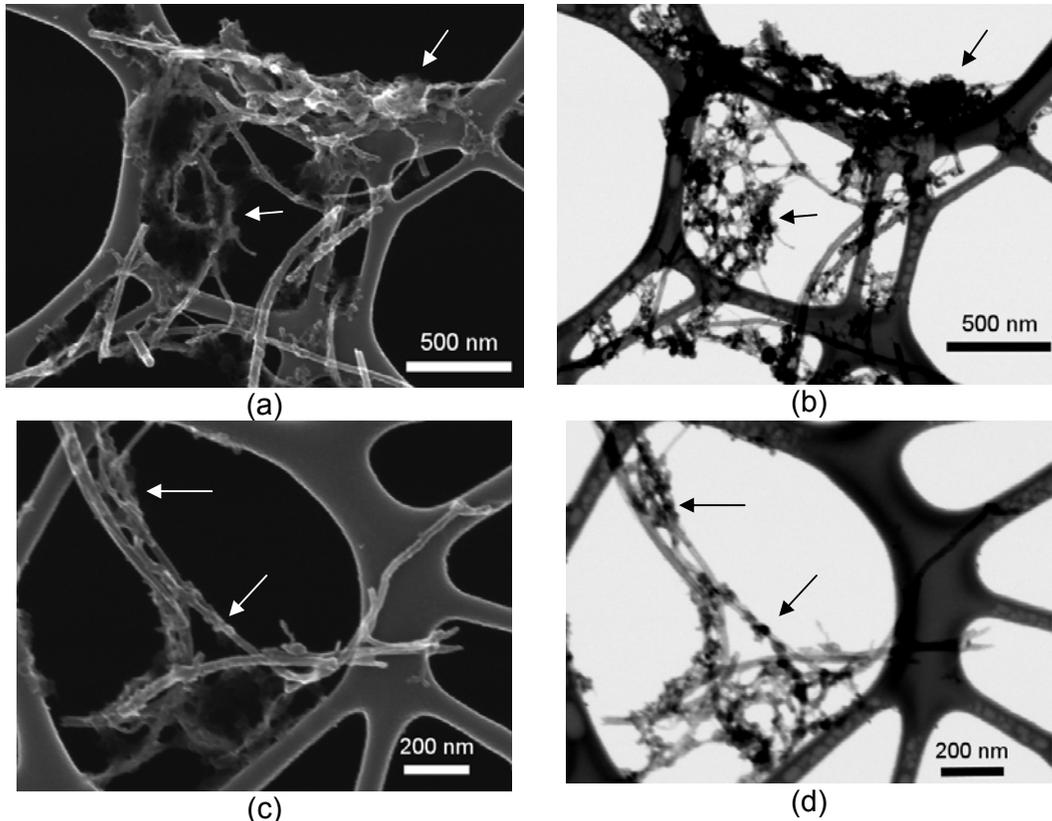


Figura 8 Imágenes obtenidas mediante SEM en campo claro (b y d) y campo oscuro (a y c). Mediante estas imágenes se puede diferenciar entre el ADN y los nanotubos, con el fin de tratar de elucidar si realmente existe una unión entre estos materiales. Las flechas colocadas en las imágenes, indican el lugar donde el ADN fue depositado sobre los CNx.

En la Figura 8(c-d) se observa otra región con la mezcla de ADN-CNx, obtenidas por las técnicas de campo oscuro y campo claro respectivamente. En la Figura 8(b) se muestran mediante flechas los cúmulos de ADN adheridos a los CNx. Con la técnica de MEB no es posible determinar que tipo de enlace es el que une estos materiales, en caso de que exista algún tipo de unión.

Figura 9, imágenes de ADN y CNx obtenidas mediante MFA. En (a) se muestra una imagen de topografía, en (b) de fases y en (c) se muestran los perfiles de alturas que corresponden a las líneas dibujadas sobre (a). En la Figura 9 (a) podemos observar las diferencias en dimensiones entre los tubos de CNX ($\varnothing \leq 70$ nm) y las hebras de ADN ($\varnothing \geq 120$ nm).

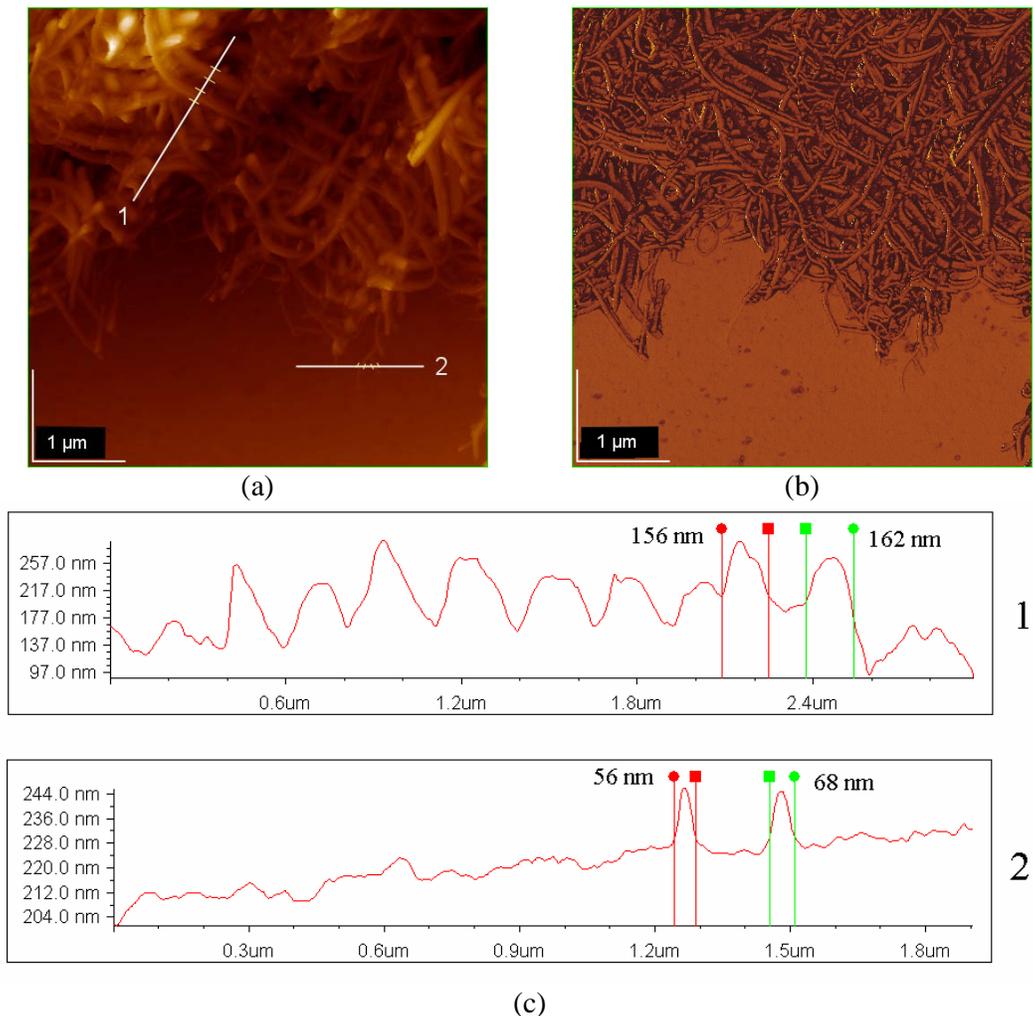


Figura 9 Imágenes obtenidas mediante MFA de la misma zona, en modo de topografía (a) y fases en (b). Estas imágenes muestran la mezcla de ADN-CNx, los cuales se pueden diferenciar por la magnitud de su diámetro, el cual es medido y mostrado en un perfil de alturas indicado en (c). El perfil de alturas mostrado en Figura 9 (c) corresponde a las líneas marcada con los números 1 y 2 en la Figura 9 (a).

De estas imágenes se puede obtener información precisa en cuanto a las dimensiones de los CNx, y si estos cambian de diámetro debido al ADN que pudiera estar adherido a sus paredes. De la Figura 9 (a) se pueden hacer

mediciones, esto se hace trazando un perfil mediante el software del MFA y efectuando las mediciones directamente sobre el perfil de alturas generado, como se muestra en la Figura 9 (c). El perfil etiquetado con el número 1, corresponde a las mediciones de las hebras de ADN, con lo que se puede tener una idea aproximada de su diámetro, mientras que en el perfil 2, corresponde a las mediciones realizadas sobre los CNx, que son menores que el DNA en su diámetro.

4.1.4 Conclusiones

Mediante estos resultados preliminares obtenidos mediante técnicas de vanguardia, se prevé la factibilidad de usar diversos tipos de nanotubos de carbono, con el fin de emplearlos como acarreadores de ADN en biobalística, esto con el fin de sustituir a los métodos tradicionales donde se emplean partículas micrométricas de oro y tungsteno.

Este trabajo se realizó en colaboración con M.C. Areli Herrera Díaz,
Doktorandin und Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Ludwig Maximilians Universität München (LMU), Fak. Biologie, Dept. I, Bereich
Botanik Zellbiologie und Zellkultur. Menzinger Strasse 67, D 80638 München,
F.R.G. areli.herrera@campus.lmu.de

4.2 Caracterización fisicoquímica de los gránulos de almidón de amaranto

4.2.1 Introducción

El almidón es el principal carbohidrato de reserva sintetizado por plantas superiores y es la fuente de energía más importante para muchas especies incluyendo humanos. En cultivos agrícolas como los cereales (maíz, trigo, arroz) y pseudocereales (amaranto), esta fracción representa del 30 al 80% del peso seco, para leguminosas (frijol, chícharo, haba) es del 25 al 50% y en tubérculos (papa, camote, yuca) representa entre un 60 y 90%. En algunas frutas tales como el mango y plátano en su estado inmaduro alcanzan contenidos de hasta un 70% en base seca [17].

El almidón es un polímero renovable que está compuesto por carbohidratos principalmente. Puede ser producido de manera rentable en vastas cantidades usando métodos agronómicos modernos. La producción mundial de granos de cereales en el 2003 incluye 561.9 millones de toneladas de trigo, 918.2 millones de toneladas de granos forrajeros (maíz, mijo y sorgo) y 304.4 millones de toneladas de arroz, alcanzando una producción anual de alrededor de 1000 millones de toneladas de almidón [18]. El mercado mundial para la industria del almidón esta expandiéndose y las fuentes botánicas para la obtención de almidón están restringidas a pocos cultivos, entre los principales están papa, maíz y trigo [19]. Debido a que estos cultivos constituyen una parte esencial en la dieta básica de muchos países latinoamericanos, (principalmente el maíz en México) se están buscando fuentes alternativas para su aislamiento que además puedan ofrecer nuevas propiedades funcionales.

4.2.2 Almidón

4.2.2.1 Amaranto

La diversificación de cultivos para la producción de alimentos depende del rápido crecimiento de la planta, la tolerancia a estrés hídrico y la utilización para alimentar tanto animales como humanos [20], por esto, ha existido gran interés en la producción de grano de amaranto debido a que es una de las pocas especies vegetales con el potencial para convertirse en una importante fuente de alimento en el mundo. *Amaranthaceae* es una familia que comprende más de 60 géneros [21] y alrededor de 800 especies de plantas anuales y

perennes, algunas de ellas son consideradas como maleza [22]. Existe una amplia variabilidad en las diferentes especies del género y solo tres de ellas son cultivadas, debido a que producen inflorescencias repletas de semillas. Las especies de grano de amaranto: *Amaranthus hypochondriacus* y *A. cruentus* son cultivados en México y Guatemala y *A. caudatus* es cultivada en Perú [23]. Los granos de amaranto son muy pequeños (1.1 mm de ancho x 1.4 mm de largo). El germen es de forma circular con la punta de la raíz tocando la punta de los cotiledones y se encuentran en la planta formando panojas coloridas como las del sorgo [24]. Las proteínas de amaranto contienen un mejor balance de amino ácidos esenciales, poseen mayor contenido de lisina que los cereales y mayor contenido de metionina, aminoácido deficiente de leguminosas. Otra ventaja de las proteínas de amaranto es que pueden ser usadas en dietas especiales libres de gluten.

Las semillas de amaranto poseen una sola capa de testa que está asociada al perispermo, excepto en la región del germen donde se encuentra unida a grandes células del endospermo. El tejido principal de almacenamiento es el perispermo, compuesto de células del parénquima llenas de gránulos de almidón de forma poliédrica [24]

4.2.2.2 El gránulo de almidón

Otro importante constituyente de semillas y granos es el almidón, organizado en partículas discretas conocidas como gránulos. El almidón se encuentra en las plantas como gránulos que son insolubles en agua, los cuales tienen una diversidad de tamaños y formas. La morfología, composición química y estructura supramolecular son características de cada especie. La variación del tamaño va de 0.5 a 100 μm . Los gránulos más grandes reportados son los de papa que pueden ser hasta de 100 μm [25]. Los gránulos de amaranto son unos de los más pequeños reportados (1-3 μm) [24]. El tamaño y distribución de partículas son unas de las características que más afectan las propiedades funcionales de estos. El almidón tiene gran importancia tecnológica y nutricional, ya que este polisacárido, aislado de diversas fuentes, es utilizado como ingrediente en industrias como la de alimentos donde confieren propiedades funcionales como son: capacidad de retención de agua,

viscosidad y formación de pastas o geles, entre otras. El almidón es el carbohidrato principal de la dieta humana y el que suministra el mayor número de calorías.

4.2.2.3 Composición química del almidón

Los gránulos de almidón consisten en dos diferentes fuentes de polímeros de glucosa denominados amilosa y amilopectina. La amilosa es esencialmente un polímero lineal que consiste de largas cadenas de moléculas de glucosas unidas por enlaces α -1,4; y constituye en promedio de 20 a 30% del almidón de los gránulos. La amilopectina es el compuesto restante que conforma los gránulos de almidón el cual es un polímero ramificado en donde las cadenas lineales de moléculas de glucosa están unidas por enlaces α -1,4 y las ramificaciones ocurren en enlaces α -1,6. Los puntos de ramificación ocurren cada 12-20 moléculas de glucosa en una distancia de alrededor de 9 nm a lo largo del eje de la molécula.

4.2.2.4 Biosíntesis del almidón

En las células de la mayoría de los organismos que almacenan almidón, como los tubérculos y los endospermos de los granos cereales, el almidón es sintetizado a partir del azúcar que proviene de las hojas; donde se lleva a cabo la fotosíntesis. La síntesis del almidón ocurre exclusivamente en los amiloplastos (organelos celulares especializados para la síntesis de almidón). En tubérculos y semillas de leguminosas la glucosa es convertida en glucosa-6-fosfato, la cual entra al amiloplasto mediante transporte de membranas. Una vez en el interior, la glucosa-6-fosfato es transformada a glucosa-1-fosfato y luego, vía la enzima ADP-glucosa pirofosforilasa, pasa a ADP-glucosa; sustrato para iniciar la síntesis de almidón [25].

4.2.2.5 Proteómica en gránulos de almidón

Además de amilosa y amilopectina, el almidón contiene pequeñas cantidades de componentes menores como son proteínas, lípidos, pentosas y minerales (fósforo y silicio). De estos, las proteínas y los lípidos son por mucho los más abundantes y lo más importantes tecnológicamente hablando. Las cantidades

exactas de proteínas dependen del origen y el grado de purificación durante su extracción. Un almidón típico de cereales contiene aproximadamente 0.25% de proteínas. Aunque las cantidades de estos constituyentes son menores, existen estudios que confirman que su presencia afecta significativamente tanto las propiedades de los gránulos, así como las propiedades de los productos derivados de almidón [26].

En general, es ampliamente aceptado que la mayoría de las proteínas asociadas a gránulos de almidón (PAGA) son enzimas biosintéticas o degradativas que son dejadas adentro del gránulo mientras ocurre su síntesis, por lo que pueden encontrarse formando parte de la estructura o en la superficie. De acuerdo a su peso molecular estas proteínas se clasifican en dos grupos:

- 1) Proteínas de alto peso molecular (60, 77, 86, 95 y 149 kDa). Estas proteínas han sido denominados proteínas internas asociadas a gránulos de almidón. A este grupo pertenece la enzima almidón sintetasa que corresponde a la banda de 60 kDa, aunque puede presentar varias isoformas de mayor o menor peso molecular.
- 2) Proteínas de bajo peso molecular (5, 8, 15, 19 y 30 kDa) Las cuales han sido nombradas como proteínas de superficie asociadas al gránulo de almidón. En este grupo se encuentran las fibrilinas (15 kDa) que son varios polipéptidos dentro del cual se encuentran las puroindolinas, y están relacionadas con la dureza del grano de trigo.

Mediante estudios proteómicos ha sido posible la identificación de varias de estas proteínas y sus isoformas de diferentes fuentes botánicas como son cebada, trigo, arroz entre otras [26, 27].

4.2.2.6 Caracterización física de los gránulos de almidón

Debido a la distribución de la longitud de las cadenas y su arreglo de grupos, se piensa que el empaquetamiento de moléculas de amilopectina da forma a la matriz semi-cristalina del gránulo (Figura 10). Dentro de los grupos, hay cadenas adyacentes de dobles hélices que se empaquetan juntas en arreglos

ordenados dando como resultado la formación de una laminilla (Figura 10a). La laminilla cristalina se alterna con una laminilla amorfa formada en las regiones donde ocurren los puntos de ramificación con una distancia repetición de 9 nm (Figura 10b). La alternación de laminillas da forma a anillos semicristalinos concéntricos dentro del gránulo (Figura 10c). Este arreglo es denominado como el modelo de almidón líquido cristalino [28]. Oostergetel y Bruggen (1993) [29] incluyeron un concepto denominado cadena lateral que supone un nivel de organización más complejo. Gallant y col (1997) [30] hicieron énfasis en este nivel adicional de organización y lo llamaron “blocklets”, donde se considera que estos blocklets son paquetes de amilopectina parcialmente cristalina con ramificaciones de moléculas de amilopectina que contribuyen al componente cristalino del gránulo.

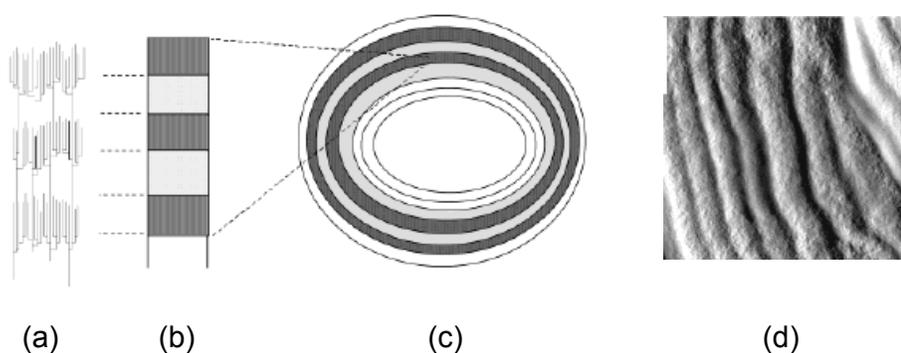


Figura 10 Organización de amilopectina para formar un gránulo de almidón (a) Formación de una laminilla cristalina, (b) Alternación de laminillas cristalina y amorfa, (c) Arreglo de laminillas amorfas y cristalinas en anillos concéntricos [25]; (d) Apariencia de un corte de un gránulo de almidón de chícharo obtenido por MFA [28].

4.2.2.7 Microscopio de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica (*MFA*) es una herramienta muy poderosa que ha sido empleada en la captura de imágenes tridimensionales de estructuras biológicas y biomoléculas en condiciones muy cercanas a las ambientales, lo que permite que se puedan seguir procesos bioquímicos y fisiológicos en tiempo real con una resolución que puede llegar a ser atómica [31]. El principio de operación se basa en la interacción atómica entre una “punta” y la superficie analizada. Las fuerzas producidas son del orden de 10^{-9} a 10^{-7} N y son conocidas como fuerzas de Van der Waals. Con el MFA se pueden obtener

imágenes de células vivientes y moléculas en ambientes acuosos con una resolución comparable y en ocasiones superior a las obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB). Sin embargo estas técnicas son complementarias. La MFA se ha empleado para el estudio de ADN cromosomal, ADN plásmidico, proteínas individuales con multisubunidades en membranas, diversas membranas, proteínas en arreglos bidimensionales y células vivientes. Algunos ejemplos de sistemas dinámicos son el estudio de la polimerización de fibrinogeno y su crecimiento cristalino, propiedades fisicoquímicas como son la elasticidad, viscosidad; y varias fuerzas químicas de especies biológicas [32].

Recientemente el MFA esta siendo empleado para determinar la estructura interna de los gránulos de almidón de papa, maíz, chícharo y arroz [28,33] con lo que se han podido confirmar las teorías estructurales de los gránulos de almidón. Sin embargo no se encuentran hasta la fecha reportes de la estructura cristalina de los gránulos de almidón de amaranto.

El objetivo principal de este trabajo fue el aislar gránulos de almidón de amaranto con el fin de determinar sus propiedades físicas, químicas y bioquímicas además de su funcionalidad.

4.2.3 Experimentación

4.2.3.1 Obtención de almidón de semillas de amaranto.

El almidón se obtiene a partir de harina de dos variedades de semillas de amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*). La variedad Criolla ha sido obtenida para adaptarse a los suelos áridos de la región de San Luis Potosí y una comercial llamada Nutrisol. La extracción se realiza con una solución de cloruro de mercurio 10mM, para inhibir la acción enzimática y evitar daños en los gránulos, en una relación 1:2 (harina:solución de extracción) por 24h a 5°C [34]. Después de este periodo la solución se criba en una malla 40, 100 y 200 y se lava con agua destilada hasta obtener una masa de color amarillo sin salida aparente de líquido con residuos de almidón. La solución obtenida se deja decantar por 24h a 4°C. El precipitado se resuspende en una solución de cloruro de sodio 0.1 M:tolueno (7:1, v/v) y se mantiene en agitación toda la

noche. La muestra se centrifuga a 4000 rpm por 15 min. La pastilla obtenida se resuspende con la mezcla de cloruro de sodio 0.1 M:tolueno (7:1, v/v) y se mantiene en agitación toda la noche seguido de la centrifugación a 4000 rpm por 15 min. La pastilla obtenida se deja reposar por 12 h a temperatura ambiente para eliminar los residuos de tolueno. Posteriormente se muele y se tamiza en malla 40 para obtener el almidón puro; que es almacenado en contenedores plásticos sellados a 4° C hasta su uso.

4.2.3.2 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA)

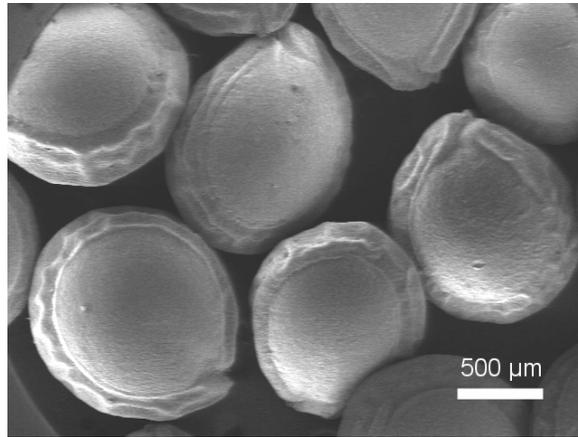
Actualmente el *MFA* se ha convertido en una herramienta poderosa para el análisis de la morfología superficial de los gránulos de almidón. Los estudios de *MFA* se realizan usando un equipo JEOL JSPM-5200 Scanning Probe Microscope. Se escanean cortes de gránulos de almidón a temperatura ambiente en atmósfera de aire, las muestras se escanean en modo intermitente y se obtienen imágenes de topografía y fases. Se usan puntas de nitruro de silicio y los barridos van de 1- 50 μm .

4.2.3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

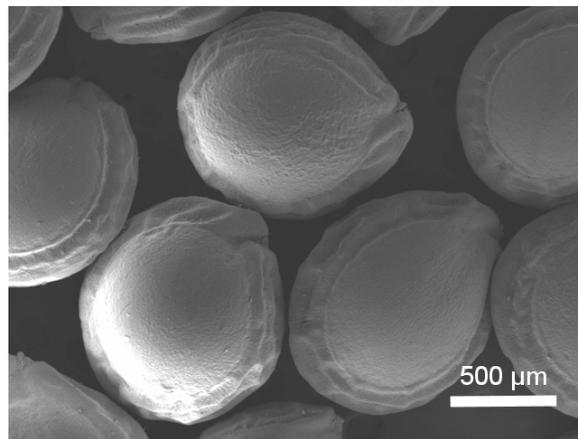
El *MEB* es una herramienta muy utilizada para estudiar la superficie y composición de los materiales. Para obtener imágenes de *MEB* se emplea un equipo Philips XL30 SFEG. Los gránulos de almidón a observar se recubren con oro, en modo de electrones secundarios con un voltaje de 1-25 KV para obtener ampliaciones de 100X - 50000 X. Con este equipo también se puede determinar la composición cualitativa de la muestra.

4.2.4 Resultados

En la Figura 11 se presentan imágenes obtenidas mediante *MEB* donde se muestra la forma y dimensiones de las semillas de amaranto. Se muestra la semilla denominada Nutrisol y Criolla en las Figuras 11 (a) y (b) respectivamente. Se determina que la muestra Nutrisol presenta semillas de mayor tamaño (1.31 mm) que la Criolla (1.29 mm) [35].



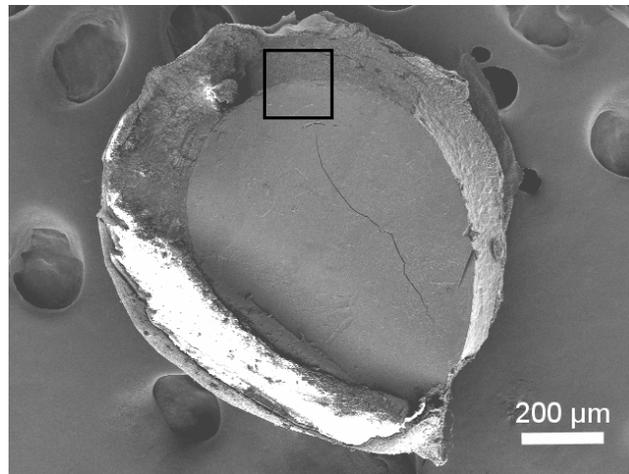
(a)



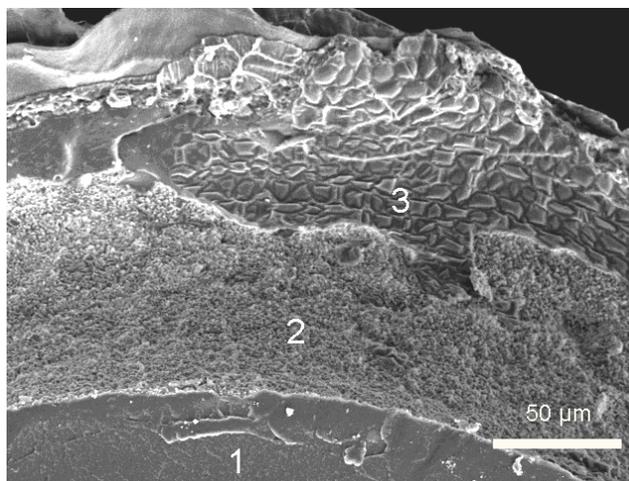
(b)

Figura 11 Apariencia de las semillas de amaranto observadas mediante MEB, las cuales corresponden a las variedades Criolla (a) y Nutrisol (b).

En la Figura 12(a) se muestra la sección longitudinal de una semilla de amaranto Nutrisol con una dimensión de 1.31 mm. En la Figura 12(b) se muestran tres zonas que conforman la capa exterior de la semilla indicado por el rectángulo en la Figura 12(a).



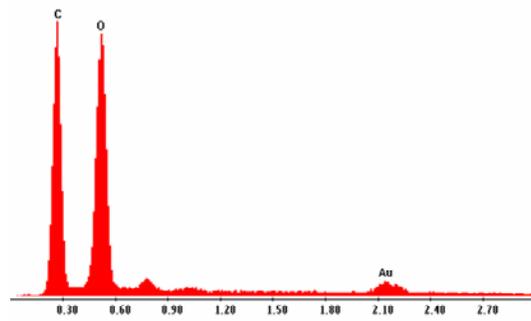
(a)



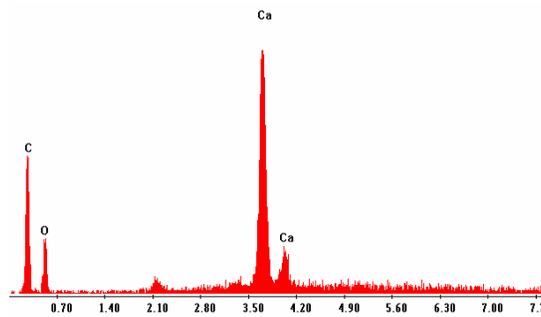
(b)

Figura 12 Sección longitudinal de la semilla de amaranto Nutrisol (a) y acercamiento al borde de la semilla mostrando tres zonas en (b).

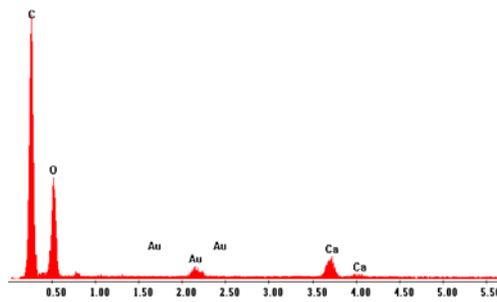
En la Figura 13 se observa la composición química de las 3 zonas mostradas en la Figura 12(b). La zona 1 esta compuesta principalmente por carbono mientras que la zona 2 es mucho más rica en calcio y finalmente la zona 3 en contacto con el medio ambiente posee una cantidad considerable de calcio pero en menor proporción que la zona intermedia.



(a)



(b)



(c)

Figura 13 EDX que muestran la composición química de las zonas 1, 2 y 3 en (a), (b) y (c) respectivamente. Nota: La aparición de oro en la composición es debido al recubrimiento aplicado a las semillas para su observación.

En la Figura 14 se pueden observar imágenes de los gránulos de almidón de amaranto, los cuales son de forma irregular con dimensiones de $\varnothing < 1\mu\text{m}$. Mediante imágenes de MEB es posible determinar el tamaño promedio del almidón y tratar de relacionar el tamaño con alguna propiedad física o química específica.

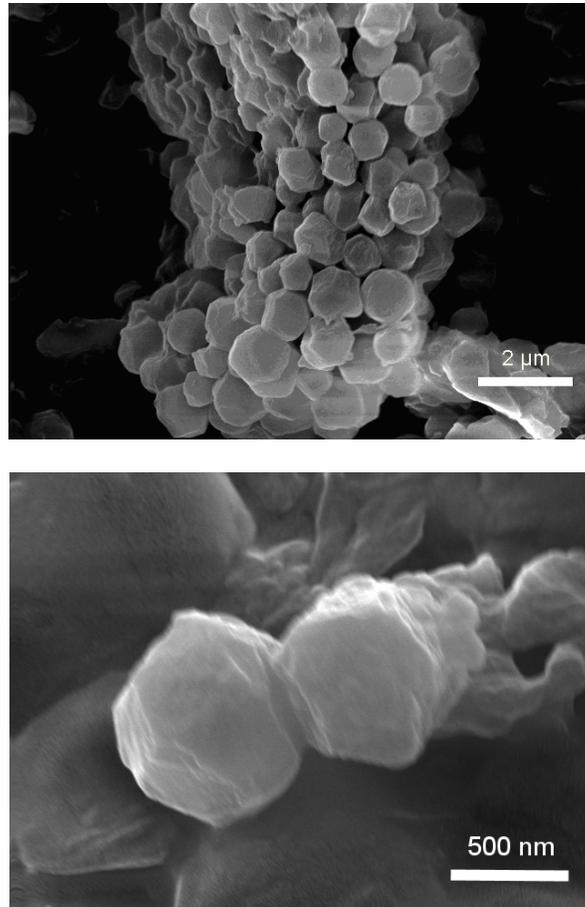
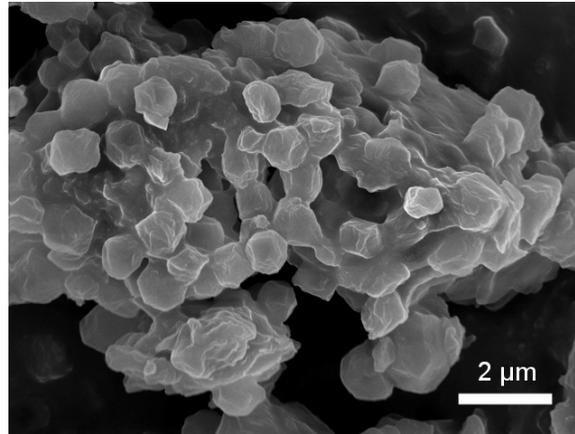


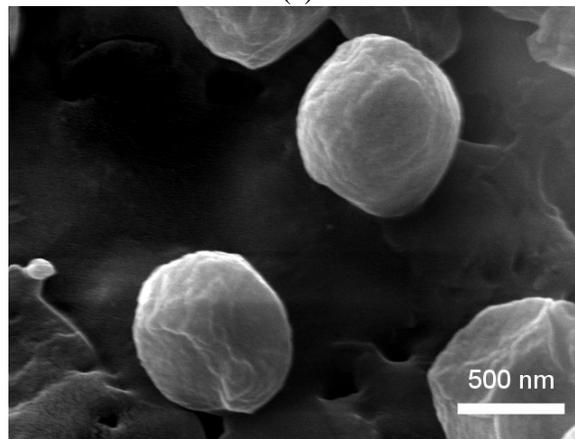
Figura 14 Gránulos de almidón de amaranto criollo, que muestran forma poliédrica

En la Figura 14 se puede apreciar que los gránulos de almidón presentan una forma poliédrica como ha sido reportado con anterioridad para otros tipos de almidón. El diámetro de los gránulos es de aproximadamente 500 nm, pero es difícil de hacer mediciones precisas usando el MEB, debido a que con el cambio de magnificación de las imágenes, se pueden obtener diversos resultados.

En la Figura 15 se pueden apreciar los gránulos de amaranto natural, donde se observa que tienen una forma poliédrica, y poseen dimensiones de 600 nm de diámetro, aproximadamente.



(a)



(b)

Figura 15 Imágenes de almidón de amaranto obtenidas mediante MEB donde se puede apreciar la morfología (a) y hacer mediciones del tamaño de gránulo (b).

La Figura 16(a) muestra una imagen en modo topografía del almidón de amaranto, que confirma de manera tridimensional la forma irregular y las dimensiones observada mediante *MEB*. En la Figura 16(b) se muestra la misma zona que en Figura 16(a) pero en una vista aérea, de aquí se pueden observar que los gránulos de almidón presentan múltiples caras o lados. En la Figura 16(c) aparece una imagen de *MFA* en modo de fases, con lo que las mediciones se pueden llevar a cabo de una manera más sencilla, esto debido al contraste entre gránulos. Se puede observar que los gránulos de almidón, efectivamente tienen forma poliédrica. Utilizando el *MFA* se logra obtener mayor detalle de la estructura externa del almidón, comparado con las imágenes de *MEB*.

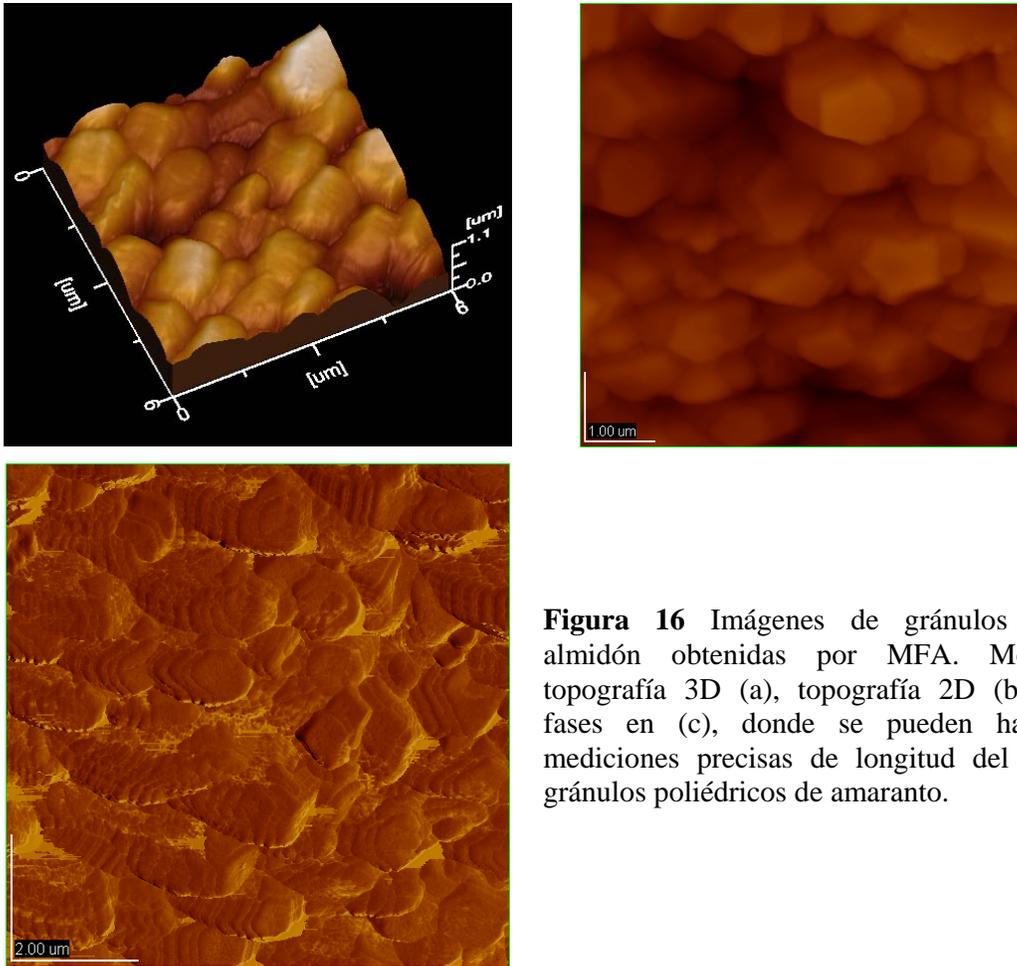


Figura 16 Imágenes de gránulos de almidón obtenidas por MFA. Modo topografía 3D (a), topografía 2D (b) y fases en (c), donde se pueden hacer mediciones precisas de longitud del los gránulos poliédricos de amaranto.

4.2.5 Conclusiones

Para la caracterización bioquímica de los gránulos de almidón de amaranto, se obtuvieron los gránulos de almidón de amaranto a partir de las variedades Criolla y Nutrisol. Las proteínas asociadas a gránulos de almidón en su mayor parte fueron proteínas que se encuentran en la superficie del gránulo de almidón de amaranto a diferencia de lo reportado para gránulos de cereales como maíz, cebada y trigo. Aun después de los lavados con el buffer para eliminar proteínas de reserva del grano que puedan estar presentes en el almidón, las glutelinas de amaranto permanecen asociadas al gránulo de almidón. La función de la fracción de glutelinas de amaranto es desconocida por lo que estas proteínas pueden estar involucradas en la síntesis de los gránulos de almidón.

En la caracterización física de los gránulos de almidón de amaranto mediante MEB y MFA, se logró observar la morfología de la semilla del amaranto así como su composición en base a tres zonas características; se corroboró la diferencia en tamaños de las semillas Nutrisol y Criolla, así como también se pudo observar el crecimiento del almidón de amaranto al hidratarse.

Referencias

- [1] Jose Rojas-Chapana, Julia Troszczyńska, Izabela Firkowska, Christian Morscheck and Michael Giersig (2005). Multi-walled carbon nanotubes for plasmid delivery into *Escherichia coli* cells. *Lab on a Chip* **5**, 536 – 539.
- [2] Dong Cai, Jennifer M Mataraza, Zheng-Hong Qin, Zhongping Huang, Jianyu Huang, Thomas C Chiles, David Carnahan, Kris Kempa, Zhifeng Ren (2005). Highly efficient molecular delivery into mammalian cells using carbon nanotubes spearing. *Nature Methods* **2**, 449 - 454
- [3] Zhu SG, Lu HB, Xiang JJ, Tang K, Zhang BC, Zhou M, Tan C, Li GY, (2002). A novel nonviral nanoparticles gene vector: poly-L-lysine-silica nanoparticles. *Chinese Science Bulletin* **7**, 654-658.
- [4] J. L. Gardea-Torresdey, J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H. E. Troiani, P. Santiago, and M. Jose Yacaman (2002). Formation and Growth of Au Nanoparticles inside Live Alfalfa Plants. *Nanoletters* **2**(4) 397-401.
- [5] Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58.
- [6] Mauricio Terrones (2003). Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, properties, and Applications of carbon Nanotubes. *Annual Review of Materials Research* **33**, 419-501.
- [7] Dwyer C., Guthold M., Falvo M., Washburn S., Superfine R., Erie D. (2002). DNA-functionalized single-walled carbon nanotubes . *Nanotechnology*, **13**, 601–604.
- [8] Keith A. Williams, Peter T. M. Veenhuizen, Beatriz G. de la Torre, Ramon Eritja, Cees Dekker (2002). Carbon nanotubes with DNA recognition. *Nature* **420**, 761.

[9] Huajian Gao, Yong Kong, Daxiang Cui (2003). Spontaneous Insertion of DNA Oligonucleotides into Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **3**, 471-473.

[10] Kinneret Keren, Michael Krueger, Rachel Gilad, Gdalyahu Ben-Yoseph, Uri Sivan, Erez Braun (2002). Sequence-Specific Molecular Lithography on Single DNA Molecules. *Science* **297**, 72-75.

[11] Kinneret Keren, Rotem S. Berman, Evgeny Buchstab, Uri Sivan, Erez Braun (2003). DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. *Science* **302**, 1380-1382.

[12] A. Yu. Kasumov, M. Kociak, S. Gue«ron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, H. Bouchiat (2001). Proximity-Induced Superconductivity in DNA. *Science* **291**, 280-282

[13] Yuri I. Iyubchenko and Iuda S. Shlyakhtenko (1997). Visualization of supercoiled DNA with atomic force microscopy in situ. *The Proceedings of the National Academy of Sciences* **94**, 496–501.

[14] Helen G. Hansma, Magdalena Bezanilla, Frederic Zenhausern, Marc Adrian and Robert L. Sinsheimer (1993). Atomic force microscopy of DNA in aqueous solutions. *Nucleic Acids Research* **21**(3), 505-512.

[15] Ana Laura Elías Arriaga (2007). A Multidisciplinary Study of Carbon Nanotube Structures: From Inorganic to Biological Systems. Tesis de Doctorado IPICyT.

[16] H. Daniell, A. Dhingra, O.N. Ruiz (2004). Chloroplast genetic engineering to confer desired plant traits. *Methods in Molecular Biology* **286**, 111-137.

[17] Guilbot A. and Mercier C. (1985). *Starch*. Ed. O. Aspinall. Academic Press, N.Y.

[18] FAO; <http://www.fao.org>

- [19] Ellis R.P., Cochrane M.P., Dale M.F.B., Dupus C.M., Lynn A., Morrison L.M., Prentice R.D.M., Swanston J.S, Tiller S.A. (1998). Starch production and industrial uses. *Journal of science food and agriculture* **77**, 289-311.
- [20] Spehar C.R. and Teixeira D.L. (2003). Amaranto BRS Alegria: alternative para diversificar os sistemas de producao. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **38**(5), 659-663.
- [21] National Academy of Sciences (1984). Amaranth modern prospects for an ancient crop. National Academy of Sciences. Washington D.C.
- [22] Mapes C., Caballero J., Espitia E., Bye R. (1996). Morphophysiological variation in some Mexican species of vegetable *Amarantuhus*: Evolutionary tendencies under domestication. *Journal of Genetic Resources and Crop Evolution* **43**, 283-290
- [23] Teutonico R. A., Knorr D. (1985). Amaranth: Composition, properties and applications of a rediscovered food crop. *Food Technology* **39**, 49.
- [24] Paredes-López O., Barba de la Rosa A.P., Hernández-López D., Cárabez-Trejo A. (1990). Amaranto: Características alimentarias y aprovechamiento agroindustrial. Secretaria General de la Organización del los Estados Americanos. CRC Press, E.U.A.
- [25] Smith AM. (2001). The biosynthesis of starch granules. *Biomacromolecules* **2**, 335-341.
- [26] Baldwin P.M. (2001). Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review. *Starch* **53**(10), 475-503.
- [27] Boren M., Larsson H., Falk A., Jansson C. (2004). The Barley starch granule proteome-internalized granule ppolypeptides of the mature endosperm. *Plant Science* **166**, 617-626.

[28] Ridout M.J., Parker M.L., Hedley C.L., Bogracheva T.Y., Morris V.J. (2004). Atomic force microscopy of pea starch: origins of image contrast. *Biomacromolecules* **5**, 1519-1527.

[29] Oostergetel O.G.T., Van Bruggen E.F.J. (1993). The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion. *Carbohydrate Polymers* **21**, 7-12.

[30] Gallant D.J., Bouchet B., Baldwin P.M. (1997). Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers* **32**, 177-191.

[31] da Silva L.P. (2002). Atomic force microscopy and proteins. *Protein and peptide Letters* **9**(2), 117-125.

[32] Lal R., John S.A. (1994). Biological applications of atomic force microscopy. *American Journal of Physiology*. **266**(1), 1-21.

[33] Dora D. Pan and Jay-lin Jane (2004). Internal Structure of Normal Maize Starch Granules Revealed by Chemical Surface Gelatinization. *Biomacromolecules* **5**, 1519-1527.

[34] Lopez M.G., Bello-Perez L.A., Paredes-Lopez O. (1994). Amaranth carbohydrates. *Amaranth Biology, Chemistry, and Technology*. Ed. Octavio Paredes-Lopez. CRC Press, Inc. Boca Raton, Fl.

[35] Cecilia Silva Sánchez (2007). Caracterización Bioquímica y Nutracéutica de Semillas de Amaranto (*Amaranthus hypochondriacus*) Cultivado en San Luis Potosí. Tesis de Doctorado, IPICyT.

Capítulo 5

Manejo de materiales de desecho y perspectivas

5.1 Introducción

Los tiempos en los que actualmente vivimos, se han visto marcados por un rápido consumo de los recursos naturales, con origen en la revolución industrial donde se quemaba de manera ineficiente una gran cantidad de carbón mineral. Por ello es imperativo, proponer nuevas formas de energía “limpia” o renovable, que ayude a disminuir los gases que causan el efecto invernadero. Del mismo modo, es necesario inculcar a la población una cultura del reciclaje, ya que en las ciudades se producen millones de toneladas de basura, tanto de casa habitación como de la industria. Esta gran cantidad de desperdicios son en su mayoría producto del consumismo, lo cual es un problema, pero también es una oportunidad para la generación de empresas dedicadas al reciclaje de materiales que de otra manera serían clasificados como contaminantes.

Debido a la gran necesidad que actualmente existe por la reutilización o reciclaje de cualquier tipo de materiales que anteriormente eran considerados como basura, se recolectaron semillas de aguacate, y bagazo residual proveniente de la industria mezcalera. Esto con el fin de encontrar aplicaciones de uso industrial, de diversos desechos de origen orgánico. A continuación se muestran algunas imágenes e ideas de lo que se puede hacer con estos materiales.

5.2 Semilla de aguacate

Se extrae la semilla de un aguacate, y se hace un corte longitudinal con el fin de ver la apariencia de su interior. Luego se lleva a cabo un segundo corte de 5 mm para su posterior observación en el microscopio electrónico de barrido (MEB). En la Figura 1 se muestran imágenes obtenidas mediante MEB, en donde aparece la superficie interna de la semilla de aguacate. Se podrían extraer o copiar micro o nanoestructuras, usando los elementos contenidos en la semilla.

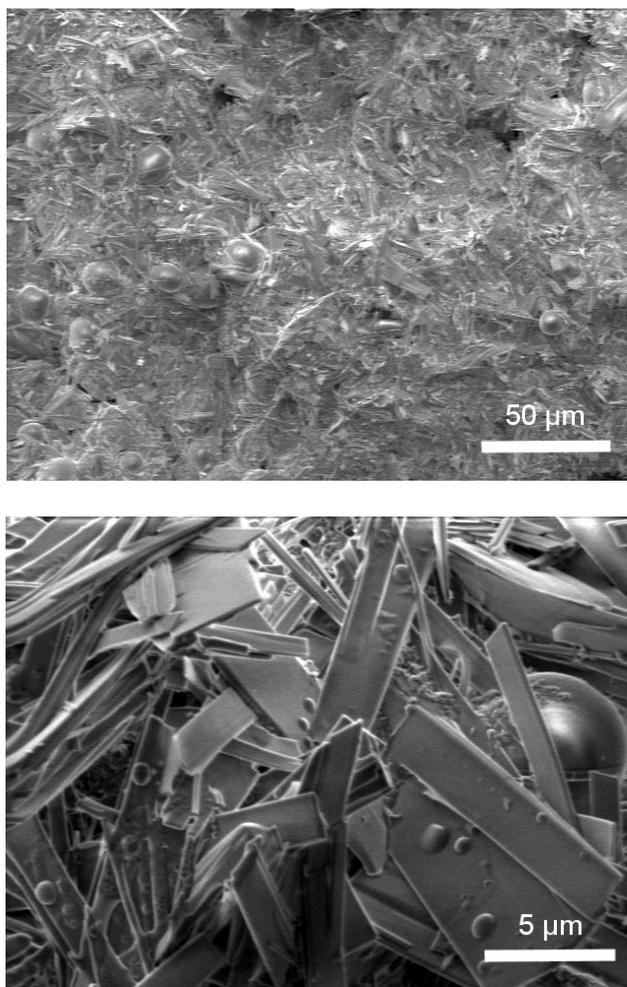
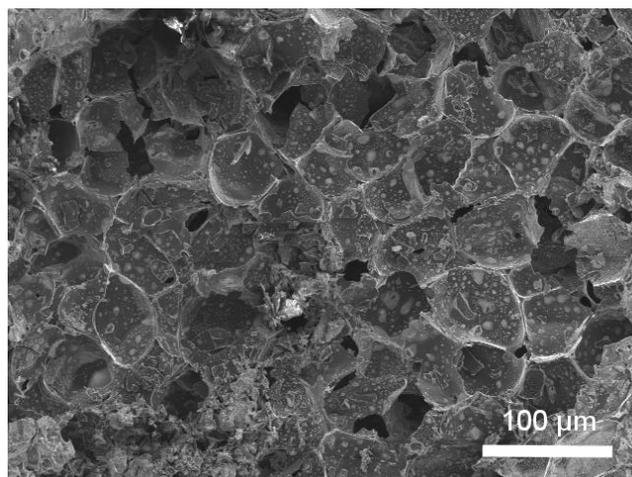


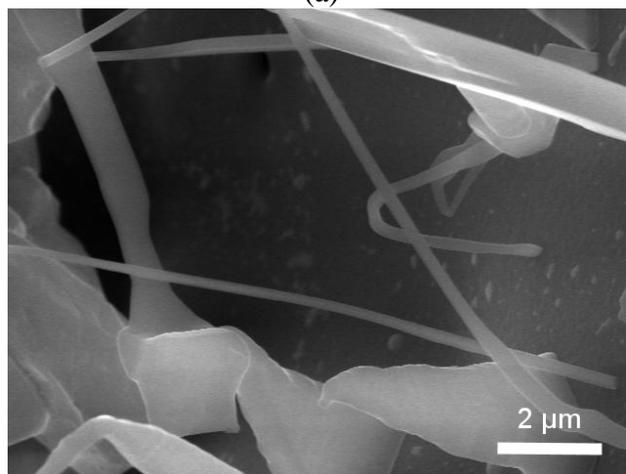
Figura 1 Imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de la semilla de aguacate. Se pueden apreciar láminas, discos y otras estructuras en la superficie. Con esta primera aproximación, se marca la pauta para que en un futuro se desarrollen trabajos en base a este material de desecho.

5.3 Semilla de aguacate carbonizada

Se tomo una muestra cubica de semilla de aguacate, de 5mm de lado y se coloco dentro de un tubo de cuarzo, el cual a su vez se introdujo en un horno circular. El material se carbonizo a 800 °C durante 20 minutos en atmosfera de argón.



(a)



(b)

Figura 2 En (a) se muestra la estructura de la semilla de aguacate después de la carbonización, donde se pueden observar algunos huecos, los cuales pueden ser producto de la liberación de gases por parte de la muestra. En (b) se muestra una estructura en forma de fibras que son resultado de la alta temperatura experimentada por la muestra, estas fibras podrían ser usadas en diversas aplicaciones una vez que se tenga el control de su síntesis.

Después, se llevo la muestra para su observación en el MEB. En la Figura 2, se muestran los resultados de la carbonización sobre la muestra, se pueden ver cambios en la apariencia externa. En la Figura 2(a) se logran apreciar cambios

importantes en la superficie, en donde se puede ver la generación de poros, esto debido a que cuando ocurre la carbonización, los compuestos volátiles salen dejando un esqueleto con poros o canales en la muestra. En la Figura 2(b) se muestra la generación en la superficie de microfibras de diámetro menos a 500 nm, lo cual podría ser interesante para diversas aplicaciones.

Una vez que se tiene el material carbonizado, este puede tener múltiples aplicaciones, como filtro de agua (carbón activado), como combustible (carbón), o como materia prima para la producción de microfibras y nanoestructuras.

5.4 Bagazo residual de la industria mezcalera

Existen una gran cantidad de tierra árida o semiárida en el continente americano y hay mayores extensiones en África y Australia, ya que más de una tercera parte del planeta, es territorio árido como se muestra en la Figura 3. En zonas con climas secos se encuentran las plantas xerófitas, las cuales son plantas resistentes a la sequía y que requieren menos agua ya que están adaptadas a estas condiciones precarias. Las regiones áridas y semiáridas son muy promisorias para incrementar la producción de comida, fibras, químicos y biomasa para energía. Los suelos no erosionados de estas regiones suelen ser fértiles, la temperatura y la intensidad de la luz son mayores y la humedad atmosférica es menor, reduciendo problemas de enfermedades en las plantas. En el caso de México, el reconocimiento en el uso de plantas xerófitas ha ido en aumento, lo que está bien justificado, ya que el 40% del territorio nacional está ocupado por las zonas áridas, hábitat de este tipo de plantas. Al utilizar plantas xerófitas, como el agave, se podría disminuir la erosión causada por viento u agua y así prevenir la desertificación.



Figura 3 Las regiones en color amarillo muestran las zonas áridas distribuidas alrededor del mundo.

El material usado para este trabajo, fue bagazo residual del proceso de producción de mezcal. El material se obtuvo de la Mezcalera IPINA, localizada en Ahualulco. Las fibras del bagazo se cortaron a dimensiones de 5 mm, para su posterior observación en el MEB.

En este apartado, se muestran imágenes que podrían ayudar a elucidar la estructura interna del agave hasta escalas micrométricas. En la Figura 4 se muestran imágenes de bagazo de agave después de la molienda, cocción y extracción de azúcares en el proceso de producción de mezcal. El bagazo, consta de una parte con fibras de unos 200 μm de diámetro y estas a su vez están formadas por fibras rectangulares más pequeñas de unos 5 μm de espesor. Por lo que se puede concluir que la estructura del agave muestra una estructura jerárquica de fibras a diferentes escalas y diferentes dimensiones, lo cual es conocido como un fractal natural. El agave muestra esta estructura con el fin de obtener máximo nivel de detalle con el mínimo costo en el diseño.

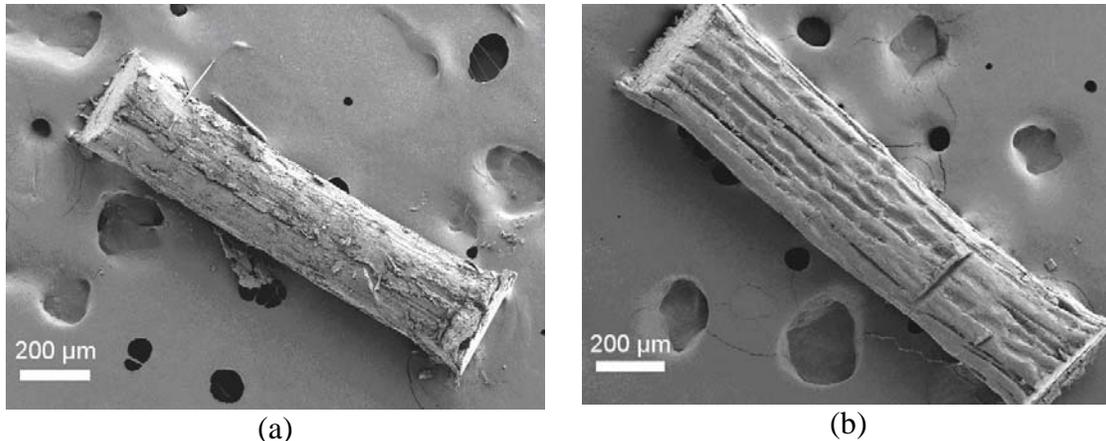


Figura 4 Imágenes de la fibra cruda de agave (a), y bagazo después de la cocción y la molienda (b). Las fibras muestran una longitud variable de hasta dos metros, pero su diámetro es de tan solo 200 μm .

En la Figura 5 se muestra la sección transversal de una fibra de agave en donde se aprecia la estructura interna formada por canales de 20 μm , en donde dichos canales están formados por fibras de unos 5-7 μm , como se menciona anteriormente.

Con estas imágenes se puede generar un modelo de crecimiento del agave, produciendo así cocimiento básico (botánica) de esta planta tan importante. Además con este conocimiento se puede explicar la gran resistencia que presentan estas fibras naturales, debido a su estructura altamente ordenada, la cual ha adquirido con el paso de miles de años de evolución y adaptación a climas secos. Una vez entendida esta estructura, se podría usar como modelo para generar fibras mas resistentes de aplicación industrial, en las que se substituya las fibras naturales por fibras de carbono, nanotubos de carbono o microalambres metálicos.

De estas imágenes se puede inferir que posee una estructura fractal o jerárquica, ya que la unión de las fibras a las diferentes escalas apilan de manera específica para darle las propiedades de resistencia que presentan estas fibras naturales, las cuales son ampliamente usadas en diversos productos (cuerdas, bolsas, huaraches) desde hace mas de 5000 años.

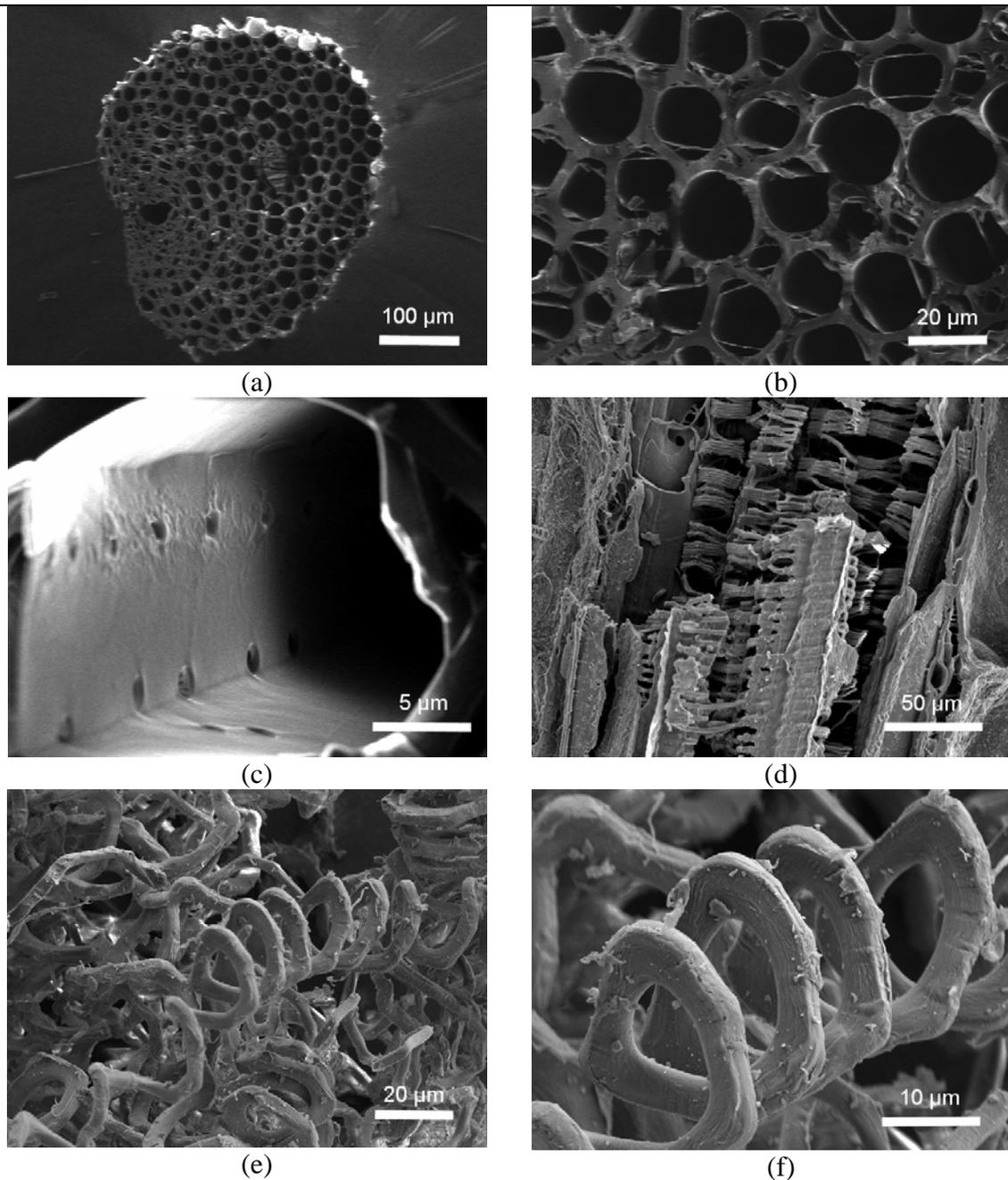


Figura 5 Se muestran diversos aspectos de la estructura del bagazo de desecho de las industrias mezcaleras. En (a) se muestra un fibra de $\approx 200 \mu\text{m}$ vista perpendicularmente, con lo que se puede observar los canales internos. En (b-c) se aprecia que los canales tienen un diámetro de $\approx 20 \mu\text{m}$, probablemente estos conductos sean usados para movilizar nutrientes dentro de la planta. En (d-f) se muestra como los canales están formados por fibras de $\approx 5 \mu\text{m}$, lo cual muestra que la planta tiene una estructura complicada, la cual puede ser copiada para producir fibras con estructura jerárquica.

5.5 Energías renovables

La materia prima para producir el mezcal es el *Agave* en sus diferentes variedades, del cual se extraen azúcares para producir diversos tipos de alcoholes mediante fermentación. Existen muchas mezcaleras distribuidas en 5 estados de la república que producen 8 millones de litros de mezcal al año. En donde, por cada litro de mezcal se generan de 15 a 20 kg de bagazo en base húmeda, lo cual representa un problema de manejo de desechos en las mezcaleras. El mal manejo de los residuos puede traer problemas de salud y contaminación de cuerpos de agua. Una solución ampliamente usada es la combustión del bagazo en los patios de las mezcaleras, con esta práctica se pierde una gran cantidad de energía en forma de biomasa, que puede ser empleada dentro de las mismas empresas con el fin de reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Después de quemar el bagazo se genera otro residuo, la ceniza, provocando un nuevo problema de contaminación (aire y agua) ya que actualmente este material se desperdicia por la falta de una aplicación a nivel comercial.

En este apartado se plantea la idea de producir combustibles renovables usando el bagazo como biomasa, ya sea en combustión directa, o la extracción de los diversos compuestos volátiles mediante gasificación.

En la Figura 6, se plantea un modelo de empresa sustentable, empleando las mezcaleras como planta piloto. Una vez que se usa el agave para la producción de mezcal, se reúne el bagazo para ser quemado y así generar energía, substituyendo a la madera. Con las cenizas resultantes de la combustión, que son aproximadamente un 10% del total inicial, se pueden obtener compuestos químicos como el carbonato de calcio, óxido de calcio e hidróxido de calcio. Estos materiales tienen importantes aplicaciones en la industria de la construcción y del acero, y en el caso del hidróxido de calcio este es ampliamente utilizado en medicina.

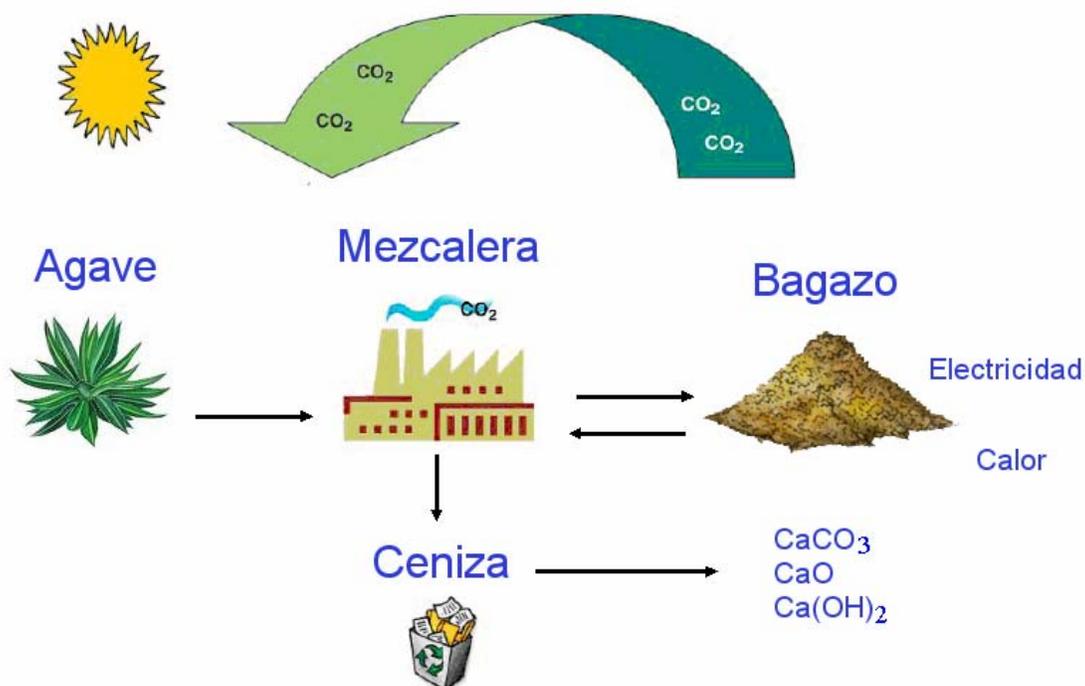


Figura 6 Se muestra de manera esquemática la idea general de una planta piloto autosuficiente, que tiene como fin la obtención de diversos productos generados a partir de un recurso renovable como el agave.

De esta manera se plantea un aprovechamiento total de los recursos, en este caso empleando agave y usando tierras no cultivables, en un intento por mejorar las condiciones de los pobladores de áreas marginadas, generalmente localizados en regiones áridas del país. Con el ahorro de energía de origen fósil, se podrían conservar por más tiempo las reservas de combustible evitando una posible parálisis de la industria mexicana ante la falta de petróleo, gas natural o carbón. Al diversificar las fuentes de energía, se ratificaría el apoyo al Protocolo de Kyoto y así posicionar a México en los primeros lugares en la carrera energética.