



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



Asociación
Mexicana de
Carbono, A.C.



FLC
Federación
Latinoamericana
de Carbono

TLMC₄

*“El carácter polifacético
del carbono”*

Editor: Dr. José René Rangel Méndez



GOBIERNO DE
MÉXICO

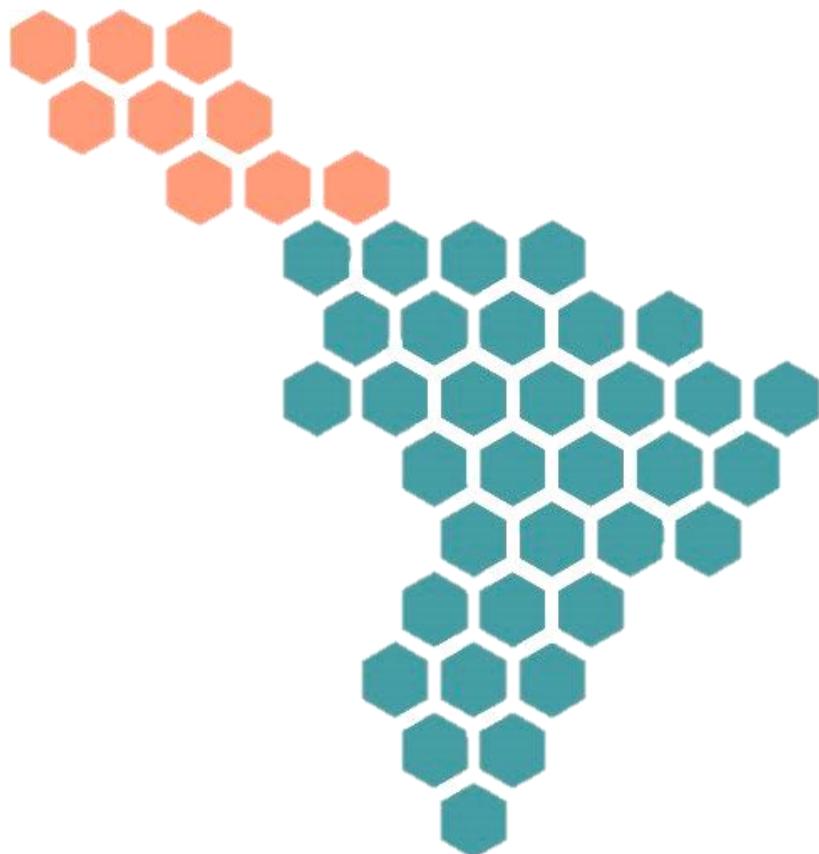


CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

TLMC₄

***El Carácter Polifacético del
Carbono***

Editor: Dr. José René Rangel Méndez



Elizabeth Diane Isaacs Páez, Paola Elizabeth Díaz Flores,
Luis Felipe Cházaro Ruiz, César Nieto Delgado

TLMC4 "El carácter polifacético del carbono"

Editor: Dr. José René Rangel Méndez

Datos de catalogación de la publicación

Nombres: Isaacs Páez, Elizabeth Diane

Título: TLMC4: el carácter polifacético del carbono / Elizabeth Diane Isaacs Páez, Paola Elizabeth Díaz Flores, Luis Felipe Cházaro Ruiz, César Nieto Delgado, editor José René Rangel Méndez.

Descripción: Primera edición. | San Luis Potosí, S.L.P., México: Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., 2021.

Incluye bibliografía.

Identificadores: ISBN 978-607-96994-8-2 (eBook-PDF)

Materias: Carbono. | Materiales nanoestructurados.

Clasificación: TA455.C3 T6 I7 2021

Primera edición, noviembre 2021

D.R. ©2021 Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Camino a la Presa San José 2055. Lomas 4a sección

San Luis Potosí, S.L.P, México

C.P. 78216.

ISBN 978-607-96994-8-2 (eBook-PDF)

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el invaluable apoyo que otorgaron las siguientes empresas, ya que sin ello no hubiera sido posible reunir el contenido de este libro e incrementar su visibilidad en el TLMC4. Sin duda, su participación con nosotros motiva el interés mutuo entre sus organizaciones y los grupos de investigación que conforman la autoría de los trabajos de este libro.

IS-ANALÍTICA (Instrumentación y Servicio en Analítica, S.A. de C.V.)
<https://www.is-analitica.com/>

Nano Ciencias de México, S.A. de C.V.
<https://nanociencias.mx>

ISASA (Instrumentación y Servicios Analíticos S.A. de C.V.)
<https://www.isasa.com.mx/>

Carbotecnia S.A. de C.V.
<https://www.carbotecnia.info/>

Nanometrix Analytical Instruments
<https://nanometrix.com.mx/>

BRITEG Instrumentos Científicos S.A. de C.V.,
<https://briteg.com/>

REVISORES

ARGENTINA

Prof. Horacio Corti (CNEA)
Prof. Gustavo Morales (UNRC)
Prof. Karim Sapag (UNSL)

BRASIL

Prof. Luiz Depine de Castro
(Depine Tecnología)
Prof. Guilherme Lenz e Silva (USP)
Prof. Luiz Pardini (ITA)

CHILE

Prof. Rafael García Lovera (UDEC)
Prof. Juan Matos Lale (UA)
Prof. Rodrigo Navia Diez (UFRO)
Prof. José Zagal Maya (USACH)

URUGUAY

Prof. Alejandro Amaya (Udelar)
Prof. Pablo A. Denis (Udelar)
Prof. Néstor Tancredi (Udelar)

MÉXICO

Prof. María de la Paz Elizalde González
(BUAP)
Prof. Gerardo García Naumis (UNAM)
Prof. Carlos Alberto Ávila Orta (CIQA)
Prof. Felipe Caballero Briones (CICATA)
Prof. Ana Karina Cuentas Gallegos
(UNAM)
Prof. Margarita Miranda Hernández
(UNAM)
Prof. Mildred Quintana Ruiz (UASLP)

COLOMBIA

Prof. Farid Chejne (UNAL)
Prof. Diana López López (UdeA)
Prof. Fanor Mondragón (UdeA)
Prof. Juan Carlos Moreno (Uniandes)

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	viii
Capítulo 1. Síntesis y Caracterización de Materiales de Carbono	1
Estudio de la interconexión de poros en materiales carbonosos tipo CMK-8 mediante ciclados de adsorción-desorción de H ₂ O	2
Crecimiento de hidroxiapatita sobre compuestos de TCA/CaSiO ₃ : estudio del grado de oxidación	5
Obtención De Carbón Activado a Través De Pirólisis Solar Para Su Implementación Como Electrodos De Supercapacitores En Electrolitos Acuosos.....	9
Click Chemistry of Multi-Walled Carbon nanotubes-g-1,3-Diazido-2-Isopropanol with Alkyne Groups.....	12
Crecimiento de MWCNTs mediante un catalizador triple: método de CVD	17
Biocarbon Production from Different Agricultural Wastes: Optimization, Characterization and Applications	20
Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de carbono apartir de hollín obtenido de un motor diésel	21
Síntesis y evaluación catalítica de un compósito de nanotubos de carbono y Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇	26
Modificación de Telas de Carbón Activado para Determinar la Influencia de los Grupos Funcionales Carbonilo en la Transformación de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol	30
Síntesis y caracterización de un material de carbón a partir de residuos de mezquite para su uso en la remoción selectiva de color de tequila añejo.....	33
Carbón activado mesoporoso preparado a partir de carbón mineral activado con hidróxido de potasio	37
Ánalisis de la dependencia del pH en la modificación de óxido de grafeno empleando Lisina.....	40
Reducción verde de Óxido de grafeno usando histidina	43
Estudio de la relación del pH y grupos superficiales en carbones activados de origen agroindustrial mediante la capacidad de adsorción de naranja de metilo	47
Síntesis y caracterización mecánica y térmica de compositos de PLA reforzado con Puntos Cuánticos de Grafeno.....	52
Comparación entre CaCl ₂ y ZnCl ₂ para activar carbón mineral	55
Variedad de tipos de grafeno y óxido de grafeno para sus aplicaciones en membranas.	59

Síntesis de derivados de naftoquinona-aminoácido y su acoplamiento a nanotubos de carbono funcionalizados	62
Efecto del grafito precursor sobre el grado de oxidación y microestructura del óxido de grafeno.	65
Evaluación de la estabilidad de dispersiones de nanomateriales carbonosos en diésel-biodiesel (B10)	69
Efecto de la Funcionalización de Nanotubos de Carbono en la Dispersión en Combustibles Tipo Diésel.....	72
Valorización de lodos proveniente de la industria de la celulosa de Uruguay mediante carbonización hidrotermal (HTC)	75
Nitrogen and Phosphorus Doping Carbon Nanofiber Sponges.....	79
Obtención de Estructuras Tridimensionales Porosas de rGO utilizando plantillas de sacrificio cerámicas	82
Carbonización hidrotérmica de <i>Eichhornia crassipes</i> : hacia un modelo de biorrefinería	86
Carbonización hidrotérmica de residuos biomásicos	90

Capítulo 2. Aplicaciones Catalíticas con Materiales de Carbono 94

Catalizadores Sólidos Obtenidos de la Carbonización Hidrotérmica del Endocarpio de Coco y su Aplicación en la Producción de Biodiesel	95
Materiales Carbonosos Adsorbentes. Aplicaciones Ambientales y Analíticas	98
Photocatalytic Turnover Number for Nanoporous Carbon-based Remediation of Polluted Water.....	101
Estudio del efecto del tamaño del catalizador flotante en la síntesis de nanotubos de carbono (NTsC)	103
Funcionalización Fotoquímica del Óxido de Grafeno Mediante Reacciones “Click” de TIOL-ENO	106
Síntesis de nitruro de carbono soportado en carbón activado de bagazo de agave como photocatalizador libre de metales.	109
Uso de Residuos de Filtros de Cigarrillo para la Preparación de Catalizadores Magnéticos y su Utilización en la Transesterificación de Aceite de Soya.....	113
Estudios experimentales y teóricos de adsorción de cefalexina en materiales nanoporosos de carbón puros y funcionalizados.....	116
Efecto de la funcionalización de MWCNTs en la fotoconversión de fotoánodos MWCNT-TiO ₂ para la fotoelectrólisis de agua en celdas PEC.	120
Evaluación de las Propiedades de Materiales Compuestos a Base de TiO ₂ , Al ₂ O ₃ y GnP para su Aplicación como Fotocatalizadores.	123

Efecto de la temperatura de carbonización sobre la entalpía isostérica de adsorción y la captura de CO ₂ en microfibras de carbono	126
Fotocatalizadores de Cu dopados con carbono para la degradación de tartrazina bajo irradiación solar artificial	129

Capítulo 3. Aplicaciones Electroquímicas y Materiales de Carbono 132

Efecto de la estructura mesoporosa de carbono sobre las propiedades de transporte de electrolitos confinados	133
Estudio teórico-experimental de la reactividad y estabilidad <u>de</u> grupos -COOH en la superficie de electrodos de carbón usados en baterías.	136
Uso de carbonizado de hueso de pez diablo para la fabricación de un bioánodo como material alternativo en Celdas de Combustible Microbianas	139
Superficie de frecuencia selectiva doble capa basada en grafeno y su potencial aplicación en el ámbito de detección militar	142
Puntos Cuánticos de Carbono y su actividad como Fotosensibilizadores de TiO ₂ . Rendimiento Fotoelectroquímico y Espectroscopía mejorada sobre compositos CQDs/TiO ₂	145
Reducción de óxido de grafeno durante depósito electroforético	148
Carbones con estructura jerárquica de poros para controlar la adsorción de PMo ₁₂ y la capacitancia de electrodos híbridos carbón-PMo ₁₂ en supercapacitores.....	152
De taninos a electrodos para capacitores electroquímicos: Un estudio exploratorio mediante activación química.....	155
Efecto del contenido de azufre en un carbón mesoporoso dopado con nitrógeno sobre el desempeño electroquímico de baterías de Li-S	158
Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas y su relación con las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos.....	162
Generación de puntos cuánticos de carbono para aumentar la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos	166
Materiales carbonosos jerarquizados derivados de la borra de café para su aplicación en supercondensadores	170
Síntesis de óxido de grafeno mediante método electroquímico: Efecto de la metodología y concentración de electrolito.....	174
Compuestos de grafeno prístino-nano partículas de oro como sensores de ácido úrico en fluidos biológicos	178
Dopado de nitruros de carbono grafítico con nanopartículas metálicas (oro, plata y cobre) para su aplicación como biosensor de peróxido de hidrógeno.	181
Propiedades fotoelectroquímicas de materiales de óxido de cobre dopado con carbono	187

Capítulo 4. Remoción de Contaminantes con Materiales de Carbono 190

Membranas de Óxido de Grafeno para Filtración de Agua	191
Adsorción de emisiones evaporativas de gasolina en nanotubos de carbono sintetizadas sobre un biochar macroporoso.....	194
Síntesis y control estructural de adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano aplicados a la captura de CO ₂	197
Oxihidróxidos bimetálicos anclados en matrices grafíticas para remover arsénico y fluoruros del agua en reactores batch y en continuo	201
Adsorción de triclosán sobre carbones activados y nanotubos de carbono para su remoción del agua.....	204
Crecimiento de nanotubos de carbono sobre fibras de bagazo carbonizadas para su aplicación en la captura de CO ₂	207
Electroadsorción de fluoruros por electrodos de carbón activado con diferentes propiedades texturales.....	210
Remoción de fluoruro y As en agua por medio de carbonizado de hueso de pez pleco sintetizado en un horno rural	213
Captura mejorada de dióxido de carbono a alta presión por medio de fibras de carbono modificadas con un líquido iónico	216
Adsorción de aniones y cationes del agua residual de una industria de anodizado empleando adsorbentes carbonáceos	219
Adsorción de ácido caféico y clorogénico sobre carbón activado granular: equilibrio y velocidad de adsorción para sistemas individuales y binarios	222
Impacto de las condiciones de pirólisis en las propiedades de adsorción de fármacos del carbonizado de hueso	225
Síntesis, Caracterización y Aplicación de Carbones Activados para la Remoción de Metales Pesados en Solución Acuosa	228
Regeneración y reúso de carbón activado en la remoción de compuestos farmacéuticos presentes en fase acuosa.....	231
Caracterización y aplicación de xerogel de carbono como adsorbente en la remoción de metronidazol en agua.....	234
Aprovechamiento de residuos de la palma de aceite en la producción de carbones activados y su aplicación en la remoción de especies contaminantes en fuentes hídricas	238
Adsorción de paracetamol en carbón activado en polvo y granular simulando condiciones de embriaguez. Efecto de la concentración de etanol en la capacidad de adsorción e interacciones adsorbato-adsorbente.	241

Capítulo 5. Otras Aplicaciones Biomédicas y Ambientales con Materiales de Carbono **244**

Elaboración de Películas Compuestas de PLA, Grafito Expandido y Carbonato de Calcio mediante los métodos de NIPS y <i>Solvent Casting</i> con posible aplicación en Ingeniería de Tejidos.....	245
Respuesta eléctrica y electromecánica de películas de nanotubos de carbono/polipropileno fabricadas por extrusión ante corriente directa y corriente alterna	249
Síntesis Nitruro de Carbono Grafítico Dopado por Método Solvotermal para la Extracción Altamente Eficiente de ADN	253
Desarrollo de un Microsensor para la Detección Rápida de	257
SARS-COV-2	257
Cinética de Materiales Lignocelulósicos.....	260
Modificación de nanofibras de carbón con el polímero polipirrol para incrementar la transferencia de electrones para su aplicación en un biosensor de glucosa	264
Estudio teórico de metanofullerenos quirales derivados de 1,3-oxazolidinas	267
Tela no tejida de Nylon-6 y grafeno modificado para filtros de hemodiálisis. Propiedades mecánicas y adsorción de urea.....	271
H2 DENTRO DE SWNTs	275
Estudio del contenido de sustancias húmicas presentes en lixiviados derivados de lombricompostas.....	279
Biocarbonos obtenidos de residuos agroindustriales: una alternativa ambiental para enmienda de suelos.....	282

INTRODUCCIÓN

La Ciencia de Materiales de Carbono es tan relevante e importante en el desarrollo de la humanidad que en las últimas décadas ha sido reconocida con tres Premios Nobel. Esta engloba muy diversos campos del conocimiento, como por ejemplo aplicaciones médicas y ambientales, catálisis, adsorción, electroquímica, capacitores, composites, materiales magnéticos, nanoestructuras de carbono, síntesis de carbones activados y surfactantes, etc., los cuales contribuyen al avance científico, formación de recursos humanos y al desarrollo tecnológico de diversos sectores industriales.

La presente obra incluye más de 80 tópicos de investigación de frontera en materiales de carbono desarrollados por estudiantes e investigadores Latinoamericanos quienes pertenecen a la Federación Latinoamericana de Carbono. Los temas de cada uno de los capítulos fueron cuidadosamente seleccionados para englobar las investigaciones más relevantes de cada uno de los siguientes temas: síntesis y caracterización, aplicaciones catalíticas, aplicaciones electroquímicas, remoción de contaminantes, y aplicaciones biomédicas y ambientales.

El aporte científico de cada uno de los temas de investigación incluidos en esta obra es de suma relevancia e importancia, ya que aportan desde la síntesis y caracterización de materiales hasta generar respuestas a problemas de salud, medioambientales e inclusive sociales. Esto enfatiza una vez más la gran aportación de la investigación que tanto estudiantes como investigadores Latinoamericanos llevan a cabo con materiales a base de carbono en beneficio de la sociedad.

Dr. José René Rangel Méndez

Presidente de la AMEXCarb

Vicepresidente de la FLC

<https://ipicyt.edu.mx/AMEXCarb/index.php>

<http://fedlatcarbono.org/>

CAPITULO 1.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE
CARBONO

Estudio de la interconexión de poros en materiales carbonosos tipo CMK-8 mediante ciclados de adsorción-desorción de H₂O

C A Diaz, J Villarroel-Rocha, C F Toncón-Leal, K Montiel-Centeno, K Sapag

Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada CONICET, Universidad Nacional de San Luis. Ejército de los Andes 950 C.P 5700 San Luis, Argentina.

Palabras Clave: Sorción de H₂O, ciclado, interconexión de poros, carbones templados.

En este trabajo se realizó un estudio de la interconexión de los poros en dos materiales mesoporosos de carbón tipo CMK-8 sintetizados con distintas cantidades de C, suministrada por sacarosa, sobre el mismo template. Para ello se estudió el ciclado del bucle de histéresis de isotermas de adsorción-desorción de H₂O a 298K, los que fueron analizados con dos modelos de sistemas de poros independientes, pudiéndose evidenciar que existe una diferencia en la interconexión de los poros en ambos materiales.

1. Introducción

El fenómeno de la condensación capilar de fluidos en materiales mesoporosos es de gran interés para entender efectos como: confinamiento de fluidos, difusión de los fluidos e inclusive la tortuosidad o interconexión de la red porosa [1]. La condensación capilar usualmente presenta un mecanismo irreversible, observando la formación de un ciclo/bucle de histéresis durante los experimentos de adsorción/desorción [2-3].

Los ciclos de histéresis pueden presentarse en materiales con poros interconectados o no. En los poros no interconectados se ha reportado que este fenómeno se presenta por la transición de vapor-líquido-vapor dando como resultado estados fuera del equilibrio termodinámico (adsorción) y estados en equilibrio termodinámico (desorción). En caso de tener poros interconectados se ha reportado que este fenómeno se puede dar por la presencia de constricciones al interior de los poros o “cuellos de botella” entre otros poros lo que causa un retraso en el proceso de desorción en comparación de la adsorción [4-5]. Comprender el comportamiento de los ciclos de histéresis permitiría caracterizar la red porosa de materiales y entender los mecanismos de adsorción/desorción; se ha reportado distintos modelos que ayudan a entender estos ciclos de histéresis, obteniendo información de la geometría de la red porosa, distribución de tamaño de poro e inclusive la conectividad o interconexión de la red porosa [5].

En este trabajo dos materiales mesoporosos de carbón tipo CMK-8 son caracterizados texturalmente por medio de isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K y mediante el ciclado del bucle de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de H₂O a 298K, se estudia la interconexión de sus poros.

2. Materiales y métodos

2.1 Síntesis de los carbones CMK-8

Para la síntesis de los carbones CMK-8, por el método de *hard-template*, se utilizó KIT-6 (sílice mesoporosa) como plantilla, sacarosa como precursor de carbón, ácido sulfúrico como catalizador y agua como solvente. En este trabajo se sintetizaron dos carbones: El primero denominado CMK-8_B1, con la cantidad de sacarosa estándar (1KIT-6: 1.7Sacarosa: 0.14 H₂SO₄: 6.7H₂O); y el segundo denominado CMK-8_B2 y con el doble de cantidad de sacarosa.

2.2 Caracterización textural

Las isotermas de ads-des de N₂ a 77K se obtuvieron en el sortómetro manométrico ASAP 2000 (Micromeritics). Las isotermas de ads-des de H₂O a 298K se realizaron en el sortómetro gravimétrico SGA100 (VTI).

2.3 Modelado del bucle de histéresis

Los resultados experimentales de los ciclos de histéresis fueron analizados por los modelos descritos por Cimino y colaboradores, que se basan en la teoría de *poros independientes*, reportado por Everett [4, 6].

Modelo No Correlacionado (UM); este modelo UM (ecuación 1) supone que las presiones de condensación y desorción en un poro no están correlacionadas.

$$Q_-(X, X_a) = Q_+(X_a) - (1 - Q_+(X_a))Q_-(X) \quad (1)$$

Q es la fracción de poros sin llenar y los subíndices; + y - son de la rama de adsorción y desorción respectivamente; X es p/p⁰ y el subíndice a es de la rama de adsorción.

Modelo Parcialmente Correlacionado (PCM); el modelo PCM (ecuación 2) se basa en observaciones experimentales que en ausencia de efectos por interconexión la forma del ciclado se asemeja a la de la isoterma principal.

$$Q_-(X, X_a) = Q_+(X_a) - (Q_-(X_d) - Q_+(X_a))(Q_-(X)/Q_-(X_d)) \quad (2)$$

Los distintos términos tienen el mismo significado que los mencionados en el modelo anterior. El subíndice d hace referencia a la rama de desorción.

3. Resultados y discusión

Las isotermas de ads-des de N₂ a 77K de ambos materiales se muestran en la Figura 1 y sus propiedades texturales obtenidas a partir de las mismas en la tabla 1. Estos resultados evidencian que estos materiales son micro-mesoporosos, con una distribución de tamaño poros (PSD) bimodal (figura 1, inset) y muy similar entre sí, con microporos menores a 1 nm y mesoporos en un rango de 3.5 nm hasta 5.5 nm, resaltando que el carbón CMK-8_B1 presenta algo de mesoporosidad secundaria (con mesoporos mayores a 5.5 nm).

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales CMK-8.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{TP} (cm ³ /g)	V _{PMP} (cm ³ /g)	V _{μP} (cm ³ /g)
CMK-8_B1	1200	1.04	0.44	0.19
CMK-8_B2	670	0.49	0.24	0.16

* Volumen de microporos (V_{μP}) y Volumen de mesoporos primarios (V_{PMP}) obtenidos por el método as-plot-, Volumen total de poros (V_{TP}) obtenida por la regla de Gurvich a 0.98 p/p⁰

En la Figura 2 se presentan los ciclados de histéresis en isotermas de agua a 298K, donde los ciclados se representan con el valor de p/p⁰ donde comienza la desorción. Se aplicaron los modelos UM y

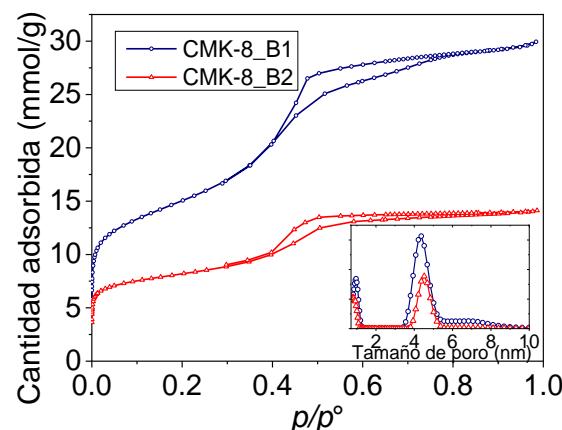


Figura 1. Isotermas de ads-des de N₂ a 77 K y PSD de los materiales CMK-8. La PSD fue obtenida utilizando el modelo QSDFT.



PCM a cada ciclo de desorción de la isoterma de ads-des de H_2O a 298 K. Para el carbón CMK-8_B1 (Figura 2, izq), se observa que para el ciclo 0.82 p/p^0 ambos modelos ajustan bien a los datos experimentales. Sin embargo, en los ciclos siguientes (0.78 p/p^0 y 0.75 p/p^0), los modelos se alejan de los datos, sobreestimando el volumen desorbido. A partir de esto, puede interpretar que los poros más pequeños pueden tener interconexión entre sí. En el caso del ciclado de desorción de la isoterma de H_2O del CMK-8_B2 (Figura 2 der.) se observa una histéresis distinta a la del CMK-8_B1, donde la etapa de “condensación” y “evaporación” sucede a valores mayores de p/p^0 . Se observa que para el ciclo 0.85 p/p^0 los dos modelos utilizados ajustan igualmente bien, en cambio para los ciclos 0.83 p/p^0 y 0.82 p/p^0 se observa que el modelo UM presenta una mayor desviación respecto a los datos experimentales, sobreestimando la cantidad desorbida de H_2O . Acorde al modelo UM, si este no ajusta a los datos experimentales es porque puede existir la presencia de efectos de interconexión o bloqueo de poros que hacen que la desorción sea un proceso cooperativo. Sin embargo, se observa que el modelo PCM ajusta de manera correcta los datos experimentales, indicando que la adsorción-desorción en los poros del material sucede de manera independiente, es decir, que no existe efecto de interconexión de poros.

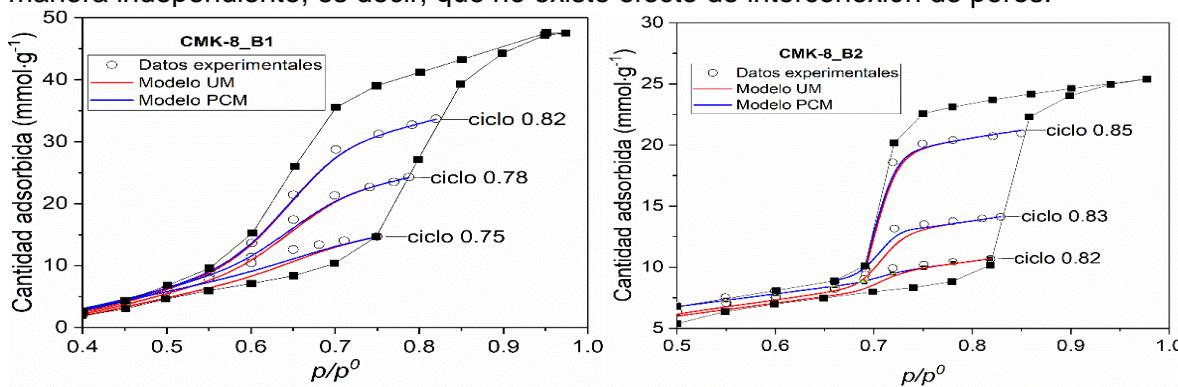


Figura 2. Isoterma de adsorción-desorción de H_2O y ciclado de la histéresis de CMK-8_B1 (izq.) y CMK-8_B2 (der.). Modelo UM (línea roja) y modelo PCM (línea azul).

4. Conclusiones

Finalmente, a partir de los ciclos se desorción de las isotermas de H_2O se pudo aplicar la teoría de poros independientes, encontrando que los dos materiales CMK-8 sintetizados difieren en la interconexión de sus poros. La adición de una cantidad excesiva de sacarosa en la muestra CMK-8_B2 produjo poros no interconectados.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONICET y la UNSL por el financiamiento y el lugar de trabajo.

6. Referencias

1. Bruschi L, Mistura G, Liu L, Lee W, Gösele U, Coasne B. (2010) Capillary Condensation and Evaporation in Alumina Nanopores with Controlled Modulations. *Langmuir*. **26**(14), 11894-11898.
2. Gelb LD, Gubbins KE, Radhakrishnan R, Sliwinska-Bartkowiak M. (1999) Phase separation in condensed systems. *Rep Prog Phys*. **62**, 1573-1659.
3. Bruschi, L. and Mistura, G. (2009) Adsorption within and on regularly patterned substrates. *J Low Temp Phys*. **157**, 206–220.
4. Cimino R, Cychoz KA, Thommes M, Neimark AV. (2013) Experimental and theoretical studies of scanning adsorption–desorption isotherms. *Colloids Surf A*. **437**, 76-89.
5. Lowell JSS, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. Surface Area, Porosity and Density. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 2004.
6. Everett DH. Adsorption hysteresis. In: E.A. Flood (Ed.). The Solid–Gas Interface. Decker: New York; 1967.



Crecimiento de hidroxiapatita sobre compuestos de TCA/CaSiO₃: estudio del grado de oxidación.

Y. Y. García-Guel*, E. M. Múzquiz-Ramos*, J. C. Ríos-Hurtado**

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y J. Cárdenas Valdés s/n, 25280, Saltillo, Coah., México.

**Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, 25710, Monclova, Coah., México.

Resumen

En este estudio se presenta la obtención de un compuesto de telas de carbón activado (TCA) con silicato de calcio (CaSiO₃) para el crecimiento de hidroxiapatita (HAp). El trabajo consistió en oxidar la superficie de las TCA durante 15 minutos y 2 horas con HNO₃ 8M y obtener CaSiO₃ mediante la técnica de coprecipitación química para después impregnar los polvos sobre la tela mediante agitación ultrasónica. Los compuestos formados fueron inmersos durante 21 días en un fluido fisiológico simulado (SBF por sus siglas en inglés) a una temperatura de 36.5°C con la finalidad de formar hidroxiapatita (HAP) en su superficie. Los resultados demostraron que la oxidación aumenta el número de grupos funcionales en la superficie de la tela; además, al aumentar el grado de oxidación se forma mayor cantidad de HAپ y el área superficial de la tela y el volumen de poro disminuye.

Palabras clave: telas de carbón activado, hidroxiapatita, silicato de calcio.

Introducción

La hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] es el principal componente inorgánico de los huesos; tiene una relación de Ca/P inferior a 1.67 y es considerada el material biocerámico más adecuado para aplicaciones biomédicas¹. Los biocerámicos de CaSiO₃ presentan una velocidad de disolución relativamente más rápida que la HAپ, y son adecuados para ser utilizados como modificadores para fabricar compuestos de HAپ con propiedades mecánicas y biológicas mejoradas². Por otra parte, las telas de carbón activado (TCA) son materiales compuestos de fibras extremadamente porosas y con un área superficial de (1000 – 2100 m²/g)³, utilizadas en una gran cantidad de aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad⁴. El objetivo del presente trabajo es la obtención de un compuesto de TCA/CaSiO₃/HAپ que cuente con las propiedades adecuadas para su uso en regeneración ósea.

Materiales y métodos

Oxidación de las TCA

La modificación de las TCA se realizó utilizando HNO₃ con base en el método Rangel Mendez y Streat⁵, el cual consiste en un reactor en un baño de agua a temperatura constante a 85°C; dentro del reactor se colocó una TCA y 50 mL de HNO₃ 8M y se ajustó un condensador al reactor para evitar la pérdida de líquido por evaporación. Las TCA se sometieron a diferentes grados de oxidación controlando el tiempo de reacción durante 15 min (TCA15m) y 2 horas (TCA2h). Una vez transcurrido el tiempo, se retiró el reactor que contiene la mezcla y se enfrió inmediatamente en un baño con hielo para evitar que la oxidación siga avanzando, la muestra modificada fue retirada de la solución ácida y se enjuagó con suficiente agua desionizada. Por último, las TCA se secaron a temperatura ambiente durante 48 h.



Síntesis de CaSiO_3

Se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación química, utilizando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraetil ortosilicato, TEOS) como materias primas. Estos reactivos se disolvieron por separado en solución de etanol y la concentración se ajustó a 0.2 mol/L, basándose en el método de Hazar⁶. La solución se mezcló mediante agitación magnética durante 30 minutos. La precipitación se llevó a cabo mediante la adición de NaOH 5M y una vez completada la reacción, los precipitados obtenidos se lavaron con agua desionizada, se filtraron y se secaron a 100°C durante 12 h, para posteriormente ser calcinados a 800°C durante 2 h. Para distribuir el CaSiO_3 en la TCA, se le realizó una molienda manual y se colocó en un baño de ultrasonido dentro de un vaso de precipitado con 20 mL de etanol. Después de agitar por 5 min, se introdujeron las TCA sin oxidar (TCASOx), la TCA15m y la TCA2h, para mantener en contacto con la solución durante 30 min mediante agitación ultrasónica, y así facilitar la dispersión de las partículas sobre la superficie de la tela. Una vez colocado el CaSiO_3 sobre la superficie de la tela, se deja secar a temperatura ambiente.

Generación de hidroxiapatita a partir de fluido fisiológico simulado

Se realizó preparando un SBF siguiendo la metodología propuesta por Kokubo⁷, dicha solución se preparó empleando un vaso de precipitado con agua desionizada a 36°C, el cual es asistido con un agitador magnético para adicionar las sales de los iones parecidas a las del plasma sanguíneo humano; el pH se estabilizó a 7.4 mediante el empleo de un buffer de tris-(hidroximetil)-aminometano $[(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2]$ y ácido clorhídrico (HCl). Una vez preparada la solución SBF, se procedió a colocar las TCA en dicha solución para colocarlas en una incubadora a 36.5 °C durante 21 días. Una vez concluido el tiempo de inmersión las TCA se dejaron secar a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

El área superficial, volumen de poros y el diámetro promedio de los poros se muestran en la Tabla 1. Los resultados revelan que la oxidación en las telas causó una ligera disminución en el área superficial y en el volumen de poro, lo cual se puede atribuir a la destrucción o combustión de parte de las paredes de los poros, y al bloqueo de poros estrechos ocasionado por los productos formados durante la oxidación o por la introducción de grupos oxigenados en la superficie⁸. Por otra parte, el aumento en el tiempo de oxidación muestra un incremento muy ligero en el diámetro promedio de los poros, esto debido a que la oxidación ácida agranda ligeramente a los poros⁵.

Tabla 1. Propiedades de textura de la TCA.

Muestra	A sup (m^2/g)	V poro (cm^3/g)	D poro (nm)
TCAsox	808.55	0.4913	2.4304
TCA15m	740.48	0.4913	2.6539
TCA2h	536.61	0.3958	2.9505

En la Figura 1 se presentan las curvas de TGA de la TCASOx, la TCA15m y la TCA2h, en donde se puede observar que muestran dos procesos principales de pérdida de peso. La primera ocurre a una temperatura promedio de 80°C en las 3 muestras, con una pérdida de peso aproximadamente de 15%, atribuible a la pérdida de H_2O debido a la humedad que presentaron los materiales al ser analizados. Posteriormente ocurre una segunda pérdida de peso del 90% en cada uno de los materiales, debido a la oxidación del carbono y a la pérdida de oxígeno. Esta pérdida se presenta en distintas temperaturas para los diversos

materiales, ya que la temperatura de descomposición es de 510°C para la TCASOx, 461°C para la TCA15m y 422°C para la TCA2h, lo que indica, que conforme aumenta el tiempo de oxidación la temperatura de degradación es menor, debido a que hay más grupos funcionales de oxígeno que facilitan el proceso de combustión⁹. Finalmente, el 10% de peso promedio restante en las 3 muestras, puede atribuirse a la presencia del CaSiO₃ y a la HAp formada en la superficie del material.

En la Figura 2 se muestran las TCA analizadas, se puede observar que, a pesar de tener diferentes grados de oxidación, las telas presentan cambios muy similares en comparación con las TCA antes de ser modificadas. En las Figuras 2a, 2b y 2c, se observa la presencia de pequeñas partículas de color blanco que corresponde al CaSiO₃ disperso en la superficie de la tela. En la TCA2h (Figura 1d) se logra apreciar la presencia de partículas muy finas distribuidas uniformemente, lo cual se puede atribuir a la generación de hidroxiapatita que apenas comienza a formarse en la superficie de la tela. Se realizó un análisis EDS que muestra una gran cantidad de elementos presentes que corresponden a los iones utilizados en la elaboración de SBF, lo que permite inferir que la generación de la HAp apenas comienza a formarse debido a que existe la presencia de pequeñas cantidades de Ca y P en la tela.

Las pruebas de bioactividad por inmersión en SBF demostraron que los compuestos (TCA/CaSiO₃) propician el crecimiento de HAp sobre la superficie de las TCA con mayor grado de oxidación (tiempo). Por lo cual se estima que este compuesto puede ser un material potencial para la regeneración ósea.

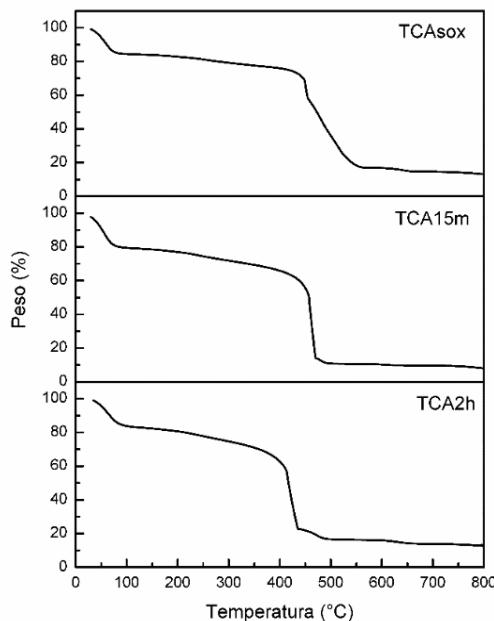


Figura 1. TGA de TCA/CaSiO₃ inmersas durante 21 días en SBF.

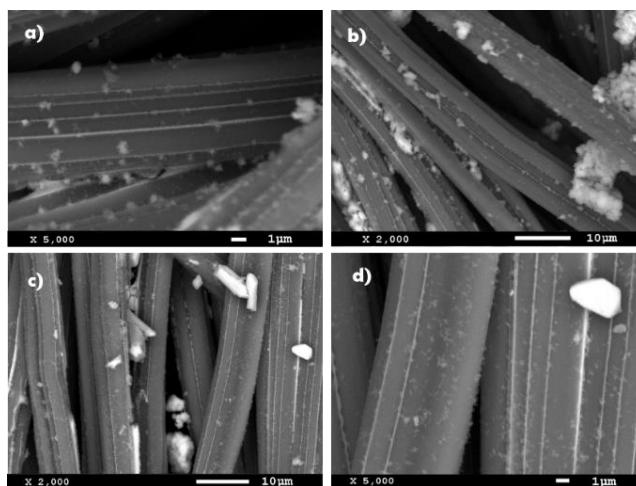


Figura 2. Micrografías de la superficie de las TCA: (a) TCAsox, (b) TCA15m y (c y d) TCA2h.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT-Méjico por la beca otorgada a Yohana Yazmín García Guel con CVU (440931) y al proyecto semilla CGEPI-UADEC C01-2019-06.

Referencias

1. Prema D, Gnanavel S, Anuraj S, Gopalakrishnan C. (2018) Synthesis and Characterization of Different Chemical Combination of Hydroxyapatite for Biomedical Application. *Mater Today Proc.* **5**(2), 8868-8874.
2. Lin K, Zhai W, Ni S, Chang J, Zeng Y, Qian W. (2005) Study of the mechanical property and in vitro biocompatibility of CaSiO₃ ceramics. *Ceram Int.* **31**(2), 323-326.
3. Matović LL, Vukelić NS, Jovanović UD, et al. (2019) Mechanochemically improved surface properties of activated carbon cloth for the removal of As(V) from aqueous solutions. *Arab J Chem.* **12**(8), 4446-4457.
4. Gineys M, Benoit R, Cohaut N, Béguin F, Delpeux-Ouldriane S. (2017) Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes. *Chem Eng J.* **310**(1), 1-12.
5. Rangel-Mendez JR, Streat M. (2002) Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: Influence of surface oxidation and solution pH. *Water Res.* **36**(5), 1244-1252.
6. Hazar ABY. (2007) Preparation and in vitro bioactivity of CaSiO₃ powders. *Ceram Int.* **33**(4) 687-692.
7. Kokubo T, Takadama H. (2006) How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials.* **27**(15), 2907-2915.
8. Ramos RL, Elizabeth P, Flores D, et al. (2004) Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. *Rev la Soc Química México.* **48**(003), 196-202.
9. Pii P. (1997) Characterization of Oxidized Carbon Cloth. *Carbon N Y.* **35**(8), 1047-1052.



Obtención De Carbón Activado a Través De Pirólisis Solar Para Su Implementación Como Electrodo De Supercapacitores En Electrolitos Acuosos

D.R. Lobato Peralta*, A. Ayala Cortés*, J. Vazquez-Samperio**, P. Acevedo Peña***, E. Requera**, H.I. Villafán Vidales*, C.A. Arancibia Bulnes*, A.K. Cuentas Gallegos*.

* Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos CP 62580, México.

** Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX CP 11500, México.

*** CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX CP 11500, México.

Palabras Clave: Supercapacitores, Carbón activado, Pirólisis solar.

Este trabajo muestra la producción, por la vía de pirólisis solar, de carbones activados químicamente y autoactivados, a partir de precursores lignocelulósicos. Para la activación química se hizo uso de K_2CO_3 , el cual es amigable con el medio ambiente, mientras que para la autoactivación se seleccionó un precursor con alto contenido intrínseco de metales de los grupos I y II. Se obtuvieron carbones amorfos micro y mesoporosos con superficies específicas de hasta $2838\text{ m}^2/\text{g}$, conformados en mayor proporción por carbono y oxígeno y dopados con nitrógeno y azufre. Se determinó el comportamiento electroquímico de los carbones activados y aquellos con mejor desempeño fueron seleccionados para ensamblar supercapacitores de doble capa en electrolito ácido y neutro. Aquel material con mayor capacidad de almacenar energía fue utilizado para un dispositivo híbrido, junto con un análogo de azul de Prusia, alcanzando hasta $\sim 10\text{ Wh/kg}$ a una corriente de 0.25 A/g .

Introducción

Entre los diversos dispositivos para almacenamiento de energía se pueden mencionar a los supercapacitores. Los supercapacitores resaltan por tener mayor potencia que una batería y mayor energía que un capacitor convencional, pudiendo almacenar energía tanto por procesos electrostáticos como faradaicos [1]. Aquellos dispositivos que almacenan energía solo por procesos electrostáticos (doble capa eléctrica) son conocidos como capacitores de doble capa. Así mismo los supercapacitores que almacenan energía tanto por doble capa eléctrica como por procesos faradaicos son llamados supercapacitores híbridos [2]. El material más comúnmente empleado en supercapacitores de doble capa es el carbón activado, es decir, carbón con gran área superficial, mientras que en supercapacitores híbridos se busca utilizar materiales de cinética química rápida [3]. En este trabajo se presenta la producción de carbón activado, llevada a cabo en un horno solar, por medio de procesos de activación química y autoactivación. Estos materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente y a través de técnicas electroquímicas para determinar su desempeño como electrodos en supercapacitores de doble capa e híbrido, en combinación con un análogo de azul de Prusia.

Materiales y métodos

Para obtener carbones activados por activación química, se impregnaron muestras de hoja de agave angustifolia con K_2CO_3 en proporciones 1:1, 1:2 y 1:3. En lo que respecta la obtención de carbones autoactivados, se seleccionó como precursor planta de jitomate

debido a su alto contenido intrínseco de metales de los grupos I y II. Los precursores anteriormente mencionados fueron convertidos en carbón activado a través del proceso de pirólisis solar, empleando temperaturas entre 450 y 900 °C, en atmósfera inerte de argón. Para la elaboración del análogo de azul de Prusia (material faradaico de cinético rápido), este se obtuvo por medio de la reacción de una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$ con KCl y ZnCl₂ con NiCl₂. Los carbonos obtenidos fueron denominados como Cj-X para el caso del jitomate y E Y-X para los de hoja de agave, dónde la X representa la temperatura de obtención y Y la proporción de K₂CO₃ con respecto al precursor. Estos materiales fueron caracterizados por medio de fisisorción de N₂, Raman, SEM, EDX, CHONS y voltametría cíclica, aquellos con mejor desempeño electroquímico fueron seleccionados para ensamble de supercapacitores de doble capa e híbrido, en electrolitos de H₂SO₄, Na₂SO₄ y H₂SO₄/K₂SO₄. Estos supercapacitores fueron analizados por medio de CV, EIS y GCD para determinar su capacitancia, energía y potencia.

Resultados y discusión

Se obtuvieron distintos materiales de carbón activado químicamente y autoactivado a través del tratamiento térmico en el horno solar, de acuerdo a los resultados obtenidos por análisis Raman estos carbonos entran en la categoría de carbonos amorfos. El análisis de la porosidad muestra la presencia de estructuras micro y mesoporosas, como se puede apreciar en las isotermas presentadas en la Figura 1a. Debido a los procesos de activación a los cuales fueron sometidos estos materiales, se desarrollaron grandes áreas superficiales, alcanzando valores de hasta 2838 m²/g. Las estructuras porosas generadas pueden ser apreciadas en la Figura 1b.

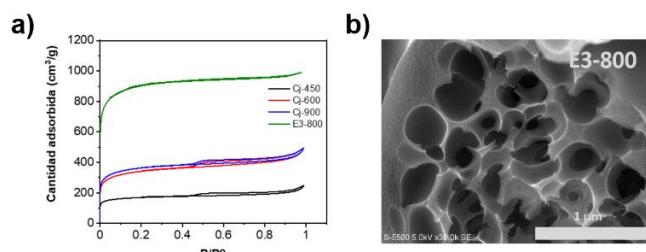


Figura 1. Análisis textural de los carbonos activados. a) Isotermas de adsorción de N₂, b) Micrografías de barrido electrónico.

De acuerdo con los resultados de composición química obtenidos por medio de EDX y CHONS, los principales componentes de estos carbonos activados son carbono y oxígeno, con pequeñas fracciones de hidrógeno, nitrógeno y en menor medida azufre. Los carbonos con mejor desempeño electroquímico fueron seleccionados para ensamblar supercapacitores de doble capa. Estos supercapacitores trabajan en ventanas de potencial comprendidas entre 1 y 1.7 V (Figura 2a) y alcanzan tiempos de carga/descarga de hasta 350 segundos a corriente específica de 0.25 A/g. La energía y potencia de los supercapacitores fueron determinadas y su comparación es mostrada en Figura 2b.

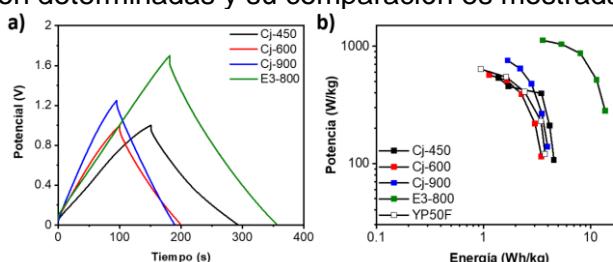


Figura 2. Desempeño de supercapacitores de doble capa. a) Perfiles de carga y descarga galvanostática, b) Diagramas de Ragone.



Como se puede apreciar, el carbón con el mejor desempeño fue E3-800, razón por la cual se seleccionó para ensamblar un supercapacitor híbrido, junto con el análogo de azul de Prusia. En este dispositivo híbrido E3-800 almacena energía por medio de la doble capa eléctrica y el análogo de azul de Prusia lo hace mediante reacciones faradaicas, resultando en alta potencia y energía. El desempeño electroquímico de este supercapacitor híbrido es mostrado en la Figura 3. Puede apreciarse que alcanza hasta ~62 F/g a una corriente específica de 0.25 A/g y una energía máxima de 9.2 Wh/kg a una potencia de 152 W/kg.

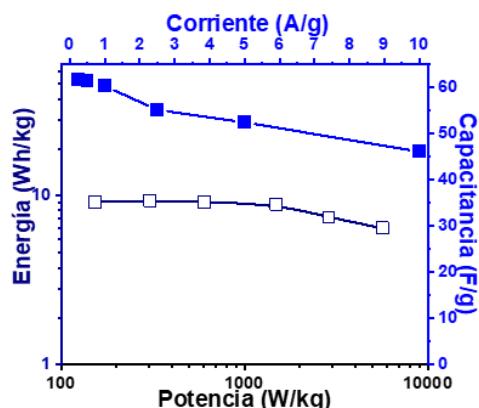


Figura 3. Desempeño electroquímico de supercapacitor híbrido.

Por los resultados anteriores se comprueba que la autoactivación y activación química de biomasas lignocelulósicas en un horno solar son procesos viables para la producción de carbones activados aptos para ser empleados como electrodos en supercapacitores.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por las becas para estudios doctorales concedidas a D.R. Lobato Peralta y A. Ayala-Cortés. De la misma manera, agradecen a P.E. Altuzar-Coello, R. Morán-Elvira y J.M. Baas-López por su apoyo técnico. Este trabajo fue financiado por el proyecto PAPIIT IG100217.

Referencias

1. Lobato-Peralta, D.R., Pacheco-Catalán, D.E., Altuzar-Coello, P.E., Béguin, F., Ayala-Cortés, A., Villafán-Vidales, H.I., Arancibia-Bulnes, C.A., Cuentas-Gallegos,A.K. (2020) Sustainable production of self-activated bio-derived carbons through solar pyrolysis for their use in supercapacitors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 150.
2. Lobato-Peralta, D.R., Duque-Brito, E., Villafán-Vidales, H.I., Longoria, A. Sebastian, J.P., Cuentas-Gallegos, A.K., Arancibia-Bulnes, C.A., Okoye, P.U. (2021) A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications, *J. Clean. Prod.* 293.
3. Lobato-Peralta, D.R., Vazquez-Samperio, J., Pérez, O., Acevedo-Peña, P., Reguera, E., Cuentas-Gallegos, A.K. (2020) Potassium-ion aqueous supercapattery composed by solar carbon and nickel-zinc prussian blue analogue, *J. Energy Storage.* 31

Click Chemistry of Multi-Walled Carbon nanotubes-g-1,3-Diazido-2-Isopropanol with Alkyne Groups

Y. Estévez-Martínez^{1*}, S. M. Durón-Torres², D. Alaníz-Lumbreras³, M. T. Rámirez-Palma⁴, J. González-Arratia⁵, E. Cuevas-Yañez⁶, V. M. Castaño-Meneses⁷.

¹Tecnológico Nacional de México Campús Acatlán de Osorio, Carretera Acatlán-San Juan Ixcaquixtla Km. 5.5 Col. Unidad Tecnológica, Acatlán de Osorio, Pue., México, 74949.

²U. A. Cs. Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, CU Siglo XXI Edificio 6, Km 6 Carr. ZAC-GDL, Zacatecas, Zac., México, 96160.

³Fac. de Ing. Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Avenida Ramón López Velarde No. 801, Zacatecas, Zac., México, 98000.

⁴Fac. de Ing. Universidad Autónoma del Estado de México, Calle Cerro de Coatepec, Paseo Universidad s/n, Universitaria, Toluca de Lerdo, Edo. de Méx., México, 50130.

⁵Plantel Salud, Universidad Autónoma del Estado de México, Calle Cerro de Coatepec, Paseo Universidad s/n, Universitaria, Toluca de Lerdo, Edo. de Méx., México, 50130.

⁶Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, Toluca, Edo. de Mex., México. 50200.

⁷Centro de Física Alicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, Querétaro, Qro., México, 76230.

Palabras Clave: Click Chemistry, Carbon nanotubes, Composite.

Functionalization of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) has been a topic of enormous interest because of the tailor-made chemical and physical properties and great potential applications of modified MWNTs especially in polymer composites. Various strategies to functionalize MWNTs with polymers have been explored by our group and others. Generally, covalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs) is conducted via "grafting to" and "grafting from" approaches. Since click chemistry was introduced by Sharpless and co-workers, a great deal of attention has been drawn due to its high efficiency and specificity in the presence of many other functional groups. In this regard, the Cu(I)-catalyzed azide/alkyne click reaction, a variation of the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition reaction between azides and alkynes, is of extreme importance, and it has been widely used as a versatile tool for the synthesis of functionalized carbon nanotubes, functional monomers, functional polymers, and so on. In the present research, the click chemistry in multiwall carbon nanotubes explains the functionalization with 1,3-diazido-2-isopropanol (2N3OH) on the surface of oxidized carbon nanotubes (MWOHs). In this work the reaction "click chemistry" between diazides and alkyne groups are described. Phenylacetylene and propargylamine are used as alkyne groups, catalyzed with copper iodide (I). The chemical and structural characterization are described starting from the Raman and infrared spectroscopy as well as the carry out of an elemental combustion analysis, transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance (NMR).

Introduction

The various allotropic forms of nanostructured carbon (i.e. nanotubes, fullerenes, graphene, etc.) constitute nowadays one of the most attractive elements for producing newer materials for a wide range of applications[1–5] due not only because of their very attractive intrinsic properties[6–8], but also that they can be employed as a building block to fabricate new

materials due to an hexagonal structure of this element that suggest strongest chemical bond in the most widely known systems in nature, where the nanotubes have different graphene sheets that are concentrically rolled[8–12] by different chemical interactions, they can be presented as nanocomposites (i.e. organic/organic, organic/inorganic)[13–17]. Industrial interest in organic azide compounds began with the use of azides for the synthesis of heterocycles such as triazoles and tetrazoles as well as with their use as blowing agents and as functional groups in pharmaceuticals[18]. See Figure 1.

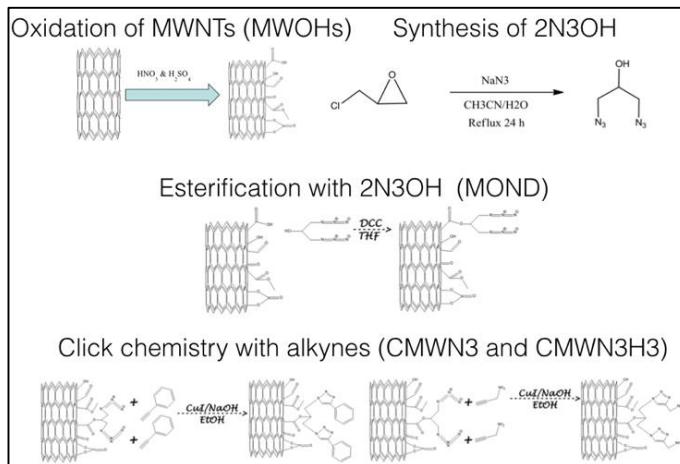


Figure 1. A graphic description of the purification and oxidation of MWNTs and the synthesis of 1,3-Diazido-2-isopropanol (2N3OH), where the reaction sequence is the esterification between MWOHs and 2N3OH, where the N-diclohexilcarbodiimide (DCC) as catalyst, the carboxyl (-COOH) of the MWOHs and hydroxyl of the 1,3-Diazido-2-isopropanol, form the ester. The consequent reaction is the azide of the carbon nanotubes (MOND) with the alkynes; phenylacetylene (CMWN3) and propargylamine (CMWN3H3).

Experimental

The received multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were obtained from Sun Nanotech Co., which produced them by chemical vapor deposition, with a diameter from 10 to 30 nm and 1 to 10 μm long, with a purity >90% and of 90 to 350 m^2/g [19]. The other reactive were purchased from Sigma-Aldrich Co. LLC., and used without further purification.

2N3OH was obtained in 76% yield by 25.6 mmol of epichlorohydrin in 45 ml of 2:1 v/v of $\text{CH}_3\text{CN:H}_2\text{O}$ were dissolved. Later 61.5 mmol of NaN_3 were added to a flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stir bar to 65° C by 24 h, subsequently, the solvent evaporated under vacuum. The mixture was extracted with dichloromethane, the organic phase dried over Na_2SO_4 and filtered, and the solvent evaporated under vacuum to give the crude product with 1.23 g cm^{-3} of density.

MOND. 2N3OH was reacted with MWOHs (3:1 w/w), where the esterification is carried out by the reaction mechanism that promotes the N-diclohexilcarbodiimide (DCC) in 20 ml of tetrahydrofuran (THF). The mixed were added to a flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stir bar under nitrogen to 65° C by 18h. Finally, the sample was washed with deionized water and dried under vacuum.

Click Chemistry CMWN3 and CMWN3H3. The reaction conditions for both samples are the same, only change the alkyne groups, phenylacetylene and propargylamine respectively. 2 ml of ethanol and 5 mg of Cul and 0.9 mmol of the alkyne group were mixed in a flask to homogenize, subsequently, the MOND sample and other 2 ml of ethanol were added, with

stirring and without exposure to light for twenty-four hours. The mixture was washed with deionized water and dried under vacuum for three hours. Finally, it was stored in an amber bottle and refrigerated.

Results

The received multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), oxidized (MWOHs), with 1,3-diazido-2-propanol (MOND) and just as the nanotubes clicked with the phenylacetylene (CMWN3) and propargyl-amine (CMWN3H3) alkynes. The 1,3-diazido-2-propanol (MOND) was evaluated by FTIR spectroscopy and nuclear magnetic resonance, NMR (See Figure 2 and 3) for confirms its chemistry structure with the literature. On the other hand, the composites samples were characterized by FTIR (See Figure 4) and Raman spectroscopy (See Figure 5) and elemental combustion analysis, ECA (See Figure 6), furthermore, MWNTs and MWOHs samples were evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy, XPS (See Figure 7) and transmission electron microscopy, TEM (See Figure 8).

A 1,3-diazido-2-propanol (2N3OH).

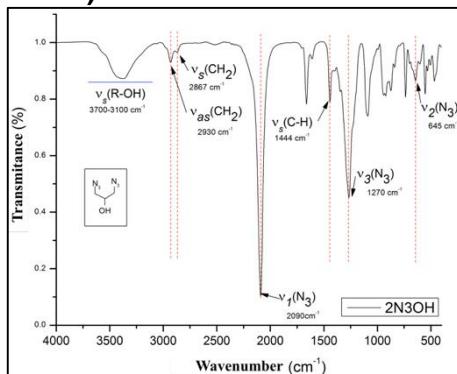


Figure 2. FTIR for 1,3-diazido-2-propanol (2N3OH) molecule, where the azide is present to 2090 cm⁻¹.

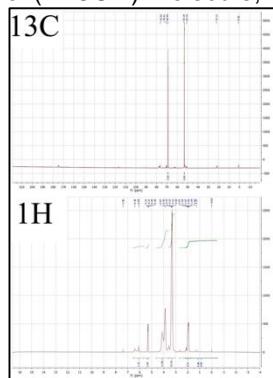


Figure 3. NMR of ¹³C and ¹H of 2N3OH.

B Multi-walled carbon nanotubes, the way they were received to their modifications.

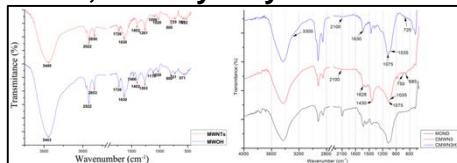


Figure 4. FTIR spectrum of the carbon nanotubes with its different modifications; MWNTs, MWOHs, MOND, CMWN3 and CMWN3H3.

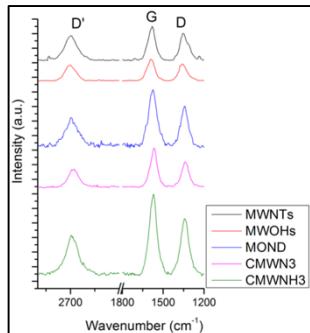


Figure 5. Raman spectrum of the carbon nanotubes with its different modifications; MWNTs, MWOHs, MOND, CMWN3 and CMWN3H3.

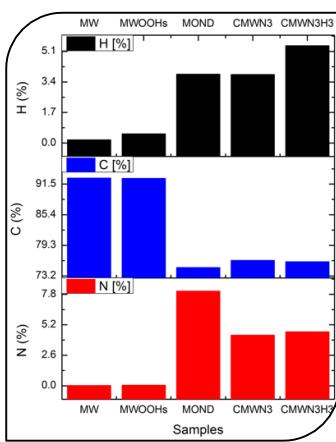


Figure 6. Elemental analysis by combustion (EAC) of the samples.

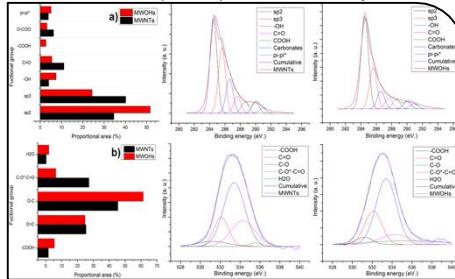


Figure 7. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum with the deconvolution of the bands and the analysis of the areas of MWNTs and MWOHs for every molecule.

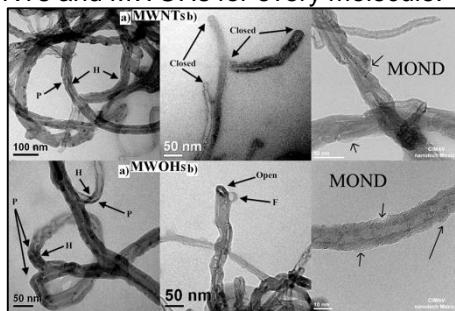


Figure 8. Transmission electronic microscopy (TEM) of MWNTs and MWOHs, compared with the functionalization of 1,3-diazido-2-propanol (2N3OH).

Conclusions

The modification on multiwall carbon nanotubes with azide was successful due to oxidation-purification of them, subsequently; the “Click Chemistry” with alkyne groups was possible.



The characterization of the azide ($2\text{N}_3\text{OH}$) and every carbon nanotubes modified, describe in detail the implementation of this synthesis. The use of these materials can be in different fields of organic chemistry, as well as new generation of technology, due to the different functional groups present.

Acknowledgments.

The authors are indebted to Mrs. Alejandra Núñez Pineda and Mrs. María de las Nieves Zavala Segovia of Universidad Nacional Autónoma de México and Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo of CINVESTAV Qro., for their technical support in the characterization of FTIR, Raman and NMR studies and to Professor José Ángel García Herrera in the English revision. The author thanks the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT) and FOMIX-CONACYT (ZAC-2010-C04-149908) for their financial support.

References

1. Byrne, M.T.; Gun'ko, Y.K. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube–Polymer Composites. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1672–1688.
2. Dervishi, E.; Li, Z.; Xu, Y.; Saini, V.; Biris, A.R.; Lupu, D.; Biris, A.S. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Part. Sci. Technol.* **2009**, *27*, 107–125.
3. Belin, T.; Epron, F. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119*, 105–118.
4. Velasco-Santos, C.; Martínez-Hernández, A.L.; Consultchi, A.; Rodríguez, R.; Castano, V.M. Naturally Produced Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 272–276.
5. Geckeler, K.E.; Nishide, H. *Advanced Nanomaterials*; John Wiley & Sons, 2009; ISBN 3527628959.
6. O'Connell, M.J. *Carbon Nanotubes Properties and Applications*; Taylor & Francis Group, LLC.: Boca Raton, EEUU., 2006;
7. Monthoux, M. *Carbon Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd.: Boca Raton. EEUU., 2011;
8. *Carbon Materials and Nanotechnology*; Krueger, A., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.: Great Britain., 2010; ISBN 3527318038, 9783527318032.
9. Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J.C.; Hernández, E. Electronic, Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2065–2098.
10. Salvetat, J.-P.; Bonard, J.-M.; Thomson, N.B.; Kulik, A.J.; Forró, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **1999**, *69*, 255–260.
11. Sheng, L.; Gao, W.; Ma, X.; Zhao, X.; Cao, S.; Zhang, J. Electrical Properties in Magnetic Field of Macroscopic Carbon Nanotube Objects. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 4049–4053.
12. Bernholc, J.; Brenner, D.; Buongiorno Nardelli, M.; Meunier, V.; Roland, C. Mechanical and Electrical Properties of Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2002**, *32*, 347–375.
13. Lehman, J.H.; Terrones, M.; Mansfield, E.; Hurst, K.E.; Meunier, V. Evaluating the Characteristics of Multiwall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2011**, *49*, 2581–2602.
14. Martínez-Hernández, A.L.; Velasco-Santos, C.; Castano, V. Carbon Nanotubes Composites: Processing, Grafting and Mechanical and Thermal Properties. *Curr. Nanosci.* **2010**, *6*, 12–39.
15. Dirote, E.V. *Trends in Nanotechnology Research*; Nova Publishers, 2004; ISBN 1594540918.
16. Yao, N.; Lordi, V.; Ma, S.X.C.; Dujardin, E.; Krishnan, A.; Treacy, M.M.J.; Ebbesen, T.W. Structure and Oxidation Patterns of Carbon Nanotubes. *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2432–2437.
17. Zhang, H.; Sun, C.H.; Li, F.; Li, H.X.; Cheng, H.M. Purification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Annealing and Extraction Based on the Difference in van Der Waals Potential. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9477–9481.
18. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
19. Sun, X.; Zeng, X.; Cheng, G. Sun Nanotech Company. *Sun Nanotech Co Ltd* 2013.



Crecimiento de MWCNTs mediante un catalizador triple: método de CVD

Brenda I. Orea-Calderón¹, Florentino. López-Urías¹, Emilio Muñoz-Sandoval¹

¹División de Materiales Avanzados, IPICYT, San Luis Potosí, México.

Palabras Clave: Nanotubos de carbono, catalizador, cobre.

Regularmente, los nanotubos de carbono se producen utilizando catalizadores por deposición química de vapor asistido por aerosol (DQV-AA). En este estudio usamos un catalizador triple formado por hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y cobre (Cu) como fuente de catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono. El precursor de carbono utilizado fue una solución de tolueno/NN-Dimetilformamida. El proceso de DQV-AA se realizó a tres temperaturas (750 °C, 850 °C y 950°C) bajo un flujo de Ar/H₂. Las muestras se caracterizan para conocer el efecto del nuevo catalizador en las propiedades y eficiencia de los NTC. Para tal efecto se han optimizado los parámetros y realizando un estudio de sus propiedades estructurales, cristalográficas y térmicas que presenta este nanomaterial. La morfología, diámetro, grado de grafitización, modos de vibración de enlaces de carbono y nitrógeno, cristalinidad y fases presentes en los NTC se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopia Raman, espectroscopía por transformada de Fourier y Difracción de Rayos X (XRD), respectivamente. La estabilidad térmica de NTC se estudió mediante el análisis termogravimétrico (TGA). El propósito de este trabajo es estudiar un nuevo catalizador para la fabricación de nanoestructuras de carbono dopados.

Introducción

Los nanomateriales basados en estructuras de carbono han llamado la atención desde su descubrimiento en 1991 debido a sus excelentes propiedades. En especial los nanotubos de carbono (NTC) y grafeno han despertado un gran interés al presentar excelentes propiedades electroquímicas, que lo hace factible para aplicaciones como sensores, biosensores, baterías, supercapacitores y reducción de oxígeno¹. Un factor importante para el crecimiento de los NTC es el catalizador. Se han utilizado catalizadores bimetálicos de Fe-Mo², Fe-Al³, Fe-Cu⁴, entre otros. Recientemente, se ha reportado un catalizador ternario de Fe-Co-Ni⁵. El Cu como catalizador ha generado pocos defectos y una alta eficiencia catalítica para el crecimiento de matrices de nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS). Debido a su alta conductividad térmica y eléctrica, el cobre (Cu) se destaca como un sustrato metálico para sintetizar NTC para aplicaciones de baterías e interfaces térmicas mejoradas⁶, además, pueden favorecer a aplicaciones relacionadas con la asociación/disociación de CO⁷. Investigaciones encontraron un buen rendimiento de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-N) con una alta eficiencia usando el método de (DQV-AA). El catalizador utilizado está compuesto de hematita (Fe_2O_3) y de dióxido de silicio (SiO_2). Asimismo, se encontró que sus propiedades electroquímicas son muy interesantes⁸. En otro estudio se demostró que, utilizando láminas de Cu muy delgadas, se obtenían nanoestructuras tubulares con diferentes morfologías⁹. Siguiendo las investigaciones anteriores, en el presente estudio se utilizó un catalizador compuesto de hematita (Fe_2O_3), cuarzo (SiO_2) y cobre (Cu). En este estudio se investiga qué modificaciones morfológicas, físicas y químicas se producen al incluir el Cu en el catalizador y aprovechar las propiedades del Cu en procesos electroquímicos que pueden ser

mejorados con la intervención de un nanomaterial de carbono con nitrógeno en su red grafítica. Para el desarrollo del trabajo se procedió a variar las condiciones de temperatura que nos permitió determinar su efecto en la morfología y propiedades.

Materiales y métodos

El método utilizado fue (DQV-AA). Se realizó molienda para lograr una mejor homogeneización y reducción del tamaño de partículas la mezcla de catalizador fue sometido a molienda mecánica. Los tiempos de molienda variaron de 0 h, 30 min y 1 h. Adicionalmente, a fin de comparar se realizaron muestras que contenían una mezcla de polvo de hematita y cuarzo para conocer los cambios en la producción de NTC-N con un exceso de hierro (Fe) o por el contrario un exceso de cuarzo. Los polvos obtenidos se colocaron en el interior de un reactor para un experimento DQVCAA (Figura 1). La solución precursora de carbono y nitrógeno consistió en una mezcla de tolueno y NN-dimetilformamida. El polvo de catalizador fue expuesto a una reducción de 30 min usando un flujo de una mezcla de gases H₂ y Ar a 1.5 l / min. La cantidad de cobre en el catalizador varío de 0 gramos, 1 gramo y 5 gramos. El tiempo de síntesis fue de 1 h en todos los casos con tres temperaturas diferentes (750 °C, 850 °C y 950 °C). Después de la síntesis, los N-MWCNT se obtienen normalmente raspando el tubo de cuarzo. Cabe resaltar que este procedimiento fue fácil, en nuestro caso, la gran cantidad resultante de NTCMP-N se obtuvo fácilmente sin ningún paso adicional. Los NTCMP-N tenían una apariencia en polvo y similar a una esponja. Las etiquetas de las muestras siguieron la siguiente nomenclatura: **CuX-Mh-T**, donde X significa la cantidad de Cu en la muestra, M hace referencia al tiempo de molienda realizado en el catalizador y T hace mención a la temperatura de síntesis.

Resultados y discusiones

En la **figura 2**, se observan las micrografías de muestras sintetizadas a 850 °C y 1 hora de molienda con las muestras con 0 gramos de Cu (a-c) 1 gramos de Cu (d-f) y 5 gramos de cobre (g-i) a diferentes magnificaciones en el modo de electrones secundarios y electrones retrodispersados. En todos los casos, los N-MWCNTs presentaron diferentes diámetros externos.

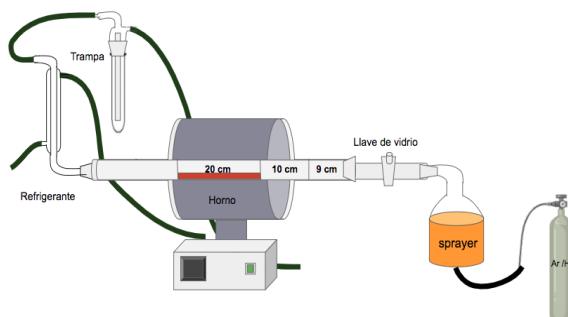


Figura 1. Montaje del sistema AACVD para la síntesis de MWCNTs.

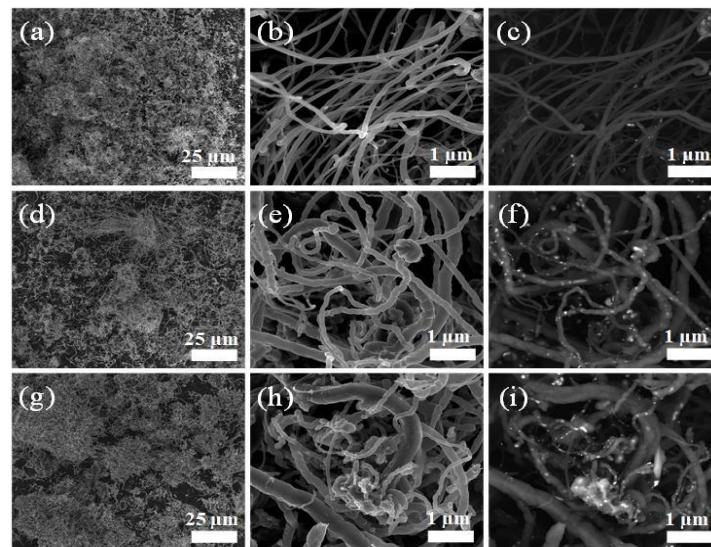


Figura 2. Imágenes de SEM para N-MWCNTs con diferentes cantidades de cobre.



En la **figura 3**, se observan los espectros DRX de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de síntesis con 1 hora de molienda con las muestras con 0 gramos, 1 gramo y 5 gramos de cobre. Se encontraron fases de cobre, carburo de hierro, grafito, fayalita y en algunos casos magnetita y hierro alfa.

En conclusión, en este trabajo nosotros demostramos que es posible la producción de nanotubos de carbono con un catalizador triple, además, se obtuvo una buena eficiencia de 67%.

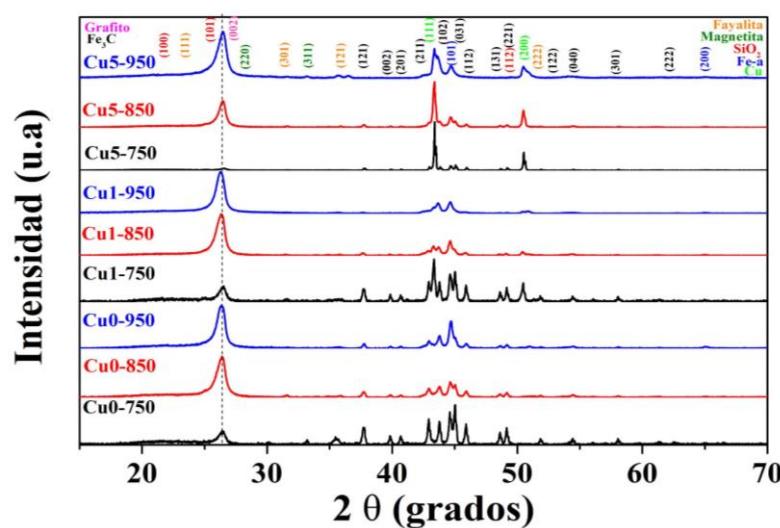


Figura 3. DRX de los N-MWCNTs con diferentes cantidades de cobre y diferentes temperaturas

Referencias

1. Tang, C., & Zhang, Q. (2017). Nanocarbon for oxygen reduction electrocatalysis: Dopants, edges, and defects. *Advanced Materials*, 29(13), 1604103.
2. Huang, S., Cai, Q., Chen, J., Qian, Y., & Zhang, L. (2009). Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Journal of the American Chemical Society*, 131(6), 2094–2095.
3. Wang, B., Li, X., Chen, P., & Zhu, B. (2019). Effect of Mo addition on the microstructure and catalytic performance Fe-Mo catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 440–448.
4. Tian, F., Zhong, S., Nie, W., Zeng, M., Chen, B., & Liu, X. (2020). Multi-walled carbon nanotubes prepared with low-cost Fe-Al bimetallic catalysts for high-rate rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(3), 667–674.
5. Zhou, W., Han, Z., Wang, J., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., Zhang, Y., Yan, C., & Li, Y. (2006). Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Letters*, 6(12), 2987–2990.
6. Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S., & Kobayashi, Y. (2006). Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles. *Nano Letters*, 6(12), 2642–2645.
7. Li, G., Chakrabarti, S., Schulz, M., & Shanov, V. (2009). Growth of aligned multiwalled carbon nanotubes on bulk copper substrates by chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 24(9), 2813–2820.
8. Jimenez-Ramirez, L. E., Kashina, S., Galindo, R., Fuentes-Ramirez, R., Verma, S. K., Fajardo-Diaz, J. L., Lopez-Urías, F., & Muñoz-Sandoval, E. (2020). Synthesis, morphology, magnetic and electrochemical studies of nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes fabricated using banded iron-formation as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155200.
9. Fajardo-Díaz, J. L., Durón-Torres, S. M., López-Urías, F., & Muñoz-Sandoval, E. (2019). Synthesis, characterization and cyclic voltammetry studies of helical carbon nanostructures produced by thermal decomposition of ethanol on Cu-foils. *Carbon*, 155, 469–482.

Biocarbon Production from Different Agricultural Wastes: Optimization, Characterization and Applications

J. F. Tellez¹, E. M. Pachón Gómez², R. E. Domínguez², M. D. Marino², D. López², O. Cámara¹, M. E. González Quijón³ and E. L. Moyano²

¹ INFIQC/CONICET – Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

² INFIQC/CONICET – Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

³ Department of Chemical Engineering, Universidad de La Frontera, Temuco, Chile.
Corresponding author e-mail address: e.laura.moyano@unc.edu.ar

Keywords: Biocarbon, Fast Pyrolysis, Agricultural Wastes, Biomass Valorization

The constant increase in agricultural production is making a high amount of waste and therefore, environmental pollution rises as well. This has been moving upwards the interest in different processes that allow reusing of agricultural wastes and give them added value. Between the strategies for transforming wastes, pyrolysis is a promising technique. Pyrolysis consists of thermal treatment of biomass in absence of oxygen that can generate carbon, bio-oil, and gaseous products for different applications. This versatile process may be employed to reuse almost any biomass residue and thus reduce the environmental impact generated by wastes. As a consequence, new products with added value can be generated¹. This work aimed to evaluate the products and yields obtained from different agricultural wastes using the fast pyrolysis technique. Rice husk (RH), oil palm residues (OPR), cacao residues (CR), and poultry litter (PL) were the biomass here studied. All materials were pyrolyzed under vacuum conditions and with nitrogen flow to ensure the oxygen absence and atmosphere inert condition. The pyrolytic reactions were carried out at different temperatures (400 – 700 °C) and reaction times (20 - 120 minutes). Three fractions were obtained from every pyrolytic reaction: biocarbon, bio-oil, and syn-gas. Particularly, biocarbons were exhaustively characterized by elemental analysis, XRD, ICP, SEM, and BET to know their composition and morphology in order to evaluate their possible applications. Currently, we are working with these carbonaceous materials to be used as mesoporous casts and batteries electrodes², to recover organic compounds from cheese whey^{3,4}, and to obtain composites with biopolymers for the adsorption of toxic metals from aqueous solutions⁵. Depending on the features of the carbonaceous material (carbon content, porosity, ash content, among others) it is used for one purpose or another.

References

1. Qian, K. (2015) Recent advances in utilization of biochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **42**, 1055–1064.
2. Ju, Y. (2016) SiO_x/C composite from rice husks as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **191**, 411–416.
3. Batista, G.A. (2020) Preparation of mesoporous activated carbon from defective coffee beans for adsorption of fresh whey proteins. *Acta Sci. - Technol.* **42**, e45914-e45914.
4. Ferro Orozco, A.M. (2010) Dynamic response of combined activated sludge-powdered activated carbon batch systems. *Chem. Eng. J.* **157**, 331–338.
5. Behazin, E. (2016) Mechanical, chemical, and physical properties of wood and perennial grass biochars for possible composite application. *BioResources* **11**, 1334–1348.

Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de carbono apartir de hollín obtenido de un motor diésel

G. Durango Giraldo*, C. Zapata Hernandez*, K. Cacua Madero* R. Buitrago Sierra*

* MATyER, Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, Colombia

Palabras Clave: Carbon Quantum Dots (CQD), Hollín, hidrotermal.

1. Introducción:

Los puntos cuánticos de carbono o CQD (por sus siglas en inglés) fueron sintetizados por primera vez en 2004. Los CQD consisten en partículas quasi esféricas con tamaño inferior a 10 nm, donde los átomos de carbono evidencian hibridaciones sp^2 y sp^3 (Tepliakov et al., 2019). Este material puede ser obtenido de diferentes fuentes incluyendo macromoléculas (biomasa, fibra vegetal, grafeno, nanotubos de carbono, etc.) y micromoléculas como la urea, amoniaco, fenilendiamina, entre otros. Sin embargo, debido al bajo rendimiento de conversión de estos materiales en CDQ (6-10 %), la biomasa se presenta como una fuente importante debido a su bajo costo y disponibilidad (Wang et al., 2020). Algunas de las biomasas empleadas para la síntesis de CQD han sido la cascara de plátano (Atchudan et al., 2021), madera de bambú (Tade & Patil, 2020), exocarpo de lichi (Xue et al., 2018), nueces (Cheng et al., 2017), entre otros. Sin embargo, estas materias primas requieren de una pirólisis previa a la síntesis, lo que incrementa el gasto energético del proceso. Por lo que se buscan otras fuentes como alternativa para sintetizar CQD sin tener que realizar este proceso. Entre las alternativas se encuentra el uso de hollín encontrado en las emisiones provenientes de motores diésel. Los CQD pueden ser obtenidos a partir de este material utilizando un método simple en el cual se realiza un tratamiento oxidativo con ácido nítrico (Tripathi et al., 2014).

La síntesis de CQD a partir de hollín proveniente de motores diésel permitiría tener una fuente económica y adicionalmente utilizar este material obtenido para mejorar el proceso de combustión en el motor y disminuir emisiones contaminantes como el monóxido de carbono y los hidrocarburos sin quemar, además de mejorar el rendimiento del motor (Heidari-Maleni et al., 2020)

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron CDQ a partir del hollín obtenido del proceso de combustión de un motor diésel funcionando en modo estacionario. Adicionalmente, se evaluó la fluorescencia del material y su estabilidad en agua, con el fin de evaluar su disponibilidad para formar emulsiones con el combustible utilizado en este tipo de motores.

2. Materiales y métodos: Materiales:

Todos los insumos químicos utilizados son de grado reactivo y se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los materiales utilizados para la síntesis de CQD fueron ácido nítrico (HNO_3 , 60 %, Chemicals) y hollín recolectado de un motor diésel YANMAR

3TNE84, DI, cuatro tiempos, tres cilindros, refrigerado por agua, funcionando en modo estacionario a una velocidad de 1500 rpm.

3. Síntesis de CQD:

La síntesis de los CQD se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Tripathi et al. (Tripathi et al., 2014). Para esto, 0,5 g del hollín previamente recolectado del motor, se sometió a un tratamiento oxidativo con ácido nítrico (HNO_3) al 5 M, la mezcla se dejó en reflujo durante 10 h. Luego, la muestra fue centrifugada (5000 rpm, 30 minutos) y posteriormente dispersada en agua desionizada hasta retirar el contenido de ácido (pH cercano a 7). Finalmente, la suspensión fue centrifugada de nuevo bajo las mismas condiciones anteriores, el sobrenadante fue recuperado y filtrado empleando un filtro de celulosa de 0,2 μm .

4. Caracterización:

El diámetro hidrodinámico de la muestra se determinó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Adicionalmente, se determinó el potencial zeta de los CQD sintetizados utilizando un equipo NanoPlus HD. Por otra parte, se evaluó la estabilidad en agua del material mediante la inspección visual de la dispersión. La irradiación de los CQD fue llevada a cabo usando una lámpara con una longitud de onda de emisión de 365 nm y una cámara fotográfica. Los CQD irradiados fueron fotografiados a 10, 30, 50 y 80 minutos. El espectro UV-Vis fue realizado empleando un equipo Agilent 8453.

5. Resultados:

Un parámetro común para establecer la estabilidad de las suspensiones es que alcancen un valor de potencial zeta absoluto superior a 30 mV (Joseph & Singhvi, 2019). Para los CQD sintetizados, se obtuvo un valor de potencial zeta de $42,62 \pm 0,56$ mV, valor superior al reportado en la literatura para considerar un nanomaterial sin aglomeración cuando se encuentra disperso, lo que indica los CQD dispersos en agua son estables. Esta estabilidad podría estar relacionada con la posible presencia de funcionalidades de oxígeno presentes en la superficie de CQD, obtenidas durante el tratamiento oxidativo realizado durante la síntesis. Estas funcionalidades poseen carga negativa y favorecen la repulsión electrostática de las partículas (Baig et al., 2019; Kaziet al., 2015).

El diámetro hidrodinámico obtenido para los CQD sintetizados fue de $29,4 \pm 0,6$ nm, diámetro similar a lo encontrado por Doshi & Mungray (2020). Este tamaño es superior al tamaño reportado por otras técnicas como microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Bhattacharjee, 2016).

Como se mencionó previamente, los resultados del potencial Zeta de los CQD sintetizados, muestran que estos son estables en solución. Como se puede observar (**Figura 2**), no se evidenciaron precipitaciones en el fondo de la cubeta y concuerda con el valor obtenido de potencial zeta.



Figura 2. Inspección visual de los CQD sintetizados

Adicionalmente, uno de los ensayos más comunes para los CQD, consiste en irradiarlos mediante una lámpara de luz ultravioleta, con el fin de conocer sus propiedades de fluorescencia. La **Figura 3**, muestra la fluorescencia de los CDQ sintetizados, el color azul mostrado podría estar relacionada con la presencia de funcionalidades de oxígeno como O-H y C=O (Boruah et al., 2020). Adicionalmente, el color está asociado a la longitud de onda con la que se irradia el material y al tamaño de los CDQ en dispersión

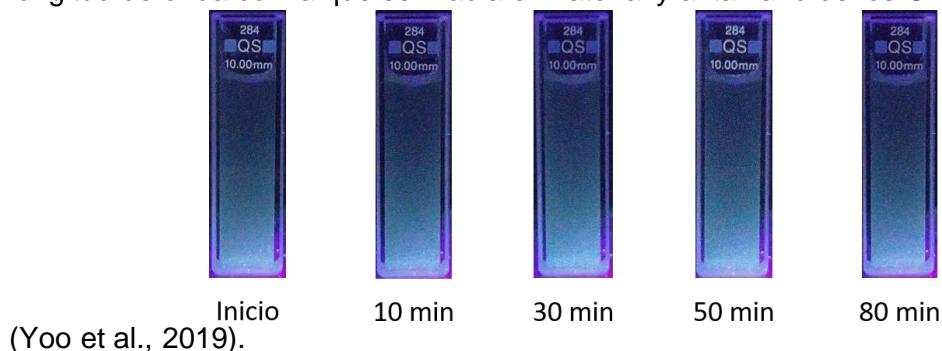


Figura 3. Fluorescencia de los CQD sintetizados con luz UV (365 nm)

En la **figura 4** se presenta el espectro UV-Visible de los CQD sintetizados. La banda de absorción óptica se encuentra en el rango típico de longitud de onda 250-350 nm, debido a la excitación de electrones pi ($\pi \rightarrow \pi^*$) de los enlaces C = C (Alas et al., 2020).

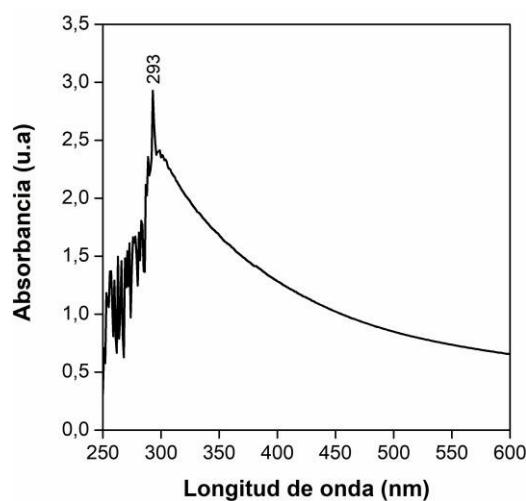


Figura 4. Espectro UV-Vis de los CQD sintetizados

6. Conclusiones:

En este trabajo, se sintetizaron CQD a partir de hollín obtenido de un motor diésel. El tamaño estimado del material sintetizado fue de $29,4 \pm 0,6$ nm. Mediante el análisis de potencial Zeta ($42,62 \pm 0,56$ mV) y la inspección visual del material sintetizado, se evidenció que estos son estables en agua desionizada, lo que indica que esta dispersión puede ser utilizada para formar emulsiones con combustibles utilizados en motores diésel.

7. Referencias

- Alas, M. O., Alkas, F. B., Aktas Sukuroglu, A., Genc Alturk, R., & Battal, D. (2020). Fluorescent carbon dots are the new quantum dots: an overview of their potential in emerging technologies and nanosafety. *Journal of Materials Science*, 55(31), 15074–15105. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05054-y>
- Atchudan, R., Jebakumar Immanuel Edison, T. N., Shanmugam, M., Perumal, S., Somanathan, T., & Lee, Y. R. (2021). Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 126(August 2020), 114417. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114417>
- Baig, N., Ihsanullah, Sajid, M., & Saleh, T. A. (2019). Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Management*, 244(October 2018), 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.047>
- Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- Boruah, A., Saikia, M., Das, T., Goswamee, R. L., & Saikia, B. K. (2020). Blue-emitting fluorescent carbon quantum dots from waste biomass sources and their application in fluoride ion detection in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 209, 111940. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111940>
- Cheng, C., Shi, Y., Li, M., Xing, M., & Wu, Q. (2017). Carbon quantum dots from carbonized walnut shells: Structural evolution, fluorescence characteristics, and intracellular bioimaging. *Materials Science and Engineering C*, 79, 473–480. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.094>
- Doshi, K., & Mungray, A. A. (2020). Bio-route synthesis of carbon quantum dots from tulsi leaves and its application as a draw solution in forward osmosis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104174. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104174>
- Heidari-Maleni, A., Gundoshmian, T. M., Karimi, B., Jahanbakhshi, A., & Ghobadian, B. (2020). A novel fuel based on biocompatible nanoparticles and ethanol-biodiesel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions. *Fuel*, 276(April), 118079. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118079>
- Joseph, E., & Singhvi, G. (2019). Multifunctional nanocrystals for cancer therapy: A potential nanocarrier. In *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816505-8.00007-2>
- Kazi, S. N., Badarudin, A., Zubir, M. N. M., Ming, H. N., Misran, M., Sadeghinezhad, E., Mehra M., & Syuhada, N. I. (2015). Investigation on the use of graphene oxide as novel surfactant to stabilize weakly charged graphene nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 16–18. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0882-7>



Capítulo 1. Síntesis y Caracterización de Materiales de Carbono

Tade, R. S., & Patil, P. O. (2020). Green synthesis of fluorescent graphene quantum dots and its application in selective curcumin detection. *Current Applied Physics*, 20(11), 1226–1236. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.08.006>

Tepliakov, N. V., Kundelev, E. V., Khavlyuk, P. D., Xiong, Y., Leonov, M. Y., Zhu, W., Baranov, A. V., Fedorov, A. V., Rogach, A. L., & Rukhlenko, I. D. (2019). Sp₂-sp₃-Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots. *ACS Nano*, 13(9), 10737–10744. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05444>

Tripathi, K. M., Sonker, A. K., Sonkar, S. K., & Sarkar, S. (2014). Pollutant soot of diesel engine exhaust transformed to carbon dots for multicoloured imaging of *E. coli* and sensing cholesterol. *RSC Advances*, 4(57), 30100–30107. <https://doi.org/10.1039/c4ra03720k>

Wang, Y., Sun, J., He, B., & Feng, M. (2020). Synthesis and modification of biomass derived carbon dots in ionic liquids and their application: A mini review. *Green Chemical Engineering*, 1(2), 94–108. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2020.09.010>

Xue, M., Zhao, J., Zhan, Z., Zhao, S., Lan, C., Ye, F., & Liang, H. (2018). Dual functionalized natural biomass carbon dots from lychee exocarp for cancer cell targetable near-infrared fluorescence imaging and photodynamic therapy. *Nanoscale*, 10(38), 18124–18130. <https://doi.org/10.1039/c8nr05017a>

Yoo, D., Park, Y., Cheon, B., & Park, M. H. (2019). Carbon Dots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Metal Ion Detection. *Nanoscale Research Letters*, 14(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3088-6>

Síntesis y evaluación catalítica de un compósito de nanotubos de carbono y Ni/La₂Zr₂O₇

Angie Quevedo*, Juan Bussi*, Nestor Tancredi*, Mauricio Musso*, Juan Luis Fajardo-Díaz, Florentino López-Urías**, Emilio Muñoz-Sandoval****

* Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies (LAFIDESU), Departamento de Experimentación y Teoría de la Materia y sus Aplicaciones (DETEMA), Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

** Laboratorio de Películas Delgadas, División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), San Luis Potosí, México.

Palabras Clave: MWCNTs, compósito, catálisis.

Resumen:

Se realizó la síntesis de nanotubos de carbono (NTCs) mediante deposición química catalítica de vapor (CCVD) sobre un catalizador mixto de Ni y La₂Zr₂O₇ (LZO) con 20 % en peso de Ni (Ni20LZO), su caracterización y un ensayo de aplicación. El rendimiento fue de aprox. 4 mg de C/mg de Ni y las imágenes de MET mostraron NTCs de pared múltiple (MWCNTs) tipo bambú con nanopartículas de Ni en su interior. Los resultados de DRX, análisis TG y espectroscopía Raman sugieren un material carbonoso heterogéneo. El compósito Ni20LZO-MWCNTs presentó actividad catalítica constante durante 8 hs en el reformado de etanol con vapor de agua (ESR) a 450 °C.

Introducción

El método CCVD se basa en la descomposición térmica de un compuesto de carbono, catalizada por un metal nanoparticulado, el cual proporciona los sitios de nucleación para el crecimiento. Es fácilmente escalable a una producción industrial, y permite control de la estructura y la morfología de los CNTs [1]. El Ni es uno de los catalizadores más empleados en CCVD por su actividad en la ruptura de enlaces C-C y C-H, y la elevada solubilidad para el C [2]. La inserción del La³⁺ en la red del ZrO₂ produce un aumento de la movilidad de los O²⁻ que convierte al LZO en un buen soporte para el Ni [3]. Mediante un método de co-precipitación y calcinación a 900 °C se obtiene Ni nanométrico disperso en la fase LZO [4].

La bencilamina es un precursor conocido para la síntesis de MWCNTs que permite incorporar N [5] modificando la densidad electrónica y reactividad de los mismos.

Los sistemas Ni/LZO son ampliamente usados para el reformado de etanol con vapor de agua (ESR) [4], [3], una alternativa renovable y económica para la producción de H₂ [6], cuyo uso como vector energético ha cobrado interés debido a ser una alternativa viable a los clásicos combustibles fósiles. No obstante, a bajas temperaturas (menores a 500 °C) suele haber desactivación por formación de coke (encapsulamiento de la fase activa) [4]. La presencia de CNTs ha mostrado no ser perjudicial para las reacciones catalíticas, aunque el desempeño depende de la forma de crecimiento y la interacción con el soporte [7].

En este trabajo se plantea la síntesis de MWCNTs a partir de bencilamina por CCVD sobre Ni20LZO y el ensayo del compósito Ni20LZO-MWCNTs para el ESR a baja temperatura, 450 °C, a fin de estudiar la influencia de la presencia de los MWCNTs en su desempeño catalítico.

Materiales y métodos

El catalizador se preparó con 20 % en peso de Ni por el método de co-precipitación [3]. Se calcinó a 900 °C 2 h. El reactor de CCVD consistió de un tubo de cuarzo en el interior

de 2 hornos tubulares contiguos. La bencilamina fue introducida mediante un nebulizador y con Ar-H₂ (95:5) (2.5 Lmin⁻¹) como gas de arrastre. El Ni20LZO se colocó en polvo. El flujo de Ar-H₂ se inició desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de reacción y se mantuvo durante 20 min antes de ingresar la bencilamina. Para el ESR se utilizaron 100 mg (40 % Ni20LZO, en peso) del compósito Ni20LZO-MWCNTs a 450 °C, en donde los principales productos gaseosos son H₂, y productos tipo C₁ (CH₄, CO y CO₂), con los rendimientos (R) calculados como: R_i = Flujo molar_i/(Flujo molar_i^{Inicial}_{EtOH,n}), con n = 6 para H₂ y n = 2 para C₁ (R_{max} = 1). La conversión de etanol (EtOH) fue calculada como: X_{EtOH} = ((Flujo molar_i^{Inicial}_{EtOH} - Flujo molar_i^{Final}_{EtOH})x100)/Flujo molar_i^{Inicial}_{EtOH}. Se realizó un ensayo en idénticas condiciones, pero utilizando únicamente 40 mg de Ni20LZO.

Resultados y Discusión

El rendimiento de la síntesis fue cercano a 4 mg de C/mg de Ni. En las imágenes MET se observaron MWCNTs tipo bambú con algunos defectos de apilamiento y partículas de Ni en su interior (Fig. 1).

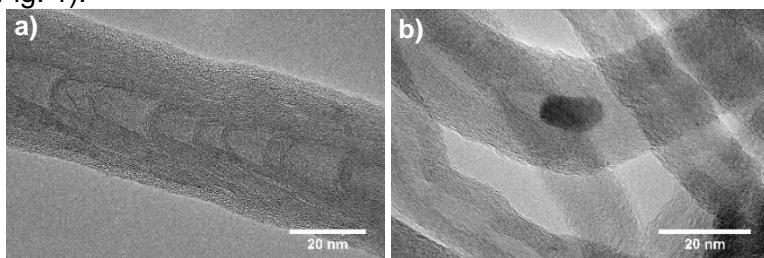


Figura 1- Imágenes MET: a) MWCNTs presentando defectos de apilamiento, b) partícula de Ni en el interior de un MWCNTs

La Fig. 2a muestra el DRX con las fases LZO y Ni luego de la síntesis. Se planteó deconvolución del pico C (0 0 2) (Fig. 2b) proponiendo la banda π , asociada al apilamiento convencional (grafitización), y la γ asociada a defectos de apilamiento (desorden) [8]. La banda π fue mayoritaria, con un área cercana al 60 %. Esto es coherente con el resultado de la espectroscopía Raman que presenta una relación I_D/I_G = 1 aprox., indicando presencia de desorden en el material carbonoso, así como los defectos de apilamiento observados en las imágenes MET.

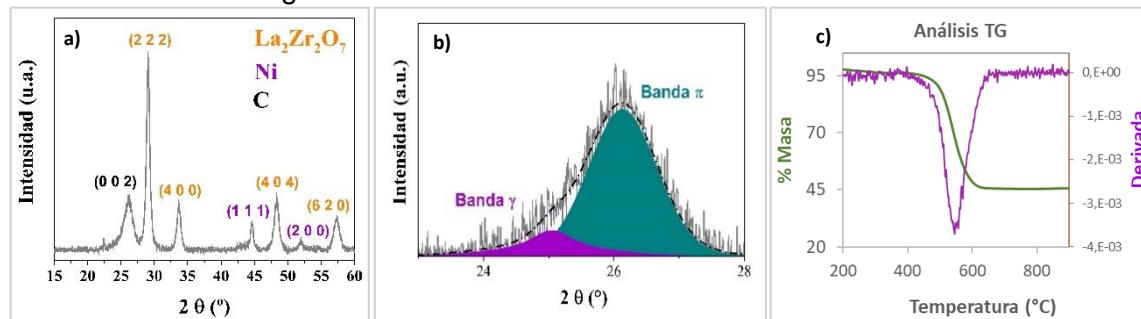


Figura 2- a) DRX, b) Deconvolución pico C (0 0 2) (ajuste con curvas pseudo-Voigt), c) termograma,TG.

El análisis TG (Fig. 2c), en atmósfera de aire, muestra una disminución de masa a partir de 430 °C, y un pico amplio en la derivada con un máximo en 546 °C, indicando que la naturaleza del material es no homogénea y mayoritariamente oxidable a esta temperatura. La Fig. 4a muestra que Ni20LZO-MWCNTs presentó una alta actividad catalítica para el ESR a la temperatura de trabajo, con una producción constante de una mezcla rica de H₂-CO₂ y sin desactivación aparente durante las primeras 8 horas de reacción.

La conversión de EtOH se mantuvo constante en 99,9%. CH₄ y CO generalmente aparecen como resultado de la ruptura de enlaces C-C de intermediarios de reacción y son convertidos a H₂ y CO₂ por el reformado del CH₄ y de la reacción de desplazamiento de agua (WGS). La baja concentración de CO al final puede deberse a su conversión a CO₂ por medio de la WGS, promovida por la alta concentración de H₂O, y el desplazamiento del equilibrio por las bajas temperaturas.

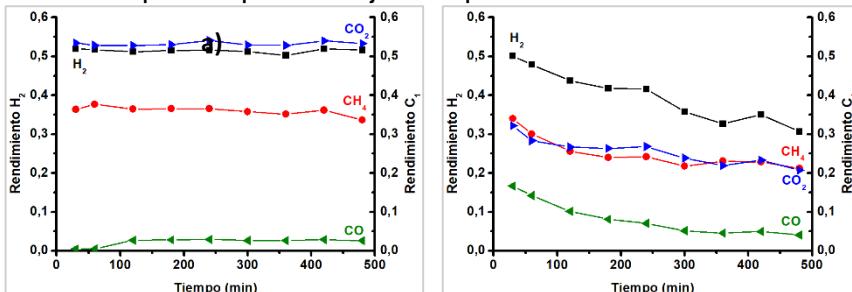


Figura 3. Rendimientos (en base 1) para los productos principales (H₂, CH₄, CO, CO₂) en el ESR:
a) Ni20LZO-MWCNTs; b) Ni20LZO. T = 450 °C; EtOH:H₂O = 1:9; GHSV 41.000 h⁻¹.

En la Fig. 3b se muestran los resultados con Ni20LZO. Si bien los R_{H2} iniciales para ambos catalizadores son similares (0,52 y 0,50 para el compósito y Ni20LZO, respectivamente), para Ni20LZO hay una caída de un 38 % al final del ensayo (R_{H2} final, Ni20LZO = 0,31). Los rendimientos para los productos del tipo C₁ también presentan una clara caída: R_{CH4} de 0,34 a 0,21, R_{CO} de 0,17 a 0,04; R_{CO2} de 0,32 a 0,21. Adicionalmente, una disminución en la conversión, X_{EtOH}, también tiene lugar (desde 93,8% hasta 66,1% al inicio y al final del ensayo, respectivamente) mostrando que también la actividad para la deshidrogenación del etanol disminuye.

Estos resultados muestran que una mejor actividad catalítica para el ESR pudo ser obtenida por efecto de los MWCNTs sobre el Ni20LZO, probablemente por una mejor distribución de la fase activa de Ni sobre el óxido mixto Ni20LZO.

Agradecimientos

Los autores agradecen a PEDECIBA, Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas, CSIC, Comisión Sectorial de Investigación Científica, al Grupo de trabajo de Materiales avanzados, IPICYT.

Referencias

1. Jorio A., Dresselhaus M., G. Dresselhaus (2008), Carbon nanotubes, Advance topics in the synthesis, structure, properties and applications, Top. Appl. Phys. **111**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 101-164.
2. Dupuis A-C. (2005), The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review, Prog. Mater. Sci. **50** 929–961.
3. Veiga S., Bussi J. (2016), Conversion of Glycerol to a H₂ Rich Gas Mixture by Steam Reforming Over NiLaZr Catalyst, Top Catal **59**, 186–195.
4. Bussi J., Musso M., Veiga S., Bespalko N., Faccio R., Roger A-C. (2013), Ethanol steam reforming over NiLaZr and NiCuLaZr mixed metal oxide catalysts, Cat. **213**, 42-49.
5. Quevedo A. Bussi J., Tancredi N., Fuentes-Ramírez R., Galindo, Fajardo-Díaz J. L., López-Urías F., Muñoz-Sandoval E. (2021), Growth of nitrogen-doped carbon nanotubes using Ni/La₂Zr₂O₇ as catalyst: Electrochemical and magnetic studies, Carbon **171**, 907-920.
6. P. Nikolaidis, A. Poullikkas (2017), A comparative overview of hydrogen production processes Renew. Sust. Energ. Rev. **67**, 597–611.
7. He L., Hu. S., Jiang L., Liao G., Chen X., Han H., Xiao L., Ren Q., Wang Y., Su S., Xiang J. (2018), Carbon nanotubes formation and its influence on steam reforming of toluene over Ni/Al₂O₃ catalyst: Role of catalyst supports, Fuel Process. Technol. **176**, 7-14.
8. Muñoz-Sandoval E., Cortes-López A. J., Flores-Gómez B., Fajardo-Díaz J. L., Sánchez-Salas R., López-Urías F. (2017), Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped



Capítulo 1. Síntesis y Caracterización de Materiales de Carbono

- multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursors, Carbon **115** 409-421.
9. Basile A., Iulianelli A., Tong J. (2015), Compendium of Hydrogen Energy - Hydrogen Production and Purification 15, Single-stage hydrogen production and separation from fossil fuels using micro- and macromembrane reactors, Elsevier, 445-465.

Modificación de Telas de Carbón Activado para Determinar la Influencia de los Grupos Funcionales Carbonilo en la Transformación de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol

Y.A. Vargas-Corredor*, H.J. Amézquita-García^{*a}, J.R. Rangel-Méndez**, J.J. Salazar-Rábago***, F. Carrasco-Marín****

* Laboratorios de Biotecnología Ambiental y Bioenergía, Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

** División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, S.L.P., México.

*** Laboratorio de Fisicoquímica, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., México.

**** Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Granada, España.

^{*a} Correspondencia:

H.J. Amezquita-Garcia (hector.amezquitagr@uanl.edu.mx)

Palabras Clave: mediador redox, tela de carbón activado, reducción catalítica.

Se utilizaron Telas de Carbón Activado (TCAs) como mediadores redox en la reducción química anóxica en fase acuosa de 4-nitrofenol (4NF) a 4-aminofenol (4AF), en presencia de Na₂S. Las propiedades texturales y químicas de las TCAs se modificaron por oxidación química con HNO₃ (7.68M) y tratamiento térmico a 700 °C bajo atmósfera inerte (N₂). Además, las TCAs se modificaron con etóxido de sodio (EtONa) 0.1 N para neutralizar selectivamente grupos carbonilos y demostrar su efecto en la actividad catalítica. Los resultados muestran que las TCAs son necesarias para reducir el 4NF, lo que indica su función como mediador redox en el proceso. La oxidación y modificación térmica de las TCAs cambiaron sus propiedades redox, siendo esta última la modificación que mejor influyó en la reducción catalítica del 4NF. La caracterización XPS demostró experimentalmente que el EtONa no modificó significativamente la concentración de grupos carbonilo en la superficie de las TCAs, conservando así su actividad catalítica por arriba del 62% en la reducción de 4NF. La evidencia indica que la actividad catalítica de las TCAs está relacionada con la presencia de grupos carbonilos y nitrogenados.

Introducción

La química superficial de los carbones activados (CAs) es de gran importancia en los CAs como catalizadores en la transformación de contaminantes recalcitrantes del agua, como el 4-nitrofenol (4NF) [1,2]. La literatura reciente también enfatiza que grupos funcionales con capacidad de oxidarse y reducirse reversiblemente (i.e. redox) en la superficie de los CAs (e.g. quinonas, carbonilos, etc.) pueden modificarse por diversos tratamientos fisicoquímicos. En diversos trabajos se ha demostrado que tales grupos con propiedades redox promueven de manera simultánea la oxidación de contaminantes como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y la reducción de compuestos nitroaromáticos como el 4NF [3], funcionando como mediadores redox. Sin embargo, existen escasos estudios detallados de estos grupos funcionales como sitios activos con evidencia química directa. Teniendo en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se planteó realizar la neutralización selectiva de los grupos funcionales carbonilos presentes en la superficie TCA con etóxido de sodio, según el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm. El presente trabajo

brindará información importante sobre las propiedades químicas que afectan los procesos redox en la transformación en fase acuosa de 4NF.

Materiales y métodos

La TCA de nombre comercial Flexzorb FM30K de fábrica (F) fue tratada químicamente con ácido nítrico (OX) y térmicamente (RED) a 700 °C en un horno con reactor tubular bajo atmósfera inerte con el fin de modificar sus propiedades químicas y texturales, de acuerdo a lo descrito en una publicación anterior [3]. Adicionalmente, las TCAs se modificaron con EtONa 0.1 N en dos disolventes: 1) Etanol (EtOH) y 2) dimetilformamida (DMF). Los materiales obtenidos de estas modificaciones se nombraron como [F-E_E], [OX-E_E], [RED-E_E] y [F-E_D], [OX-E_D], [RED-E_D], por sus modificaciones con EtONa/EtOH y EtONa/DMF, respectivamente. El EtO⁻ puede atacar nucleofílicamente a los grupos carbonilos y formar sales de sodio de hemiacetales (sin actividad redox), teniendo en cuenta el método de modificación de Boehm [4]. Se realizó la caracterización textural y química de la superficie de la TCA de fábrica y sus modificaciones por medio de fisisorción de N₂ (a 77 K) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Los experimentos de reducción química probando cada TCA fueron llevados a cabo de acuerdo a lo descrito en un trabajo previo [3]. Se utilizó solución amortiguadora de fosfatos a 0.1 M con un pH de 7.15, 4NF a concentración inicial de 0.5 mM, y como donador de electrones el Na₂S a 3.6mM. La concentración de 4NF en la solución se midió por UV-vis a 400 nm y utilizando una solución amortiguadora de NaHCO₃ a 0.12M.

Resultados y discusión

Caracterización textural las TCAs

La TCA de fábrica (F) no presentó cambios mayores en su área superficial específica (1,152.0 m²/g) después de la oxidación química (1,074.6 m²/g), modificación térmica (1,099.2 m²/g) y con EtONa (F-E_E: 1,095.1 m²/g; RED-E_E: 1.123.1 m²/g), indicando que estos tratamientos no fueron destructivos en las condiciones estudiadas. Estos resultados también mostraron la naturaleza microporosa de las TCA al presentar diámetros de poro ≤ 0.91 nm (microporos anchos o supermicroporos) y un área superficial de microporos alta.

Análisis XPS

Los espectros XP se deconvolvieron en las regiones C1s, O1s, N1s. Se identificaron 6, 3 y 5 tipos de enlaces en la región C1s, O1s y N1s respectivamente y se obtuvieron porcentajes relativos de los diferentes enlaces identificados en cada una de estas regiones. En la región del C1s se observó que los grupos carbonilos (C=O) aumentaron después de la oxidación química con HNO₃ y disminuyeron después del tratamiento térmico. La modificación con EtONa disminuyó el porcentaje relativo de los grupos carbonilos excepto en la TCA RED-E_D, sin embargo, la reducción del porcentaje no superó un 1%. Por lo tanto, los resultados muestran que para probar la relevancia de los grupos carbonilos en los procesos redox, primero se deben buscar técnicas más eficaces de neutralización que la del EtONa.

Actividad catalítica en la reacción de reducción de 4-NF.

En la **Figura 1** se muestra la evaluación de la reducción de 4NF catalizada por las TCAs en presencia de Na₂S como donador de electrones. Los experimentos 1 y 2 mostraron que el 4NF no se transforma ni se mineraliza por sí solo, y que el Na₂S en contacto sólo con el 4NF no es capaz de reducirlo, exhibiendo la resistencia de este nitroaromático para aceptar electrones de la fuente primaria. Por otra parte, con el experimento 3 se evidenció

una mayor disminución en la concentración de 4NF para todas las TCAs utilizadas. La remoción de 4NF en la solución se atribuye a su transformación a 4AF, lo cual se comprobó por barridos espectrofotométricos de 200 – 500 nm. Las TCAs con mayores capacidades para transformar 4NF a 4AF, basados en la velocidad de reacción, siguen el siguiente orden: RED > F > OX, y su capacidad catalítica puede estar relacionado con una mayor presencia de grupos nitrogenados como el nitrógeno piridínico y pirrólido (identificados por XPS) en la TCA RED en comparación con las otras TCAs.

Los resultados de este estudio demostraron que las TCAs utilizadas tienen un gran potencial como carbocatalizadores en la reducción de 4NF a 4AF en fase acuosa, usando Na_2S como donador de electrones, y que las modificaciones realizadas influyen en su capacidad catalítica. Así mismo, evidenció que efectivamente los grupos carbonilo tienen un rol importante como mediador redox y que actúan de forma sinérgica con grupos funcionales piridina y pirrol en la reducción del 4NF.

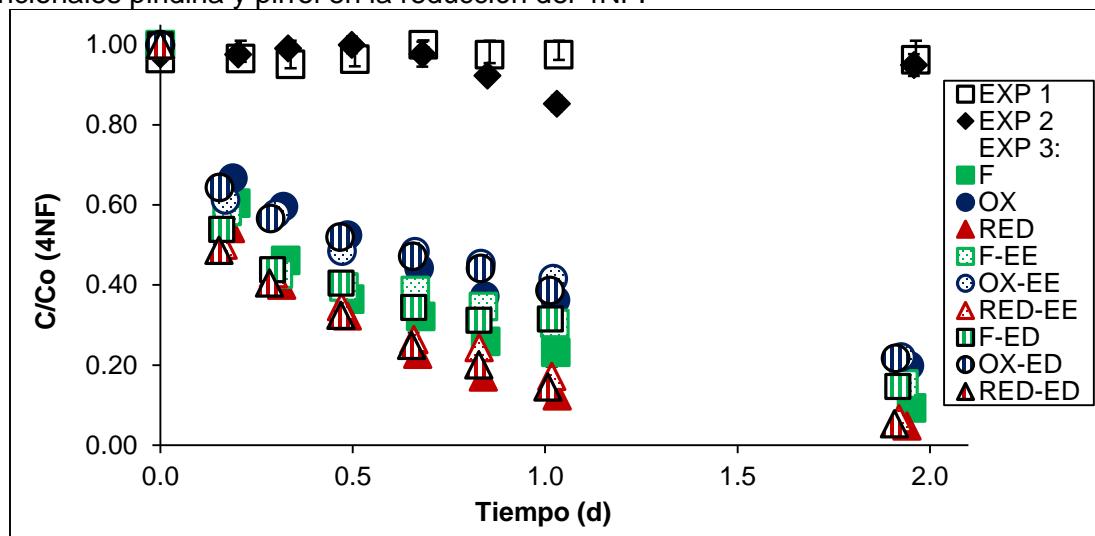


Figura 1. Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na_2S como donador de electrones. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como EE y ED cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na_2S) y EXP 3 (4NP + Na_2S + TCA).

Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a Yury Alexandra Vargas Corredor (CVU: 969171) cuyo apoyo económico fue indispensable para la realización de esta investigación científica.

Referencias

- I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catal. Today.* **189**, 2–27.
- D.S. Su, G. Wen, S. Wu, F. Peng, R. Schlögl. (2017) Carbocatalysis in Liquid-Phase Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56**, 936–964.
- H.J. Amézquita García, E. Razo Flores, F.J. Cervantes, J.R. Rangel-Mendez. (2013) Activated carbon fibers as redox mediators for the increased reduction of nitroaromatics. *Carbon N. Y.* **55**, 276–284.
- H.P. Boehm. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon N. Y.* **32**, 759–769.

Síntesis y caracterización de un material de carbón a partir de residuos de mezquite para su uso en la remoción selectiva de color de tequila añejo

P. A. Ríos-Hernández, W. M. Warren-Vega, C. P. Lomelí-Aladro, A. I. Zárate-Guzmán, L. A. Romero-Cano*

Grupo de Investigación en Materiales y Fenómenos de Superficie. Departamento de Biotecnológicas y Ambientales. Universidad Autónoma de Guadalajara. Av. Patria 1201, C.P. 45129. Zapopan, Jalisco, México. *Autor de correspondencia: luis.cano@cano.edu.uag.mx

Palabras Clave: Remoción de color, Tequila añejo, Material de Carbón.

Resumen

Se preparó un material de carbono a partir de residuos de mezquite con el objetivo de realizar la remoción selectiva de color de un tequila añejo para lograr la producción de tequila cristalino. El material obtenido mostró un área superficial baja ($11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) con canales bien definidos con un diámetro promedio de $5 \mu\text{m}$. Su composición elemental es mayoritariamente carbono (71 wt%), oxígeno (21 wt%) y nitrógeno (6 wt%), con grupos -OH, -COOH, -C=O y -NH₂ presentes en su superficie. Mediante un diseño de experimentos tipo Taguchi L₉, se definieron las condiciones de operación optimas del proceso de eliminación de color en una muestra de tequila añejo (Granulometría: 1.18 – 2.00 mm y Dosificación del adsorbente: 0.02 g mL^{-1}). Los resultados obtenidos posterior al proceso de adsorción mostraron un 48.5% de eliminación de la banda a 280 nm (atribuible a compuestos orgánicos) y un 63.9% de eliminación de la banda a 365 nm (atribuible a color) en el espectro UV-VIS de la muestra de tequila. Al comparar los resultados contra carbonos activados actualmente comercializados para este proceso, se evidenció la selectividad del material, debido a que los carbonos activados logran el 100% de eliminación de color y el 90% de eliminación de compuestos orgánicos. La selectividad del material se asocia con su textura porosa, así como con la participación de grupos nitrogenados en el mecanismo de adsorción.

1. Introducción

El tequila es una bebida destilada hecha de plantas *Agave tequilana* Weber variedad azul. De acuerdo con la norma oficial mexicana NOM-006-SCFI-2012 [1], el tequila se divide en dos categorías según la proporción de azúcares del agave utilizado en la formulación del mosto: *tequila 100% agave* y *tequila*. Asimismo, de acuerdo con las características adquiridas en el proceso de maduración, el tequila en sus dos categorías se puede clasificar en 5 clases: i) *Blanco*: Producto transparente no necesariamente incoloro, sin aditivos, obtenido por destilación. ii) *Joven u oro*: producto que resulta de mezclar tequila de blanco con aditivos permitidos, o de la mezcla de tequila de blanco con tequilas añejos y/o extra añejos. iii) *Reposado*: producto sujeto a un proceso de envejecimiento de al menos dos meses en contacto directo con la madera de roble o encino. iv) *Añejo*: Producto sujeto a un proceso de envejecimiento durante al menos un año en recipientes de madera o roble. v) *Extra añejo*: Producto sujeto a un proceso de envejecimiento durante al menos tres años en recipientes de madera o roble. Sin embargo, en los últimos años la industria del tequila ha comenzado a innovar para entrar a otros mercados, por lo que nuevos productos se han comenzado a comercializar, tal es el caso del denominado *tequila cristalino* el cual, tiene como características particulares transparencia,



cristalinidad, así como aromas y sabores que le otorgaron un proceso de maduración en barrica. La categoría de *tequila cristalino* no está clasificada en la NOM-006-SCFI-2012 sin embargo, se considera que es un *tequila añejo* o *extra añejo* debido a que solo se somete a un proceso de filtración con carbón activado y dilución para eliminar el color ámbar del tequila [2]. A pesar de la falta de regulación para el *tequila cristalino*, este producto ha ganado gran popularidad desde 2010. Se calcula que solo en México el mercado de *tequila cristalino* crece 46% al año [3]. No obstante, surge un problema crucial durante su producción ya que el carbón activado utilizado actualmente, eliminan además del color, un amplio espectro de compuestos aromáticos, resultando en un tequila neutro que requiere la adición de fragancias para adquirir el perfil organoléptico deseado. Este problema resalta la necesidad de encontrar un material avanzado que sea selectivo para solo lograr la eliminación del color durante el proceso de producción de la bebida. La presente comunicación muestra como alternativa la síntesis de un material de carbono a partir de residuos de mezquite útil en la remoción selectiva de color de tequila añejo.

2. Metodología

2.1 Preparación del material adsorbente: Se obtuvieron residuos de madera de mezquite, los cuales se limpiaron, se cortaron en trozos pequeños y se lavaron con abundante agua destilada. La muestra seca se carbonizó ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 horas) empleando un horno que permitió un suministro limitado de aire. El material resultante se denominó como CM. **Caracterización del material:** El área superficial (S_{BET}) del material se obtuvo empleando un equipo QUADRASORB-SI (Quantachrome Ins). La morfología y la composición química elemental se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDX) utilizando un microscopio JEOL JSM-6510LV EDS. Finalmente, se usó espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) para caracterizar la química superficial del material previo y posterior a los estudios de adsorción empleando un espectrómetro K-Alpha+ de Thermo Scientific. **Estudios de adsorción:** Para este estudio se utilizó una muestra de tequila añejo 100% de agave (55% etanol) proporcionada por una empresa de la región centro de Jalisco, México (Datos confidenciales). Los estudios de adsorción para evaluar la eliminación de color se realizaron en un sistema conformado por un reactor de lecho fluidizado que consiste en una columna de vidrio de 10 cm de altura y 4 cm de diámetro interno. El tiempo de contacto se estableció en 1 hora y el flujo de aire se fijó en el punto correspondiente en el cual el lecho fluido se encontraba en buen estado. Para obtener las condiciones óptimas de operación del proceso de adsorción (Granulometría y Dosificación) se evaluó un diseño de experimentos tipo Taguchi L_9 (3^2).

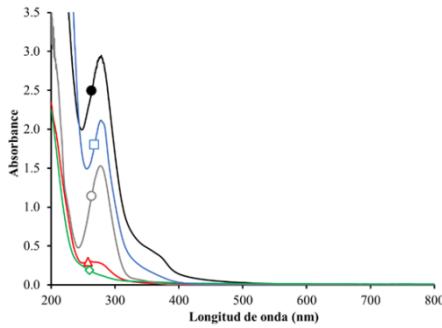


Figura 1. Espectros UV-VIS para • Tequila añejo, ○ Tequila blanco y Tequila añejo posterior al proceso de adsorción empleando: □

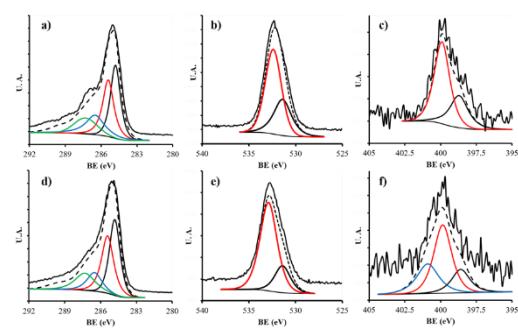


Figura 2. Descomposición de los espectros XP en alta resolución para: a), b) y c) Muestra CM;



CM, Δ Carbontecnia mega y \diamond Carbotecnia d), e) y f) Muestra CM-Saturado.
micro

3. Resultados y discusión

Los elementos predominantes en el material *CM* son C, N y O atribuible a que el proceso de pirolisis ha sido realizado a baja temperatura, esto con la intención de conservar grupos oxigenados y nitrogenados en el material que permitan llevar a cabo el proceso de remoción de color. El material presenta un área superficial de $11.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, lo cual es típico de materiales sintetizados a partir de residuos celulósicos a temperaturas de pirolisis bajas. Se puede concluir que el material es esencialmente macroporoso. Para determinar la máxima capacidad de remoción de color en el tequila añejo, se realizaron estudios de espectroscopia UV-Vis siguiendo la intensidad de las bandas de absorción a 365 nm y 280 nm, atribuibles a la banda I de flavonoides en el anillo B (la cual está asociada a la intensidad de color, tonalidad y porcentaje de color amarillo en la bebida) y al núcleo bencénico característico de los compuestos polifenólicos que le otorgan las propiedades organolépticas a la bebida, respectivamente [4]. La máxima remoción de color se obtuvo con las condiciones de granulometría media (1.18 mm – 2.00 mm) y una dosificación baja (0.02 g mL^{-1}) alcanzando una remoción de $63.9\% \pm 7.6\%$ y un $48.5\% \pm 6.1\%$ de remoción de compuestos aromáticos. Con el objetivo de mostrar que el material sintetizado en el presente estudio puede considerarse selectivo para la eliminación de color presente en el tequila cristalino, se realizaron estudios de adsorción empleando carbonos activados actualmente utilizados en la industria tequilera. Para este fin se utilizaron carbonos de la casa comercial CARBOTECNIA. Todos los estudios se realizaron bajo las mismas condiciones de operación. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1. Al comparar los espectros UV-VIS de la bebida tratada con distintos carbonos activados comerciales, se observan diferencias significativas. Para los carbonos C_{micro} y C_{mega} se observa la eliminación de más del 90% de las bandas de absorción asociadas a polifenoles y flavonoides, lo cual puede explicarse debido a la gran área superficial que presentan ($C_{\text{micro}} = 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $C_{\text{mega}} = 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ya que el proceso de adsorción predominante es la formación de interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos aromáticos de las moléculas del adsorbato y los planos pseudo-grafíticos del material. En cambio, el material *CM* muestra la eliminación selectiva de la banda de absorción a 365 nm, atribuible al color de la bebida. La selectividad del material *CM* se debe a la sinergia de dos factores: La textura porosa del material y el contenido de nitrógeno en su superficie. Debido a que en la estructura existen canales superiores a 50 nm la superficie del material es baja y limita el mecanismo de adsorción debido a interacciones $\pi-\pi$, razón por la cual la banda de absorción a 280 nm no se elimina por completo, por otro lado, favorece la difusión y transferencia de masa de moléculas de mayor tamaño (flavonoides) dentro de la textura del material, teniendo como consecuencia un mayor contacto con la superficie nitrogenada (Figura 2), favorecieron la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los sitios C-N y los grupos hidroxilo funcionales de la molécula del adsorbato.

Agradecimientos:

P.A.R-H. agradece al CONACyT por el apoyo otorgado para la realización de estudios de posgrado.



Referencias

1. NOM-006-SCFI-2012 (2012). Norma Oficial Mexicana: Bebidas alcohólicas Tequila especificaciones
2. Miguel-Cruz, F. (2017). Determinación de las concentraciones del acetaldehído, acetato de etilo y furfural antes y después de la maduración, así como su permanencia en el tequila cristalino. Tesis Maestría en Procesos del Tequila. Universidad Autónoma de Guadalajara.
3. Información Sistematizada de Canales y Mercados, Información Sistematizada de Canales y Mercados. (2019). <http://www.iscam.com> (Consultado 17 de Julio del 2019).
4. Warren-Vega, W. M., Fonseca-Aquiñaga, R., González-Gutiérrez, L. V., Carrasco-Marín, F., Zárate-Guzmán, A. I., & Romero-Cano, L. A. (2021). Chemical characterization of tequila maturation process and their connection with the physicochemical properties of the cask. Journal of Food Composition and Analysis 98, 103804

Carbón activado mesoporoso preparado a partir de carbón mineral activado con hidróxido de potasio

P.R. Aldaba-Lucio¹, N.V. Pérez-Aguilar¹, M.A. García-Lobato¹, E. Oyervides-Muñoz¹

¹Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, C.P.25280, Saltillo, Coahuila, México.

Palabras clave: Carbón activado, Carbón mineral, Activación química

Resumen

El carbón activado describe una serie de carbonos porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y alta área superficial. En este trabajo, un carbón sub-bituminoso procedente del tajo “La Conquista”, en Sabinas, Coahuila, se procesó con hidróxido de potasio (KOH) como agente de activación, seguido de un tratamiento térmico en un horno tubular con atmósfera inerte de nitrógeno. La caracterización fisicoquímica se realizó con las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), análisis termogravimétrico (TGA), ángulo de contacto y punto de carga cero. Además, para evaluar que la textura del material preparado correspondió con la de un carbón mesoporoso, se obtuvo el valor del índice de azul de metileno.

Introducción

La producción de carbonos activados ha incrementado en los últimos años, debido a sus diversas aplicaciones en áreas ambiental, energética, de la salud, de cosméticos y materiales de cuidado personal. Estos materiales se pueden obtener a partir de diversos componentes carbonáceos [1], están constituidos por microcristales elementales en estructuras bidimensionales de planos hexagonales de átomos de carbono que carecen de orden cristalográfico. Entre sus características más destacadas podemos encontrar la propiedad de adsorber una amplia variedad de compuestos orgánicos principalmente, aunque también es posible cambiar la química de su superficie para que sea selectiva hacia sustancias inorgánicas. Por esta razón, es uno de los materiales más empleados para la eliminación de contaminantes en el agua. El área superficial y la naturaleza química del carbón activado proporciona una alta eficiencia de remoción hacia una extensa variedad de contaminantes presentes en aguas residuales [2]. Entre los materiales utilizados para obtener carbón activado se encuentran los residuos como cáscaras, huesos y semillas de diferentes frutos, también se utiliza el carbón mineral debido a su disponibilidad y abundancia [3]. Algunos de estos materiales se someten a un proceso de carbonización, para después realizar su activación por un medio físico utilizando agentes oxidantes como CO₂, N₂, H₂O, aire, etc. En este proceso se calienta el material a temperaturas elevadas (800 -1000 °C) en una atmósfera reactiva para eliminar de manera controlada los componentes de carbono con bajo y mediano peso molecular, dando como resultado la porosidad.

Por otro lado, se encuentra la activación química, donde el precursor se impregna con un agente activante y esta mezcla se calienta por debajo de los 700 °C, de esta manera se genera la porosidad del material. Entre los reactivos químicos que se utilizan están: HNO₃,

H_2SO_4 , NaClO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , H_3PO_4 , y KOH . El objetivo de este trabajo es preparar carbón activado a partir de carbón mineral de tipo sub-bituminoso empleando hidróxido de potasio como agente activante, para obtener un material con características de mesoporosidad, que permitan utilizarlo como adsorbente de contaminantes en fase acuosa.

Materiales y métodos

Se utilizó una muestra de carbón mineral procedente de Sabinas, Coahuila, la cual se procesó por molienda, clasificación (mallas 30-50, con tamaño desde 600-300 μm), lavado con ácido clorhídrico diluido y secado a baja temperatura. Esta muestra inicial se identificó como CM-30-50. Una cierta cantidad de esta muestra se impregnó con una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 60 % m/m, dejando en contacto 3h a 85°C, luego 24h a temperatura ambiente. Después, el carbón impregnado se calentó en estufa a 200°C durante 1h, luego, se llevó a pirólisis a 700 °C durante 1h, con atmósfera de N_2 con flujo de 5 L/min. Al finalizar, el carbón activado se lavó con ácido clorhídrico 0,01 M, luego con agua destilada hasta pH 7 y finalmente se secó a 105 °C por 2h. Este carbón activado se identificó como CA-KOH-N₂ y se caracterizó en sus propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas. Como material de referencia, se utilizó un carbón activado (CA) de grado reactivo analítico de Sigma Aldrich. En la caracterización de los materiales, tanto CM-30-50, CA-KOH-N₂ y CA se utilizó la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR). La polaridad de la superficie se midió con el ángulo de contacto con agua. Otros ensayos fueron la densidad aparente, el punto de carga cero y el índice de azul de metíleno (AM), poniendo en contacto una masa de cada muestra, con un volumen de solución de AM de concentración inicial 465 ppm, durante 48 h a 25°C y 150 rpm. La concentración de azul de metíleno en el equilibrio se midió por espectrofotometría UV-Vis a 560 nm.

Resultados y discusión

El carbón mineral sub-bituminoso de origen nacional se transformó en un carbón activado, utilizando KOH como agente de activación y pirólisis con atmósfera inerte de nitrógeno, para controlar el grado de la oxidación de la superficie del carbón preparado. Por cada gramo de carbón mineral procesado, se recuperó el 50 % de carbón activado, esto significa una pérdida de masa del 50% por la gasificación de compuestos de carbono de bajo y medio peso molecular. Las pruebas de caracterización mostraron diferencias en las propiedades de los carbones obtenidos contra el material de partida, como se observó en la Tabla 1. La densidad aparente fue 5 veces mayor en CA-KOH-N₂ con respecto a CM 30-50, lo que sugiere que el material redujo sus dimensiones ocupando menor volumen. La polaridad hidrofóbica del carbón de partida cambió a hidrofílica y el punto de carga cero se desplazó desde 5.5 hasta 6, lo que sugiere la prevalencia de grupos funcionales con bajo grado de oxidación.

Tabla 1. Propiedades físicas y fisicoquímicas de los carbones en estudio

Id de muestra	Densidad aparente, ρ (cm^3/g)	Ángulo de contacto	Polaridad de la superficie	Índice de AM (mg/g)	Punto de carga cero (pH_{PCC})
CM-30-50	794	100°	Hidrofóbico	51	5.5
CA-KOH-N ₂	3582	0°	Hidrofílico	256	6
CA	271	0°	Hidrofílico	258	6.5

En la Figura 1 se observó que hay una diferencia en los espectros de CM-30-50, con relación al de CA-KOH-N₂, debido a la eliminación de impurezas asociadas con compuestos inorgánicos como la sílice, que se identificó con las bandas en 1178 cm⁻¹, 679 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹, por los enlaces Si-O o Si-O-Al. Por otro lado, se identificaron en 600 cm⁻¹ a 680 cm⁻¹ estiramientos del enlace de pirita FeS₂. En CA-KOH-N₂, los grupos funcionales que se observaron después de la activación, se asignaron a los grupos hidroxilo (-OH) para la señal en 3380 cm⁻¹, en 1561 cm⁻¹ a enlaces C=C y en 964 cm⁻¹ a la flexión C-O-C. El espectro de CA presenta pocas bandas y éstas corresponderían a grupos carboxílicos alrededor de 3300, 1700 y 1100 cm⁻¹.

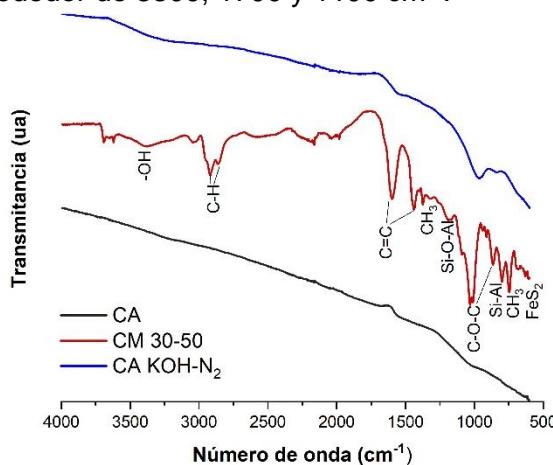


Figura 1. Espectros de FTIR-ATR de muestras de carbón mineral CM 30-50 y carbones activados CA-KOH-N₂ y CA.

Conclusiones

Se preparó un carbón activado a partir de la activación química con hidróxido de potasio de un carbón mineral de tipo sub-bituminoso, de origen nacional. La superficie del carbón activado preparado es hidrofílica y sus propiedades de textura podrían ser de tipo mesoporoso debido al incremento del índice de azul de metileno. Este carbón activado tiene características de adsorción comparables con las de un carbón activado de grado analítico comercial.

Agradecimientos

Se agradece al programa al Departamento de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, y al CONACYT por la beca otorgada no. 1038621

Referencias

1. Acevedo, S.; Galicia, L.; Plaza, E.; Atencio, R.; Rodríguez, A.; González, E. (2016). Carbón activado preparado a partir de carbón mineral bituminoso activado con hidróxido de potasio. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad Del Zulia*, 64–70.
2. Li, H.; Zheng, F.; Wang, J.; Zhou, J.; Huang, X.; Chen, L.; Hu, P.; Gao, J.; Zhen, Q.; Bashir, S.; Liu, J. (2020). Facile preparation of zeolite-activated carbon composite from coal gangue with enhanced adsorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124-513.
3. Nouha, S.; Souad, N.; Abdelmottalab, O. (2019). Enhanced adsorption of phenol using alkaline modified activated carbon prepared from olive stones. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 64(1), 4352–4359.

Análisis de la dependencia del pH en la modificación de óxido de grafeno empleando Lisina

R. Castellanos Espinoza^{1*}, B. L. España Sánchez¹, L.V. González Gutiérrez¹,
S. Fernández-Tavizón², U. A. Sierra Gómez²

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico (CIDETEQ), Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, C.P. 76703, México,
rcastellanos@cideteq.mx.

²Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Fracc. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila. C.P. 25294, México

Palabras Clave: Óxido de grafeno, lisina, pH.

El presente trabajo reporta la funcionalización química de óxido de grafeno (GO) con lisina (Lys) a tres diferentes pH (2, 9.8 y 12). Para tal efecto, se realizó la síntesis del óxido de grafeno mediante el método de Hummers empleando como fuente hojuelas de grafito exfoliadas mediante ultrasonido. Se realizó la incorporación de Lys a diferente pH, con el objetivo de activar el grupo funcional específico: ácido carboxílico COOH (a pH 2), amina primaria (NH_2) del carbono α (a pH 9.8) y amina primaria de la cadena lateral y del carbono α (a pH 12) de la estructura del aminoácido, y promover tres mecanismos de interacción de Lys con los grupos oxigenados del GO. Los resultados demuestran cambios en la estructura cristalina del GO en función de la incorporación del aminoácido, así como cambios en su composición química de acuerdo a los resultados de FTIR. Estos cambios son atribuidos a las diferentes interacciones de la Lys con el GO en función del pH, asociados a la formación de enlaces éster (pH 2), la formación de enlaces C-N entre el GO y el aminoácido (a pH 9.8) y finalmente la reducción del GO por efecto de la incorporación de la Lys (a pH 12).

Introducción

El óxido de grafeno (GO) es un material formado por láminas de átomos de carbono, las cuales presentan hibridación sp^2 y sp^3 . La hibridación sp^3 es debida a los grupos oxigenas que se encuentran en su superficie de las láminas de GO. Los grupos oxigenados (carboxilo, epóxido, hidroxilo y carbonilo) son producto de la oxidación del grafito. Estos grupos son de vital importancia debido a que crean enlaces covalentes con otras moléculas, por lo que cambian las propiedades del material. Estas propiedades otorgan al GO diferentes aplicaciones tales como; conjugación y/o separación de proteínas, fabricación de biosensores, y deposición en recubrimientos anticorrosivos, entre otros ¹⁻⁴.

Se han reportado diversos métodos de modificación de GO, donde se utilizan aminoácidos³, las modificaciones con aminoácidos básicos (arginina y lisina) dependen

del pH, porque a un pH específico (arginina 8 y lisina 9.8) uno de los aminoácidos primarios de estas moléculas interactúa con el GO para formar un enlace covalente de interés⁵. Los aminoácidos básicos en su estructura tienen grupos funcionales que al variar el pH podemos formar diferentes interacciones. Por lo anterior, el presente trabajo describe la funcionalización de GO con lisina variando el pH en 2, 9.8 y 12, creando diferentes interacciones con el GO.

Materiales y Métodos

Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de óxido de grafeno y modificación se utilizaron: grafito hojuela exfoliado, permanganato de potasio ($KMnO_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ácido clorhídrico (HCl), lisina (Lys) y etanol (CH_3-CH_2-OH).

Métodos

Modificación de óxido de grafeno con aminoácidos básicos

La síntesis de óxido de grafeno se llevó mediante el método de Hummers⁶. Para llevar a cabo la modificación del GO se utilizó lisina (Lys) a diferente pH (2, 9.8 y 12). Se realizó la incorporación de Lys a diferente pH, con el objetivo de activar el grupo funcional específico: ácido carboxílico COOH (a pH 2), amina primaria (NH_2) del carbono α (a pH 9.8) y amina primaria de la cadena lateral y del carbono α (a pH 12) de la estructura del aminoácido, y promover tres mecanismos de interacción de Lys con los grupos oxigenados del GO. El procedimiento para llevar a cabo la modificación del GO con Lys se muestra a continuación: 1 g de GO se colocó en un vaso de precipitado de 500 mL, con 200 mL de agua destilada, este se llevó a sonificación en baño de ultrasonido durante 30 minutos. Por separado, 3 g de Lys se disolvieron en 100 mL de agua desionizada y se ajustó el pH (2, 9.8 y 12) respectivamente, de ambas soluciones. Se realizó la mezcla del GO con Lys a 25 °C y 500 rpm, durante 24 horas. Terminado el proceso, se lavó el material con una mezcla de agua: etanol 1:1 a 60 °C y se secó el material en una estufa a 80 °C.

Resultados y Discusión

Se determinó el cambio en la estructura cristalina del GO y GO-Lys a diferente pH mediante XRD. Se puede observar en la **Figura 1a** que el GO presenta una señal a 10.8 en 2Θ correspondiente al plano (001), lo que indica la obtención del GO a partir del grafito⁸. Al modificarlo con lisina a pH 2, los patrones de difracción con respecto al óxido de grafeno, muestra un aumento en para el plano (001), ya este se ubica en 12.28, lo que indica una disminución en la distancia interlaminar⁶. Para lisina a pH 9.8 hay una disminución de la intensidad del pico correspondiente a 10.8 (2Θ), además de un ensanchamiento del mismo pico, indicativo del aumento en la distancia interlaminar, además presenta un pico ancho aproximadamente a 23 en 2Θ , lo que sugiere una reducción del material. Para el GO modificado a pH 12 se aprecia más la reducción a comparación del pH 9.8, lo que se deduce que el aumento del pH favorece esta reacción del material. Estos cambios también se ven presentes en la composición química ya que los tres materiales, presentan un pico en 1580 cm^{-1} , atribuido a la reducción ($C=C$), con la diferencia del que para el GO-Lys pH 2, presenta una vibración en 1233 cm^{-1} , el GO-Lys a pH 9.8 presenta una señal 1360 cm^{-1} (**Figura 1b**) correspondientes a las señales C-O (éster) y C-N (amino secundario) respectivamente⁷. Por lo que se sugiere una funcionalización/reducción del GO al establecer diferentes parámetros del pH.

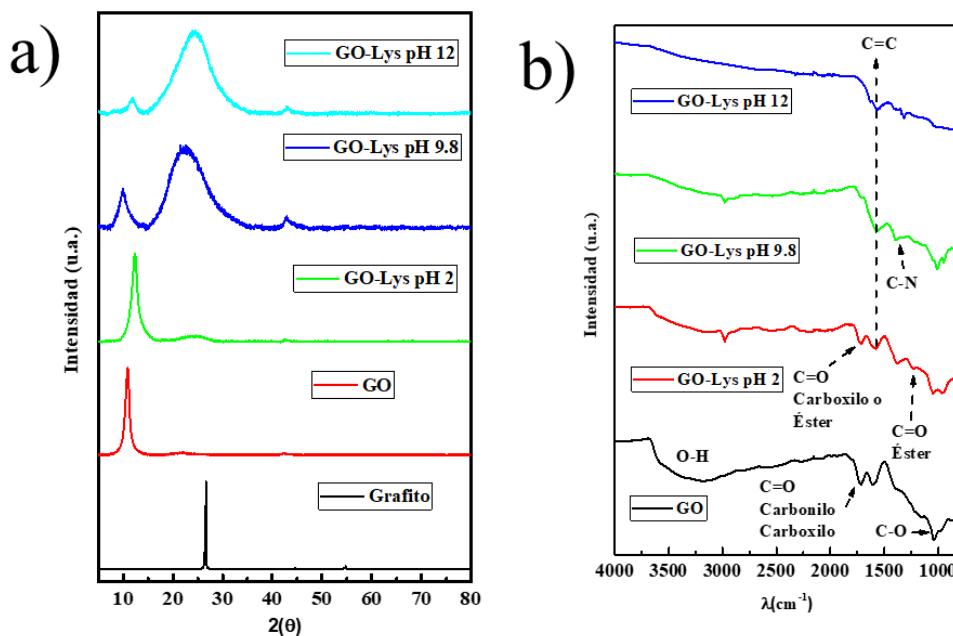


Figura 1. a) DRX de la síntesis de óxido de grafeno y su modificación con lisina a pH 2, 9.8 y 12. b) FTIR de la modificación de óxido de grafeno con lisina a pH2, 9.8 y 12. Donde; GO=óxido de grafeno, GO-Lys pH 2= óxido de grafeno modificado con lisina a pH 2, GO-Lys pH 9.8 = Óxido de grafeno modificado con lisina a pH 9.8 y GO-Lys pH 12= óxido de grafeno modificado con lisina a pH 12.

Agradecimientos

Agradecimientos a L. Palma-Tirado (Instituto de Neurobiología, UNAM) y R.A. Mauricio Sánchez (CINVESTAV, Querétaro) y Cynthia Yanel Guijosa (CIDETEQ) por el apoyo técnico en la caracterización del GO y GO-Lys, al LNMG-CIQA (299124) CIDETEQ y todas las personas que intervinieron en la elaboración de este trabajo.

Referencias

- Roy Chowdhury D, Singh C, Paul A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *RSC Adv.* 2014;4(29):15138-15145. doi:10.1039/c4ra01019a
- Imani R, Emami SH, Faghihi S. Nano-graphene oxide carboxylation for efficient bioconjugation applications: a quantitative optimization approach. *J Nanoparticle Res.* 2015;17(2):1-15. doi:10.1007/s11051-015-2888-6
- Yan M, Liang Q, Wan W, Han Q, Tan S, Ding M. Amino acid-modified graphene oxide magnetic nanocomposite for the magnetic separation of proteins. *RSC Adv.* 2017;7(48):30109-30117. doi:10.1039/c7ra05114j
- Yu B, Wang X, Qian X, et al. Functionalized graphene oxide/phosphoramido oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene. *RSC Adv.* 2014;4(60):31782-31794. doi:10.1039/c3ra45945d
- Article FL, Espinoza RC, Castillo BE, Castillo BE. Journal Pre-proofs. 2021.
- Wang W, Cao H, Zhou X, Liu Z. Synthesis of graphene. *Graphene Energy Storage Convers Appl.* 2014;6(2):21-63. doi:10.1201/b17757
- Jia Z, Wang Y. Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation. *J Mater Chem A.* 2015;3(8):4405-4412. doi:10.1039/c4ta06193d

Reducción Verde de Óxido de Grafeno Usando Histidina

R. Castellanos Espinoza^{1*}, B. L. España Sánchez¹, L.V. González Gutiérrez¹, F. Castañeda Zaldívar¹, A. Osornio Villa¹, S. Fernández-Tavizón², U. A. Sierra Gómez²

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico (CIDETEQ), Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, C.P. 76703, México, rcastellanos@cideteq.mx.

² Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Fracc. San José de los Cerritos, Saltillo, Coahuila. C.P. 25294, México

Palabras Clave: Óxido de grafeno, Histidina, Reducción.

El presente trabajo reporta la elaboración de óxido de grafeno reducido (RGO) usando histidina (Hys) como agente reductor a pH básico. Para tal efecto, se realizó la síntesis del óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers. El GO se redujo con Hys a un pH mayor a 12, para activar el amino primario (NH_2) de la estructura de la Hys, así promover la reducción del GO, evaluando diferentes temperaturas (20, 40, 60 y 80 °C). Los resultados obtenidos por DRX, UV-vis, FTIR y TGA, demuestran la obtención de RGO a partir de GO, y como repercute el incremento de la temperatura del RGO.

Introducción

El grafeno es una capa única de átomos de carbono con hibridación sp^2 en una red hexagonal (panal bidimensional), este presenta excelentes propiedades ópticos, químicos, eléctricos, mecánicas y térmicas ¹. Para la obtención de grafeno (RGO), la reducción química de GO se considera el método más favorable con respecto a la producción masiva ². Generalmente, la reducción de GO se lleva a cabo mediante enfoques químicos que utilizan diferentes reductores como la hidracina y el borohidruro de sodio, pero estos son corrosivos, altamente tóxicos y puede ser peligroso para la salud y el medio ambiente ³. Por lo tanto, estos agentes no son una buena opción para la obtención de RGO, por lo que es necesario buscar agentes reductores más agradables para la salud y medio ambiente. Unos de los reductores que son amigables con el ambiente son los aminoácidos alifáticos (cisteína), pero para tener una alta eficiencia en la reducción de GO requieren temperaturas superiores a 80 °C y tiempos de reacción prolongados (24 horas) ⁴. Los aminoácidos básicos alifáticos cuentan en su estructura química dos aminoácidos primarios, con el incremento del pH estos se activan haciendo más eficiente la reducción de GO, por lo anterior en este trabajo se propone el uso de histidina como agente reductor, evaluando el incremento de la temperatura a un pH básico.

Materiales y Métodos

Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de óxido de grafeno y reducción se utilizaron: grafito hojuela exfoliado, permanganato de potasio ($KMnO_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH), histidina (Hys) y etanol (CH_3-CH_2-OH).

Métodos

Síntesis y reducción de GO

La síntesis de óxido de grafeno se llevó mediante el método de Hummers⁵. Para la obtención de RGO se pesó 0.5 g de GO, este se colocó con 100 mL de agua destilada para llevarlo a sonificación en baño por 30 minutos. Posteriormente, se pesó 1.5 g de histidina, se disolvió en 50 mL de agua destilada. Se mezclaron las dos soluciones agregando 1.5 g de NaOH. Al agregar el NaOH la solución se agitó a 300 rpm por 2 horas, variando la temperatura en 20, 40, 60 y 80 °C (Se realizó el procedimiento anterior para cada temperatura). Terminado el proceso se lavó el material con una mezcla de agua: etanol en una relación 1:1 a una temperatura de 60 °C. Como último paso se secó el material en una estufa a 80 °C.

Resultados y Discusión

En el difratograma de DRX (**Figura 1a**) se muestran los materiales de Óxido de Grafeno (GO) a partir del gráfico exfoliado, donde el patrón de difracción de gráfico es representado por el pico a 26.3, correspondiente al plano (002). El GO obtenido por la oxidación de grafeno muestra la reflexión a un nivel de menor ángulo (10.8), que se ha asignado a la intercalación grupos funcionales (hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo) entre las capas del grafeno, por lo tanto, la distancia interlaminar aumenta⁶. Al reducir con histidina, los patrones de difracción con respecto al óxido de grafeno, muestran dos picos pequeños y anchos centrados en 23.8 y 43.5 a cualquier temperatura. Estas señales correspondientes al plano (002) y (100), respectivamente, lo que demuestran la reducción del material (GO) y la formación de RGO². Una diferencia notable con el incremento de la temperatura es la presencia del plano (001), a partir de 60 °C, este desaparece lo que indica la disminución de grupos oxigenados y el desorden del material. En el espectro UV-Vis (**Figura 1b**) se muestra el pico característico del GO el cual presenta una absorción 230 nm, corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces C=C, en el GO tratado con histidina a diferentes temperaturas este pico de desplaza entre 240 a 260 nm, debido a la disminución de grupos oxigenados³. Los espectros FTIR (**Figura 1c**) muestran bandas características de GO en 3500-3000, 2981, 1715, 1615 y 1039 cm⁻¹, asignadas a las vibraciones O-H, C-H, C=O, C=O y C-O atribuidos a los grupos hidroxilo, enlaces carbono e hidrógeno, carboxilos, carbonilos y epóxido correspondientemente. En el RGO se observa que desapareció las bandas atribuidas a los grupos oxigenados del GO, pero se aprecia nuevas señales ubicadas en 1580 atribuidas al C=C². Por último, tenemos la **Figura 1d**, la cual muestra los análisis de TGA, donde el RGO al incrementar la temperatura de reducción, aumenta su estabilidad térmica esto se debe a la perdida de grupos oxigenados a la restructuración de los enlaces C=C⁷.

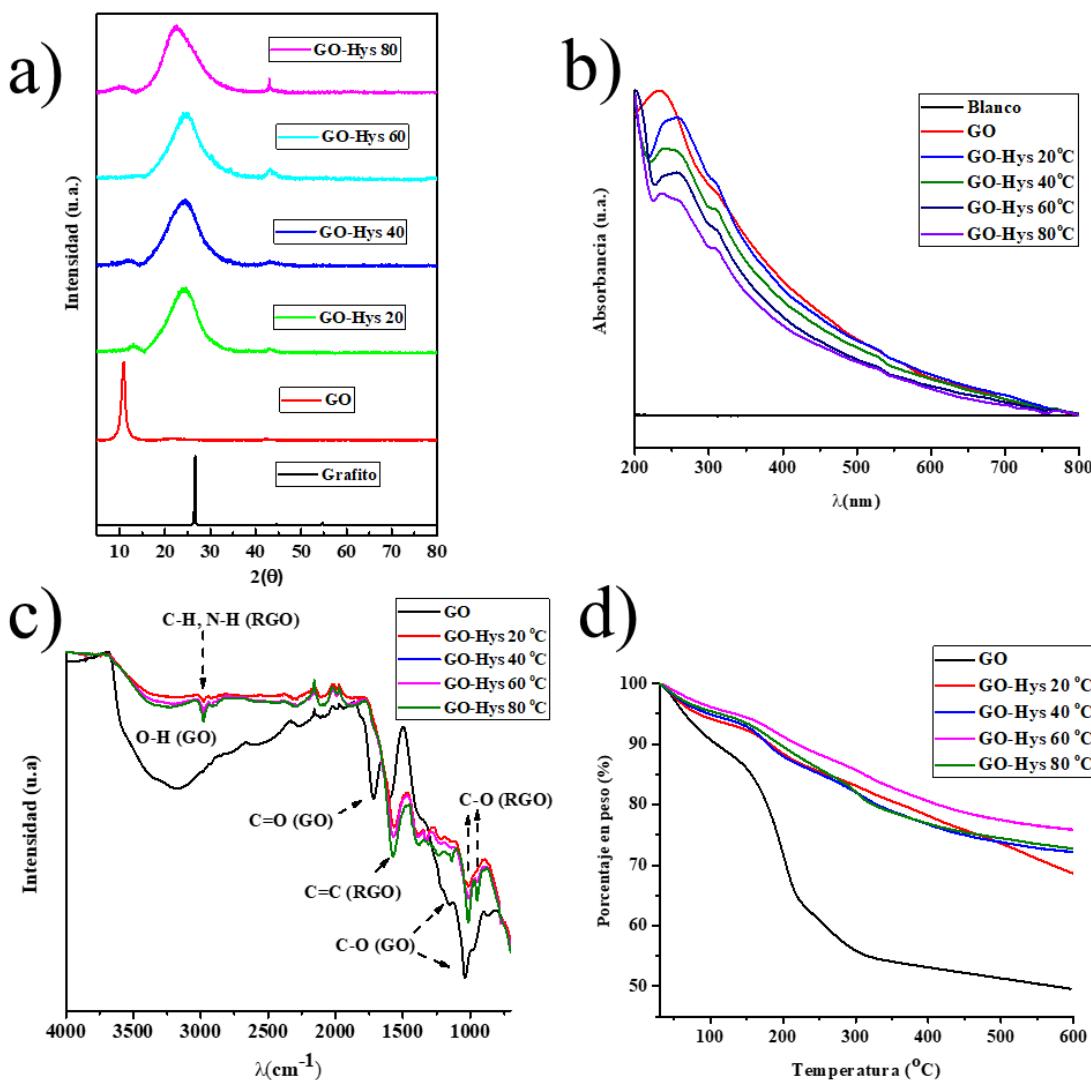


Figura 1. a) DRX de la síntesis y reducción de óxido GO y RGO, b) UV-Vis del GO y RGO, C) FTIR del GO y RGO y d) TGA del GO y RGO.

Agradecimientos

Agradecimientos a L. Palma-Tirado (Instituto de Neurobiología, UNAM) y R.A. Mauricio Sánchez (CINVESTAV, Querétaro) y Cynthia Yanel Guijosa (CIDETEQ) por el apoyo técnico en la caracterización del GO y GO-Hys, al fondo SEP-CONACYT a través del proyecto A1-S-17842 al LNMG-CIQA, CIDETEQ, y todas las personas que intervinieron en la elaboración de este trabajo.

Referencias

1. Khosroshahi Z, Kharaziha M, Karimzadeh F, Allafchian A. Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *AIP Conf Proc.* 2018;1920. doi:10.1063/1.5018941
2. Moosa A, Noori Jaafar J. Green Reduction of Graphene Oxide Using Tea Leaves Extract with Applications to Lead Ions Removal from Water. *Nanosci Nanotechnol.* 2017;7(2):38-47. doi:10.5923/j.nn.20170702.03
3. Bhattacharya G, Sas S, Wadhwa S, Mathur A, McLaughlin J, Roy SS. Aloe vera assisted facile green synthesis of reduced graphene oxide for electrochemical and dye removal applications. *RSC Adv.* 2017;7(43):26680-26688. doi:10.1039/c7ra02828h
4. Aunkor MTH, Mahbubul IM, Saidur R, Metselaar HSC. The green reduction of graphene oxide. *RSC Adv.* 2016;6(33):27807-27825. doi:10.1039/c6ra03189g
5. Wang J, Salihi EC, Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine. *Mater Sci Eng C.* 2017;72:1-6. doi:10.1016/j.msec.2016.11.017
6. Rani S, Kumar M, Kumar R, Kumar D, Sharma S, Singh G. Characterization and dispersibility of improved thermally stable amide functionalized graphene oxide. *Mater Res Bull.* 2014;60:143-149. doi:10.1016/j.materresbull.2014.07.019
7. Alam SN, Sharma N, Kumar L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. *Graphene.* 2017;06(01):1-18. doi:10.4236/graphene.2017.61001

Estudio de la relación del pH y grupos superficiales en carbones activados de origen agroindustrial mediante la capacidad de adsorción de naranja de metilo

Martínez, R.J.* , Vela-Carrillo, A.Z.* , Pérez-Bueno, J.J.* , Robles-Gutiérrez, I.*

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Parque Tecnológico Querétaro, 76703 Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México irobles@cideteq.mx

Palabras Clave: carbón activado, naranja de metilo, modelado molecular

1. Resumen

La capacidad adsorptiva del carbón activado se encuentra limitada por el tipo de grupos funcionales adheridos a la superficie de carbono. Por tal motivo, es importante conocer el comportamiento de dichos grupos funcionales. Se estudió la adsorción de naranja de metilo en 3 carbones activados con distintas características y se encontró que la capacidad adsorptiva está ligada a la presencia de ciertos grupos funcionales y al pH. Cálculos empleando la teoría de funcionales de la densidad arrojaron entalpías de adsorción que sugieren repulsión electrostática a valores de pH alto y formación de puentes de hidrógeno a valores de pH bajo.

2. Introducción

El carbón activado es un material poroso con alto contenido de carbono, una gran área superficial y una variedad distinta de grupos funcionales. Se produce a partir de procesos depirólisis de biomasa u otros productos con alto contenido de carbono, y una activación química.¹ De todos los residuos de biomasa disponibles, usar desechos agroindustriales es atractivo debido al valor añadido de convertir un residuo en productos con valor agregado. Laborra de café es un material con alto contenido de compuestos ligníticos mientras que la cáscara de naranja tiene contenidos mayores de compuestos de celulosa (alfa, hemi y holo); por otro lado, el residuo cítrico, subproducto de la extracción de pectina, es un material modificado por una extracción ácida y contiene primordialmente subproductos modificados de celulosa.²⁻⁴ Todos esos componentes, tras ser modificados por procesos termoquímicos formarán distintos grupos funcionales y proveerán distintas características adsorptivas a los materiales de carbono.⁵

El presente trabajo tiene como objeto estudiar la relación de la capacidad adsorptiva del colorante naranja de metilo en carbones activados obtenidos a partir de borra de café, cáscara de naranja y residuo cítrico con la presencia de grupos funcionales ácidos mediante el uso de herramientas de modelado molecular.

3. Materiales y Métodos

Preparación y detección de grupos funcionales de carbones activados

Utilizamos tres distintos precursores para fabricar los materiales: borra de café (BC), cáscara de naranja (CN) y residuo cítrico (RC). Los materiales fueron secados,

activados con ácido fosfórico empleando una relación 1:2 ($w_{\text{agente activante}} : w_{\text{precursor}}$) y carbonizados durante 1 h a 600 °C (RC y CN⁶) y 300 °C (BC⁷) en atmósfera de nitrógeno.

Mediante FTIR, detectamos los grupos funcionales presentes en los carbones. Se midió el pH de una solución conteniendo 100 mg de material carbonoso en 50 mL de agua desionizada y equilibrada por 24 h. Finalmente, se llevó a cabo una titulación Boehm⁸ para calcular la relación de grupos ácidos y básicos oxigenados sobre la superficie.

Experimentos de adsorción

Determinamos las concentraciones de equilibrio de naranja de metilo mediante experimentos en lote. Se molió el material a un tamaño de 300 µm. En frascos de vidrio, colocamos 20 mg de carbón activado y 10 mL de colorante naranja de metilo con una concentración inicial de 2500 mg/L y se agitaron a 25 °C durante 48 horas a 170 rpm. Medimos la concentración de naranja de metilo presente en la solución usando un espectrofotómetro UV-Vis a 446 nm.

Cálculos con la teoría de funcionales de la densidad (DFT)

Se utilizó el software Gaussian 09⁹ para llevar a cabo cálculos de DFT usando el funcional B3LYP y las bases 6-31g(d,p). Calculamos entalpías de reacción entre moléculas de colorante modelo y los grupos funcionales mostrados en la **Figura 1**; cada grupo funcional fue unido a una superficie de 24 carbonos como modelo.¹⁰ Los grupos funcionales fueron estudiados protonados y desprotonados asumiendo valores bajos y altos de pH, respectivamente. Se hizo análisis vibracional para determinar estados de mínima energía y para determinar las correcciones por temperatura.

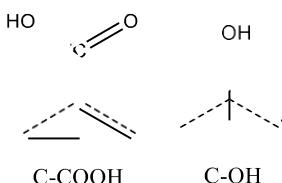


Figura 1 Grupos funcionales usados para realizar los modelos. C- representa estar unido a una superficie modelo con 24 átomos de carbono en un arreglo de 7 anillos conjugados.

4. Resultados y Discusión

Caracterización de grupos funcionales

Mediante espectroscopía FTIR fue posible detectar grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales. El carbón de RC presenta primordialmente bandas características de fenoles, estiramientos O-H 3450 cm⁻¹ y flexiones O-H a 1310 cm⁻¹ mientras que los carbones de BC y CN presentan bandas características de estiramientos O-H en 3000 cm⁻¹ y estiramientos C=O a 1740 cm⁻¹. En los materiales carbonosos, se notaron estiramientos C=O a 1620 cm⁻¹ que se pueden asociar a grupos quinona.

Tabla 1 Valores de pH y relación grupos ácido/básico de la titulación Boehm de los carbones activados en solución

Carbón	pH	mmol ácido/mmol base
BC	2.24	1.37
CN	2.86	1.18
RC	11.58	0.87

La **Tabla 1** presenta los valores de pH de los materiales en una solución acuosa. Se puede observar que el pH de los carbones de BC y CN es menor a 3. Esto reafirma la presencia de grupos ácidos sobre la superficie; caso contrario, el pH del carbón de RC es arriba de 11. Esto se puede asociar a la presencia de grupos fenólicos desprotonados y algunos grupos básicos nitrogenados que no se lograron observar en el análisis de FTIR.

Capacidad adsorptiva

La **Figura 2** presenta la capacidad adsorptiva de tres carbones activados fabricados a partir de distintos residuos agroindustriales tras 48 horas de equilibrio. Se puede notar que BC y CN tienen una alta afinidad hacia el colorante naranja de metilo, contrariamente, RC no presenta afinidad. La adsorción del colorante se puede relacionar con los valores de pH y relación molar de grupos ácidos básicos de la **Tabla 1**. Los carbones de BC y CN tienen una relación mayor de grupos ácidos lo que a su vez se puede interpretar como un mayor número de cargas positivas en solución que van a atraer el naranja de metilo que se encuentra en forma de anión.

Los grupos fenólicos desprotonados presentes en RC a pH alto pueden ser los causantes que de la poca afinidad por el naranja de metilo adsorbiendo menos 5 mg/g. Esta repulsión puede ser explicada por medio de las entalpías de reacción calculadas usando DFT que se puede ver en la **Tabla 2**.

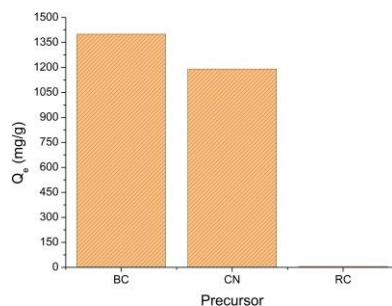


Figura 2 Capacidad adsorptiva al equilibrio (Q_e) de carbones activados de tres distintos residuos agroindustriales. Clave: BC-Borra de café, CN-Cáscara de naranja y RC-Residuo cítrico

Tabla 2. Entalpías de adsorción entre naranja de metilo desprotonado (NM^-) y los grupos funcionales protonados y desprotonados

Reacción	ΔH (kcal/mol)
$NM^- + C - O^-$	11.90
$NM^- + C - COO^-$	10.78
$NM^- + C - COOH$	-45.50
$NM^- + C - OH$	-50.19

La reacción entre naranja de metilo y un grupo fenolato ($NM^- + C - O^-$) arrojó una entalpía positiva y se obtuvo la estructura presentada en la **Figura 3a** donde se puede observar que el grupo sulfonato del colorante se alejó del fenol debido a la repulsión electrostática. A pesar que en ambos casos (Figura 3a y 3b) la región de la amina terciaria tuvo una interacción con la zona de los carbonos conjugados en el caso de 3a la repulsión negativa dominó y en 3b existe una formación de un puente de hidrógeno, lo que le confiere una estabilidad al producto de la adsorción

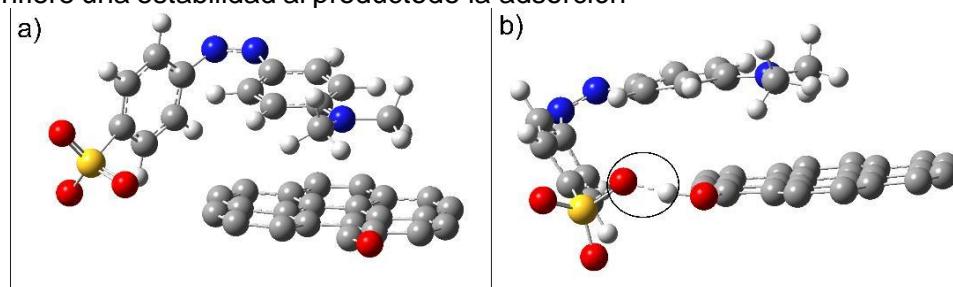


Figura 3. Productos de reacción de naranja de metilo con grupos fenólicos modelo. a) $M^- + C - O^-$; b) $NM^- + C - OH$. Clave de colores: Gris – C, azul – N, rojo – O, amarillo – S, blanco – H.

Las reacciones de naranja de metilo con grupos protonados ($C - OH$ y $C - COOH$) tienden a la formación de puentes de hidrógeno entre el protón ácido y un oxígeno del grupo sulfonato como se aprecie en la **Figura 3b**, lo que se puede asumir como un medio de fisisorción y una cinética de adsorción rápida. Asimismo, en la **Tabla 2** se pueden observar en los valores negativos de entalpía lo que indica que las reacciones son favorables a valores de pH bajos cuando estos grupos funcionales se encuentran protonados como es el caso de BC y CN.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por el uso de las instalaciones. A.Z. Vela y R.J. Martínez agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por las becas de doctorado y posdoctorado, respectivamente. Asimismo, agradecen el financiamiento otorgado por el proyecto CB-2016-285309 titulado “Estudio cinético y termodinámico de adsorción y transferencia de carga durante la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en materiales carbonosos obtenidos apartir de residuos agroindustriales”.

Referencias

- (1) Grabi, H.; Lemlikchi, W.; Derridj, F.; Lemlikchi, S.; Trari, M. Efficient Native Biosorbent Derived from Agricultural Waste Precursor for Anionic Dye Adsorption in Synthetic Wastewater. *Biomass Convers. Biorefinery* **2021**. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01280-9>.
- (2) Peña, K.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. Caracterización física y química. *Rev. Colomb. Química* **2012**, *41* (2), 311–323.
- (3) Felipe García-Muñoz, A.; Campo, ;; Riaño-Luna, E. *Extracción de celulosa a partir de la borra de café*; 1999; Vol. 50.
- (4) García-Muñoz, F.; Campo, A.; Riaño-Luna, E. Extracción de celulosa a partir de la borra de café. *Cenicafe* **1999**, *50* (3), 205–214.
- (5) Yang, J.; Pignatello, J. J.; Yang, K.; Wu, W.; Lu, G.; Zhang, L.; Yang, C.; Dang, Z. Adsorption of Organic Compounds by Biomass Chars: Direct Role of Aromatic Condensation (Ring Cluster Size) Revealed by Experimental and Theoretical Studies.

- (6) *Environ. Sci. Technol.* **2021**.<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04852>.
- (6) Tovar, A. K.; Godínez, L. A.; Espejel, F.; Ramírez-Zamora, R. M.; Robles, I. Optimization of the Integral Valorization Process for Orange Peel Waste Using a Design of Experiments Approach: Production of High-Quality Pectin and Activated Carbon. *Waste Manag.* **2019**, *85*, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.029>.
- (7) Robles, I.; Espejel-Ayala, F.; Velasco, G.; Cárdenas, A.; Godínez, L. A. A Statistical Approach to Study the Valorization Process of Spent Coffee Ground. *Biomass Convers. Biorefinery* **2020**, *1*–13. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00854-3>.
- (8) Baron-Pacheco, L. J. Evaluación de la cascarilla de café como material adsorbente para la remoción de iones plomo pb 2+ presente en soluciones acuosas, Universidad Libre, 2014.
- (9) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Ciosowski, J.; Fox, D. J. Gaussian09. Gaussian, Inc.: Wallingford CT 2009.
- (10) Abdelbassit, M. S.; Popoola, S. A.; Saleh, T. A.; Abdallah, H. H.; Al-Saadi, A. A.; Alhooshani, K. R. DFT and Kinetic Evaluation of Chloromethane Removal Using Cost-Effective Activated Carbon. *Arab. J. Sci. Eng.* **2020**, *45* (6), 4705–4716. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04458-x>.

Síntesis y caracterización mecánica y térmica de composites de PLA reforzado con Puntos Cuánticos de Grafeno

L. I. Mondragón-Herrera¹; O. Gómez-Guzmán¹; E. E. Pérez-Ramírez¹; J. M. Yañez-Limón²; A. L. Martínez-Hernández¹, C. Velasco-Santos¹.

¹División de Posgrado e Investigación, Tecnológico Nacional de México / I. T. Querétaro, Av. Tecnológico s/n, col. Centro Histórico, C.P. 76000, Querétaro, Qro., México.

²Cinvestav-Unidad Querétaro, libramiento Norponiente, 2000, Fracc. Real de Juriquilla, C.P. 76230, Querétaro, Qro., México.

Palabras Clave: Puntos Cuánticos de Grafeno, Ácido Poliláctico, Manufactura Aditiva

Resumen

En el presente trabajo se prepararon composites de Ácido Poliláctico con Puntos Cuánticos de Grafeno (PLA-PCG); estos últimos sintetizados en dos etapas; del Grafito (Gr) al Óxido de Grafeno (OG) con el método de Hummers modificado y un proceso de exfoliación por ondas ultrasónicas. Posteriormente es utilizado un método solvotérmico para la obtención de los PCG. Finalmente se preparan probetas por Manufactura Aditiva (MA) a partir de filamentos elaborados de una matriz polimérica de PLA y PCG como refuerzo en 0.01, 0.05, 0.10 y 0.15 % en relación de peso. Las micrografías por TEM muestran PCG con diámetros promedios entre 30 y 35 nm. Los resultados de las pruebas mecánicas de las probetas de PLA-PCG muestran valores del Módulo de Young superiores en más de 10% al de la probeta sin refuerzo y las Difusividades Térmicas muestran valores menores respecto al PLA sin refuerzo.

Introducción

Un punto cuántico es un sistema artificial muy pequeño en el cual los electrones están confinados en sus tres dimensiones, por eso se clasifica como un material de 0D [1]; al tener hojas de grafeno con un tamaño menor a 100 nm, se dice que se tiene un PCG el cual es un material con alta área superficial, conductividad electrónica, estabilidad química/térmica, biocompatibilidad, solubilidad y baja toxicidad [2]. Una de las rutas para sintetizar este material es la ruta Top-Down, la cual permite que un macrocomponente se vaya dividiendo hasta formar nanocomponentes de carbono en el caso de los PCG [3].

A pesar de que existe una extensa investigación de diferentes composites poliméricos con nanomateriales de carbono, ha sido poco investigado la incorporación de PCG en este tipo de desarrollos [4], por lo cual es necesario observar el efecto que generan al ser incorporados a otros materiales incluyendo el campo de los nanocompositos; aunado a esto, la aparición de los composites procesados por MA ha abierto otra variante en los nanocompositos base carbono, donde la diversidad de formas podría generar nuevas expectativas en este tipo de materiales. Es por esto que este trabajo plantea la elaboración de composites de PLA-PCG desarrollados por MA para el análisis de sus propiedades mecánicas y térmicas. Para la preparación de los composites PLA-PCG se utilizó MA específicamente el moldeado por deposición fundida (FDM), el cual inicia por el diseño de la pieza en software y su programación para después ir depositando el material por capas para realizar el conformado de la pieza [5].

Materiales y Métodos

Grafito (alta orientación, grado microscopía) de Electron Microscopy Science (USA), PLA de Print Filament. Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), Ácido Clorhídrico (HCl, 37%),

Permanganato de Potasio ($KMnO_4$, >99.0%) y N, N-dimetilformamida (DMF, 99.8%) son Sigma-Aldrich y el Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 , 30%) es J. T. Baker. Todos los reactivos son grado analítico y fueron usados como se recibieron.

La morfología de los PCG se analizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el uso de un microscopio JEOL JEM-1010. Las pruebas de tensión se realizaron en una máquina de ensayos universales Instron 5980. Las pruebas de Difusividad Térmica (DT) se realizaron en un equipo Láser Flash Linseis LFA 1000.

Síntesis de PCG y preparación de probetas

Mediante el método de Hummers modificado [2] se sintetiza el Óxido de Grafito (OGr) a partir del Gr. Una vez obtenido el OGr se sintetiza el OG, para lo cual se agrega en un vial 100 mg de OGr con 10 ml de agua destilada y se coloca en un baño ultrasónico por 3 h. Al finalizar este proceso se seca a 60 °C por 4 h y se tritura para eliminar las láminas del OG. Una vez obtenido el OG se sintetizan los PCG colocando en un baño ultrasónico por 15 min un vial con 100 mg de OG y 10 ml de DMF. Después la solución se coloca en una autoclave y se introduce a un horno por 8 h a 200 °C. Posteriormente se deja enfriar en el horno, después se filtra hasta obtener un pH neutro y se deja secar por 4 h a 60 °C. Para la preparación de las probetas de PLA-PCG, se mezcla el PLA con los PCG de acuerdo a las concentraciones 0.01, 0.05, 0.10 y 0.15 % y se genera el filamento en una extrusora. Con estos filamentos se imprimen en una impresora 3D las probetas a una temperatura de 210 °C para las pruebas de tensión y difusividad térmica.

Resultados y Discusión

En la Fig. 1 se observan 3 micrografías de TEM de los PCG, los cuales tienen forma esférica con un diámetro promedio entre 30 y 35 nm obtenido mediante el uso del software imageJ.

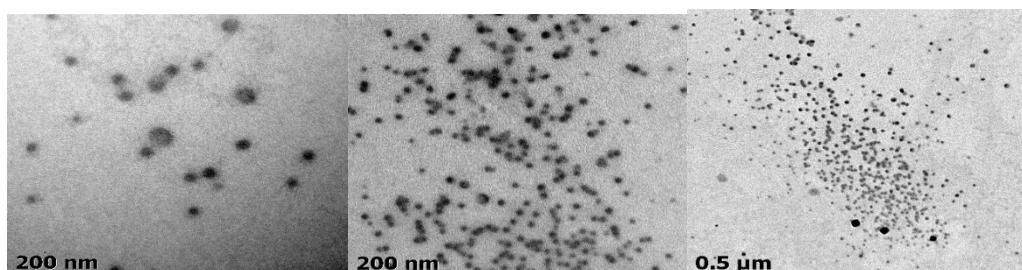


Figura 1. Micrografías por TEM de los PCG.

Los resultados obtenidos del Módulo de Young (MY) y Máximo Esfuerzo de Tracción (MET) se observan en la Tabla 1. Se puede apreciar un incremento en el MY aproximadamente del 30, 57.5, 56 y 10.8 % en las muestras con refuerzos de 0.01, 0.05, 0.10 y 0.15 %, respectivamente, con respecto a la probeta sin refuerzo.

Tabla 1. Valores de Módulo de Young y Máximo Esfuerzo de Tracción de las muestras.

Material	Módulo de Young (MPa)	Máximo Esfuerzo de Tracción (MPa)
PLA	683	32.0 ± 9.9
PLA-0.01PCG	894 ± 2	39.9 ± 3.8
PLA-0.05PCG	1076 ± 23	47.1 ± 2.5
PLA-0.10PCG	1066 ± 46	40.8 ± 5.1
PLA-0.15PCG	757 ± 48	27.6 ± 1.2

En el caso del MET se observa una tendencia parecida que en el MY. Estos resultados indican que a pesar de que los puntos cuánticos son incorporados en una concentración muy baja y su forma pudiera parecer no propicia para generar un efecto reforzante, su tamaño y por ende área superficial generan interacciones que propician la transferencia de esfuerzo y por ende el incremento en las propiedades mecánicas.

Los resultados de la DT y la Conductividad Térmica (CT) se muestran en la Tabla 2. Todos los valores de CT y DT obtenidos para los composites son menores que los del PLA a excepción de la muestra PLA-0.15PCG, la cual presenta valores ligeramente mayores que el PLA sin refuerzo, a partir de la muestra PLA-0.01PCG se observa un incremento en la DT conforme aumenta la cantidad de refuerzo. Esto puede deberse a que a menor cantidad de refuerzo existe una mejor dispersión en la matriz, mientras que a mayor concentración puede existir aglomeración del refuerzo evitando una buena dispersión, lo cual reduce el comportamiento de aislante térmico del material respecto al PLA sin refuerzo, teniendo en cuenta que los PCG tienen una CT de 6.049 W/mK y una DT de 4.398×10^{-6} m²/s [6] promoviendo un aumento en la DT a mayores concentraciones. Por otro lado, la CT muestra un comportamiento similar a la DT, debido a la relación lineal que existe entre ellas. Como se mencionó anteriormente, los comportamientos presentados pueden ser ocasionados por la falta de homogeneidad en el material a mayores cargas, que causan aglomeración de los PCG.

Tabla 2. Valores de Difusividad Térmica y Conductividad Térmica de las muestras a 24°C.

Material	Difusividad Térmica ($\times 10^{-6}$ m ² /s)	Conductividad Térmica (W/[m K])
PLA	0.147 ± 0.004	0.148 ± 0.004
PLA-0.01PCG	0.095 ± 0.007	0.113 ± 0.005
PLA-0.05PCG	0.124 ± 0.006	0.126 ± 0.005
PLA-0.10PCG	0.108 ± 0.003	0.135 ± 0.003
PLA-0.15PCG	0.151 ± 0.006	0.150 ± 0.007

Agradecimientos

Los autores agradecen al TecNM a través del proyecto 9401.20-P. A la I.B.Q. Ma. Lourdes Palma Tirado del INB-UNAM. Al Sr. Agustín Galindo Sifuentes y al M. Rivelino Flores Farias del Cinvestav-Qro., por su asistencia técnica en las mediciones de TEM, propiedades mecánicas y térmicas respectivamente.

Referencias

- Takeuchi, N. (2009). Nanociencia y Nanotecnología. México. Fondo de Cultura Económica
- Tian, R., Zhong, S., Wu, J., Shen, Y., Jiang, W., Wang, T. (2016). Solvothermal method to prepare graphene quantum dots by hydrogen peroxide. Optical Materials 204 – 208.
- Ghosh, D., Sarkar, K., Devi, P., Kim, K. H., Kumar, P. (2021). Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 135.
- Arthisree, D., Joshi, G. M. (2017). Study of polymer Graphene Quantum Dot nanocomposites. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 28. 10516–10524
- Maldonado, C. M. (2014). Determinación de la posibilidad de la implementación de un nanocompuesto de PLA/MWCNTs PARA IMPRESIÓN 3D LOW COST OFF. 59. Valencia, España.
- Seibert, J. R. Keleş, Ö., Wang, J., Erogbo, F. (2019). Infusion of graphene quantum dots to modulate thermal conductivity and dynamic mechanical properties of polymers. Polymer. 185.

Comparación entre CaCl_2 y ZnCl_2 para activar carbón mineral

*M.N. Elías-Zuñiga, M.A. García-Lobato, E. Oyervides-Muñoz, **N.V. Pérez-Aguilar.

*Facultad de ciencias químicas de la UAdeC Posgrado de MACTEQ, neftali.elias@uadec.edu.mx
**Departamento de ingeniería Química Ambiental de la UAdeC, nancyperez@uadec.edu.mx

Palabras Clave: carbón mineral, caracterización, activación química.

Se analizaron diferentes métodos para la producción de carbón activado y se escogieron los agentes de cloruro de calcio y cloruro de zinc por sus propiedades. El precursor sometido al estudio es carbón mineral, proveniente de la subcuenca “Las Esperanzas”, ubicada en Sabinas, Coahuila, México.

Dicho precursor fue activado por 2 vías distintas con el mismo tratamiento térmico en horno tubular. Se evaluó su desempeño en distintas pruebas como granulometría final, FTIR, índice de azul de metileno, ángulo de contacto y densidad aparente, para la comparación de los carbonos obtenidos, el activado con CaCl_2 (CCa) y ZnCl_2 (CZn), con el carbón mineral (CST).

Entre los resultados más destacables esta la afinidad al agua de los carbonos preparados, dando indicio de un aumento de porosidad en su estructura, aunque la prueba de azul de metileno no fue tan favorable como se esperaba.

1. Introducción

La contaminación en agua es un problema de impacto negativo en el ambiente por lo que se emplean tecnologías que ayudan a mitigar los daños causados. Entre las tecnologías destacan los carbonos activados, los cuales pueden eliminar un contaminante específico o ser empleado para varios contaminantes por sus propiedades.

Uno de los puntos importantes en la producción de carbonos activados es el precursor y el agente activante, ya que la compatibilidad entre estos define la efectividad del carbón final.

Entre los activantes más destacados en la literatura están KOH , H_3PO_4 , H_2SO_4 , CaCl_2 , ZnCl_2 , HCl entre muchos más. Y los precursores mayormente son biomasa (cáscara, corteza, residuos orgánicos) aunque en algunos artículos se referencia a un carbón mineral o derivado de refinación de petróleo.

2. Materiales y métodos

Lo primero fue preparar la muestra de carbón para ambas activaciones.

El procedimiento consistió en moler el carbón mineral con mortero, después se clasificó el tamaño de partícula con un equipo Tyler Modelo RX-812 con los tamices US std. de mallas 20 a 270 y base, para conocer su distribución. Posterior a eso se optó por utilizar las mallas 20 a 50, para mantener un tamaño de partícula manejable.

3. Activación química

La impregnación de ZnCl_2 fue de concentración de 0.25M en contacto con 20 g de CST durante 24 horas, posterior a eso se introdujo a un baño de ultrasonido durante 30 minutos y se filtró. Despues se activa en el horno.

En el procedimiento con CaCl_2 se realiza una desmineralización de 20 g del carbón con 5 M de HCl durante 12 horas, luego se agrega una solución de CaCl_2 de 5% en peso de carbón. Se seca a 80 °C con 300 rpm hasta eliminar el agua, luego se lleva al horno.

4. Activación en horno

En el horno tubular las condiciones fueron las mismas para ambos carbones impregnados. En atmósfera de N₂ con flujo de 5L/min durante 1 a 900 °C, con un incremento de 10 °C/min.

Por último, se ajustó su pH hasta 7 (margen de 0.5) con agua desionizada, se seca a 100 °C durante 48 horas.

5. Pruebas

a) Granulometría

Después del secado se clasificó el tamaño de partícula de los carbones CCa y CZn con el mismo procedimiento del CST como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación granulométrica

Núm. Tamiz	Apertura tamiz (um)	CST	CCa	CZn
20	850	22.7	2.4	1.3
30	600	12	2	1.6
40	425	13	2.8	2.7
50	300	23	2.4	3.3
70	212	-	2.4	2.8
Base	52	-	6.1	5.3
Total		70.7	18.1	17

b) Ángulo de contacto

En esta prueba se tomó una muestra de los carbones, se compacta y se agrega una pequeña gota (30ul) para ver su afinidad.

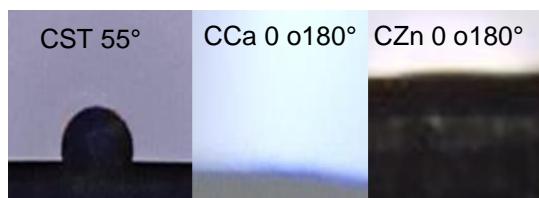


Figura 1. Ángulo de contacto

c) Número de azul de metileno

En la prueba de azul de metileno se evalúa si el carbón cuenta con una gran cantidad de mesoporos ya que el tamaño de la molécula de azul de metileno es superior a los microporos. En un tubo Falcón se introdujeron 10 mg de cada carbón y 10 ml de una solución de azul de metileno, se hizo por duplicado y se valoró en un espectro UV/VIS a 560nm.

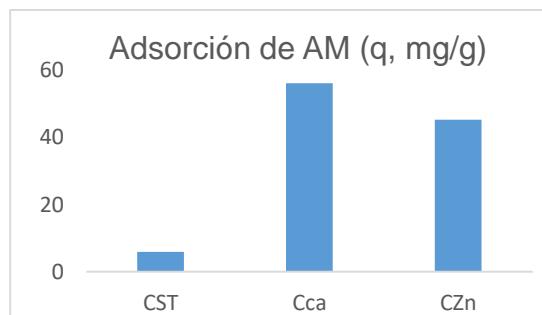


Figura 2. PPM adsorvidas por los carbones

d) Espectrometría por infrarrojo

Esta prueba se hace para identificar las diferencias entre los materiales y saber que compuestos tienen los carbones. Se realiza un escaneo de 4000 a 600 cm⁻¹, y se identifican los grupos presentes en los carbones.

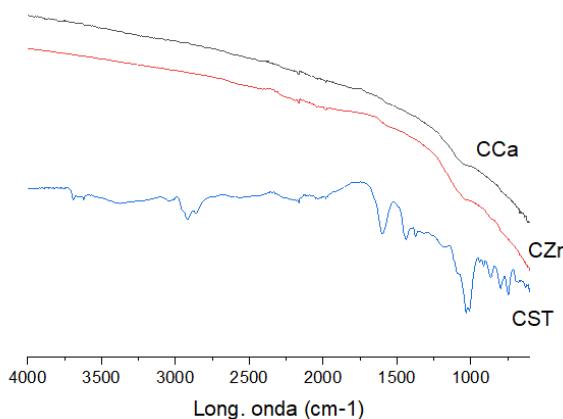


Figura 3. Espectro FTIR de carbones

e) Densidad aparente

La densidad aparente es para determinar que tan ligero está un material, en el caso de los carbones es para saber si adquirió buena porosidad después de la activación. El procedimiento se realizó con un crisol de 1425ul donde se introdujo el carbón y posterior a eso se pesó y determinó su densidad aparente como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Densidad aparente

	CST	CCa	CZn
Promedio	3362.46	3371.62	3218.34
Des. Estandar	0.1341	0.3962	0.2302
Peso en g	3.3624	3.3716	3.2183
Densidad g/cm ³	0.6304	0.6368	0.5292

6. Resultados y discusión

En la granulometría de los carbones preparados cerca del 50% queda en el tamiz 70 y la base, esto representa un problema si el carbón se usa en un filtro. Una ventaja es la rentabilidad, pues se recupera gran porcentaje del carbón después del tratamiento térmico.

En el ángulo de contacto se aprecia un cambio, pues el CST cambia de ser hidrófobico a hidrófilico, con ambos agentes, esto representa una ventaja por su cambio de afinidad.

El índice de azul de metileno nos da información sobre los mesoporos, aunque la adsorción no fue alta, da la opción de tener mayormente microporos y eso es una mayor área superficial.

En el análisis por infrarrojo se nota diferencia entre los carbones, CST tienen señales de hidroxilos en 3391cm⁻¹, compuestos alifáticos en 2919 y 2861 cm⁻¹, aromáticos en 1599 y 1493 cm⁻¹, hidrocarburos aromáticos en 866, 800 y 746 cm⁻¹ y FeS₂ en 600 y 680 cm⁻¹. En el CCa se encuentran señales en 2168 cm⁻¹ para azida (N₃), para ácidos carboxílicos en



2373 cm⁻¹ y grupos carbonilos en 1735 cm⁻¹; en CZn en 2182 cm⁻¹ y aromáticos en 1978 cm⁻¹.

La densidad aparente entre el CST y CCa no es tan grande, en cambio con el CZn si, esto se puede decir que es por los radios de los elementos Ca y Zn dado que el radio aumenta de derecha a izquierda y de arriba abajo en la tabla periódica.

Agradecimientos Laboratorio instrumental MC. Cynthia Luévano Martínez. A Conacyt por la beca de posgrado no. 103503

Referencias

1. Jawad, A. H., Ismail, K., Ishak, M. A. M., & Wilson, L. D. (2019). Conversion of Malaysian low-rank coal to mesoporous activated carbon: Structure characterization and adsorption properties. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(7), 1716–1727. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.12.006>
2. Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., & Acelas, N. (2012). Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes Preparation of activated carbon from palm oil wastes and their application for methylene blue removal Abstract Preparação de carvão ativa. *Afinidad*, 559, 203–210.
3. Rojas-Morales, J. L., Gutiérrez-González, E. C., & Colina-Andrade, G. de J. (2016). Obtención y caracterización de carbón activado obtenido de lodos de plantas de tratamiento de agua residual de una industria avícola. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, 17(4), 453–462. <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.11.005>
4. Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F., & Hsieh, M. F. (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*, 45(1), 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00016-9)
5. Wang, L., Sun, F., Gao, J., Pi, X., Qu, Z., & Zhao, G. (2018). Adjusting the Porosity of Coal-Based Activated Carbons Based on a Catalytic Physical Activation Process for Gas and Liquid Adsorption. *Energy and Fuels*, 32(2), 1255–1264. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03211>

Variedad de tipos de grafeno y óxido de grafeno para sus aplicaciones en membranas.

J. L. Flores-Arciniega*, H. J. Ojeda-Galván*, B. Yáñez-Soto[†], M. Quintana-Ruíz^{*†}.

* CICSaB-UASLP, Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina - Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Microscopía de Alta Resolución.

[†] IF-UASLP, Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Palabras Clave: Grafeno, Microporosidad Extrínseca, Membranas.

RESUMEN

Los materiales 2D constituyen un grupo de materiales como el grafeno, el óxido de grafeno, el nitruro de boro hexagonal, los sulfuros y selenuros de molibdeno y tungsteno. Estos materiales se agrupan a una generación de nuevos materiales aislados desde hace alrededor de 30 años, y se ha propuesto la utilización en diferentes aplicaciones por sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas de forma principal.

En particular, el grafeno, que fue descubierto mediante la exfoliación con cinta adhesiva, tiene algunas propiedades remarcables como una alta resistencia mecánica, alta conductividad de electrones y alta estabilidad química; y el óxido de grafeno, que es considerado por expertos como la forma funcionalizada de grafeno con grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epóxido, presenta propiedad hidrófila excepcional, lo que lo hace candidato predilecto para aplicaciones en medio acuoso y conserva cierta resistencia mecánica en su estructura de láminas. Ambos materiales se pueden obtener mediante el procesado de grafito por lo que se reconoce la gran versatilidad en las funciones que tienen estos materiales a base de carbono.

Existen esfuerzos internacionales para la sistematización de las calidades de los diferentes tipos de materiales grafénicos disponibles. Y la gran variedad de estos materiales se debe a la dependencia de las formas y reactivos de procesado de grafito, por lo cual, se logra obtener una variedad de materiales considerados grafeno y óxido de grafeno.

Por último, se concuerda con la clasificación propuesta por Hyun y col. 2019 en los tipos de membranas que podrían elaborarse con materiales 2D. En esta clasificación, el grafeno y el óxido de grafeno elaborados mediante exfoliación con ultrasonido y método de Hummer modificado por Marcano respectivamente pueden constituir membranas de Clase 1, las cuales cuentan con microporosidades extrínsecas (de 0.7 a 2 nm, por definición) que se pueden aprovechar o modificar para métodos de separaciones moleculares.

La caracterización de los materiales a partir de grafito se llevó a cabo mediante espectroscopía UV-Vis, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión. Gracias a estas técnicas se logran identificar dos muestras de grafeno y dos muestras de óxido de grafeno esencialmente distintas cuyas propiedades serán adecuadas para separaciones moleculares.

INTRODUCCIÓN

Los diferentes tipos de materiales grafénicos son un conjunto de materiales de carbono que presentan propiedades contrastantes entre sí. Aunque pueden tener en común que se producen a partir de grafito, las propiedades y la calidad de los materiales es muy



diversa por lo que se ve la gran oportunidad de aplicaciones como ocurrió con el desarrollo de la química de hidrocarburos. Los procedimientos posteriores a los materiales considerados grafeno y óxido de grafeno constituyen una gran oportunidad para poder hacer modificaciones de microporosidad extrínseca posiblemente de materiales compuesto para poder dotar de propiedades específicas en cuestión de selectividad y permeabilidad para aplicaciones en membranas.

Estos procedimientos posteriores, también pueden dar origen a materiales reportados como el óxido de grafeno reducido (rGO). E inclusive la reducción de tamaño de las láminas de grafeno y de óxido de grafeno tiene impacto en las propiedades y pueden encontrarse en la literatura trabajos reportados como puntos cuánticos de los materiales respectivos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales: Grafito SP-1 Bay Carbon, N,N-Dimetilformamida (DMF), Agua desionizada, Isopropanol, Membranas PTFE Omnipore 0.2 μm , Ácido sulfúrico (H_2SO_4), Ácido fosfórico (H_3PO_4), KMnO_4 grado reactivo, H_2O_2 al 30%, HCl al 30%, Etanol 99%, Éter etílico 99%, Membrana PTFE Omnipore 0.45 μm .

Exfoliación de grafito en DMF mediante dos tipos de ultrasonido. -Método mediante baño de ultrasonido y método mediante punta de ultrasonido.

-Elaboración de óxido de grafeno mediante el método de Hummer modificado por Marcano. Se procesaron 4 lotes distintos donde 2 se trataron con 3 ml de H_2O_2 al 30% y los otros dos lotes se trataron con 6 ml de H_2O_2 al 30%, lo cual, limitaría el proceso de oxidación en el segundo caso.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las espectroscopías UV-Vis y Raman y mediante la observación de las estructuras mediante microscopía de transmisión de campo claro y microscopía de transmisión de alta resolución.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se lograron identificar muestras diferentes de grafeno y óxido de grafeno cuyas características tuvieron un impacto en las propiedades medidas como hidrofobicidad/hidrofilicidad, y la dispersibilidad en agua.

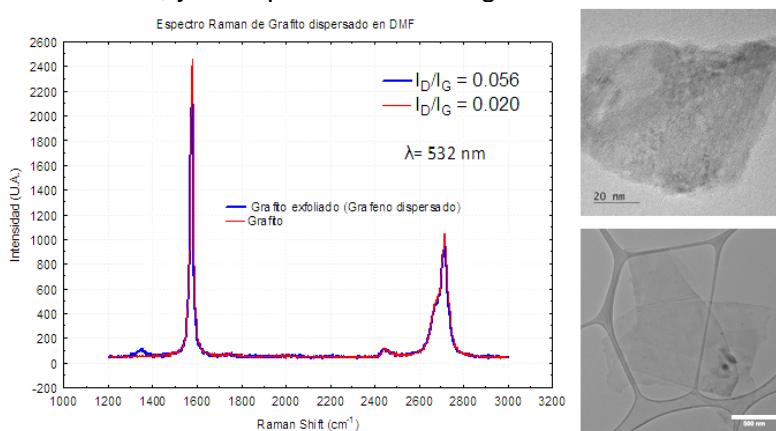


Figura 1. Espectro Raman de grafito dispersado en DMF, imágenes TEM de los exfoliados procesados con baño ultrasónico y con punta ultrasónica.

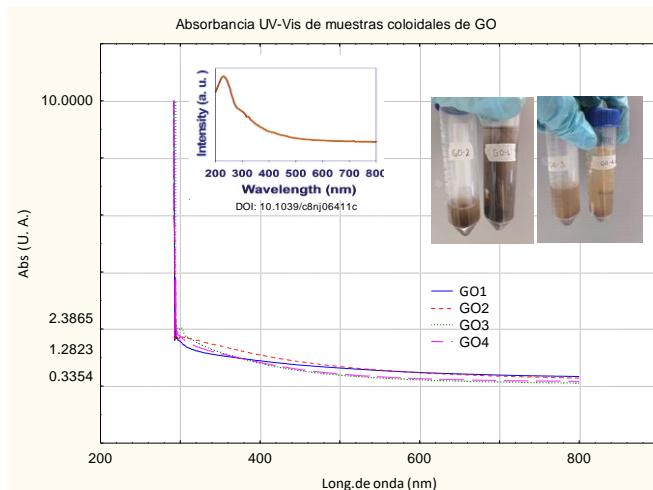


Figura 2. Espectros UV-Vis de 4 lotes de GO elaborado por el método de Hummer modificado por Marcano, GO1 y GO2 fueron elaborados con 6 ml H₂O₂ 30%, mientras que GO3 y GO4 se procesaron con 3 ml de H₂O₂ 30%, GO3 y GO4 muestran las características de alta oxidación.

Las pequeñas modificaciones en métodos ya reportados de elaboración de grafeno y óxido de grafeno tendrán la posibilidad de modificar propiedades, como la microporosidad extrínseca, que pueden ser determinantes para aplicaciones específicas. Entonces, las grandes variedades de materiales de carbono constituirían una densidad elevadísima de tipos de muestras que pueden existir y aún están por explorar. Algo que se vislumbra complicado pero realizable es la búsqueda de aplicaciones que expandan y exploten las propiedades conocidas de ciertos tipos de muestras de grafeno y óxido de grafeno que ya se encuentren mejor identificadas y que sean reproducibles.

AGRADECIMIENTOS

Beca CONACYT no. 744836. DICIM-UASLP, CICSaB-UASLP e Instituto de Física UASLP por las facilidades e instalaciones permitidas. CONACyT Ciencia Básica CB-A1S-8817 “Diseño Molecular de Materiales 2D para la Construcción de Membranas Artificiales Inteligentes”. H. J. Ojeda-Galván, B. Yáñez-Soto y M. Quintana por su apoyo en el proyecto.

Referencias

1. Taehoon Hyun, Jinhong Jeong, Ari Chae, Young Kwan Kim and Dong-Yeon Koh, (2019), 2D-enabled membranes: materials and beyond, *BMC Chemical Engineering* 1:12.
2. Saoirse Dervin, Dionysios D. Dionysiou and Suresh C. Pillai, (2016), 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond, *Nanoscale*, 8, 15115.
3. Marchetti Patrizia, Maria F. Jimenez Solomon, Gyorgy Szekely, and Andrew G. Livingston. (2014) Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. *Chem. Rev.*, 114, 10735–10806.
4. Maryam Davardoostmanesh, Elaheh K. Goharshadi and Hossein Ahmadzadeh. (2019), Electrophoretic size fractionation of graphene oxide nanosheets, *New J. Chem.*, DOI: 10.1039/c8nj06411c.
5. P. Yu . Apel, O. V. Bobreshova, A. V. Volkov, V. V. Volkov, V. V. Nikonenko, I. A. Stenina, A. N. Filippov, Yu. P. Yampolskii, and A. B. Yaroslavtsev, (2019), Prospects of Membrane Science Development, *Membranes and Membrane Technologies*, Vol. 1, No. 2, pp. 45–63.
6. Mata-Cruz Isaac, Vargas-Caamal Alba, Yáñez-Soto Bernardo, López-Valdiviezo Alejandro, Merino Gabriel, Quintana Mildred, (2017), Mimicking rose petal wettability by chemical modification of graphene films, *Carbon* 121, 472-478.

Síntesis de derivados de naftoquinona-aminoácido y su acoplamiento a nanotubos de carbono funcionalizados

D. Zapata^{1,2}, M. Quintana^{2,3}, E. Leyva¹

¹ Laboratorio de Síntesis Orgánica FCQ-UASLP. Av. Dr. Manuel Salvador Nava No.6, Zona Universitaria, C.P 78210. San Luis Potosí, S.L.P., México.

² Laboratorio de Nanoestructurados Funcionales, Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina. Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis 78210. San Luis Potosí, S.L.P., México.

³Facultad de Ciencias, Av. Parque Chapultepec 1570, 78210, San Luis Potosí, S.L.P. México.

Palabras Clave: Nanotubos de Carbono, Naftoquinonas, Sistema de acarreo de fármacos.

En este trabajo, se realizó la síntesis de derivados de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona con distintos aminoácidos (NQ-aa) usando radiación de microondas como fuente de activación. Posteriormente, esta serie de compuestos fue anclada de manera covalente a Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWCNTs) funcionalizados por medio de sales de diazonio. El propósito de este proyecto es comprobar la eficacia de los nanotubos funcionalizados con derivados NQ-aa (fMWCNTs-NQ-aa) considerando sus potenciales propiedades terapéuticas con respecto a NQ-aa no funcionalizadas.

Introducción

La nanotecnología ha revolucionado la ciencia en las últimas décadas debido a las aplicaciones que presenta en diversas áreas del saber humano y la tecnología. Las nanoestructuras de carbono son útiles en la medicina para el diagnóstico, prevención y tratamiento de enfermedades y padecimientos¹. Una de las principales áreas de aplicación de las nanoestructuras de carbono es la liberación controlada de fármacos, la cual se enfoca en el desarrollo de biomateriales nanoestructurados para construir sistemas que identifiquen el sitio blanco, dirigirse a él y entregar selectivamente su carga terapéutica². Adicionalmente, la entrega debe ser controlada en respuesta a un estímulo interno o externo. En los últimos años los Nanotubos de Carbono (CNT) se han convertido en una excelente plataforma para el desarrollo de acarreadores de fármacos debido a su gran área superficial que permite la unión de distintos tipos de ligandos, como fármacos, polímeros, proteínas e inclusive fragmentos de DNA³.

Por otro lado, las naftoquinonas son compuestos naturales que se encuentran en plantas, hongos y bacterias⁴ que poseen distintos tipos de actividad biológicas, destacando principalmente sus propiedades anticancerígenas y antitumorales⁵. Actualmente, en terapia contra el cáncer existen compuestos que contienen fragmentos de naftoquinona en su estructura, como la doxorubicina. No obstante, un inconveniente con este tipo de fármacos es su limitada especificidad por el tejido cancerígeno, por consiguiente, los investigadores están en busca de fármacos más específicos que presenten menos efectos secundarios en los pacientes.

La alternativa aquí propuesta es emplear nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) como sistemas de anclaje y acarreo de pequeñas moléculas con propiedades anticancerígenas con la finalidad de incrementar su especificidad.

Materiales y métodos. Todos los reactivos usados para la síntesis y funcionalización de los MWCNTs son comerciales. Los MWCNTs se purificaron mediante un tratamiento en una solución de HNO₃ 5M a 125°C por 24 horas.

Las síntesis de los derivados NQ-aa fueron llevadas a cabo en un equipo de microondas CEM Discover monomodal con una potencia de 100 W a 65 °C. Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía de capa fina con cromatofolios de aluminio con una capa de gel de sílice 60 PF₂₅₄. Los espectros de IR fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro de transformada de Fourier marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10 con el aditivo ATR. Para cuantificar aminas primarias después de la funcionalización y del acoplamiento de los derivados naftoquinona-aminoácido a los MWCNTs se empleó el kit para la prueba Kaiser, las alícuotas fueron analizadas en un espectrómetro UV-Vis marca Carry 60.

Síntesis de derivados de aminoácidos-N-quinonil.

Una cantidad del respectivo aminoácido **2a-g** (1.5-2 mmol) se disolvió en una solución de etanol-agua, la cual se introdujo al equipo de microondas por 10 minutos. La solución se basificó hasta un pH de 9-10 con KOH 3N y se añadió 1 mmol de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (**1**). La mezcla se colocó nuevamente en el microondas por 60 minutos. Subsecuentemente la mezcla se acidificó con HCl 1N y el precipitado fue filtrado y purificado mediante cromatografía por columna empleando diclorometano, aumentando paulatinamente la polaridad con metanol.

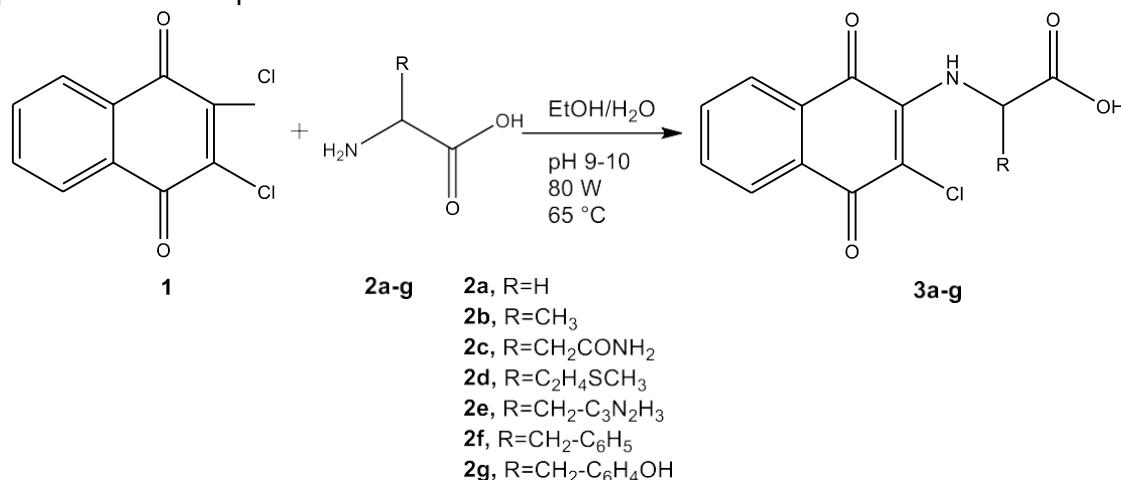


Figura 1. Condiciones para la síntesis de derivados 2,3-dicloronaftoquinona-aminoácidos. Cadenas laterales de los aminoácidos: **2a**) R=H (glicina); **2b**) R=CH₃ (alanina); **2c**) R=CH₂CONH₂ (asparagina); **2d**) R=C₂H₄SCH₃ (metionina); **2e**) R=CH₂C₃N₂H₃ (histidina); **2f**) R=CH₂-C₆H₅ (fenilalanina); **2g**) R=CH₂-C₆H₄OH (tirosina).

Funcionalización de MWCNTs y acoplamiento con derivados aa-NQ (fMWCNTs-3a-g)

La funcionalización de los MWCNTs con grupos amino se llevó a cabo considerando la metodología de Quintana⁶. Brevemente, 30 mg de MWCNTs fueron colocados en 50 ml de agua y sonicados 5 minutos. Posteriormente se añadieron 1.5 equivalentes de 4-[(*N*-Boc)aminometil]anilina y de nitrito de isoamilo. La solución se llevó a 80 °C por 24 horas. Finalmente, los MWCNTs fueron filtrados lavados cuidadosamente con DMF y Metanol y secados al vacío durante toda una noche.

Para eliminar el grupo protector BOC los nanotubos se colocaron en una solución de HCl 3M en dioxano por 24 horas, los cuales posteriormente se lavaron con agua destilada y fueron secados al vacío. Se cuantificó la cantidad de grupos amino mediante



el test Kaiser tomando una alícuota de 0.1 mg de CNT desprotegidos. La cantidad de derivados NQ-aa empleados posteriormente se basó en la cantidad de grupos amino cuantificados.

Para la unión de los derivados naftoquinona-aminoácido en un matraz se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno 5 mL de DMF, 1.5 equivalentes de **3a-g**, 1 equivalente de NBS y 1 equivalente de EDC. Posteriormente la solución previa se agregó a los nanotubos dispersos en DMF y TEA, reaccionando en un sistema de agitación con reflujo a 65 °C por 48 horas. Finalmente, los nanotubos fueron filtrados y lavados con DMF y metanol.

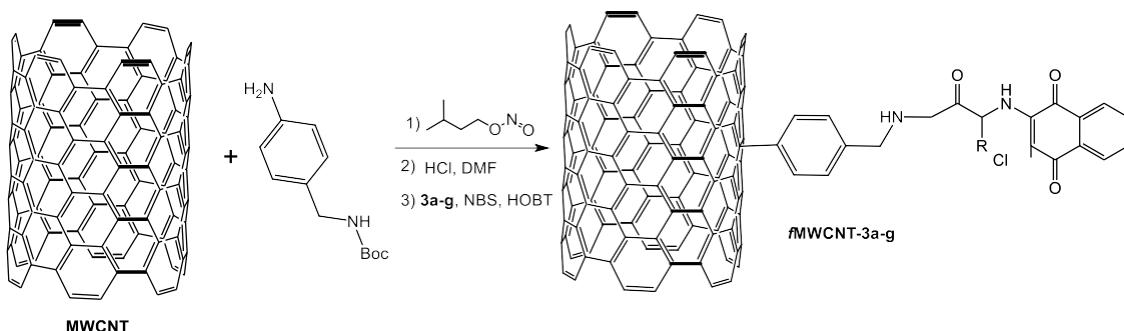


Figura 2. Funcionalización de MWCNT y anclaje de derivados **3a-g** resultando fMWCNT-**3a-g**.

Resultados y perspectivas. Los derivados naftoquinona-aminoácido se obtuvieron con rendimientos destacables, los cuales se caracterizaron por punto de fusión y espectroscopía IR. Posteriormente se comproará la unión de los derivados naftoquinona-aminoácido a los CNT por medio de técnicas de caracterización de materiales. Referente a los resultados encontrados se pretende realizar pruebas biológicas en líneas celulares cancerígenas para comprobar la eficacia de este sistema con respecto a tratamientos con un propósito similar.

Agradecimientos. El financiamiento para el desarrollo de este proyecto es gracias a la beca de Maestría con registro 1006859 por parte del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Referencias

1. Rojas-Aguirre, Y., Aguado-Castrejón, K., & González-Méndez, I. (2016). La nanomedicina y los sistemas de liberación de fármacos: ¿la (r)evolución de la terapia contra el cáncer? *Educacion Quimica*, **27**(4), 286–291.
2. Duncan, R. y Gaspar, R. (2011). Nanomedicine(s) under the Microscope. *Molecular Pharmaceutics*, **8**(6), 2101–2141.
3. S.M. Taghdisi, P. Lavaee, M. Ramezani, K. Abnous. (2011). Reversible targeting and controlled release delivery of daunorubicin to cancer cells by aptamer-wrapped carbon nanotubes, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* (**77**) 200–206.
4. Leyva, E.; Loredo-Carrillo, S.E.; López, L.I.; Escobedo-Avellaneda, E.G.; Navarro-Tovar, G.(2017) Importancia química y biológica de naftoquinonas. Revisión bibliográfica. *Afinidad*, (**74**), 36–50.
5. Rivera-Ávalos, E., De Loera, D., Araujo-Huitrado, J. G., Escalante-García, I. L., Muñoz-Sánchez, M. A., Hernández, H., ... López, L. (2019). Synthesis of amino acid-naphthoquinones and in vitro studies on cervical and breast cell lines. *Molecules*, **24**(23), 1–14.
6. Quintana, M., & Prato, M. (2009). Supramolecular aggregation of functionalized carbon nanotubes. *Chemical Communications*, (**40**), 6005–6007.

Efecto del grafito precursor sobre el grado de oxidación y microestructura del óxido de grafeno.

F. M. Onaga Medina*, M. Avena**, M. Parolo*

*CITAAC, CONICET-Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén.

**INQUISUR, Departamento de Química, CONICET-Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 (8000) Bahía Blanca.

Palabras Clave: grafito, grafito oxidado, exfoliación, óxido de grafeno.

1. Introducción

El Óxido de Grafeno (GO) es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados que se puede emplear como precursor del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Es aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico.

El GO se puede preparar partiendo de grafito (Gr) y sometiéndolo a una oxidación con agentes químicos en medio ácido para obtener así el óxido de grafito (GrO), que posteriormente se exfolia. Una alternativa a la exfoliación mecánica es la exfoliación en fase líquida. Este método se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas del Gr para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente usando ultrasonido.

Al oxidar el Gr casi se triplica la distancia interlaminar (de ~0,335 a ~0,9 nm) debido a la incorporación de los grupos oxigenados, los cuales además aumentan la hidrofilicidad de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener GO.

Basándose en las características estructurales de los grafitos precursores se pueden obtener GOs con altos grados de oxidación, hidrofilicidad y de fácil exfoliación^{1,2}.

El presente trabajo pretende realizar una comparación preliminar de los materiales obtenidos por oxidación química de dos grafitos de diferente cristalinidad.

2. Materiales y métodos

Se trabajó con dos grafitos de partida, uno de origen natural (Gr_N) extraído de un yacimiento Norpatagónico- Argentina y un grafito estándar en polvo (Gr_STD) de Sigma-Aldrich. En ambos se aplicó el método de oxidación de TOUR³ (KMnO₄ y ácidos H₂SO₄-H₃PO₄ en relación de volúmenes 9:1). Además, se caracterizó paralelamente a modo de comparación un óxido de grafeno estándar (GO_STD) adquirido también de dicha firma comercial.

Se trabajó con las siguientes alternativas: (A) oxidación del Gr sin aplicar etapa extra de exfoliación y (B) oxidación del Gr aplicando etapa extra de exfoliación por sonicación previo a la incorporación del KMnO₄. A continuación, se presenta la Tabla 1 para identificar cada material y la alternativa empleada:

Tabla 1. Detalle de alternativas trabajadas.

Grafito Precursor	Alternativa	Productos	Descripción
Gr_N	A	GrO_3	Óxido de grafito
Gr_STD	A	GO_std_1	Óxido de grafeno
Gr_N	B	GrO_5	Óxido de grafito

La alternativa (B) difiere de la (A) en que previo a la incorporación del KMnO₄ se dejó la mezcla de ácidos junto con el Gr en agitación durante 3h y luego realizó sonicación durante 90min a 50°C. La alternativa (B) busca lograr una mayor intercalación del ácido entre las láminas (agitación) y posterior exfoliación por sonicación. Se llevaron a cabo los siguientes ensayos de caracterización: difracción de rayos X (XRD), espectroscopía FTIR y análisis termogravimétrico (TGA-DSC).

Resultados y discusión

Los diagramas de XRD (Figura 1) confirmaron estructuras muy distintas para los grafitos de partida, presentando valores similares de d_{002} , pero diferencias apreciables en L_c y N_c (Tabla 2). Se observa que el Gr_STD presenta el pico característico del grafito en 26,6° de alta intensidad, en cambio el pico del Gr_N está levemente desplazado hacia ángulos más bajos dado su ensanchamiento y espaciado interlaminar levemente mayor. Es decir, entre ambos grafitos el Gr_STD es el que presentaba la mayor cristalinidad.

Tras los procesos de oxidación puede observarse que únicamente el GO_std_1 logra presentar un picode difracción en 9,26°, característico del GO, que comparado con el GO_STD presenta mayor espaciado interlaminar, tamaño de cristalita y número de apilamiento. En cambio, en los óxidos GrO₃ y GrO₅ sibien desaparece el pico de difracción en 25,6°, tras la oxidación adquieren una estructura final amorfá.

Tabla 2. Característica de grafitos y óxidos de grafeno mediante el método XRD.

Material	FWHM ^o	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Número de capas (Nc)
Gr_N	2,41	0,35	3,39	10
Gr_STD	0,38	0,34	21,49	65
GO_STD	2,12	0,78	3,77	5
GO_std_1	0,661	0,95	12,06	13

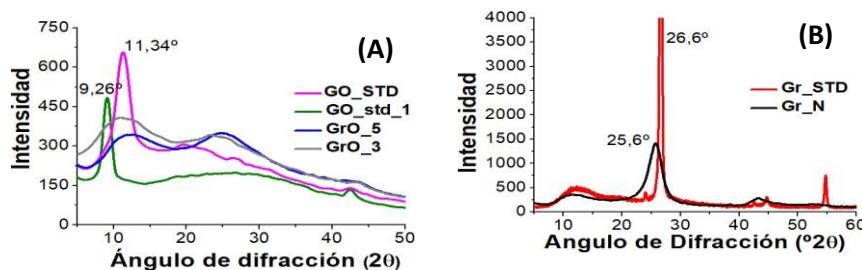


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X: (A) GO_STD, GO_std_1, GrO₅ y GrO₃. (B) Gr_STD y Gr_N.

Mediante espectroscopia IR se detectaron grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales oxidados: -OH (~3400 cm⁻¹); C=O (1740-1710 cm⁻¹); C=C (1580-1620 cm⁻¹); C-OH (1420-1400 cm⁻¹); C-

O-C (1220-1200 cm⁻¹) y -C-O (~1050 cm⁻¹). Estos grupos no se presentaban en los grafitos iniciales, hecho que corrobora la efectiva oxidación. Pueden apreciarse las mismas bandas en todos los materiales oxidados, lo cual sugiere que corresponden a estructuras similares. Los espectros de GrO₃y GrO₅ tienen menos pronunciadas las bandas de C-O-C y -C-O, y entre ellos el GrO₃ pareciera tener levemente una mayor intensidad en las bandas (Figura 2.A). Sin embargo, es de destacar que el espectro del GO_std_1 corresponde al material con mayor proporción de grupos oxigenados. La amplia banda de OH alrededor de la zona de ~3400 cm⁻¹, es más prominente que en el resto de las muestras, ello puede deberse esencialmente a que la muestra GO_std_1 presenta más grupos OH y absorbe una mayor cantidad de moléculas de agua. La capacidad de absorción de agua, vendría dada por el grado de oxidación del grafeno lo



que implica que aumenta la hidrofilicidad.

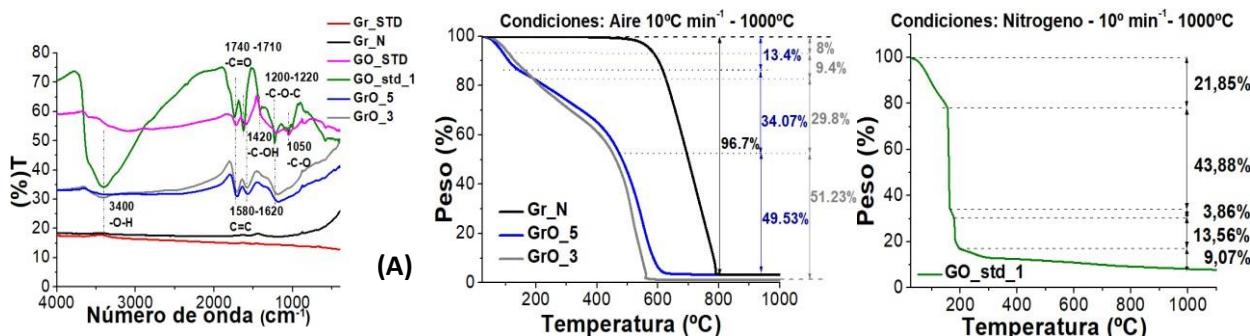


Figura 2. (A) Espectros FTIR: Gr_STD, Gr_N, GO_STD, GO_std_1, GrO_5 y GrO_3. (B) Análisis TGA correspondiente a: Gr_N, GrO_5 y GrO_3 (atmósfera de aire). C) Análisis TGA correspondiente a: GO_std_1 (atmósfera de nitrógeno).

Los resultados de TGA también aportaron evidencias respecto de la presencia de grupos oxigenados en los materiales. En la Figura 2.B se observan los termogramas correspondientes a GrO_3 y GrO_5 muy similares, en los mismos se identificaron tres etapas: en la primera, desde temperatura ambiente a 200°C, la eliminación de agua y los grupos oxigenados más lábiles entre 200-450°C (~13-18%). En la segunda etapa, de 200-450°C, grupos oxigenados más estables (~29-34%) y por último, en la tercera etapa, la degradación final con una pérdida de masa de ~50% entre 450-600°C. En cambio, en el Gr_N se confirma su alta estabilidad térmica cuya descomposición comienza a los 500°C, perdiendo alrededor del 97% de masa al alcanzar los 800°C.

Por su parte, la Figura 2.C muestra el termograma para el GO_std_1 llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, ya que en atmósfera de aire la muestra sufrió ignición prematura. En este caso, también podrían considerarse a grandes rasgos tres etapas: La primera (de temperatura ambiente a 162°C) en la cual la pérdida de masa puede atribuirse a la eliminación de moléculas de agua y grupos oxigenados más lábiles (~21,85%). A continuación, la segunda etapa caracterizada por una pérdida de peso prominente entre 162-180°C aproximadamente (~60%), lo que se atribuye a la pirolisis de la mayoría de los grupos que contienen oxígeno. Por último, la tercera etapa, una especie de rampa en la cual se va perdiendo masa de forma gradual, seguramente asociado a las especies oxigenadas más estables, alcanzando a los 1000°C casi el 92% de pérdida de masa total.

Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos podemos decir que existe un efecto de la estructura del Gr de partida y la obtenida en los GOs, como así también el grado de oxidación alcanzado. Mientras más cristalino es el Gr de partida se logra una mejor intercalación del ácido entre las láminas, con el consecuente aumento del espaciado interlaminar y mayor facilidad de exfoliación sin necesidad de incluir etapas extras de sonicación para lograr dicho efecto. A su vez, esta eficiente intercalación permite acceso a mayor cantidad de sitios oxidables, permitiendo así obtener sólidos más hidrofílicos.

Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, en las que se encuentra y es de nuestro especial interés para la remoción de contaminantes en matrices acuosas.

Agradecimientos

CITAAC, CONICET-Universidad Nacional del Comahue INQUISUR, Departamento de Química, CONICET-Universidad Nacional del Sur. Directores, compañeros y familia.

Referencias

1. Botas C, Álvarez P, Blanco C, et al. (2012) The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*. **50**(1):275-282. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045
2. Hu X, Yu Y, Zhou J, Song L. (2014) Effect of graphite precursor on oxidation degree, hydrophilicity and microstructure of graphene oxide. *Nano*. **9**(3):1-8. doi:10.1142/S1793292014500374
3. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, et al. (2010) Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS nano*.**4**(8):4806-4814. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1006368>.

Evaluación de la estabilidad de dispersiones de nanomateriales carbonosos en diésel-biodiesel (B10)

J. R. Hurtado¹, D. López², R. Buitrago Sierra¹, K. Cacua ¹

¹ Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía - MATyER, Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Medellín-Colombia.

² Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 N° 52-21, Medellín, Antioquia 050010, Colombia

Palabras Clave: Estabilidad, Materiales carbonosos, combustible

Resumen

La alta demanda de combustibles fósiles durante los últimos años ha aumentado de manera considerable los problemas de contaminación, de acuerdo con esto, se han buscado alternativas que permiten mitigar estos impactos; una de esas soluciones es el uso de aditivos carbonosos en los combustibles. Sin embargo, la estabilidad de los aditivos dispersos en el combustible constituye un reto para su uso. Conforme a lo anterior, el presente trabajo desarrolla una serie de dispersiones de materiales carbonosos, nanotubos de carbono (CNT) y grafeno en diésel comercial, donde se evalúa la estabilidad de los nanofluidos mediante las siguientes técnicas: dispersión de luz dinámica (DLS), UV-Vis y Potencial Z. Se obtiene que los nanofluidos desarrollados con CNT en concentraciones de 50 y 100 ppm son estables después de 5 días en reposo, en comparación con el grafeno, los cuales pasadas 24 horas se sedimentan completamente.

INTRODUCCIÓN

Los materiales carbonosos durante los últimos años han sido de gran interés en múltiples ámbitos académicos e industriales, debido a sus propiedades fisicoquímicas excepcionales como la alta resistencia térmica, mecánica, propiedades ópticas, eléctricas y químicas [1]. Uno de los posibles usos a nivel industrial es el uso de nanomateriales como aditivos en los combustibles, ya que permiten mejorar el rendimiento de los motores de encendido por compresión y disminuir emisiones contaminantes como el monóxido de carbono y los hidrocarburos sin quemar [2]. Además, estos materiales carbonosos pueden degradarse durante la combustión en comparación con aditivos metálicos que tienden a expulsarse como material particulado luego de llevarse a cabo el proceso de combustión, agudizando los problemas de contaminación. Sin embargo, la tendencia de estos materiales a producir aglomerados en dispersión debido a las interacciones dadas por atracciones de Van der Waals es uno de los retos más grandes que se tienen en el ámbito de la estabilidad de estos nanofluidos [3]. Estos problemas de estabilidad pueden afectar directamente el rendimiento de combustión, hasta taponar los conductos e inyectores del motor, por lo que el estudio de su estabilidad es de gran interés para esta aplicación.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron nanotubos de carbono multipared (MWCNT, por sus siglas en inglés), 10-20 nm de diámetro (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) y grafeno 6-8 nm

(Skyspring nanomaterials, inc.), como nanoadditivos carbonosos en diésel comercial B10 (con un contenido de biodiesel del 10% v/v). Estos nanomateriales fueron pretratados mediante un proceso ácido para eliminar impurezas y material amorfó con HNO_3 . Las dispersiones se prepararon utilizando concentraciones de 50 ppm y 100 ppm. Para preparar las dispersiones se utilizó una sonda de ultrasonido (Qsonica 500) a una frecuencia de 24 kHz y una amplitud del 30%, el tiempo de sonicación fue de 35 min. Luego de obtenidas las dispersiones, su estabilidad se evaluó utilizando las siguientes técnicas: UV-Vis, dispersión de luz dinámica (DLS) y Potencial Z estas dos últimas desarrolladas en el equipo Nanoplus HD (Zeta/Nano particle analyzer).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inspección visual

En las Figuras 1a y 1b, se muestra a través de imágenes la inspección visual de las dispersiones de CNT y grafeno en diésel comercial respectivamente. En el caso de las dispersiones de CNT, se observa una alta porción de nanomaterial disperso después de 5 días en reposo, a pesar de que se presenta sedimentación progresiva (Ver figura 1a). De otro lado, en las dispersiones de grafeno, la aglomeración y sedimentación del nanomaterial se presentó inmediatamente después de su preparación (ver Figura 1b). La ventaja en dispersión de los CNT es debida a las repulsiones electrostáticas desarrolladas por los materiales.

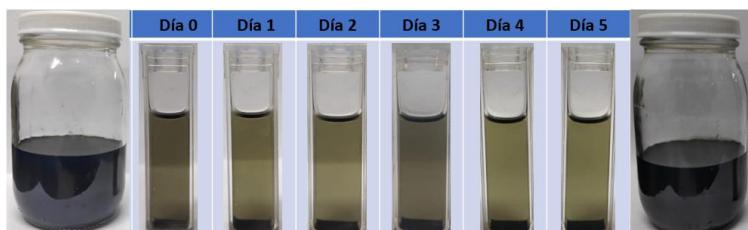


Figura 1a. Estabilidad CNT en diésel comercial

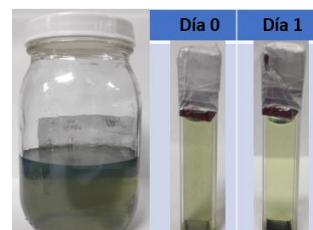


Figura 1b. Estabilidad Grafeno en diésel comercial

Seguimiento por UV-vis y Dispersión de luz dinámica (DLS)

El seguimiento a la estabilidad por UV-vis y DLS se realizó solamente a dispersiones de CNT, teniendo en cuenta los resultados de inspección visual. En la figura 2, se muestra la variación de la absorbancia y el tamaño de partícula de CNT en el tiempo, la concentración del nanofluido fue de 100 ppm. Como resultado la absorbancia disminuyó un 50 % pasados 11 días de medida, indicando disminución del nanomaterial disperso como se observa en el análisis UV-Vis (ver Figura 2. Izq.).

Estos resultados son confirmados por el aumento del tamaño las partículas dispersas cómo se observa en la Figura 2. Der. (Análisis DLS). Este aumento de tamaño se vuelve notorio pasados 4 días, donde la partícula posee un diámetro de 3166 nm, indicando procesos de aglomeración rápida, que desarrollan sedimentación, la cual es medida mediante UV-Vis. Para el día 4 la pérdida de material en dispersión es de 22.3 % indicando que las interacciones de atracción superan las repulsiones entre las partículas (fuerzas de Van der Waals), además, las medidas realizadas muestran un comportamiento de sedimentación continua, sin embargo, no es tan marcada como se presenta del día 3 al 4, esto es debido a que los nanomateriales dispersos están

continuamente en interacción gracias al movimiento browniano, el cual genera que se generen aglomerados [4].

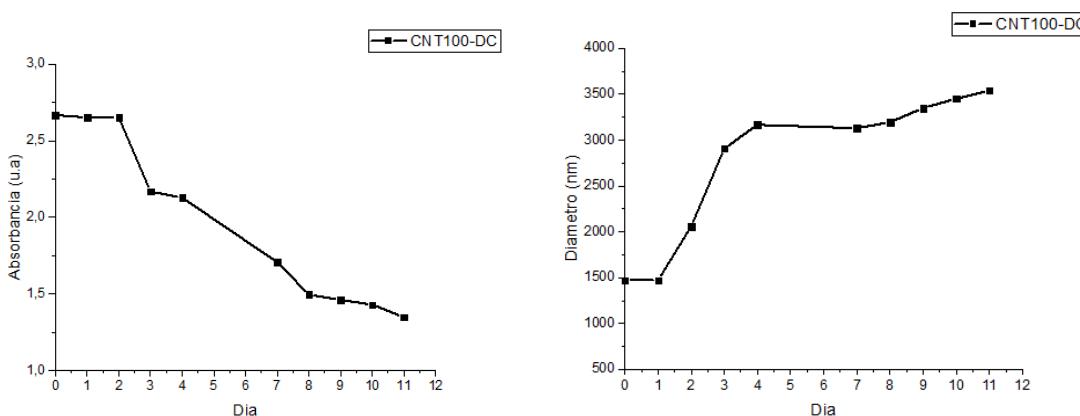


Figura 2. (Izq.) Análisis Uv-Vis de CNT en diésel comercial - (Der.) Análisis DLS -

Por otra parte, los resultados de potencial Z confirman que las dispersiones de CNT en diésel comercial tienden a ser estables, el valor de potencial zeta obtenido para fue de 44,8 mV, este valor es superior al valor reportado en la literatura para considerar una dispersión estable [5].

CONCLUSIONES

Los CNT dispersos en diésel comercial presentan repulsión electrostática, evitando su aglomeración y generando dispersiones estables hasta por 11 días. El grafeno por su parte presentó aglomeración y sedimentación completa después de su preparación, por lo que se deben buscar alternativas como la funcionalización covalente de este material. La funcionalización de estos materiales, además de mejorar la estabilidad de la dispersión permitiría tener disponibilidad de grupos funcionales, los cuales pueden afectar positivamente el proceso de combustión en el motor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) y la Universidad de Antioquia UdeA por la financiación del proyecto No. P20218

REFERENCIAS

- [1] X. Jia and F. Wei, "Advances in Production and Applications of Carbon Nanotubes," *Top. Curr. Chem.*, vol. 375, no. 1, pp. 299–333, 2017.
- [2] A. I. EL-Seesy and H. Hassan, "Investigation of the effect of adding graphene oxide, graphene nanoplatelet, and multiwalled carbon nanotube additives with n-butanol-Jatropha methyl ester on a diesel engine performance," *Renew. Energy*, vol. 132, pp. 558–574, 2019.
- [3] C. Periyasamy and C. Manickam, "Experimental studies on stability of multi walled carbon nanotube with different oil based nanofluids," *Therm. Sci.*, vol. 24, no. 1 Part B, pp. 533–539, 2020.
- [4] J. Wang and D. Y. H. Pui, "Dispersion and filtration of carbon nanotubes (CNTs) and measurement of nanoparticle agglomerates in diesel exhaust," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 85, pp. 69–76, 2013.
- [5] A. O. Borode, N. A. Ahmed, and P. A. Olubambi, "Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution," *Phys. Fluids*, vol. 31, no. 7, 2019.

Efecto de la Funcionalización de Nanotubos de Carbono en la Dispersión en Combustibles Tipo Diésel

J. Acevedo*, D. López*

* Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 N° 52-21, Medellín, Colombia.

Palabras Clave: CNT, Funcionalización, Dispersión.

Resumen:

La funcionalización ácida de nanotubos de carbono usando distintas relaciones en volumen de ácido sulfúrico/ácido nítrico fue investigada para obtener grupos oxigenados en superficie, con los cuales se añadirán a los nanotubos de carbono moléculas de cadena larga principalmente alifáticas para mejorar la estabilidad de dispersiones en diésel. La caracterización de los materiales se llevó a cabo usando principalmente espectroscopía infrarroja (FT-IR) y análisis termogravimétrico (TGA) indicando la presencia de grupos oxigenados, así como la adición de las moléculas usadas, permitiendo obtener materiales funcionalizados que han generado dispersiones en diésel estables hasta por 17 días.

Introducción:

Los nanotubos de carbono (CNT) han sido materiales ampliamente estudiados en distintos espacios de la ciencia y la tecnología desde su descubrimiento, esto debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, las aplicaciones para los CNTs prístinos son limitadas, por lo que, el uso de estos materiales usualmente requiere que estén funcionalizados, para mejorar la interacción o enlazamiento con otros materiales y matrices¹.

Recientemente, se han realizado estudios sobre el potencial de utilizar nanopartículas de materiales de carbono, tales como nanotubos y grafeno, como aditivos para combustibles^{2,3}, demostrando un aumento en la eficiencia del motor y disminución en la emisión de contaminantes, no obstante, la mayor preocupación es la estabilidad de los nanofluídos, dado que las partículas tienden a aglomerarse, debido a su área y actividad superficial⁴.

El propósito de este trabajo es funcionalizar nanotubos de carbono con distintos grupos, para mejorar la dispersión de estos en combustibles tipo diésel.

Materiales y métodos:

La funcionalización covalente de nanotubos de carbono de múltiple pared (MWCNT) se realizó mediante tratamiento ácido asistido por microondas. Se realizaron mezclas de ácido sulfúrico al 96% y ácido nítrico 67% en relaciones en volumen 3:1, 1:1 y 1:3. Posteriormente los nanotubos oxidados fueron puestos en cloruro de tionilo en reflujo por 24 horas, para luego realizar una reacción de sustitución con moléculas de cadena larga. 100 ppm de MWCNT en diésel comercial, el cual contiene 10% v/v de biodiésel fue homogenizado en un baño ultrasónico y la estabilidad de dichas dispersiones fue evaluada mediante análisis visual. La funcionalización se estudió utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FT-IR).

Resultados y discusión:

La recuperación del material posterior al tratamiento ácido fue del 99,7%, 78,6% y 31,9% para las relaciones H₂SO₄:HNO₃ de 1:3, 1:1 y 3:1 respectivamente, lo que sugiere una degradación del material, dada la agresividad del tratamiento, por otro lado, cuan mayor es la relación de ácido sulfúrico/ácido nítrico mayor es el grado de oxidación de los nanotubos de carbono, sin embargo, el análisis termogravimétrico (Figura 1) también sugiere la pérdida de estructura del nanotubo, dada la pérdida de masa por encima de los 350 °C indicando una menor estabilidad térmica. El tratamiento ácido 1:1 fue tomado como punto de partida para la posterior funcionalización, debido a que otorga más grupos funcionales oxigenados que el tratamiento 1:3 y tiene menor cantidad de grupos azufrados que el tratamiento 3:1⁵.

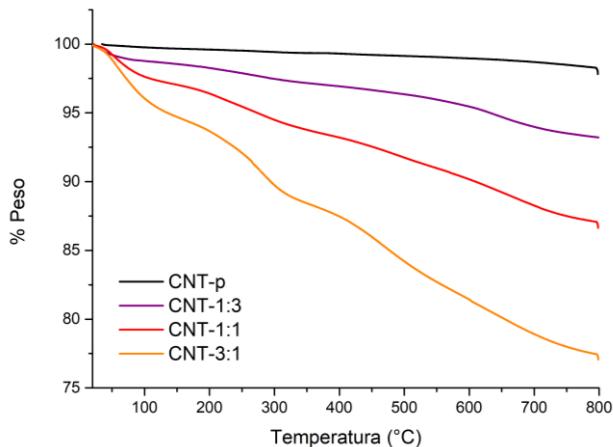


Figura 1. Análisis termogravimétrico nanotubos de carbono oxidados con distintas relaciones ácido sulfúrico/ácido nítrico.

La espectroscopía infrarroja permitió determinar la presencia de mayor cantidad de grupos oxigenados en el material, así como las cadenas alifáticas agregadas, especialmente para los nanotubos funcionalizados con hexadecilamina y la oleilamina.

Las pruebas visuales de estabilidad de las dispersiones en diésel comercial indican que los nanotubos funcionalizados con hexadecilamina inician la sedimentación a los 17 días, mientras que los nanotubos prístinos y los oxidados están completamente precipitados pasada una hora.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) y a la Universidad de Antioquia (UdeA) por la financiación del Proyecto No. 20218.

Referencias

1. Paiva MC, Xu W, Fernanda Proença M, Novais RM, Lægsgaard E, Besenbacher F. (2010) Unzipping of functionalized multiwall carbon nanotubes induced by STM. *Nano Lett* **10**(5), 1764–8.
2. Chacko N, Jeyaseelan T. (2020) Comparative evaluation of graphene oxide and graphene nanoplatelets as fuel additives on the combustion and emission characteristics of a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel blend. *Fuel Process Technol* **204**, 106406.
3. I. El-Seesy A, Hassan H, Ookawara S. (2019) Influence of adding multiwalled carbon nanotubes to waste cooking oil biodiesel on the performance and emission characteristics of a diesel engine: an experimental investigation. *Int J Green Energy* **16**(12), 901–16.
4. Soudagar MEM, Nik-Ghazali NN, Abul Kalam M, Badruddin IA, Banapurmath NR, Akram N. (2018) The effect of nano-additives in diesel-biodiesel fuel blends: A comprehensive review on stability, engine performance and emission characteristics. *Energy Convers Manag* **178**,



- 146–77.
5. Santangelo S, Messina G, Faggio G, Rahim Abdul SH, Milone C. (2012) Effect of Sulphuric – Nitric Acid Mixture Composition on Surface Chemistry and Structural Evolution of Liquid-Phase Oxidised Carbon Nanotubes. *J Raman Spectrosc.*

Valorización de lodos proveniente de la industria de la celulosa de Uruguay mediante carbonización hidrotermal (HTC)

V. Moreno*, C. Toncon**, K. Sapag**, A. Cuña***, M. E. Casco*

* Departamento de Ingeniería, Universidad Católica del Uruguay, Av. 8 de octubre 2738, CP 11600 Montevideo, Uruguay.

** INFAP, Universidad Nacional de San Luis, CONICET, Ejército de los Andes 950, San Luis, Argentina

*** Área Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Av. General Flores 2124, CP 11800 Montevideo, Uruguay

Palabras Clave: lodos, hidrochar, carbón activado

La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso termoquímico que convierte la biomasa húmeda en un material sólido estable y alto en carbono llamado hidrochar. Es un proceso de bajo costo porque trabaja a temperaturas menores a 230 °C bajo atmósfera acuosa autogenerada, destruye patógenos, fija el carbono y no libera gases de efecto invernadero. En este trabajo tratamos por HTC lodos primarios provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria de la celulosa en Uruguay. El hidrochar obtenido mostró un aumento del poder calorífico de 12,7 a 17,7 MJ/Kg, siendo útil como biocombustible. Por otro lado, el hidrochar se activó químicamente. El carbón activado resultante mostró una superficie específica de 685 m²/g. Este trabajo de investigación aplicada, muestra una posible vía de valorización de residuos sólidos industriales que en principio suponen un problema, pero que pueden ser utilizados como materia prima en la generación de productos de valor.

Introducción

Actualmente, dos industrias de celulosa operan en Uruguay, UPM y Montes del Plata. Ambas utilizan el proceso químico Kraft para producir aproximadamente 1,3 t de pulpa de eucalipto totalmente blanqueada por año cada uno. La disponibilidad, la rápida tasa de crecimiento y la buena calidad de la madera de eucalipto, junto con un marco legal para la promoción del régimen de zona franca y la ley forestal, impulsan las inversiones en la zona. Prueba de ello es la construcción de una 2da planta de UPM.

Durante el procesamiento de las fibras de eucalipto para la obtención de celulosa, se generan grandes cantidades de residuos sólidos, principalmente en forma de lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, en la actualidad, solo UPM genera 30.000 t/año en base húmeda (60-80 % de humedad) de lodos primarios y alrededor de 50.000 t/año en base húmeda (85 % de humedad) de lodos biológicos.¹ Después de la deshidratación, los lodos primarios y biológicos son transportados a su sitio de disposición final, es decir, en vertederos o en plantaciones forestales.

La actividad forestal representa el 3,8 % del PIB en Uruguay. Para asegurar la productividad a largo plazo del sector, es fundamental mitigar el impacto ambiental que provocan sus residuos. La tecnología de carbonización hidrotermal (HTC) es una alternativa atractiva a la incineración de residuos industriales. A pesar de sus casi cien años, la técnica HTC se ha vuelto más importante en los últimos años porque es relativamente sencilla y respetuosa con el medio ambiente. Implica el tratamiento térmico de materia prima húmeda bajo presión de agua autogenerada. Normalmente la reacción ocurre en condiciones suaves, es decir a 180-230 °C y 2-3 MPa. Durante la reacción, las

reacciones de hidrólisis, deshidratación, condensación y polimerización ocurren con la consiguiente liberación de agua de la estructura de la materia prima mientras se fija el carbono en una fase sólida fácilmente separable, denominada hidrochar. Después del tratamiento, el volumen inicial de residuos sólidos se reduce considerablemente, así como su potencial toxicidad. El hidrochar se puede peletizar para ser almacenado y utilizado bajo demanda, ya sea para enmienda de suelo, como biocombustible o como precursor de carbones activados.² El carbón activado es esencial en el sector industrial como filtros purificadores, pero además sus aplicaciones son cada vez más innovadoras, entre las que destacan el almacenamiento de energía,³ catálisis y tamices moleculares específicos.⁴

El objetivo de este trabajo es evaluar el producto obtenido de la carbonización hidrotermal de lodos primarios proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales de la industria de la celulosa en Uruguay. En primer lugar, se evalúa la influencia de las condiciones de HTC en las características de los hidrochars. Aquel de mayor contenido en carbono fijo se propone como biocombustible sólido. En segundo lugar, el hidrochar seleccionado se activa químicamente con ácido fosfórico para desarrollar la estructura porosa típica de un carbón activado.

Materiales y métodos

HTC. El lodo primario (LP) fue suministrado seco por la empresa UPM. Para la carbonización hidrotermal se utilizó un autoclave a escala laboratorio (250 ml) que permite contener presiones de hasta 30 MPa. Se ajustó el porcentaje de humedad a un valor de 75%. Se estudiaron dos temperaturas (190 °C y 220 °C) y tres tiempos de residencia (2, 12 y 24h). El lodo primario y los 6 hidrochares obtenidos se caracterizaron mediante análisis próximo (%humedad, %cenizas, % materia volátil y % carbono fijo).

Biocombustible. El hidrochar de mayor contenido en carbono fijo y el lodo primario se caracterizaron con un analizador elemental CHNS/O (Thermo Scientific FLASH 2000), se les midió el poder calorífico en una bomba calorimétrica modelo Parr 1341. La morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JS M-5900LV).

Carbón activado: El hidrochar fue activado con H₃PO₄ al 44% en una relación muestra(g): solución(ml) de 1:2. La impregnación se realizó a ebullición durante 1h y luego se llevó a sequedad en una estufa a 105°C. Se colocó en un horno tubular horizontal (marca SNOL) y se trató térmicamente a 450°C durante 2h con una rampa de 2 °C/min bajo atmósfera inerte de nitrógeno (100ml/min). El producto se lavó en agua hasta pH neutro y se secó en estufa toda la noche. La superficie específica se calculó a partir de aplicar la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller (BET) a las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K (sortómetro de gases ASAP 2000, Micromeritics), en el rango de aplicación siguiendo los criterios propuestos por Rouquerol, et al.⁵

Resultados y discusiones

Los resultados de análisis próximo de los seis hidrochares obtenidos, indican que la condición más agresiva (220 °C y 24 h) permite un mayor contenido en carbono fijo en el hidrochar resultante (de 12,3 a 28,4 %), aunque aumenta el contenido en cenizas (de 20,9 a 36,5 %), disminuye el rendimiento del sólido (52 %) y la materia volátil (de 66,8 a 35,1 %).⁶ A este hidrochar se lo denominó LP-HTC. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (**Figura 1a**) muestran claramente las fibras de celulosa presentes en el lodo primario sin tratar. Estas fibras pierden su identidad luego de ser tratados por HTC (**Figura 1b**), indicando una clara transformación termoquímica del residuo (visualmente se observa un sólido marrón oscuro).

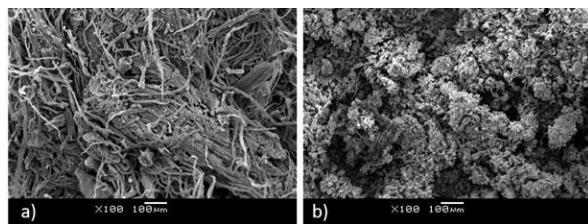


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para a) Lodo primario y b) lodo primario tratado mediante HTC.

El balance de masa luego del tratamiento indica que se genera 85% de fracción líquida (agua de hidratación, agua libre, compuestos orgánicos y cenizas solubles), 20 % de fracción sólida y solo el 5% se pierde en forma de gas. Los resultados de análisis elemental muestran que el tratamiento produce un aumento del porcentaje en carbono de 35,2 (LP) a 45,1 % (LP-HTC). Adicionalmente, el ratio atómico H/C y O/C calculado a partir de los datos del análisis elemental, permite ubicar estos dos materiales en el Diagrama de van Krevelen, en éste se refleja las etapas sucesivas de la transformación geológica de la biomasa, hasta llegar a la antracita.⁷ En la **Figura 2a** puede observarse que el lodo primario tiene características composicionales similares a la biomasa, mientras que el hidrochar se asemeja al lignito. Esto también se ve reflejado en un aumento del 40% del poder calorífico (de 12,7 a 17,7 MJ/Kg).

El hidrochar fue activado químicamente con ácido fosfórico y en la **Figura 2b** se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno del hidrochar y del carbón activado resultante. La superficie específica obtenida fue de 685 m²/g, siendo este valor aceptable si se tiene en cuenta que el contenido en cenizas del material precursor es de 36,5 % y aumenta en el carbón activado a 45,8 %. Las cenizas son mayoritariamente Si, Ca, Al, Fe y S proveniente de los coagulantes inorgánicos utilizados en la planta de tratamiento de aguas residuales.

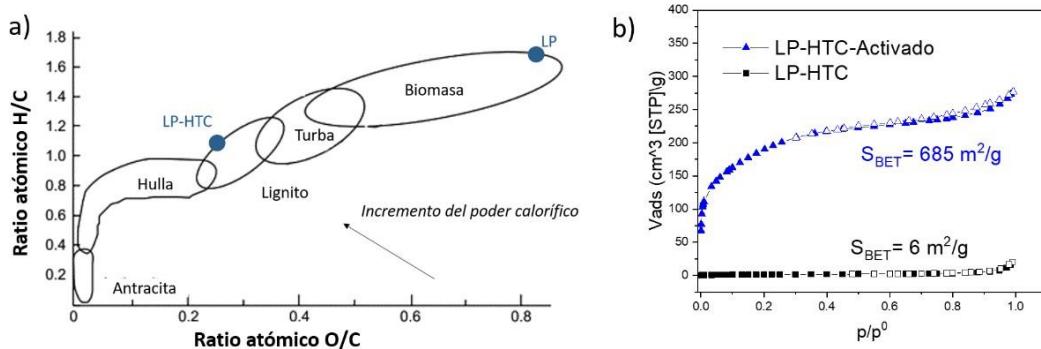


Figura 2. a) Diagrama de van Krevelen, **b)** isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K. LP-HTC: hidrochar del lodo primario, LP: lodo primario, LP-HTC-Activado: hidrochar activado.

Conclusión

La técnica HTC mostró ser efectiva para trasformar lodo primario en un hidrochar que puede ser utilizado como biocombustible y como precursor en la preparación de un carbón activado. De esta manera se proponen dos vías para agregar valor a un residuo que hoy en día se dispone en rellenos sanitarios o en plantaciones. Una tercera vía que merece mención, es su utilización para mejorador de suelos de agricultura.

Agradecimientos

La investigación que da origen a los resultados presentados aquí recibió fondos de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación bajo el código PD_NAC_2018_1_150145.

Referencias

1. "UPM." [Online]. Available: www.upm.uy.
2. G. Ischia and L. Fiori (2020) Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling. *Waste and Biomass Valorization*, **1** 3.
3. Casco, M.E. et.al. (2015) Methane hydrate formation in confined nanospace can surpass nature. *Nature Communications*. **6**, 1 - 8.
4. Borchardt, L. et.al. (2017) Toward a molecular design of porous carbon materials. *Materials Today*. **20**(10), 592-610.
5. J. Rouquerol, P. Llewellyn, and F. Rouquerol (2007) Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **160**, 49–56
6. Casco et.al. Valorization of Primary and Biological Sludge from the Eucalyptus Kraft Pulp Mill in Uruguay through Hydrothermal Carbonization. Under preparation
7. Spliethoff H. (2010) Power Generation from solid fuels. Power systems. New York, USA: Springer Publishing.

Nitrogen and Phosphorus Doping Carbon Nanofiber Sponges

A. D. Martínez-Iniesta*, E. Muñoz-Sandoval*, J. P. Morán-Lázaro**, A. Morelos-Gómez***, F. López-Urías*

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

**Department of Computer Science and Engineering, CU-Valles, University of Guadalajara, Ameca, Jalisco 46600, Mexico

***Global Aqua Innovation Center and Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

In this work we present for the first time the synthesis of a nitrogen and phosphorus doped carbon nanofiber sponge (NP-CNFS) by the aerosol assisted chemical vapor deposition method. The physicochemical properties of NP-CNFS were characterized by SEM, TEM, XRD, Raman spectroscopy, FTIR and TGA analysis. The NP-CNFS has hydrophobic and oleophilic properties that allows their use on the oil/solvent removal from water. The absorption capacity of the NP-CNFS was tested for gasoline, methanol, diesel, vegetal oil, vacuum oil, ethylene glycol, and 1,2, dichlorobenzene reaching the highest value for 1,2, dichlorobenzene (40 times its weight).

Key words: Carbon sponges, phosphorus-nitrogen, doping

Introduction

The possibility to enhance the properties of the carbon nanostructures by the doping and functionalizing employing heteroatoms such as nitrogen and phosphorus opens a new route of investigation. Cruz-Silva et al., have been successfully synthesized carbon nanotubes doped with nitrogen and phosphorus, they found that doping with these heteroatoms can create new states that modifies the electronic properties of the carbon nanotubes [1]. Gui et al. presented for the first time the synthesis of a 3D carbon nanostructure formed by the entanglement of carbon nanotubes with potential environmental applications [2]. Muñoz-Sandoval et al. Synthesized a nitrogen doped CNS by the chemical vapor deposition (CVD), their results show that the CS can absorb oil and organic solvents and they found that the absorption capacity increase in function of the oil/solvent densities [3]. Inspired on these works we synthesized a nitrogen-phosphorus doped carbon nanofiber sponge NP-CNFS.

Experimental details

NP-CNFS was synthesized by the AACVD method used by Muñoz-Sandoval et al [3]. A solution made of acetonitrile, ferrocene, triphenylphosphine, and thiophene is poured into the sprayer-A, whereas another solution containing ethanol, ferrocene, triphenylphosphine, and thiophene is poured into sprayer-B. The nebulized precursors formed inside the sprayers were transported to the quartz tube reactor by two different gas flows. A mixture of Ar/H₂ at 1.0 L/min was employed in sprayer-A. In sprayer-B, the gas used was Ar at 0.8 L/min. The temperature of synthesis was 1020°C for 60 min. The carbon nanotube sponges obtained were collected inside the quartz tube using a stainless steel rod. The NP-CNFS were characterized by SEM and HR-TEM. The physico-chemical properties

were characterized by Raman spectroscopy, TGA analysis and FTIR. In order to analyze the absorption properties, the NP-CNFS were immersed in oil or organic solvent for 5 min. The sponge was placed in wax paper for a few seconds to remove the absorbed material excess. Finally, the weight of the sponge was measured (Q_f). This process was performed two times to be sure of repeatability results. The absorption capacity was defined using the relation $Q=Q_f/Q_0$, where Q is the absorption capacity expressed as a dimensionless quantity. We employed approximately 5 mg of NP-CNFS to evaluate the adsorption capacity.

Results and discussion

The SEM images revealed that the NP-CNFS contains entangled carbon nanofiber of different lengths and diameters. The average diameter of carbon nanofibers is 229 nm. The TEM and HRTEM. shows that carbon fibers have an internal bamboo morphology. From HRTEM fiber inspection, we observed misaligned layers and structural irregularities such as vacancies, bifurcations, dislocations, swelling, and loops

The XRD pattern revealed a high-intensity peak at $2\theta=26.05$ attributed to the (002) graphite crystallographic plane. A low-intensity broad peak for 2θ between 43° and 54° was also observed, corresponding to the traces of Fe₃C and Fe₂P. The Raman characterization showed the typical D-band and G-band peaks centered at 1356 cm^{-1} and 1577 cm^{-1} , respectively. The deconvolution analysis of the D-band and G-band reveals two more peaks (D1 and D2). The I_D/I_G was 0.86, revealing a defective graphitic material. The TGA curve in air with an oxidation temperature of $586\text{ }^\circ\text{C}$. A second oxidation temperature at $650\text{ }^\circ\text{C}$, possibly correspond to carbon fibers with large diameters.

The FTIR spectra revealed different functionalities, such as N-H, C-H, P-H, C=O, C-O, P=O. The signals in the range $3500\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ are correlated to the vibrational modes of N-H bonds. The signal at 1500 cm^{-1} was attributed to C=C sp² bonds. The signals located at 1680 cm^{-1} correspond to C=O vibrational modes from ester, amide, and carboxyl functional groups. Signals at 2330 cm^{-1} and 970 cm^{-1} are associated with stretching vibrations of P-H bonds and bending motions of P-H bonds respectively. The signals around 1200 cm^{-1} could be attributed to P=O bonds vibrations associated with phosphoester and phosphoramidate groups. We have identified C-H bonds vibrational modes with aliphatic and aromatic features at $\sim 2898\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 2967\text{ cm}^{-1}$, respectively. The aromatic C-H bonds could be associated with benzene rings or pentagonal rings because of the triphenylphosphine and thiophene thermal decomposition.

The XPS characterization results revealed the different chemical species on the surface of NP-CNFS. We identified C, P, N, and O with an atomic concentration of 85.95, 0.58, 4.96, and 8.51 %, respectively. The deconvoluted high-resolution spectra shows the C1s, P2p, N1s, and O1s. The different P-bonds involved could be related to doping (P-C) or P-functionalities (phosphate groups) anchored to the surface of NP-CNFS. The deconvoluted N1s spectra showed the signals of nitrogen doping in its different facets (N-pyridinic, N-Pyrrolic, N-Quaternary) with a strong presence of amine/amide functional groups.

The Q value was measured for other organic solvents (gasoline, methanol, vacuum oil, diesel, vegetal oil, ethylene glycol, and 1,2, dichlorobenzene. The maximum Q value was found for 1,2, dichlorobenzene, which peaked at 40 times its weight. A negligible Q value was obtained for ethylene glycol. Interestingly, when the impregnated carbon sponge was

burned and subsequently exposed to ethylene glycol, a considerable Q value was enhanced (5.32).

We analyze the Q by reusing the carbon sponges several times (10 cycles). In each cycle, the sponge was burned to remove the solvent and reuse it in the following cycle. After ten cycles, the absorption efficiency depended on the considered solvent. For example, the absorption efficiency for vacuum oil and diesel is excellent. However, for gasoline and 1,2 dichlorobenzene, the efficiency was reduced by up to 40 %. The possible scenario of these findings is related to the surface functionalization, considering that phosphorus functional groups and methyl groups are nonpolar

Conclusion

We produced for the first time phosphorus-nitrogen doped carbon nanofiber sponges (NP-CNFS) at 1020 °C using the AACVD method. The synthesized spongy carbon material showed the following features: (i) aromatic C-H bond, aliphatic C-H bonds, amine, amide, P-H bonds, and P=O bonds live at the carbon fiber surface, (ii) graphitic materials with several topological defects such as vacancies, bifurcations, discontinuous layers, and loops, (iii) solvent absorption capacities up to 40 times its weight

Acknowledgments

FLU thanks CONACYT for financial support Grant Problemas Nacionales 2016-1-4148. EMS thanks CONACYT for Grant CB-2013-220744. The authors thank LINAN and IPICYT for the characterization facilities, as well as M.Sc. Beatriz A. Rivera-Escoto, Dr. Gladis J. Labrada-Delgado, M.Sc. Ana Iris Peña-Maldonado, and Dr. Héctor G. Silva-Pereyra for technical support

References

1. E. Cruz-Silva, D. A. Cullen, L. Gu, J. M. Romo-Herrera, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, B. G. Sumpter, V. Meunier, and J.-C Charlier, D. J. Smith, H. Terrones, M. Terrones. (2008) Heterodoped Nanotubes: Theory, Synthesis, and Characterization of Phosphorus-Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS-Nano* 2 (3), 441-448.
2. X. Gui, J. Wei, K. Wang, A. Cao, H. Zhu, Y. Jia, Q. Shu, D. Wu. (2010) Carbon Nanotube Sponges. *Adv. Mater.* 22, 617–621.
3. E. Muñoz-Sandoval, A. J. Cortes-López, B. Flores-Gómez, J. L. Fajardo-Díaz, R. Sánchez-Salas, F. López-Urías. (2017) Carbon sponge-type nanostructures base on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. *Carbon* 115, 409.

Obtención de Estructuras Tridimensionales Porosas de rGO utilizando plantillas de sacrificio cerámicas

A. D. Salazar-Aguilar*, J. I. Rodríguez-Rodríguez*, A. Piñeiro-García*, F. Tristán*, G. J. Labrada-Delgado**, D. Meneses-Rodríguez***, S. M. Vega-Díaz*

* Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico esq., A. García Cubas S/N, CP 38010, Celaya, Guanajuato, México

** LINAN-IPICYT, Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección, CP. 78216. San Luis Potosí S.L.P.

*** Cátedras-CONACYT CINVESTAV – Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310, Mérida, Yucatán, México

Palabras Clave: óxido de grafeno, estructuras tridimensionales, método asistido por plantilla.

El óxido de grafeno es un material que ha sido ampliamente estudiado los últimos años, debido a la versatilidad de aplicaciones que le confieren los grupos oxigenados presentes en su superficie. Por otro lado, cuando se reduce por técnicas químicas o térmicas se obtiene óxido de grafeno reducido (rGO), lo que lo ha posicionado como un excelente precursor de grafeno.

El presente trabajo reporta una metodología para obtener materiales 3D de rGO mediante el método de plantilla asistida, la plantilla de sacrificio permite controlar la morfología del material. Las plantillas de sacrificio utilizadas fueron partículas esféricas de óxido de silicio (SiO_2) y de carbonato de calcio (CaCO_3). Las partículas de cada material fueron recubiertas con óxido de grafeno (GO), mediante un procedimiento capa por capa y luego fueron removidas usando una solución ácida. El material obtenido se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopías Raman y de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), entre otras técnicas. Los resultados mostraron que los materiales 3D obtenidos presentaban huecos con morfología esférica y sus características correspondían al rGO.

INTRODUCCIÓN

El óxido de grafeno (GO) es un material de gran interés para diferentes campos de aplicación debido a la versatilidad de sus propiedades. Consiste en hojas compuestas de enrejados hexagonales de átomos de carbono, que son interrumpidos por grupos funcionales oxigenados. Cuando estos grupos funcionales se remueven, es posible obtener óxido de grafeno reducido (rGO) con destaca propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.^{1,2} Investigaciones recientes se han enfocado en el uso en masa de este material, sin embargo, las dificultades para obtenerlo incluyen el apilamiento de las hojas cuando se retiran los grupos funcionales oxigenados, lo que lleva a emplear métodos de producción costosos como deposición química de vapor (CVD) para evitarlo.³ Un método alternativo que da solución a este problema es el uso de plantillas de sacrificio, mediante el cual se obtiene una estructura controlada 3D de acuerdo con la plantilla utilizadas y se previene la aglomeración de las hojas.⁴

El óxido de silicio (SiO_2) y carbonato de calcio (CaCO_3) son materiales cerámicos insolubles que se pueden utilizar como plantillas al presentar diferentes morfologías de acuerdo con el método de síntesis, y al ser posible removerlos fácilmente mediante una

solución ácida. En este trabajo se presenta la metodología y resultados al preparar materiales 3D de rGO a partir de partículas esféricas de SiO_2 y de CaCO_3 .

MATERIALES Y MÉTODOS

Las partículas de SiO_2 se prepararon a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) en presencia de hidróxido de amonio (NH_4OH) bajo agitación ultrasónica;⁵ las partículas de CaCO_3 se prepararon a partir de Na_2CO_3 y de CaCl_2 , en presencia de PSS 0.5 g/L.⁶ El óxido de grafeno fue sintetizado por el método de Hummers modificado, que consiste en intercalar y luego oxidar hojuelas de grafito.⁷

Para preparar las estructuras tridimensionales se utilizó un método análogo a capa por capa, mediante el cual cada tipo de partículas (SiO_2 o CaCO_3) se recubrieron con solución de PEI y posteriormente con una solución de GO, al menos en dos ocasiones. Finalmente, los materiales se centrifugaron para comprimirlos. Las estructuras tridimensionales obtenidas se secaron a 50 °C y luego bajo un tratamiento térmico (a 800 °C y 700°C, respectivamente) para reducir el GO en atmósfera inerte (N_2). Los materiales se sumergieron en una solución ácida para disolver la plantilla (HF para disolver SiO_2 y HCl para disolver el CaCO_3). Posteriormente, se congelaron con nitrógeno líquido y se secaron, obteniendo los materiales S-rGO (SiO_2) y C-rGO (CaCO_3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

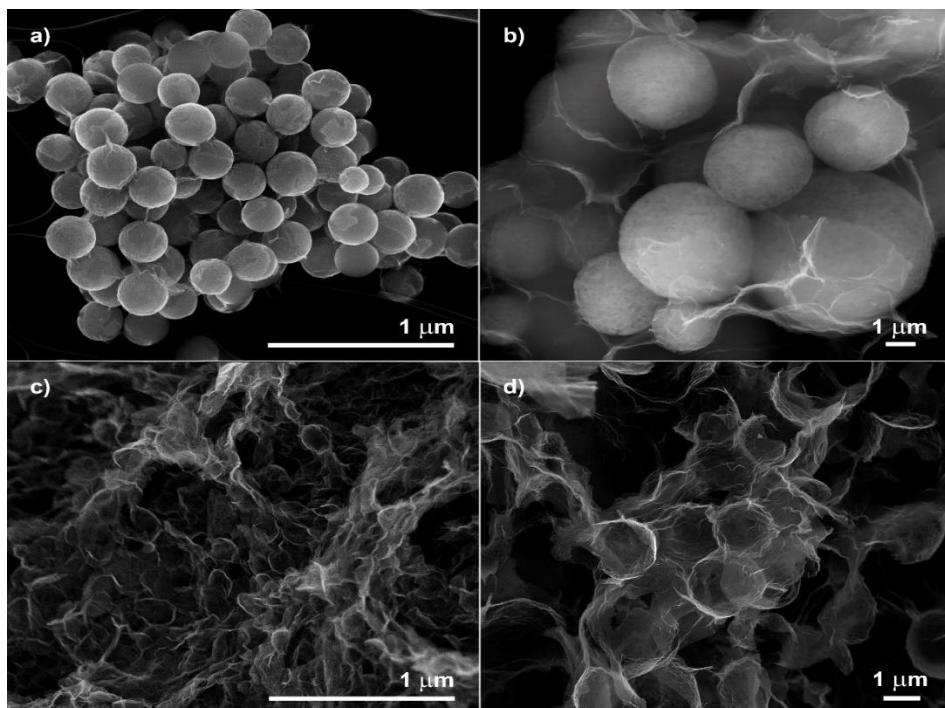


Figura 1. Micrografías SEM de partículas de a) SiO_2 y b) CaCO_3 recubiertas con GO, c) y d) estructuras luego de retirar SiO_2 y CaCO_3 , respectivamente.

En las Figura 1a y 1b se presentan las micrografías de SEM de las partículas de SiO_2 y CaCO_3 recubiertas con GO. Las partículas de SiO_2 tienen un tamaño promedio de $0.24 \mu\text{m} \pm 0.31 \mu\text{m}$ y las partículas de CaCO_3 presentan un tamaño promedio de $3 \mu\text{m} \pm 0.98 \mu\text{m}$. En las Figuras 1c y 1d se observa que las hojas de rGO mantienen la morfología

esférica de la plantilla después de que se retira. No se observan daños considerables en ninguna de las estructuras después de la remoción de la plantilla.

Los espectros Raman de los materiales, en la Figura 2a, no presentan evidencias de la presencia de las plantillas de sacrificio, únicamente consisten en las típicas bandas D, G y 2D de materiales grafíticos, lo que demuestra una remoción efectiva de las partículas y la reducción del GO después del tratamiento térmico. En el espectro de XPS, en la Figura 2b, se observa la presencia predominante de carbono y oxígeno en los materiales, en la figura se observan los porcentajes atómicos correspondientes a cada elemento. El material C-rGO presenta un porcentaje de oxígeno ligeramente mayor, debido a la temperatura de reducción utilizada, con respecto al material S-rGO. Estos resultados demuestran la obtención de materiales 3D de rGO a partir de un método accesible utilizando plantillas de sacrificio.

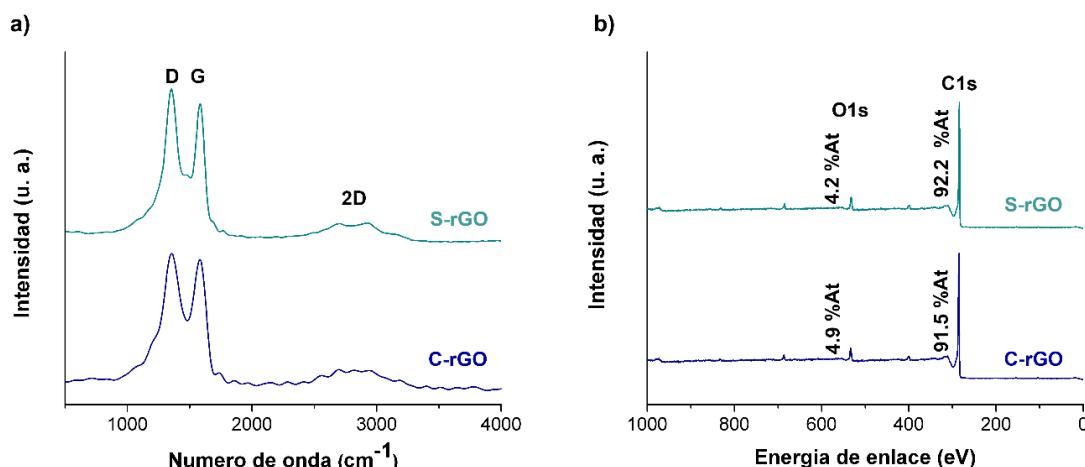


Figura 2. a) Espectros Raman y b) estudios XPS de materiales S-rGO y C-rGO.

CONCLUSIONES

Los resultados presentados muestran que fue posible obtener estructuras porosas de óxido de grafeno reducido y controlar la morfología de los huecos mediante la utilización de plantillas de sacrificio. Esto da paso al desarrollo de nuevas técnicas para obtener materiales de carbono que pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones como en adsorción de componentes contaminantes, catálisis, separación de gases, entre otras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a el TecNM por el proyecto 10702.21-P, a CONACYT por la beca No. 745646; a la Dra. Patricia Quintana, por el acceso al LANNBIO (FOMIX Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01-123913 y 204822) y al M. C. Daniel Aguilar, Dr. William Santiago González González, al M. C. José Bante Guerra y al Ing. Willian Cauich Ruiz, por el apoyo con en la caracterización.

Referencias

1. Geim, A.K. and Novoselov (2007), The rise of graphene, *Nat. Mater.* **6**, 183–191
2. Dreyer, D.R.; Park, S., Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S.(2010) The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240
3. Xia, K.; Wang, C.; Jian, M. and Zhang, Y. (2018) CVD growth of fingerprint-like patterned 3D graphene film for an ultrasensitive pressure sensor. *Nano Research* **11**, 1124-1134.

4. Salazar-Aguilar, A. D.; Tristan, F.; Labrada-Delgado, G. J.; Meneses-Rodríguez, D.; Vega-Díaz, S. M. (2019) Three-dimensional structure made with nitrogen-doped reduced graphene oxide with spherical porous morphology. *Carbon* 149, 86-92
5. Rao, K.S.; El-Hami, K.; Kodaki, T.; Matsushige, K.; Makino, K. (2005) A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 289, 125–131.
6. Yu, J.; Lei M.; and Cheng, B. (2004) Facile preparation of monodispersed calcium carbonate spherical particles via a simple precipitation reaction. *Mater. Chemistry nad Phys.* **88**, 1–4.
7. Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang K.L.; and Kaner, R.B. (2007) A chemical route to graphene for device applications *Nano Lett.* **7**, 3394–3398

Carbonización hidrotérmica de *Eichhornia crassipes*: hacia un modelo de biorrefinería

J. De Vivo*, T. Cremer**, N. Tancredi*

* Facultad de Química, Universidad de la República. General Flores 2124, 11800 Montevideo, Uruguay

** Faculty of Forest and environment, Eberswalde University of Sustainable Development, Alfred - Möller - Straße 1, Eberswalde, Alemania

Palabras Clave: carbonización hidrotérmica, energía renovable, adsorción.

El jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) ha sido identificada como una especie vegetal acuática sumamente invasiva, principalmente en las regiones tropicales y subtropicales, debido a su alta tasa de crecimiento, y otras adaptaciones evolutivas que la han hecho especialmente resistente a cambios en su hábitat. Tiene un impacto altamente negativo en la biodiversidad animal y vegetal en los sistemas acuáticos que ocupa. Ya que se trata de una planta acuática, con un alto contenido de humedad (mayor al 90 %), técnicas tradicionales para su conversión en un combustible sólido, como la pirólisis, no serían adecuadas. En este trabajo se propone la obtención de carbón a través de la técnica de carbonización hidrotérmica, ya que permite aprovechar la humedad propia del material de partida. De hecho, esta técnica consiste en el tratamiento de una solución o suspensión de biomasa u otra fuente de carbono en agua, que luego es llevada a un recipiente cerrado y sometido a alta temperatura, de entre 180 y 250 °C y presión (cercana a las 20 atm, y generada, principalmente, por el vapor de agua) generalmente por períodos de tiempo de entre 1 y 12 horas, para obtener un producto carbonoso, similar a un carbón vegetal. Este carbón fue analizado para determinar su viabilidad como combustible sólido y, dado el alto contenido de cenizas presente en él, y para lograr un aprovechamiento casi íntegro del producto sólido, se analizó la posibilidad de utilizar estas cenizas para la adsorción de azul de metileno en solución acuosa.

Introducción

El jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) es considerado como una de las especies vegetal acuáticas más invasivas, principalmente en las regiones tropicales y subtropicales de todo el planeta. Esto es debido a su alta tasa de crecimiento y otras adaptaciones evolutivas que la han hecho especialmente resistente a cambios en su hábitat [1]. Se ha demostrado que tiene un impacto altamente negativo en la biodiversidad animal y vegetal en los sistemas acuáticos que ocupa [2, 3]. Muchas de las posibles alternativas para la valorización de estas plantas se ven limitadas en su aplicación por su alto contenido de humedad, que puede llegar a ser superior al 90 %.

Es en ese punto donde se destaca la posibilidad de aplicar la técnica de carbonización hidrotérmica: en ella, una solución o suspensión de biomasa u otra fuente de carbono en agua, es llevada a un recipiente cerrado y sometido a alta temperatura (de entre 180 y 250 °C) y presión (cercana a las 20 atm, y generada, principalmente, por el vapor de agua

presente en el medio de reacción) generalmente por períodos de tiempo de entre 1 y 12 horas [4, 5], para obtener un producto carbonoso, similar a un carbón vegetal.

En este trabajo se estudió la influencia de varias variables del proceso (temperatura y tiempo de trabajo, y pH) en las propiedades del producto sólido, como ser: rendimiento, poder calorífico superior, composición elemental, y contenido de cenizas.

Para aprovechar el alto contenido de cenizas del carbón obtenido a partir de esta planta, y para lograr una aproximación a un esquema de tipo biorrefinería, donde todos los productos primarios y secundarios del proceso son aprovechados, se analizó la posibilidad de adsorber contaminantes en solución acuosa. Se recurrió al azul de metileno, un colorante que constituye una proporción importante de los vertidos de colorantes en el mundo, y una de las sustancias más utilizadas en los estudios de adsorción de contaminantes orgánicos.

Materiales y métodos

Las plantas a carbonizar fueron recolectadas del lago Inle, en Myanmar, y secadas al sol hasta humedad constante, para un mejor almacenamiento. Una porción fue separada, previo al secado, para la determinación del contenido de humedad. Posteriormente fueron trituradas hasta obtener un tamaño uniforme, de alrededor de 1 cm de largo. La carbonización hidrotérmica se realizó en un autoclave Büchi de 500 mL de capacidad, colocando 25 g de plantas trituradas con 200 mL de una solución acuosa ácida. Se llevó el reactor hasta la temperatura final correspondiente a cada ensayo (200 o 220 °C), y se mantuvo a esa temperatura por el tiempo correspondiente (4, 8 o 16 horas). Luego de transcurrido el tiempo y enfriado el reactor, los sólidos fueron filtrados y secados en estufa a 105 °C hasta masa constante, la que fue registrada para calcular el rendimiento del ensayo.

Materias primas y productos fueron caracterizados, utilizando técnicas estándar, para determinar poder calorífico superior, composición elemental (C, N, S, O), contenido de humedad y cenizas. A partir de la composición elemental, se determinaron los cocientes H/C y O/C, para poder analizar los cambios producidos en el proceso a partir de diagramas de Van Krevelen.

Para los ensayos de adsorción de azul de metileno, se colocaron 200 mg de cenizas obtenidas a partir del producto sólido en 50 mL de una suspensión de azul de metileno en agua, y se mantuvieron en contacto, con agitación, por 24 horas. Pasado ese tiempo, se filtró la suspensión y se determinó la absorbancia de la solución resultante para, comparándola con la de partida, confirmar la adsorción del colorante sobre las cenizas.

Resultados y discusión

En la **Tabla 1** se resumen los principales resultados de la caracterización de las materias primas.

Tabla 1: Propiedades para el jacinto de agua, previo a la carbonización

Humedad (%), base húmeda)	95 %
Contenido de cenizas (%), base seca)	21 %
Poder calorífico superior (MJ kg ⁻¹ , base seca)	13,1
H/C	1,61
O/C	0,56



La **Tabla 2** muestra los poderes caloríficos y las proporciones molares de O, H y C para los productos.

Tabla 2: Relación H/C y O/C, y poder calorífico superior (MJ kg⁻¹, base seca) para los carbones obtenidos.

Ácido cítrico												
pH = 1,5						pH = 2						
T = 200 °C			T = 220 °C			T = 200 °C			T = 220 °C			
4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	
H/C	1,21	0,99	0,92	0,99	0,99	0,84	1,33	1,27	1,15	1,21	1,09	0,99
O/C	0,31	0,26	0,21	0,25	0,19	0,17	0,53	0,47	0,29	0,47	0,30	0,26
PCS	19,0	19,4	20,0	19,4	20,0	20,5	17,0	18,0	19,0	17,5	19,0	19,5
Ácido sulfúrico												
pH = 1						pH = 2						
T = 200 °C			T = 220 °C			T = 200 °C			T = 220 °C			
4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	4 h	12 h	16 h	
H/C	1,07	1,31	1,19	1,14	1,27	1,16	1,39	1,37	1,24	1,08	1,35	1,23
O/C	0,48	0,42	0,37	0,40	0,38	0,37	0,49	0,47	0,46	0,48	0,47	0,46
PCS	16,5	17,5	18,4	17,5	17,8	18,6	16,0	16,8	17,8	16,3	17,0	18,0

De estos resultados se desprende como principal conclusión que con un aumento en la severidad de las condiciones de reacción (es decir, mayor tiempo, acidez o temperatura) se obtiene una mejoría en la calidad del carbón (mayor grado de carbonización y mayor poder calorífico).

En todos los casos, al observar los datos en un diagrama de Van Krevelen, se observa que la reacción de carbonización transcurre mayoritariamente mediante una deshidratación de los materiales de partida, sin notarse diferencias significativas al variar las condiciones, salvo el aumento de la proporción de carbono en el producto.

El poder calorífico de los carbones es sustancialmente mayor al de la materia prima (entre un 23 y un 58 % superior) y, aunque es menor que el valor típicamente mostrado por otros carbones vegetales, lo deja en posición de competir con otros combustibles renovables como la madera, pero sin presentar las desventajas en cuanto a dificultad de almacenamiento y baja densidad que esta presenta, a la vez que permite valorizar una especie vegetal de difícil control y bajo valor.

El contenido de cenizas de los carbones disminuye algo, en forma porcentual, respecto al contenido de cenizas del jacinto de agua seco, pero no se ve afectado de forma significativa al modificar las condiciones del proceso: en todas las muestras ronda el 17 % en base seca. De todas formas, al constituir una cantidad importante del producto, se consideró inaceptable no analizar un uso para esa fracción que quedaría como residuo al realizar la combustión de los carbones obtenidos.

En los ensayos de adsorción de azul de metileno realizados, se determinó que las cenizas tienen capacidad de adsorber este colorante en forma apreciable, alcanzando reducciones del entorno del 30% en la concentración luego de 24 horas en contacto.

Referencias

1. Center, Ted D.; Spencer, Neal R. (1981): The Phenology and Growth of Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) in a Eutrophic North-Central Florida Lake. In: Aquatic Botany, 10, 1-32.
2. Julie A. Coetzee, Roy W. Jones, Martin P. Hill (2014): Water hyacinth, *Eichhornia crassipes* (Pontederiaceae), reduces benthic macroinvertebrate diversity in a protected subtropical lake in South Africa. In: Biodiversity and Conservation, Volume 23, Issue 5, 1319-1330.



3. A. M. Villamagna and B. R. Murphy (2010): Ecological and socio-economic impacts of invasive water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): a review. In: Freshwater Biology, Volume 55, Issue 2, 282-298.
4. Nizamuddin, S. et al. (2017): An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. Renew. Sustain. Energy Rev. 73 1289–1299.
5. Libra, J. A. et al. (2011): Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. Biofuels 2, 71–106.

Carbonización hidrotérmica de residuos biomásicos

M. Ribeiro García*, C. Sobrido Magne*, M. Pascual Bregante*, F. Predebon Martínez*, J. De Vivo**

* Facultad de Química, Universidad de la República. General Flores 2124, 11800 Montevideo, Uruguay

** Facultad de Química, Universidad de la República. General Flores 2124, 11800 Montevideo, Uruguay

Palabras Clave: biomasa, carbonización hidrotérmica, energía.

En este proyecto se estudió el proceso de carbonización hidrotérmica aplicado a distintos residuos biomásicos cotidianos, analizando los productos obtenidos por diversas técnicas, orientadas a dilucidar posibles aplicaciones de los mismos en el sector energético. Se estudió en particular, la influencia de la temperatura y del tiempo de residencia en las características y rendimiento del producto sólido obtenido dentro de unos márgenes preestablecidos. Las materias primas utilizadas fueron hojas de *Platanus acerifolia*, residuos de yerba mate y café. La caracterización del producto incluyó análisis elemental para determinar composición porcentual, así como relaciones O/C, determinación del poder calorífico, contenido de cenizas y de materia volátil.

Introducción

En el mundo actual, se ha instaurado la conciencia de la importancia de sustituir los combustibles fósiles por otras formas alternativas de energía. La biomasa surge como una de las nuevas opciones a ser considerada, y trae consigo considerables ventajas. Principalmente, la posibilidad de reutilizar residuos que de otro modo se descompondrían, ocasionando grandes daños ambientales y elevados costos de gestión. La carbonización, es un proceso que involucra el calentamiento de una materia orgánica en condiciones anaeróbicas, a una temperatura que permita la descomposición térmica de la misma. El producto sólido de esta descomposición, cuando la materia prima de partida es un tipo de biomasa, se denomina biocarbón y posee mayor contenido de carbono que la materia prima de partida. Las posibles aplicaciones de este producto son muy diversas: es un buen material adsorbente, se puede utilizar como fertilizante para distintos tipos de suelo [1], para almacenamiento de CO₂ (contribuyendo a mitigar el efecto invernadero), y como biocomustible sólido para diversos procesos (Peterson et al., 2008, Paraknowitsch et al., 2009).

Es especialmente interesante el proceso conocido como carbonización hidrotérmica, en el que la carbonización tiene lugar en reactores cerrados con vapor de agua a alta presión y temperaturas medias. Este tipo carbonización de la materia residual es un tratamiento ampliamente ventajoso respecto a otros procedimientos utilizados como los clásicos procesos biológicos. En primer lugar, se lleva a cabo en un tiempo considerablemente menor. Unas horas son suficientes, en contraste con los días o meses que son necesarios para realizar el tratamiento biológico. En segundo, se pueden manejar residuos tóxicos que no pueden ser tratados bioquímicamente. Las altas temperaturas a las que se somete la muestra, en un rango de tiempo considerable permite la destrucción de posibles patógenos o contaminantes orgánicos presentes en la misma.

Generalmente, la carbonización hidrotérmica se realiza en un rango de temperaturas que va de los 180 a los 220 °C, y presiones máximas de 20 bar, esta última lograda por la evaporación de parte del agua del medio de reacción. En estas condiciones se maximiza el rendimiento de los productos sólidos. Una de las ventajas más importantes de esta técnica en particular (con respecto por ejemplo a la pirólisis seca), es que al hacerse en un medio acuoso, permite trabajar con un gran número de materias primas con alto contenido de humedad.

Materiales y métodos

Se recolectaron las materias primas: residuos de yerba mate, café y hojas (específicamente una mezcla de hojas de: plátano, álamo y parra virgen) y se efectuó una molienda para reducir el tamaño de partícula de las muestras. Las mismas fueron sometidas a secado en estufa para determinar el contenido de humedad presente en ellas y para facilitar el almacenamiento. Se tomaron algunas muestras de esta materia prima y se le realizaron los siguientes ensayos: determinación del contenido de cenizas por diferencia de masa al quemar por 24 horas la muestra a 900 °C en una mufla, determinación del contenido de volátiles analizando la pérdida de masa que experimenta la muestra al introducirse en una mufla a 900 °C por un tiempo de 7 minutos y determinación del poder calorífico en un calorímetro Parr modelo 6200.

Se realizó la carbonización de las distintas materias primas en una bomba de digestión ácida Parr 4744 de 45 mL de capacidad. A la muestra a carbonizar se le agregó ácido sulfúrico 0,1 M en cantidad necesaria para trabajar siempre con una relación de masa seca: agua del 12,5 % aproximadamente. Se manejaron como variables del proceso: la temperatura y el tiempo de reacción, realizando corridas de 1, 3 y 8 horas variando la temperatura entre 180, 200 y 220 °C. El producto sólido obtenido se filtró a vacío y se secó en estufa por 24 horas. A estos productos de carbonización obtenidos se le realizaron los mismos ensayos mencionados para la materia prima, así como el análisis de la composición elemental.

Resultados y discusión

Con respecto a la caracterización del biocarbón obtenido se destacan los valores de poder calorífico superior que son similares a los reportados para otros combustibles a base de biomasa (por ejemplo, para los residuos forestales, corteza de distintos árboles y astillas de madera los valores oscilan entre 20 y 25 MJ/kg) y en todos los casos fueron superiores a los obtenidos para la materia prima correspondiente en un 15 a un 25 %. En términos generales, las muestras de café y yerba mostraron los mejores resultados, obteniéndose valores de Poder Calorífico Superior (PCS) próximos a 25 MJ/kg para las corridas que se efectuaron a 220 °C: corrida 13 (1 hora), corrida 14 (3 horas) y corrida 15 (8 horas).

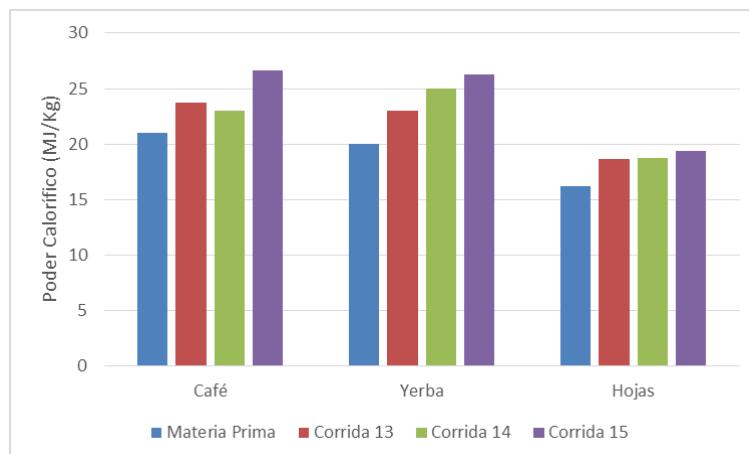


Figura 1. Comparación del Poder calorífico de los distintos carbones obtenidos a 220 °C con la variación del tiempo de reacción, así como con la materia prima de partida.

A su vez, para el café, el contenido de cenizas resultó ser despreciable y el porcentaje de volátiles promedió un 75 % para las corridas analizadas. También se determinó que el contenido de cenizas en el carbón de yerba es muy pequeño (menor al 0,1 %) y también cuenta con un alto porcentaje de material volátil: 81 % para las corridas a 220 °C, todas cualidades útiles en procesos de combustión directa. Como punto débil, los rendimientos básicos obtenidos en mismas condiciones de reacción son ligeramente inferiores que los obtenidos para el carbón de café (en promedio un 10 % menor para las corridas de 1 y 3 horas, disminuyendo la diferencia a menos del 5 % en las corridas de 8 horas). En ambos casos, los resultados de la composición elemental obtenidos fueron muy similares, destacándose una alta proporción de carbono (59-61 %), y un contenido de azufre menor al 0,5 % (proveniente del ácido sulfúrico utilizado en el medio de reacción) en todos los análisis realizados lo cual es un punto a favor para estos productos desde la perspectiva medioambiental. Para las hojas, los resultados en promedio son los que más difieren con el resto. Desde valores de PCS algo menores: entre 18 y 19 MJ/kg, a un contenido de cenizas de aproximadamente un 10 % y de material volátil en el entorno de 60 %. El contenido de azufre en el carbonizado es algo más elevado (1 %) y el de carbono es menor (50 %). En base a esto, se puede concluir que de las tres materias primas estudiadas es la que ofrece menores beneficios para su aplicación energética.

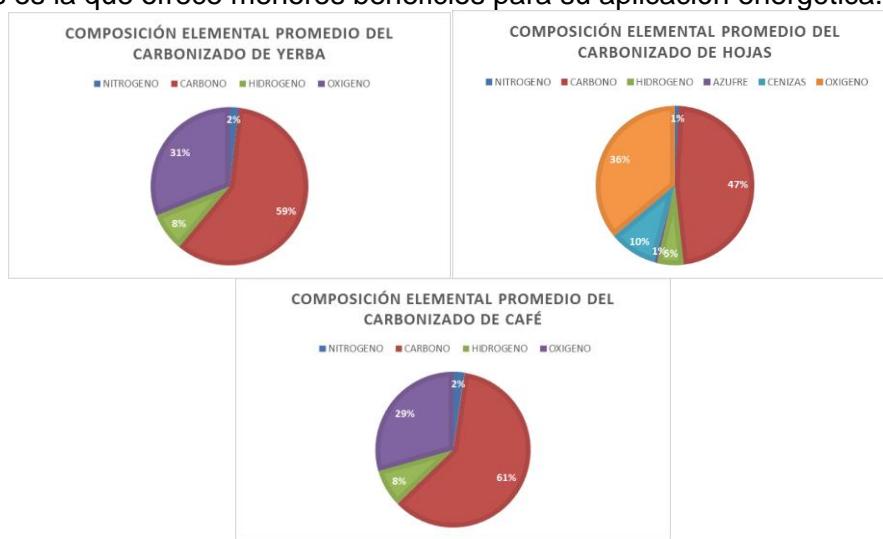


Figura 2. Composición elemental promedio de los carbones obtenidos.

Con respecto a las variables estudiadas en el proceso de carbonizado, se concluyó que los ensayos realizados mostraban los mejores resultados (respecto a PCS y volátiles) para los carbones obtenidos en las condiciones de mayor temperatura y tiempo de reacción. El rendimiento másico fue una variable principalmente afectada por el tiempo de reacción, disminuyendo este en hasta 5-10 % al incrementar de 3 a 8 horas. La única excepción a esto fueron las hojas donde ocurrió lo inverso, hecho razonable por el aumento del contenido de cenizas con el tiempo de estadía. La composición elemental no sufrió cambios significativos en las diferentes corridas.

Referencias

1. Quesada, J. (2012). La carbonización de residuos biomásicos: una exploración con perspectivas emocionantes. *Tecnología en Marcha*. Vol.25, Nº5, 14-21.
2. Peterson, A; Vogel, F; Lachance, R; Fröling, M; Antal, M; Tester, J. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1, 32-65.
3. Paraknowitsch, A.T; Antonietti, M. (2009). Carbon Colloids Prepared by Hydrothermal Carbonization as Efficient Fuel for Indirect Carbon Fuel Cells. *Chem. Mater.*, 21, 1170-1172.

CAPITULO 2.
APLICACIONES CATALITICAS CON MATERIALES DE
CARBONO

Catalizadores Sólidos Obtenidos de la Carbonización Hidrotérmica del Endocarpio de Coco y su Aplicación en la Producción de Biodiesel

R.A. Quevedo-Amador ^{*}, H.E. Reynel-Ávila ^{**}, D.I. Mendoza-Castillo ^{***}, A. Bonilla-Petriciolet ^{*}

^{*} Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos 1801, Aguascalientes 20256, México.

^{**} Cátedras CONACYT, Av. Insurgentes 1582 Sur, Ciudad de México 03940, México.

Palabras Clave: catalizadores heterogéneos, carbonización hidrotérmica, biodiesel.

Resumen

En este estudio se utilizó un diseño experimental Taguchi L₉ para la preparación de catalizadores sólidos a partir del endocarpio del coco y carbonización hidrotérmica (HTC). Se evaluó el efecto de la ruta de preparación de los catalizadores sobre su desempeño en la formación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs). Los resultados mostraron que los catalizadores generaron una formación de FAMEs en el rango de 59.8 - 98.68%. El análisis estadístico de la relación señal/ruido (S/N) del diseño experimental indicó que el impacto de las variables en la preparación de los catalizadores siguió la tendencia: concentración de KOH > tiempo HTC > relación biomasa/H₂O > temperatura HTC. Se realizaron cinéticas de transesterificación a diferentes temperaturas y se ajustaron los datos experimentales con modelos de pseudo primero y pseudo segundo orden para obtener las constantes de velocidad. Se desarrollaron dos rutas de regeneración y se evaluó su desempeño en cada ciclo de reacción. Se realizó la caracterización fisicoquímica de los catalizadores durante la ruta de preparación mediante XRD, FTIR, FRX y SEM.

Introducción

En la actualidad, la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel es una de las estrategias más empleadas debido a su simplicidad, bajo costo de producción y reducido requerimiento energético (Abbaszaadeh y col., 2012). El empleo de catalizadores afecta dicha reacción y éstos son utilizados con el objetivo de acelerar la velocidad de reacción y alcanzar elevados porcentajes de formación de FAMEs (Tan y col., 2016). Desde la perspectiva de un proceso químico verde y con la finalidad de disminuir los costos totales de producción, se ha prestado especial atención a la preparación de catalizadores heterogéneos derivados de biomasas residuales por sus ventajas en términos de bajo costo, disponibilidad y abundancia (Tang y col., 2018). Por otra parte, la HTC es un método ecológico con bajo consumo energético que es útil para la obtención de materiales a base de carbono (Fang y col., 2018). Este trabajo estudió la preparación de catalizadores heterogéneos a partir del endocarpio de coco empleando HTC y su utilización en la obtención de biodiesel.

Materiales y métodos

Para la preparación de los catalizadores, el endocarpio de coco se molvió y tamizó para obtener un tamaño de partícula de 0.420 - 0.149 mm. Las partículas de biomasa se lavaron con agua desionizada y se secaron. Se utilizó un diseño de experimentos ortogonal Taguchi L₉ (ver Tabla 1) para la preparación de estos catalizadores. El precursor se carbonizó mediante HTC en un reactor Hydrion Scientific. El material carbonizado se impregnó con una solución de KOH y una relación de 1 g/mL para obtener el catalizador, el cual se separó de la solución y se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de KOH y, finalmente, se secó. Los catalizadores fueron

evaluados en la reacción de transesterificación empleando una relación metanol/aceite de 19/1, carga de catalizador de 10% en peso, velocidad de agitación de 300 rpm, 60 °C durante 8 h. La relación S/N se analizó estadísticamente para determinar las mejores condiciones para preparar el catalizador. Se obtuvieron cinéticas de transesterificación con el mejor catalizador a 50, 60 y 70 °C. Se estudió la reutilización del catalizador empleando dos rutas de regeneración: ruta 1 = lavado con metanol y ruta 2 = ruta 1 + activación térmica. Se emplearon las técnicas de XRD, FTIR, FRX y SEM para caracterizar a los catalizadores.

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra los rendimientos de la HTC y el desempeño de los catalizadores para la obtención de FAMEs en la transesterificación.

Tabla 1. Diseño experimental Taguchi L₉ para la preparación de catalizadores y su desempeño en la formación de FAMEs.

Catalizador	Biomasa/H ₂ O en peso	Tiempo, h	Temperatura, °C	Concentración de KOH, M	Rendimiento de HTC, %	FAMEs, %
1	1/3	12	200	1	60.50	92.74
2	1/3	18	225	2	59.13	92.05
3	1/3	24	250	4	58.20	92.57
4	1/2	12	225	4	68.00	87.66
5	1/2	18	250	1	59.30	64.98
6	1/2	24	200	2	64.36	64.95
7	1/1	12	250	2	58.96	97.03
8	1/1	18	200	4	65.18	98.68
9	1/1	24	225	1	59.45	59.81

Se obtuvieron rendimientos de 58.2 - 68.0% para la obtención de los soportes mediante HTC. Los catalizadores mostraron una formación de FAMEs entre 59.81 y 98.68%. Por otro lado, se identificaron las mejores condiciones de preparación del catalizador para incrementar sus propiedades para la obtención de FAMEs. Se realizó el análisis de S/N (Figura 1) incluyendo su varianza. El análisis estadístico indicó que las variables estudiadas en la preparación de los catalizadores presentaron el siguiente impacto en la obtención de FAMEs: concentración de KOH > tiempo HTC > relación biomasa/H₂O > temperatura HTC.

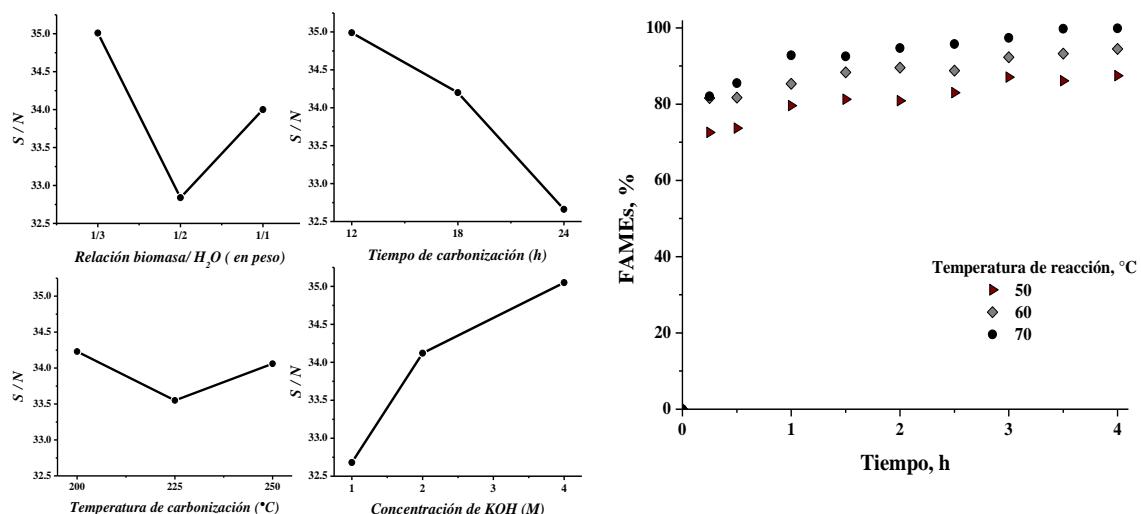


Figura 1. Análisis de S/N del proceso de preparación de catalizadores a partir del endocarpio de coco.

Figura 2. Cinéticas de transesterificación para la obtención de biodiesel a diferentes temperaturas.

Se preparó el mejor catalizador para realizar las cinéticas de reacción y los experimentos de reutilización. Las cinéticas de reacción se muestran en la Figura 2. Se observa que la velocidad de reacción fue rápida, endotérmica y se logró una formación de FAMEs de 71 - 92% en la primera hora. El mayor porcentaje alcanzado de formación de FAMEs fue 99%. Las constantes de velocidad calculadas se muestran en la Tabla 2. Estadísticamente, el modelo de pseudo segundo orden fue el más adecuado para describir estas cinéticas. La energía de activación fue 47.92 kJ/mol y se confirmó que dicha transesterificación fue controlada químicamente y no existen limitaciones de transferencia de masa (Ashok y col., 2021).

Tabla 2. Parámetros de las cinéticas de transesterificación para la obtención de biodiesel a diferentes temperaturas.

Temperatura, °C	Modelos			
	Pseudo primer orden k_1, min^{-1}	R^2	Pseudo segundo orden $k_2, \text{L/mol}\cdot\text{min}$	R^2
50	0.0583	0.66	0.0887	0.97
60	0.0912	0.98	0.1722	0.96
70	0.0994	0.99	0.2492	1.00

Se evaluó el desempeño del catalizador gastado mediante dos rutas de regeneración en cada ciclo de reacción. Los resultados indicaron que catalizador tratado mediante la ruta 1 conservó el mismo porcentaje de formación de FAMEs que el catalizador en el primer ciclo. Sin embargo, en el tercer ciclo de reacción solamente se logró un 38.9% de conversión de FAMEs. El catalizador regenerado por la ruta 2 alcanzó una formación máxima de FAMEs en el segundo y tercer ciclos de 71.3 y 65%, respectivamente.

El análisis de DRX permitió identificar la presencia de carbonato de potasio hidratado ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) en la superficie de los catalizadores y también se identificó la presencia de K en dichos materiales mediante FRX. Por otro lado, los espectros de FTIR mostraron un aumento en la intensidad en las bandas de adsorción de 3330 - 3350, 1600 y 1065 cm^{-1} , los cuales indicaron que los grupos funcionales orgánicos de estas regiones aumentaron durante la etapa de modificación alcalina. Las micrografías SEM indicaron que los catalizadores presentaron una superficie rugosa e irregular. Los catalizadores son poco porosos y con baja área superficial, es decir, 1.7 - 2.9 m^2/g .

Estos resultados demostraron que la ruta de preparación del catalizador juega un papel fundamental para mejorar la producción de biodiesel. Los catalizadores reportados en este estudio son una alternativa de bajo costo para obtener biodiesel mediante transesterificación.

Referencias

1. Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R. and Najafi, G. (2012) Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Convers. Manag.* **63**, 138-148.
2. Ashok, A., Ratnaji, T., John Kennedy, L., Judith Vijaya, J. and Gnana Prakash, R. (2021) Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renew Energy* **163**, 480-494.
3. Tan, Y.H., Abdullah, M.O. and Hipolito C.N. (2016) Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Appl. Mech. Mater.* **833**, 71-77.
4. Tang, Z.E., Lim, S., Pang, Y.L., Ong, H.C. and Lee, K.T. (2018) Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **92**, 235-253.
5. Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. and Gao, B. (2018) Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng. Chem.* **57**, 15-21.

Materiales Carbonosos Adsorbentes. Aplicaciones Ambientales y Analíticas.

A. E. Orduz^{*}, C. Acebal, G. Zanini

^{*}INQUISUR, Universidad nacional del sur (UNS)-CONICET, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. Angie.orduz@uns.edu.ar

Palabras Clave: Carbón Activado, Nanotubos de Carbono, Perlas de Alginato.

Introducción: El masivo y despreocupado consumo de productos industriales y/o agrícolas, genera constante contaminación. Esta contaminación repercute principalmente en los cuerpos de agua, presentando problemas ambientales y con impactos en la salud humana. En los países en los cuales la agricultura es una parte importante de la economía, la contaminación de las aguas superficiales y de consumo con herbicidas es una preocupación que requiere tanto la búsqueda de soluciones para la descontaminación como en el tratamiento de las muestras para su cuantificación. Entre los herbicidas utilizados en Argentina se encuentran el ácido 2,4 diclorofenoxyacético (2,4-D) y el paraquat (PQ)¹ y dentro de las tecnologías de remediación de aguas, los procesos de adsorción son de gran interés ante otras técnicas de eliminación porque son sencillos de operar y no generan subproductos indeseables. Por otro lado, los procesos de adsorción/desorción automatizados utilizando minicolumnas, son muy útiles para el tratamiento de muestras con fines analíticos de preconcentración.

Entre los adsorbentes utilizados para estos procesos y aplicaciones mencionadas se destacan los materiales carbonosos, como el carbón activado (CA), nanotubos de carbono (NTC), grafeno (G), carbono mesoporoso (CMS), entre otros². El desarrollo de nuevos materiales formados por biopolímeros, sustancias carbonosas y en algunos casos sólidos inorgánicos como arcillas del tipo montmorillonita (MMT), son de gran interés para sintetizar biocomposites, dando lugar así a materiales más versátiles, fáciles de manipular y en el caso de los NTC para evitar aglomeraciones al trabajar en medios acuosos. El biopolímero alginato (ALG) posee la propiedad de formar geles en presencia de iones como calcio y permite encapsular en dichos geles el sólido de interés. Si bien hay información del uso de este tipo de materiales en estudios de eliminación de contaminantes, hay poca información de su aplicación en métodos analíticos de preconcentración³.

El objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y aplicación de materiales carbonosos y biocomposites, para la adsorción de herbicidas en aguas y para la adsorción/desorción en minicolumnas con fines analíticos de preconcentración.

Materiales y Métodos:

Los materiales carbonosos utilizados fueron 1) CA proveniente de cascara de maní (un residuo importante en el sur de la provincia de Córdoba, Argentina), 2) Biocomposites formados por a) CA encapsulados en el biopolímero ALG (CA-ALG) b) CA+MMT encapsulados en ALG (CA-MMT-ALG) c) NTC encapsulados en ALG (NTC-ALG). Para formar los biocomposites y encapsular los materiales carbonosos en el biopolímero, se formó el hidrogel en presencia de iones Ca²⁺ en forma de esferas de aproximadamente entre 0.15 - 0.25 cm de diámetro en húmedo a las que se llamó perlas.

La síntesis de las perlas se realizó partiendo de una solución de ALG al 1% p/v en NaCl 0,01 M. Una vez disuelto el ALG, se le adicionó el sólido de interés (CA, MMT o suspensión de NTC en agua desionizada al 1% p/v usando el ultrasonido durante 2 h)

en agitación constante hasta lograr una completa homogenización. Luego, con una micropipeta se dejó caer gota a gota la mezcla homogénea sobre una solución de CaCl_2 0,1 M formando las perlas.

Se realizó la caracterización del CA a través de área BET, FIT-IR, movilidad electroforética y titulaciones ácido-base para evaluar los diferentes grupos superficiales disponibles. Las perlas fueron caracterizadas por Microscopía electrónica de Barrido (SEM), fotografía digital y por FIT-IR. Para el sistema en batch se realizaron cinéticas e isotermas de adsorción y también se implementó una columna de preconcentración y extracción usando un sistema automatizado simple.

Resultados y conclusiones:

La Figura 1 muestra las fotografías digitales de las perlas húmedas de CA-ALG y NTC-ALG. La Figura 2 muestra las micrografías SEM de perlas de ALG, CA-ALG y NTC-ALG donde se observa claramente los poros formados por el alginato en las perlas de ALG solas además se destaca que en el interior de las perlas de CA-ALG y NTC-ALG se puede observar la presencia de cada uno de los materiales encapsulados. En cuanto al resto de las caracterizaciones, mostraron las características típicas de las sustancias carbonosas involucradas y del resto de los componentes.

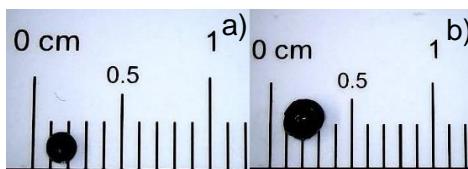


Figura 1. Fotografía Digital a) CA-ALG b) NTC-ALG

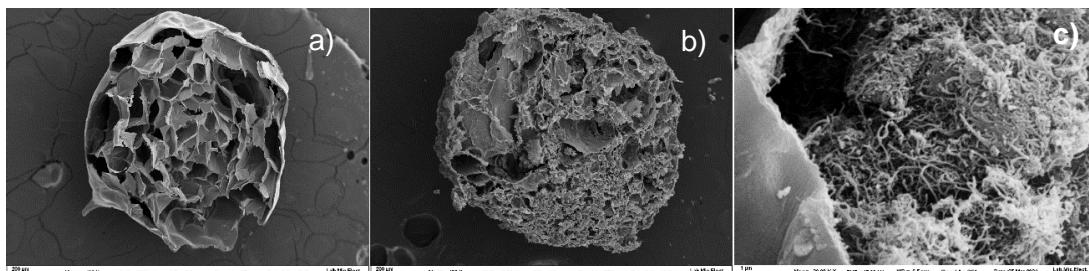


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido de a) ALG b) CA-ALG c) NTC-ALG

En todos los casos se observó que los materiales utilizados son buenos adsorbentes de los herbicidas propuestos y en el caso del 2,4-D es ampliamente dependiente del pH. En el caso de los biocompositos CA-MMT-ALG, se observa claramente una mayor afinidad por el 2,4-D los que poseen mayor cantidad de CA y una mayor afinidad por PQ los que poseen mayor cantidad de arcilla. Esto puede explicarse por las características químicas de los herbicidas. En el caso del PQ posee cargas positivas no variables con el pH lo que hace que interaccione con la superficie de la arcilla y en el caso del 2,4-D, sus grupos funcionales interaccionan fundamentalmente por puente de hidrógeno e interacciones de London con la superficie del CA.

Se realizaron estudios de CA y de CA-ALG en minicolumnas las cuales mostraron que el CA y el CA encapsulado en alginato remueve el 2,4-D y que el método de encapsulamiento facilita los procesos de reutilización del CA. También, se realizaron pruebas preliminares en columnas utilizando NTC-ALG las cuales mostraron que los NTC encapsulados en la perlas de alginato facilitan el procedimiento de adsorción, solucionando problemas de sobrepresiones y aglomeraciones comunes en las minicolumnas llenas con NTC.



Referencias

1. I.P.P. Cansado (2017) Adsorption of MCPA, 2,4-D and diuron onto activated carbons from wood composites, Cienc. e Tecnol. Dos Mater. 29 e224–e228.
2. S.H. Tang, (2020) Development of activated carbon pellets using a facile low-cost binder for effective malachite green dye removal, J. Clean. Prod. 253 119970.
3. H.B. Quesada, (2020) Chitosan, alginate, and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants, Int. J. Biol. Macromol. 164 2535–2549

Photocatalytic Turnover Number for Nanoporous Carbon-based Remediation of Polluted Water

J. Matos*, P.S. Poon**

* Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Santiago, Chile.

** Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

Palabras Clave: Turnover number, Graphene, Polluted water.

In this work, the classical metal- and semiconductor-based and metal-free carbon-based photocatalysis will be presented. Examples from our group [1,2] will show the influence of the pore size distribution and surface chemistry of nanoporous carbon-based materials in aqueous-phase photocatalytic reactions related with polluted water remediation. The potential of the confining pore effect of nanoporous carbons and the intrinsically photochemical activity of heteroatom-containing surface functional groups. Chemicals will be also revised and discussed.

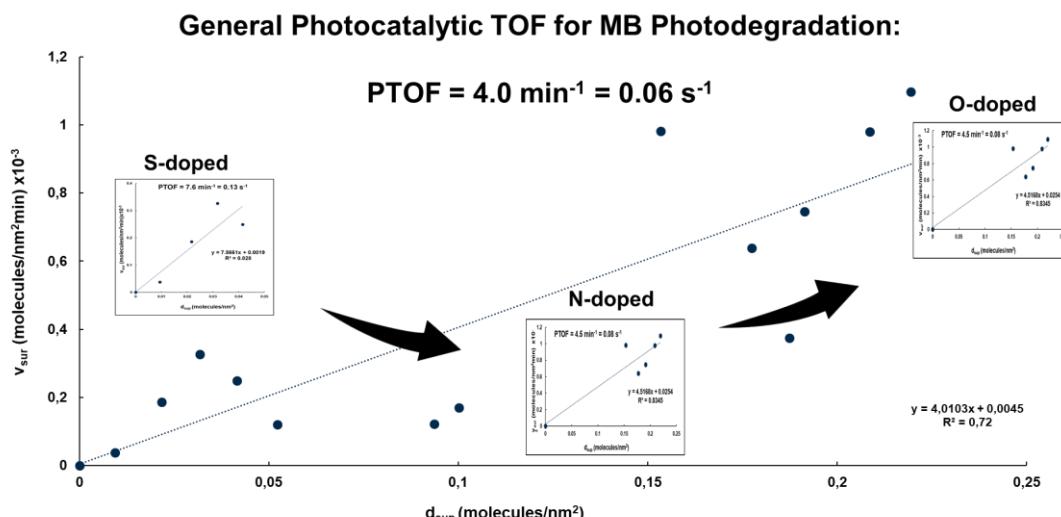


Figura 1. General photocatalytic turnover frequency for methylene blue photodegradation as a function of the heteroatom.

It is concluded that for a correct description of the active sites in metal-free and semiconductor-free photocatalytic reactions, that new definition is required to correctly report the photocatalytic turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) in terms of the textural and surface properties. Based on the surface density of adsorbed molecules, our group have reported [1-5] a global surface reaction-rate constant that corresponds to a new definition of the TON to establish the photocatalytic activity of metal-free carbon-based photocatalysts (**Figure 1**). This new kinetic parameter would permit to normalize the photocatalytic activity as a photocatalytic TOF, here denoted as PTOF, which is highly dependent of the pore size distributions and chemical surface groups of nanoporous carbons and the formation of interfacial phases.

Referencias

1. Fernández de Cordoba, M.C., Matos, J., Montaña, R., Poon, P.S., Lanfredi, S., Praxedes, F.R., Hernández-Garrido, J.C., Calvino, J.J., Rodríguez-Aguado, E., Rodríguez-Castellón, E., Ania C.O (2019) Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. *Catalysis Today* **328**, 125-135.
2. Matos, J., Ocares-Riquelme, J., Poon, P.S., Montaña, R., García, X., Campos, K., Hernández-Garrido, J.C., Titirici M.M (2019). C-doped anatase TiO₂: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *J. Colloid Inter. Science* **547**, 14-29.
3. Bandosz, T.J., Policicchio, A., Florent, M., Li, W., Poon P.S., Matos J (2020) Solar light-driven photocatalytic degradation of phenol on S-doped nanoporous carbons: The Role of functional groups in governing activity and selectivity. *Carbon* **156**, 10-23.
4. Matos, J., Arcibar-Orozco, J., Poon, P.S., Pecchi, G., Rangel-Mendez J.R (2020) Influence of phosphorous upon the formation of DMPO-•OH and POBN-O₂•⁻ spin-trapping adducts in carbon-supported P-promoted Fe-based photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **391**, 112362.
5. Ania, C.O., Armstrong, P.A., Bandosz, T.J., Beguin, F., Carvalho, A.P., Celzard, A., Frackowiak, E., Gilarranz, M.A., László, K., Matos, J., Pereira M.F.R (2020) Engaging nanoporous carbons in "Beyond Adsorption" applications: Characterization, challenges and performance. *Carbon*. **164**, 69-84.

Agradecimientos

P.S. Poon thanks ANID-PIA/APOYO CCTE AFB170007. J. Matos acknowledges the Chilean projects: ANID-FONDECYT 1190591 and the Millennium Science Initiative Program-NCN17-040.

Estudio del efecto del tamaño del catalizador flotante en la síntesis de nanotubos de carbono (NTsC)

M. Vazquez-Pufleau*, L. Arevalo*, I. Gómez-Palos*, A. Mikhalchan* y J. J. Vilatela García*

* Instituto IMDEA Materiales, Calle Erik Kandel 2, 28906 Getafe, Madrid,
miguel.vazquez@imdea.org

Palabras Clave: Nanotubos de carbono, catalizador flotante, control de tamaño de catalizador.

Los nanotubos de carbono (NTsC) son un material promisorio que ha mostrado tener propiedades asombrosas y muy superiores a materiales convencionales a nivel nanoscópico. Sin embargo, para explotar dichas propiedades es necesario ensamblar el material en una forma macroscópica, como un hilo por ejemplo, que puede ser útil a nivel práctico. Desafortunadamente, en este paso existe la problemática que dichas propiedades estupendas a nivel nanoscópico no se logran transforman en propiedades macroscópicas tan sorprendentes. Por esta razón, en este trabajo hemos estudiado el comportamiento que tiene el tamaño de las nanopartículas catalizadoras empleadas en su síntesis para evaluar su comportamiento mecanístico durante la síntesis y así poder tener mejor noción de cómo afecta en las características de los nanohilos en sí y su posterior implementación en aplicaciones macroscópicas.

Introducción

Los nanotubos de carbono (NTsC) son materiales con propiedades fabulosas y gran potencial [2]. Pero por más impresionante que sea un material, para poder ser llevado a aplicaciones reales, fuera de laboratorio, se requiere que su síntesis se pueda escalar. La síntesis de NTsC por catalizador flotante y en continuo es un proceso que ha demostrado su potencial de ser llevado a escalas industriales [1], aunque todavía hay retos importantes que resolver para bajar costos y mejorar la calidad del producto para así lograr la amplia implementación comercial de los NTsC [3]. Una parte crítica a comprender en el proceso es el mecanismo de formación de subproductos que no solo bajan el rendimiento general de la reacción de precursores hacia NTsC, sino que también quedan como residuos impregnados en la fibra y pueden deteriorar de forma sustancial las propiedades mecánicas del material. Por otro lado, en ocasiones algunos productos secundarios de la reacción podrían tener propiedades interesantes y ser en realidad deseables. En cualquier caso, una comprensión mecanística de los procesos que ocurren de forma competitiva a la formación de NTsC continúa siendo una tarea imperiosa.

Materiales y métodos:

Los nanotubos de carbono fueron sintetizados en un reactor de catalizador flotante que se ha descrito con anterioridad [4]. A grandes rasgos el reactor es un horno de tubo de alúmina en cuyo interior se introducen los ingredientes para formar NTsC. Estos suelen ser una fuente de carbono, una fuente del catalizador (hierro) y una fuente de promotor (azufre). En este estudio se compara por un lado la síntesis de NTsC añadiendo el catalizador ya como nanopartículas en el reactor, mientras que en el otro se añade en forma de precursor líquido como ferroceno. En ambos casos se forman partículas de hierro que actúan como catalizadores flotantes y son la base sobre la cual los nanotubos de carbono emergen, sirviendo de puente entre la reacción en fase gas y el crecimiento del NTC. De esta forma se logra efectivamente observar el efecto del tamaño de partícula en la síntesis de NTsC así como la formación de productos secundarios diferentes en cada caso. Un esquema del reactor utilizado se aprecia en la Figura 1.

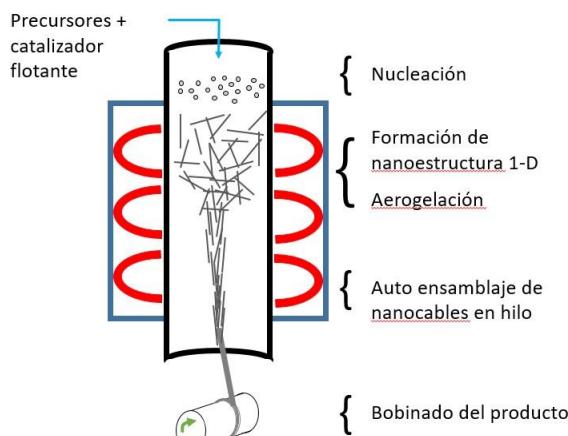


Figura 1: Esquema del reactor y breve descripción mecanística de la producción de NTsC en su interior

Resultados

En la Figura 2 se muestran los NTsC que se obtuvieron al final de la reacción vistos bajo microscopía electrónica. Para el caso de nanopartículas de catalizador añadido no fue posible lograr un bobinado de los NTsC en todos los casos. Por otro lado, el hilado de material a partir de ferroceno ya se ha optimizado y se logra un bobinado correcto de forma estándar.

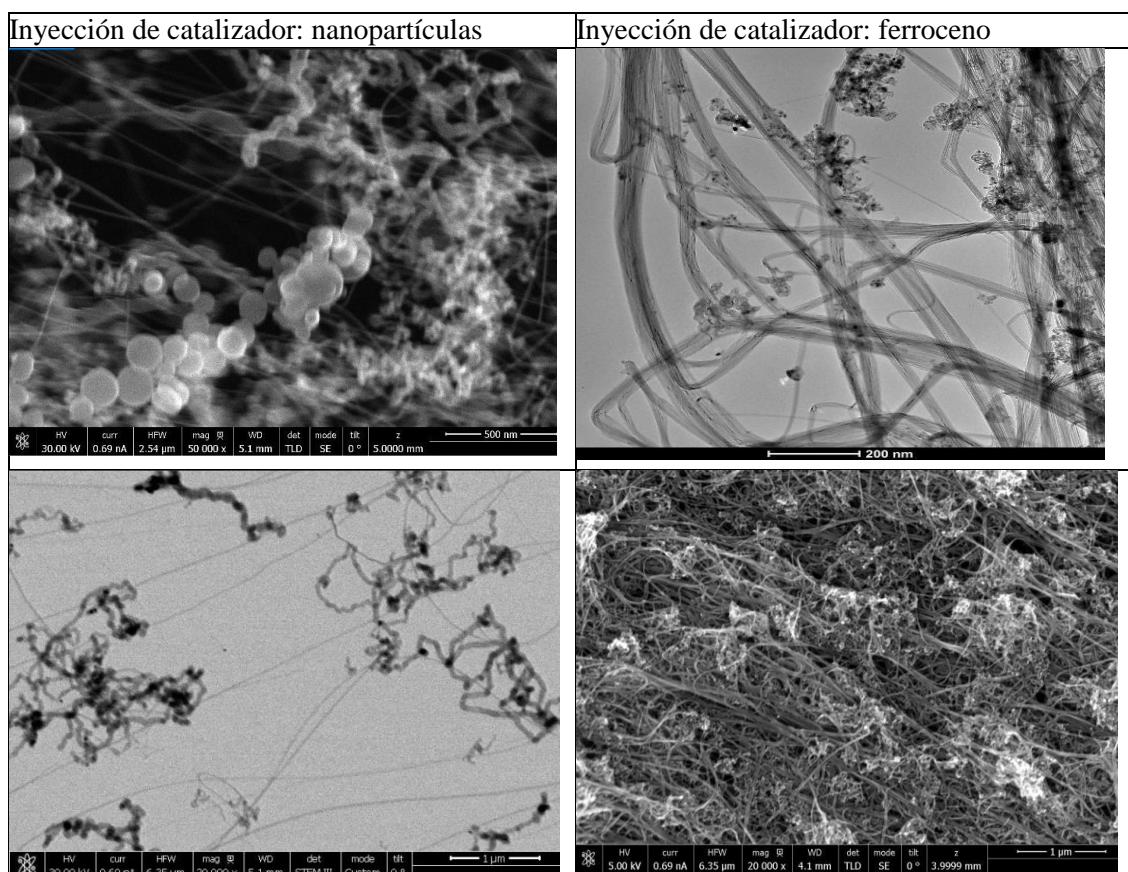


Figura 2 La producción de NTsC por medio de catalizador añadido en forma de partículas comparada a la síntesis mediante inyección de una fuente de hierro en forma de precursor líquido (ferroceno). En el primer caso se aprecian NTsC, nanopulpos y partículas esféricas de gran tamaño. En el segundo caso se ven NTsC y el así llamado carbón amorfo.

Discusión

La comparativa, esquematizada en la Figura 3, proporciona información mecanística de la formación de los NTSC y es el primer paso para comprender de forma cualitativa la existencia de regímenes de operación que favorezcan la síntesis del material con propiedades deseables.

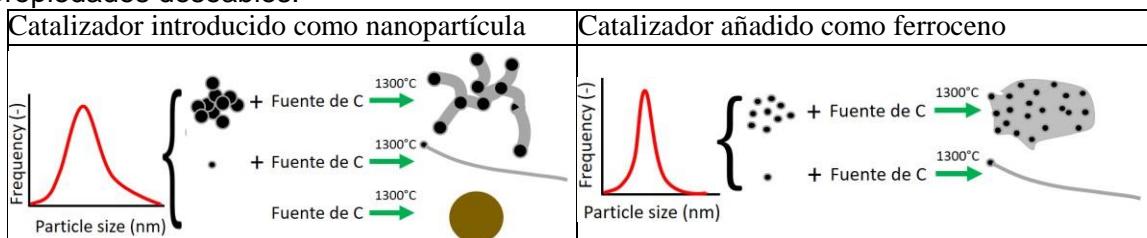


Figura 3 Descripción mecanística comparativa del origen probable de los productos observados bajo microscopía electrónica. Se compara el caso de catalizador añadido como nanopartícula contra el añadido como ferroceno. En ambos casos se forman NTsC pero en el primero también se aprecian nanopulpos que emergen de aglomerados de catalizador y partículas carbonosas por regiones en las que no hay catalizador suficientemente cerca. El subproducto del segundo caso es la formación de carbón amorfó que se deposita en la superficie de catalizador inactivado.

Este estudio proporciona herramientas para mejorar el entendimiento mecanístico del proceso para diferentes tipos de catalizador flotante empleado y muestra como cada modalidad tiene sus peculiaridades. En el caso del catalizador añadido como nanopartícula se observaron la presencia de nanopulpos que crecieron a partir de aglomerados donde las partículas primarias fueron separándose una de otra formando las peculiares estructuras. Por otro lado, fue también notoria la presencia de nanopartículas de gran tamaño posiblemente carbonosas formadas por la pirolisis de la fuente de carbón en zonas del reactor en las que por efectos de transporte no alcanza a llegar el catalizador. Por otro lado, en el caso de la fuente de catalizador injectado en fase líquida (ferroceno), las nanoparticulas de hierro se forman *in situ* en el interior del reactor. En este caso el catalizador no tiene suficiente tiempo de evolucionar a tamaños grandes ya que reacciona con el carbono inmediatamente después de formarse. Por lo que las nanoparticulas de hierro se quedan en tamaños más pequeños y uniformes. Con frecuencia las nanopartículas de catalizador no forman NTsC y quedan inactivadas probablemente recubiertas en una capa de carbón. Dichas partículas inactivadas de catalizador se apelmazan y son recubiertas de carbón amorfó al pasar por el reactor y quedan en el producto final. Este tipo de entendimiento mecanístico es importante de obtener debido a su valor para seleccionar condiciones que favorezcan la formación de NTsC así como materiales derivados con propiedades deseables.

Agradecimientos

Estamos agradecidos con IMDEA Materiales por ser la institución donde se realizó este trabajo, con nuestros colegas y amigos del grupo de materiales nanofuncionales y con nuestra fuente de financiación: European Union Seventh Framework Program under grant agreement 678565 (ERC-STEM)

Referencias

1. Bierdel, M., Buchholz, S., Michele, V., Mleczko, L., Rudolf, R., Voetz, M., & Wolf, A. (2007). Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 244(11), 3939-3943.
2. Vilatela, J. J., & Marcilla, R. (2015). Tough electrodes: carbon nanotube fibers as the ultimate current collectors/active material for energy management devices. *Chemistry of Materials*, 27(20), 6901-6917.
3. Rao, R., Pint, C. L., Islam, A. E., Weatherup, R. S., Hofmann, S., Meshot, E. R., ... & Hart, A. J. (2018). Carbon nanotubes and related nanomaterials: critical advances and challenges for synthesis toward mainstream commercial applications. *ACS nano*, 12(12), 11756-11784.
4. Alemán, B., Reguero, V., Mas, B., & Vilatela, J. J. (2015). Strong carbon nanotube fibers by drawing inspiration from polymer fiber spinning. *ACS nano*, 9(7), 7392-7398



Funcionalización Fotoquímica del Óxido de Grafeno Mediante Reacciones “Click” de TIOL-ENO

A. Piñeiro-García*, S. M. Vega-Díaz*, F. Tristan*, D. Meneses-Rodríguez**,
G. J. Labrada-Delgado***, Wendi Perez-Vigueras*, V. Semetey****

* Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico esq., A. García Cubas S/N, CP 38010, Celaya, Guanajuato, Mexico

** Cátedras-CONACYT CINVESTAV – Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310, Mérida, Yucatán, México

*** LINAN-IPICYT, Camino a La Presa San José 2055. Col. Lomas 4 Sección, CP 78216, San Luis Potosí S.L.P, Mexico

**** Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Palabras Clave: Funcionalización, Oxido de grafeno, selectividad

Resumen:

El óxido de grafeno (GO) es una plataforma que se puede funcionalizar debido a su amplia variedad de grupos funcionales. La funcionalización es un paso crítico en la producción de materiales a partir de GO, utilizados en distintas aplicaciones que van desde la biomedicina, la remediación ambiental y el almacenamiento de energía. Los defectos introducidos en el dominio gráfico durante la oxidación permiten obtener grupos alquenos activos que pueden funcionalizarse mediante reacciones de acoplamiento tiol-eno (ATE). Por lo general, para la funcionalización de GO mediante ATE, se han utilizado iniciadores de radicales térmicos. Estos presentan desventajas tales como tiempos de reacción elevados y una reducción simultánea de GO, perdiéndose posibles grupos funcionales oxigenados que pueden utilizarse posteriormente para una segunda funcionalización. En este trabajo, se estudia la funcionalización fotoquímica del GO por ATE usando cisteamina como molécula de prueba, así como un foto-iniciador de radicales. Esta nueva perspectiva de la ATE foto-inducida proporciona ventajas como tiempos cortos de reacción en condiciones suaves, evitando una reducción posterior del GO, además de ser una reacción ortogonal con alta eficiencia.

Introducción:

El óxido de grafeno (GO) ha adquirido gran importancia debido a su gran área superficial, su amplia variedad de grupos funcionales, además se ha vuelto un precursor del grafeno. En la actualidad se está trabajando en la funcionalización del óxido de grafeno con distintas moléculas con el fin de obtener materiales con distintas propiedades y por lo tanto distintas aplicaciones, como almacenamiento de energía, tratamientos de aguas residuales, biomedicina, entre otros. Los métodos convencionales de funcionalización del GO involucran a los grupos epóxidos, ácidos carboxílicos que son las especies más abundantes en el GO. Normalmente las funcionalizaciones tradicionales se llevan a cabo mediante un agente nucleofílico, sin embargo, estos compuestos pueden interactuar con distintos grupos oxigenados del GO, lo que lleva a baja selectividad de la reacción. Por otro lado, algunas reacciones de funcionalización incluyen calentamiento lo que provoca la reducción del GO. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de rutas de funcionalización del GO que utilicen reacciones ortogonales que permitan generar materiales multifuncionales a base de GO. Después de la oxidación del grafito se generan una gran cantidad de defectos que incluyen vacancias y grupos alqueno ($C=C$). Estos alquenos activos del GO se puede utilizar a través de un acoplamiento de tiol-ene (ATE). Las reacciones ATE consisten en la adición de grupos tiol a alquenos activos. Estas reacciones resaltan al ser consideradas como química “click”



ya que poseen alta eficiencia, ortogonalidad, ofrecen estereoselectividad y regioselectividad y pueden ser utilizadas en condiciones suaves de reacción.

Materiales y Métodos:

El óxido de grafeno se sintetizó mediante el método de Hummers modificado, el material final fue lavado y liofilizado.

Reacción de thiol-ene en GO usando un foto-iniciador (PI): Para la funcionalización fotoquímica de GO usando PI, el GO se dispersó en dimetilformamida (DMF). Después de eso, se mantuvo bajo sonicación para exfoliar el GO. Por otro lado, se prepararon dos soluciones: la primera de clorhidrato de cisteamina (CA) y la segunda de PI. Las soluciones se mantuvieron a 4 ° C hasta su uso. Posteriormente, las tres soluciones se mezclaron y se colocaron dentro de una cámara UV con agitación constante. Este experimento se etiquetó como GO-1. Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales siguiendo el mismo procedimiento que la muestra de GO-1: el primero sin PI (etiquetado como GO-2) y el segundo sin PI y llevando la reacción en oscuridad y agitación (GO-3). Los materiales sólidos obtenidos en la etapa de purificación con etanol se dispersaron utilizando un baño ultrasónico. Posteriormente, los materiales se centrifugaron durante 2 min. Se eliminó el sobrenadante y se añadió NaCl hasta que se completaron 2 mL. Esto se repitió seis veces. Finalmente, todos los materiales se lavaron con agua, se centrifugaron durante 10 min y se retiró el sobrenadante. Este proceso se repitió cinco veces. Al final, todos los materiales se dispersaron en 2 mL de agua.

Resultados:

En la Figura 1 se presentan las imágenes STEM del GO y GO-1 que fueron tomadas con el fin de observar las diferencias morfológicas antes y después de la funcionalización fotoquímica. En la Figura 1a y 1b, el GO exhibió capas extendidas, interconectadas y translúcidas debido al bajo apilamiento de las hojas. Después de la funcionalización química, el GO-1 presenta estructuras separadas, que podrían estar formadas por láminas apiladas funcionalizadas con CA (Figura 1c y 1d). Sin embargo, no se detectaron defectos aparentes en las capas GO, lo que sugiere que las condiciones suaves permitieron preservar la estructura de las hojas de GO.

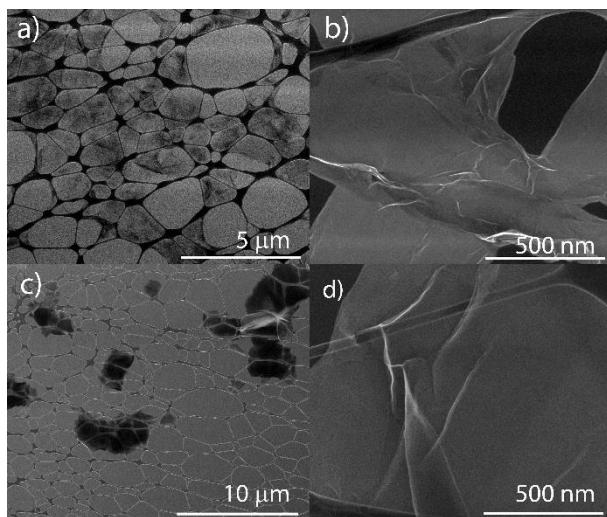


Figura 1. Imágenes de STEM para el GO a diferentes magnificaciones: a) 10000x y c) 100000x. Imágenes de STEM para el GO-1: c) 5000x y d) 100000x.

La caracterización por espectroscopía UV-Vis y GO-CA-PI mostró un desplazamiento hacia el



rojo hasta 250 nm y un pico ancho atribuido al plasmón C = C (etiquetado como π - π^*) en comparación con GO (ver Figura 2a). El cambio en la posición máxima del plasmón C = C se puede atribuir a las cadenas de alquilo del CA que pueden interactuar con el dominio grafítico de GO conduciendo a un desplazamiento hacia el rojo. GO-3 preservó la posición del pico a 228 nm, lo que confirma que no hubo reacción entre GO y CA en la oscuridad utilizando el TER. La Figura 2b muestra el espectro Raman para las diferentes muestras donde la muestra GO-1 exhibió un desplazamiento al azul en la banda G atribuida a un dopaje tipo N por la incorporación de la CA al GO. Las muestras GO-2 y GO-3 no mostraron desplazamientos en G significativos. La figura 2c presenta los resultados de la titulación con fluorescamina donde la muestra GO-1 reveló la señal más intensa de fluorescencia, seguido de GO-2>GO-3>GO. Los resultados de fluorescencia coinciden con los resultados de espectroscopia Raman y espectroscopía de UV-vis, confirmando la funcionalización del GO con CA usando un fotoiniciador de radicales.

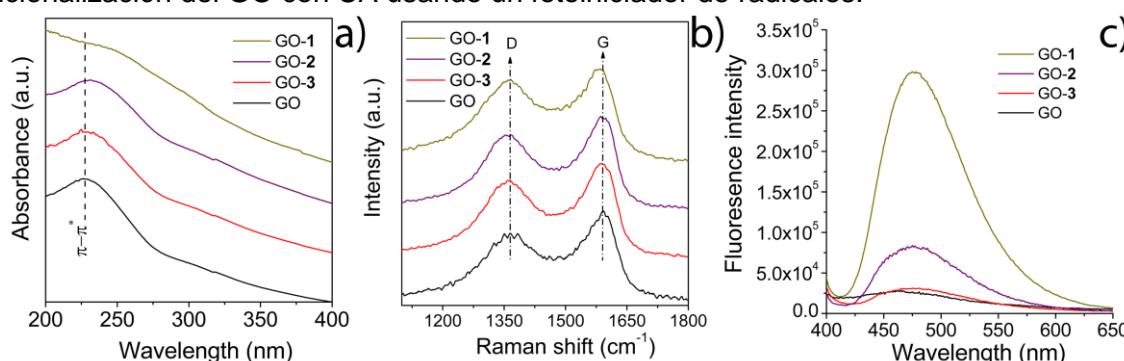


Figura 2. Caracterización de las muestras GO, GO-1, GO-2 y GO-3 por: a) espectroscopía UV, b) especroscopía Raman y b) especremetría de fluorescencia spectrometry ($\lambda_{ex}=390$ nm).

Conclusiones

La funcionalización del GO mediante ATE mostró un alto rendimiento logrado en un tiempo de reacción corto, evitando la perdida de grupos funcionales oxigenados del GO durante la reacción. La funcionalización mostró ser ortogonal ya que no existió evidencia de reacciones secundarias o subproductos tras la funcionalización. Esto último resalta en la funcionalización del GO debido a que se puede llevar a cabo una segunda funcionalización, tomando ventaja de los grupos oxigenados remanentes. Por lo que, las reacciones ATE del GO conducen a la posibilidad del diseño de materiales multifuncionales a base de GO.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el CONACYT beca 465629, el FONCICYT 299044, TecNM proyecto 10702.21-P y la beca como investigador visitante en la École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Finalmente, Ph.D. Vega-Díaz agradece a Asbury Carbons Inc., por la amable donación de materiales.

Referencias

- 1.- Piñeiro-García, A., Vega-Díaz, S. M., Tristán, F., Meneses-Rodríguez, D., Labrada-Delgado, G. J., & Semetey, V. (2020). Photochemical Functionalization of Graphene Oxide by Thiol–Ene Click Chemistry. Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(29), 13033-13041.



Síntesis de nitruro de carbono soportado en carbón activado de bagazo de agave como fotocatalizador libre de metales.

H. E., Zilli Tomita*, J.O., Saucedo Lucero*, V.A., Suárez Toriello** J. A., Arcibar Orozco*

*Centro de Innovación Aplicada en Tecnología Competitiva. Omega 201, Industrial Delta, 37545. León, Gto. México.

**CONACYT-CIATEC, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor • Alcaldía Benito Juárez, C.P. 03940, Ciudad de México.

Autor de correspondencia: javier.arcibar@gmail.com

Palabras Clave: Nitruro de carbono, carbón activado, bagazo de agave
Resumen

En esta investigación se obtuvo un compuesto de nitruro de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) soportado en carbón activado obtenido a partir del bagazo de agave, que es un residuo lignocelulósico de la industria tequilera con la finalidad de contribuir al desarrollo de materiales fotocatalíticos verdes, activos en luz visible.

Introducción

El nitruro de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) es un fotocatalizador libre de metales activo bajo luz visible. Sin embargo, posee una área específica baja (menor $10 \text{ m}^2/\text{g}$) y sufre de una rápida recombinación de pares electrones resultando en una actividad fotocatalítica baja¹. Para mejorar la efectividad y el rendimiento de los fotocatalizadores, se emplean materiales de soporte como el carbón activado para incrementar el área superficial, además, se han observado efectos sinérgicos entre la matriz y la fase activa^{2,3}. El carbón activado comercial es un material obtenido de diferentes materias primas, generalmente de precursores costosos y no renovables como los residuos de petróleo, carbón, lignito, madera, entre otros; por lo que se ha restringido sus aplicaciones. No obstante, casi cualquier material carbonoso puede usarse como precursor para la preparación de carbonos absorbentes, mientras su contenido de carbono sea alto y su porcentaje de compuestos inorgánicos sea bajo⁴. En los últimos años se ha desarrollado el uso de residuos agrícolas como fuente alternativa renovable y económica para la síntesis de AC⁵; además, es una forma de darle valor agregado a estos subproductos que poseen poco o ningún valor económico y, que a menudo presentan un problema para su eliminación o al ser desechados pueden emitir contaminantes al medio ambiente⁶. Por lo que al utilizar residuos agrícolas para la producción de carbón activado, se evitaría que estos desechos orgánicos se quemaren, reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero⁷. En este proyecto se emplea como precursor de carbón activado el bagazo de agave, el cual es un subproducto de la industria tequilera, para obtener soportes de bajo costo y alta área específica para el nitruro de carbono y con ello contribuir al desarrollo de fotocatalizadores libres de metales.

Materiales y Métodos

Para preparar los compuestos de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ soportado en carbón activado a partir de bagazo de agave primero se realizó un pretratamiento del residuo lignocelulósico en donde se lavó para eliminar impurezas y se secó. Posteriormente se mezcló con el agente activante ZnCl_2 y se carbonizarán de acuerdo a las condiciones indicadas en la Tabla 1.



Tabla 1.- Condiciones de activación del bagazo de Agave⁸.

Nombre	Porosidad	Relación ZnCl ₂ /Bagazo	Temp. (°C)	Tiempo activación (min)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Flujo N ₂ (mL/min)
C-BA-A	Alta	3	450	40	10	100
C-BA-M	Media	0.8	400	40	10	100
C-BA-B	Baja	0.4	300	40	10	100

Una vez obtenido el material carbonoso, se colocó en contacto con una solución de diciandiamida y se secó en el horno a 100°C. Después se llevó a una temperatura de 550°C por 4h en la mufla y se dejó enfriar a temperatura ambiente una vez pasado el tiempo. El material obtenido se lavó para eliminar residuos y se secó en el horno a 100°C. Se rotuló los materiales como C-A-g-C₃N₄, C-M-q-C₃N₄ y C-B-q-C₃N₄ para el carbón de porosidad alta, media y baja respectivamente.

Resultados

En los resultados del análisis FT-IR para los carbonos activados a partir de bagazo de agave (Figura 1) se puede observar que casi todas las señales de los grupos funcionales presentes en el bagazo de agave permanecen en los carbonos activados. Se aprecia una diferencia entre el precursor y los carbonos activados en la disminución de la banda entre 3200 a 3600 cm⁻¹ que es correspondiente al grupo funcional hidroxilo, lo que sugiere la eliminación del grupos OH durante el proceso de activación⁸. Las bandas de bandas de absorción a 2850 y 2950 cm⁻¹ que aparecen se atribuyen al estiramiento CH y –CH₂- de grupos alifáticos, mientras que la banda que aparecen a 1710-1680 cm⁻¹ para el grupo carbonilo (C = O)⁸.

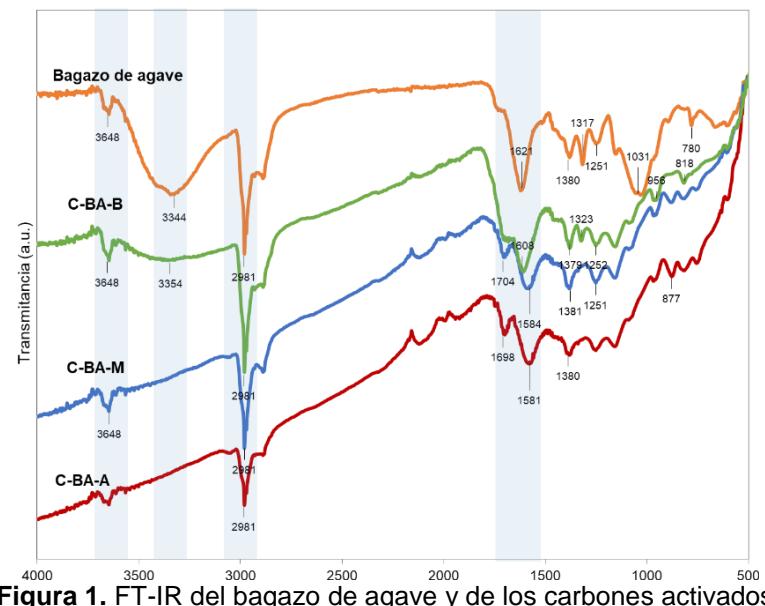


Figura 1. FT-IR del bagazo de agave y de los carbones activados

Para investigar la interacción entre g-C₃N₄ y el carbón activado se realizó un FT-IR (Figura 2) de los materiales preparados. Para el g-C₃N₄ puro las bandas en el rango 3000-3500 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de N-H de los grupos amino del g-C₃N₄, también esta región, parte de la absorción es debido a O-H del agua físicamente adsorbida. Las bandas en 1200–1700 cm⁻¹ son señales características de la presencia de tri- s triazina. Las bandas en 804 y 888 cm⁻¹ están relacionadas con las unidades tri- s triazina y la formación de N-H, respectivamente ⁹. En el caso



de los compuestos, se puede observar que los materiales C-M- g-C₃N₄ y g-C₃N₄ mantienen una estructura similar al g-C₃N₄ en donde se presenta un pico en 2980 cm⁻¹ correspondiente a grupos alifáticos del carbón activado de bagazo de agave. Para el material C-A- g-C₃N₄ se puede notar que el espectro es diferente g-C₃N₄, pero aún hay bandas características correspondientes g- C₃N₄ en 1568 y 1224 cm⁻¹, que son bandas características atribuidas a heterociclos CN¹⁰.

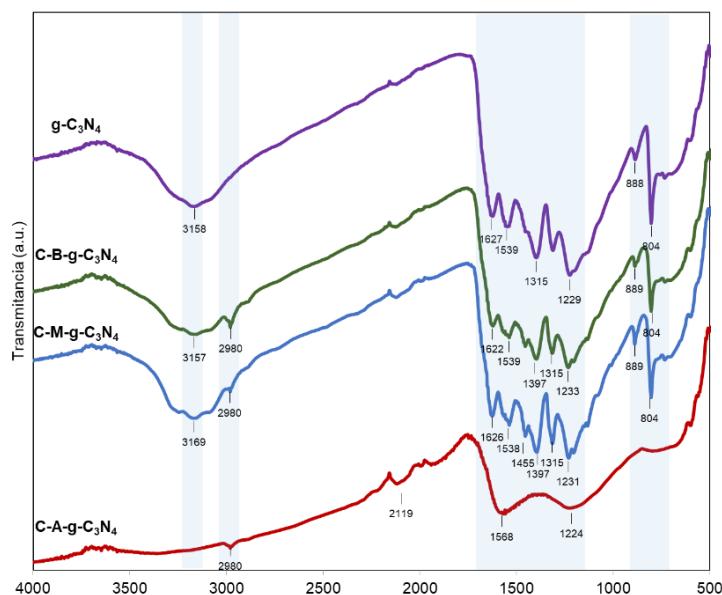


Figura 2. FT-IR de los materiales sintetizados

Los resultados preliminares demuestran que la síntesis de un compuesto con propiedades photocatalíticas y de adsorción a base de nitruro de carbono soportado sobre carbón activado obtenido de bagazo de agave puede contribuir con el desarrollo de materiales photocatalíticos verdes y ser una alternativa para la gestión de los desechos de la industria tequilera.

Agradecimientos

Agradecimientos a Catalina de la Rosa Juárez por su apoyo para la realización de este proyecto. Agradecimientos a CONACYT por la beca para realizar el posgrado.

Referencias

1. Liu, J., Wang, H. and Antonietti, M. (2016) Graphitic carbon nitride “reloaded”: emerging applications beyond (photo) catalysis. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry. 45, 2308–26.
2. Šuligoj, A., Štangar, U., Ristić, A., Mazaj, M., Verhovšek, D. and Tušar, N. (2016) TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier. 184, 119–31.
3. de Pedro, F. and Ania, C. (2014) Photooxidation reactions promoted by the photochemical activity of nanoporous carbons. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, Grupo Español del Carbón. 25–31.
4. Ukanwa, K., Patchigolla, K., Sakrabani, R., Anthony, E. and Mandavgane, S. (2019) A review of chemicals to produce activated carbon from agricultural waste biomass. *Sustainability*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 11, 6204.
5. Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier. 11, 1966–2005.
6. Yuan, Y., Zhang, L., Xing, J., Utama, M.I.B., Lu, X., Du, K. et al. (2015) High-yield



- synthesis and optical properties of gC₃N₄. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry. 7, 12343–50. Vaverková, M., Maxianová, A., Winkler, J., Adamcová, D. and Podlasek, A. (2019) Environmental consequences and the role of illegal waste dumps and their impact on land degradation. *Land Use Policy*, Elsevier. 89, 104234.
- 7. Nieto, C. and Rangel, R. (2011) Production of activated carbon from organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, Elsevier. 34, 1528–37.
 - 8. Balu, S., Velmurugan, S., Palanisamy, S., Chen, S., Velusamy, V., Yang, T. et al. (2019) Synthesis of α -Fe₂O₃ decorated g-C₃N₄/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier. 99, 258–67.
 - 9. Shi, J., Chen, T., Guo, C., Liu, Z., Feng, S., Li, Y. et al. (2019) The bifunctional composites of AC restrain the stack of g-C₃N₄ with the excellent adsorption-photocatalytic performance for the removal of RhB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier. 580, 123701.



Uso de Residuos de Filtros de Cigarro para la Preparación de Catalizadores Magnéticos y su Utilización en la Transesterificación de Aceite de Soya

B.P. Escalera-Velasco*, K.I. Camacho-Aguilar*, H.E. Reynel-Ávila**, D.I. Mendoza-Castillo***, A. Bonilla-Petriciolet*

* Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos #1801, Aguascalientes, Ags., 20256, México.

** Cátedras CONACYT, Av. Insurgentes 1582 Sur, Ciudad de México, 03940, México.

Palabras Clave: catalizador magnético, colillas de cigarro, biodiésel.

En este trabajo se presenta la preparación de catalizadores con propiedades magnéticas para la producción de biodiesel empleando como materia prima el acetato de celulosa obtenido de residuos de filtros de cigarro. Se propusieron dos rutas de preparación y en cada una de ellas se planteó un diseño de experimentos. Los resultados indicaron que los materiales mostraron propiedades magnéticas y catalíticas con un porcentaje de formación de biodiesel hasta del 95.8%.

Introducción

El biodiésel se produce principalmente mediante transesterificación donde reacciona un aceite vegetal o grasa animal con un alcohol en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo (Goldsmith et al., 2018). Una de las desventajas del uso de catalizadores homogéneos es su complicada y costosa separación. Este aspecto operativo puede mejorarse al emplear catalizadores heterogéneos. No obstante, se requiere de un consumo de energía extra para su separación mediante procesos como filtración o centrifugación (Gerpen, 2005). Una alternativa para resolver esta problemática es la utilización de materiales magnéticos que facilitan su fácil recuperación del medio de reacción. Este tipo de catalizadores magnéticos pueden obtenerse a partir de materias primas de bajo costo tales como compuestos lignocelulósicos o biomasa residual (Yan et al., 2008). En particular, los filtros de cigarrillos pueden ser usados como precursor para la preparación de soportes catalíticos. Dichos filtros contienen acetato de celulosa y son clasificados como unos de los desechos tóxicos, no biodegradables y más abundantes en el mundo (Ghosh et al., 2017). La producción anual de filtros empleados en cigarrillos alcanza los 6 billones y aproximadamente el 75% de éstos termina como contaminantes del suelo ya que no son biodegradables y contienen sustancias tóxicas, las cuales representan un riesgo ambiental (Maderuelo-Sanz et al., 2018). Por tanto, en este trabajo se utilizaron colillas de cigarro para la preparación de catalizadores magnéticos, los cuales fueron evaluados en la obtención de biodiesel mediante transesterificación. Se estudiaron dos rutas para la preparación de estos catalizadores.

Materiales y métodos

Los filtros de cigarro se limpiaron, se lavaron con agua desionizada y se secaron. Para la preparación de los catalizadores magnéticos se siguieron dos rutas de síntesis que se describen en la Figura 1. La primera ruta consistió en la pirólisis de los filtros de cigarro para obtener un soporte que fue utilizado para obtener un catalizador con magnetita (Fe_3O_4). Un diseño experimental Taguchi L9 se utilizó para la preparación del catalizador, ver Tabla 1. En la segunda ruta de síntesis se emplearon directamente los filtros de cigarro para incorporar la especie magnética de acuerdo con un diseño factorial completo, ver Tabla 2. Los diseños experimentales permitieron determinar las condiciones de síntesis de los catalizadores para obtener el mayor porcentaje de FAME. El desempeño de estos catalizadores se evaluó en una reacción de

transesterificación con las siguientes condiciones: relación molar 1/110 de aceite de soya/metanol, 18.75% de catalizador respecto al peso del aceite, 5 h y 60 °C. El contenido de FAME en la reacción se cuantificó mediante cromatografía de gases y los catalizadores se caracterizaron con DRX y FTIR.

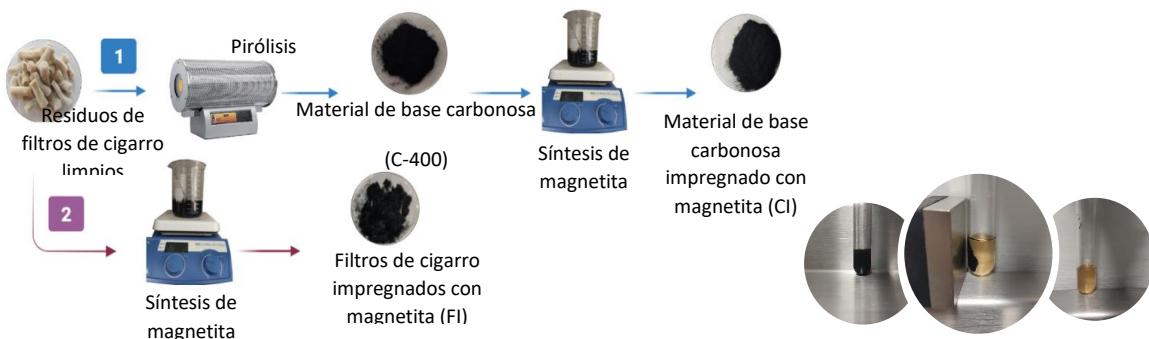


Figura 1. Metodología para la preparación de catalizadores magnéticos a partir de residuos de filtros de cigarrillo.

Figura 2. Proceso de separación del catalizador mediante atracción magnética.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra los resultados de la formación de FAME para los catalizadores obtenidos con la ruta de síntesis 1. Dichos catalizadores presentaron formaciones de FAME entre 3.37 y 90.72%. Un análisis de la relación señal-ruido se utilizó para definir las condiciones de preparación que incrementan la obtención del biodiesel, las cuales fueron: tiempo de contacto de 40 min, tiempo de impregnación de 1.5 h, relación carbón/magnetita de 0.5/1.

Tabla 1. Porcentajes de formación de FAME empleando los catalizadores preparados con las colillas de cigarrillo.

Catalizador	Tiempo contacto, min	Tiempo de impregnación, h	Relación carbón:magnetita	Tratamiento previo	% FAME
1		1	0.5:1	H ₂ O	33.70
2	20	1.5	1:1	NaOH	51.10
3		2	1.5:1	-	17.36
4		1	1:1	-	90.72
5	40	1.5	1.5:1	H ₂ O	27.48
6		2	0.5:1	NaOH	66.04
7		1	1.5:1	NaOH	12.97
8	60	1.5	0.5:1	-	87.14
9		2	1:1	H ₂ O	3.37

La Tabla 2 reporta la formación de FAME empleando los catalizadores magnéticos preparados con la ruta 2. El análisis de varianza de este diseño demostró que las condiciones de preparación de los catalizadores afectan significativamente su desempeño para la formación de FAME. En general, el catalizador 2 presentó el mayor porcentaje de formación de FAME, es decir, 95.8%.

Tabla 2. Porcentajes de formación de FAME empleando los catalizadores magnéticos obtenidos de las colillas de cigarrillo.

Catalizador	Relación filtros de cigarrillo:magnetita	Tiempo de impregnación, h	% FAME
1	1:1	1	0.87
2		2	95.80



3	1.5:1	1	9.23
4		2	92.88
5		1	0.94
6	2:1	2	2.60

La Figura 3a muestra los resultados XRD para la muestra C-400 donde se identifican los picos principales a 25 y 44° que están relacionados con la estructura grafítica del catalizador. Estos picos no se observan en el resto de las muestras ya que tienen una mayor cristalinidad por la presencia de la magnetita que se identifican con los picos localizados en 18.3, 30.2, 35.3, 43.2, 53.5 y 57.3° (Algadami et al., 2018). El resto de los picos que se identifican en el difractograma de la muestra C-400 (es decir, 25.3, 37, 37.9, 38.7, 48, 54 y 55.1°) pertenecen al dióxido de titanio, un aditivo utilizado en la producción de los filtros de cigarrillo cuya finalidad es inducir la fotodegradación del acetato de celulosa (Lee et al., 2014). La Figura 3b presenta los resultados FTIR donde se identifican a las principales bandas de absorción correspondientes a los grupos O-H, C=O y C-O (3400, 1600 y 1100 cm⁻¹). La banda característica de la magnetita se encuentra a 584 cm⁻¹ (Ye et al., 2014). Estos catalizadores son útiles para la obtención de biodiesel y es claro que la ruta de preparación influyó en sus propiedades. Dichos catalizadores fueron recuperados fácilmente por atracción magnética, ver Figura 2.

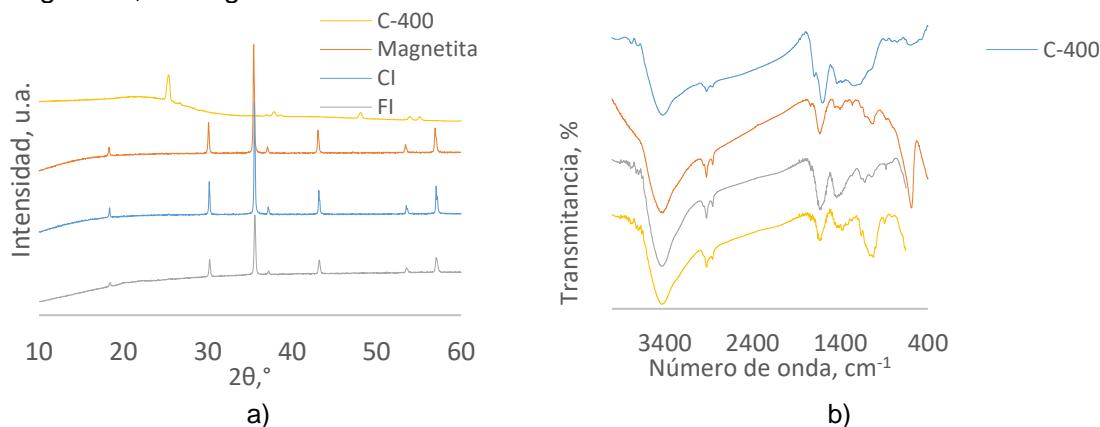


Figura 3. Resultados de a) DRX y b) FTIR del filtro pirolizado (C-400), magnetita y catalizadores.

Referencias

1. Alqadami, A.A., Khan, M.A., Otero, M., Siddiqui, M.R., Jeon, B.H. and Batoo, K.M. (2018) A magnetic nanocomposite produced from camel bones for an efficient adsorption of toxic metals from water. *J. Clean. Prod.* **178**(10) 293-304.
2. Gerpen, J. (2005) Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* **86**(10) 1097-1107.
3. Ghosh, T.K., Sadhukhan, S., Rana, D., Sarkar, G. and Das, C. (2017) Treatment of recycled cigarette butts (man-made pollutants) to prepare electrically conducting material. *J. Indian Chem. Soc. Indian Chem. Soc.* **94**(8) 863-870.
4. Goldsmith, B.R., Esterhuizen, J., Liu, J.X., Bartel, C.J. and Sutton, C. (2018) Machine learning for heterogeneous catalyst design and discovery. *AIChE J.* **64**(7) 2311-2323.
5. Lee, M., Kim, G.P. and Don Song, H. (2014) Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode. *Nanotechnology* **25**(34) 1-8.
6. Maderuelo-Sanz, R., Gómez-Escobar, V. and Meneses-Rodríguez, J. M. (2018) Potential use of cigarette filters as sound porous absorber. *Appl. Acoustics* **129**(11) 86-91.
7. Yan, S., Lu, H. and Liang, B. (2008) Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production. *Energy Fuels* **22**(1) 646-651.
8. Ye, N., Xie, Y., Shi, P., Gao, T. and Ma, J. (2014) Synthesis of magnetite/graphene oxide/chitosan composite and its application for protein adsorption. *Mater. Sci. Eng. C* **45**(7) 8-14.



Estudios experimentales y teóricos de adsorción de cefalexina en materiales nanoporosos de carbón puros y funcionalizados

K. Montiel-Centeno, S. Amaya-Roncancio D. Barrera, J.J. Arroyo-Gómez,
K. Sapag

Laboratorio de Sólidos Porosos, Instituto de Física Aplicada CONICET, Universidad Nacional de San Luis. Ejército de los Andes 950 C.P 5700 San Luis, Argentina.

Palabras Clave: adsorción, cefalexina, carbón nanoporoso

Se sintetizó y funcionalizó un material nanoporoso de carbón para estudiar la adsorción de cefalexina (CFX) con el objeto de futuras aplicaciones. Los materiales sintetizados son un carbón tipo CMK-3 y el mismo funcionalizado con 3-aminopropiltrióxido silano, denominado CMK-3/NH₂. Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en un baño de agitación lineal a 30 °C por 8 h. Las propiedades de estos materiales fueron evaluadas antes y después de la adsorción de CFX mediante isotermas adsorción-desorción de N₂ a 77 K y ATG. Se encontró que las propiedades texturales tienen una fuerte influencia sobre la capacidad de adsorción de CFX. El carbón CMK-3 con valores de superficie específica y volumen total de poros más elevados presentó mayor capacidad de adsorción de CFX (295 mg/g) que el material CMK-3/NH₂ (136 mg/g). Adicionalmente, se realizaron cálculos teóricos para conocer la energía de interacción de la CFX sobre la superficie CMK-3 limpia y con grupos funcionales. Los resultados computacionales se contrastaron con los resultados experimentales donde se pudo observar que hay mejor interacción en la superficie no modificada.

Introducción

Los materiales nanoporosos de carbón (MNC) de tipo CMK poseen interesantes propiedades como alta superficie específica (400-2000 m²/g), porosidad altamente ordenada, presencia de microporos (~1.5 nm) y mesoporos (~4.5 nm), superficie fácilmente modificable, entre otras [1]. Dichas propiedades le brindan a estos materiales potencialidades para ser utilizados en diferentes aplicaciones; como por ejemplo en procesos de adsorción en solución de diversas moléculas, particularmente moléculas grandes donde los carbones activados (principalmente microporosos, con poros hasta 2 nm) no pueden ser utilizados. Por lo tanto, los MNC son potenciales adsorbentes de moléculas farmacéuticas ya sea como vehículo de fármacos para posteriores estudios de liberación controlada, o como adsorbentes para la remoción de fármacos presentes en agua. Tal es el caso de los antibióticos que son uno de los fármacos más empleados en el tratamiento de las infecciones bacterianas, cuyos desechos son considerados contaminantes emergentes.

Con base en lo planteado, se sintetizaron dos MNC de tipo CMK-3, uno puro y el otro a partir del primero que fue modificado con grupos amino funcionales para ser estudiados como adsorbentes del antibiótico cefalexina (CFX). Se caracterizaron mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K y análisis térmico, estudiando la influencia de sus propiedades en el proceso de adsorción de CFX. Complementando estos estudios experimentales se realizaron cálculos computacionales para dilucidar lo que ocurre en el proceso de adsorción de CFX sobre superficies de grafeno, en representación de la superficie del carbón, con y sin grupos funcionales.

Materiales y métodos

Síntesis y funcionalización de carbón nanoporoso tipo CMK-3. Para la síntesis de este material se utilizó el método de *hard-template*, siguiendo condiciones reportadas [2], donde el carbón resultante fue nombrado como CMK-3. Este material fue modificado



superficialmente mediante la oxidación con HNO_3 4M (CMK-3/Ox) y luego fue funcionalizado, para lo cual 1 g de CMK-3/Ox fue dispersado en 60 mL de tolueno, donde se le añadió 1.5 mL de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). La mezcla se mantuvo en reflujo a 80 °C por 6 h bajo atmósfera de N_2 . Finalmente, el sólido fue filtrado y lavado con tolueno y secado a 40 °C por 12 h, obteniéndose el material CMK-3/NH₂.

Adsorción de CFX: Se preparó una solución de CFX a 1 mg/mL y pH 6, de la cual se tomaron 20 mL y se mezclaron con 10 mg de los materiales de estudio (CMK-3 y CMK-3/NH₂). Ambas muestras se dejaron en agitación lineal durante 8 h a 30 °C. Pasado este tiempo las muestras se filtraron y se midió la concentración del sobrenadante utilizando un espectrofotómetro UV-Vis a 262 nm. Finalmente, los sólidos fueron secados a 40 °C por 12 h y se nombraron como CMK-3/CFX y CMK-3/NH₂/CFX.

Caracterización textural: Las propiedades texturales tales como superficie específica (S_{BET}), volumen total de poros (V_{TP}), volumen de microporos ($V_{\mu\text{P}}$) y mesoporos primarios (V_{PMP}), distribución de tamaño de poro (PSD) fueron calculadas a partir de los datos de las isotermas de ads-des de N₂. **Análisis térmico:** se realizó en un equipo de análisis térmico SDT Q600 acoplado a un espectrómetro de masas Discovery. El análisis se llevó a cabo en atmósfera de aire y argón con flujo de 50 mL/min, desde temperatura ambiente a 1000 °C a 10 °C/min. **Los cálculos computacionales** que se basan en la teoría de funcional de la densidad (DFT), se realizaron con el software Quantum espresso, donde la interacción electrón-ión se describió mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA), utilizando la función de densidad de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Resultados y discusión

La cantidad de CFX adsorbida en los carbones CMK-3 y CMK-3/NH₂ fue de 295 y 136 mg/g, respectivamente. El CMK-3 sin modificación presentó mayor capacidad de adsorción que el material funcionalizado con APTES. Este resultado posiblemente se debe a que la presencia de APTES en la superficie del CMK-3 pudo haber provocado un aumento localizado en la energía de adsorción de la CFX, dificultando la incorporación de dichas moléculas en el resto de la superficie del material. Por lo tanto, la adsorción de CFX en esta muestra fue mayormente influenciada por las propiedades texturales. En la Figura 1 se presentan los resultados de la caracterización textural que evidencian el efecto de la incorporación de grupos funcionales y fármaco sobre las mismas. Todas las muestras bajo estudio presentaron isotermas tipo IV con bucles de histéresis H2-a característico de materiales mesoporosos (figura 1a) [2].

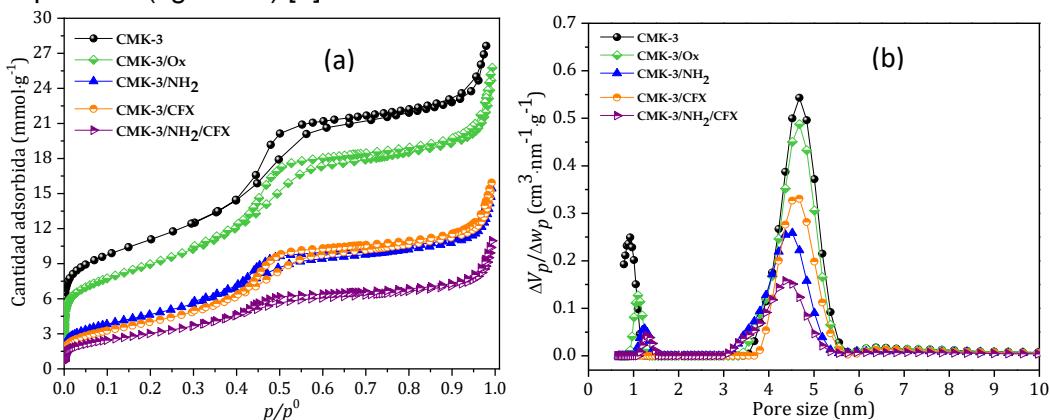


Figura 1. (a) Isotermas de ads-des de N₂ 77 K y b) PSD de los materiales CMK-3.

En la tabla 1 se muestran las propiedades texturales de dichos materiales. Se observa que hubo una reducción significativa en la S_{BET} del CMK-3/NH₂ y CMK-3/CFX de 55 % y 59 %, respectivamente, con respecto al CMK-3. No obstante, la reducción de la S_{BET} de la muestra CMK-3/NH₂/CFX fue menor (17 %), después de la incorporación de la CFX al material funcionalizado. El mismo comportamiento se observó en el V_{TP} . Este resultado se puede correlacionar con la mayor capacidad de adsorción total por parte de la muestra CMK-3/CFX frente a la muestra CMK-3/NH₂/CFX. Por otro lado, el $V_{\mu P}$ se redujo significativamente después de la incorporación de APTES. Esto indica que hubo una fuerte interacción entre los grupos funcionales y los microporos. Así mismo, los microporos de la muestra que no contenía APTES fueron totalmente tapados con la molécula de CFX. Por otro lado, en la PSD (figura 1b) se observa que los materiales CMK-3 presentan distribuciones bimodales con presencia de microporos (~1.5 nm) y mesoporos (~4.5 nm), excepto la muestra CMK-3/CFX que solo exhibe mesoporos ya que los microporos fueron tapados por las moléculas de CFX (1.8 nm).

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales CMK-3

Muestra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{TP} (cm ³ g ⁻¹)	V_{PMP} (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\mu P}$ (cm ³ g ⁻¹)
CMK-3	880	0.96	0.48	0.11
CMK-3/Ox	710	0.89	0.47	0.10
CMK-3/NH ₂	400	0.51	0.21	0.04
CMK-3/CFX	330	0.55	0.23	0
CMK-3/NH ₂ /CFX	250	0.38	0.13	0.02

Mediante ATG se verificó la presencia de grupos funcionales presentes en el material modificado. Adicionalmente, mediante cálculos computacionales se observó que la CFX sobre una superficie de grafeno limpia se orientó paralelamente al plano de la superficie y presentó energías de interacción de -1.62 eV (LDA) y -2.19 eV (PBE) (figura 2, izq.); estos valores coinciden con los reportados por otros autores [4]. Por otro lado, la presencia del APTES en la superficie del grafeno hizo que la energía de adsorción de CFX aumentara a -4.49 eV (LDA) y -3.39 eV (PBE) (figura 2, der.). Esto podría producir una mayor concentración de CFX en estos sitios dificultando la adsorción en el resto de la superficie de los materiales, imposibilitando incluso su difusión.

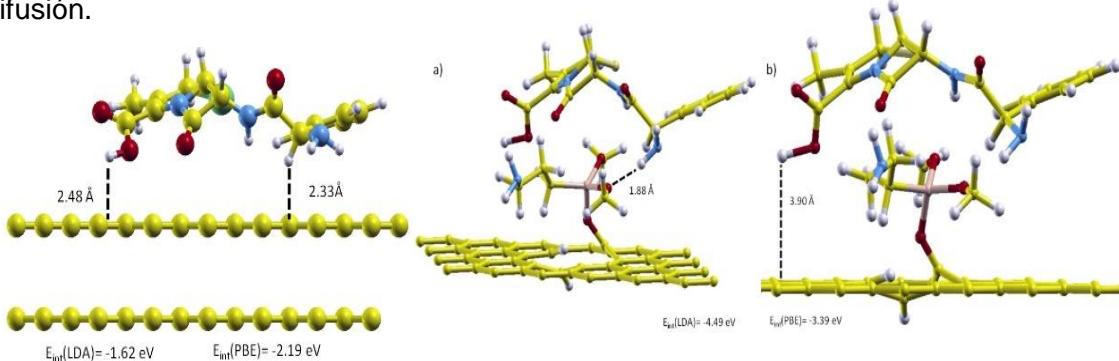


Figura 2. (Izq.) CFX adsorbida en una superficie de grafeno. Átomos de (C) Amarillo, (O) rojo, (N) azul, (H) blanco y (S) verde. (Der.) CFX adsorbida en la superficie APTES-grafeno. a) átomos más cercanos APTES-CFX y b) átomos más cercanos superficie CFX-grafito.

Como conclusión se puede destacar que los materiales de carbono sintetizados poseen una interesante capacidad de adsorción y que la presencia de APTES a pesar de aumentar la energía de interacción de la CFX con el material en forma local no contribuye a una mayor capacidad de adsorción total de CFX, sino al contrario, siendo perjudicial para la posterior desorción de la CFX.



Agradecimientos,
UNSL, CONICET, UGR, Fundación Carolina.

Referencias

1. Enterría, M. et al., (2016) Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon*. **108**, 79-102.
2. Montiel-Centeno, K. et al., (2019) CMK-3 nanostructured carbon: Effect of temperature and time carbonization on textural properties and H₂ storage. *Chem. Eng. Comm.* **206**(11), 1581-1595.
3. Montiel-Centeno, K. et al., (2019) Hierarchical nanostructured carbons as CO₂ adsorbents. *Adsorption*. **25**(7), 1287-1297.
4. Ai, Y. et al., (2019) Insights into the adsorption mechanism and dynamic behavior of tetracycline antibiotics on reduced graphene oxide (RGO) and graphene oxide (GO) materials. *Env. Sci. Nano*. **6**(11), 3336-3348.



Efecto de la funcionalización de MWCNTs en la fotoconversión de fotoánodos MWCNT-TiO₂ para la fotoelectrólisis de agua en celdas PEC.

F.J. Peón*, F. Olivares*, J. Reyes***, R. Henríquez**, R. Segura ***

* Programa Conjunto de Doctorado en Ciencias Mención Química, Universidad Técnica Federico Santa María – Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

** Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

*** Instituto de Química y Bioquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valparaíso, Valparaíso, Chile.

Palabras Clave: nanotubos de carbono, dióxido de titanio, celdas PEC

En este trabajo se estudió el efecto de variar las condiciones oxidativas en CNTs para introducir grupos oxigenados y nitrogenados, con la finalidad de mejorar su interacción con dióxido de titanio (TiO_2) en fotoánodos CNTs-TiO₂. Los electrodos fueron fabricados sobre ITO, colocando una capa de CNTs (drop-casting) como sustrato para el crecimiento de TiO_2 mediante deposición química de vapor (CVD). Se demostró que la extensión de la oxidación de los CNTs influye en las propiedades ópticas de las películas CNts-TiO₂ así como en las propiedades fotoelectroquímicas de los ánodos.

Introducción

La combinación de nanotubos de carbono (CNTs) y semiconductores (SCs) ha recibido mucha atención en la última década, especialmente para aplicaciones photocatalíticas (PC) y fotoelectroquímicas (PEC) para la fotoelectrólisis de agua. Se ha demostrado que los CNT mejoran considerablemente la eficiencia de la fotoconversión en los fotoelectrodos de SC [1–3].

La funcionalización de CNTs es un enfoque generalizado cuando se fabrican compósitos a partir de CNTs [4] debido a que aumenta su dispersabilidad en disolventes como agua o alcoholes y favorece sus interacciones covalentes con los SC. El primer aspecto es relevante considerando que la mayoría de los métodos de preparación se realizan en solución o incluyendo la dispersión de CNTs y el segundo permite una mejor unión de ambos materiales, crucial para la optimización de la transferencia de carga.

En un artículo reciente de nuestro grupo, se demostró que la funcionalización de CNTs con grupos nitrogenados y oxigenados es crucial para mejorar la eficiencia de la fotoconversión de los fotoánodos CNTs-TiO₂ fabricados por deposición química de vapor [5]. En el presente trabajo se presentan evidencias preliminares del efecto de la oxidación de CNTs para introducir grupos nitrógeno en las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de ánodos CNTs-TiO₂ y como la extensión del proceso oxidativo permite modular dichas propiedades, para optimizar el proceso de absorción luminosa, transferencia de carga y por ende la fotoconversión.

Materiales y Métodos

Los CNTs fueron sintetizados en un horno de dos zonas empleando un método previamente reportado por nuestro grupo [6]. Posteriormente fueron purificados (CNTs-pry) y funcionalizados empleando una mezcla oxidante HNO_3/H_2SO_4 (9:10) [7] utilizando diferentes tiempos de oxidación (90, 180 y 360 min), denotados como, CNTs-ox90, CNTs-ox180 y CNTs-ox360 respectivamente.

Para la fabricación de los fotoánodos, los diferentes CNTs fueron depositados sobre sustratos de ITO mediante drop-casting de dispersiones de estos en 2-propanol. Posteriormente estos sustratos se introdujeron en un horno CVD de dos zonas, donde



se depositaron capas delgadas de TiO_2 sobre ellos usando tetraisopropóxido de titanio (TTIP) como precursor. La síntesis se llevó a cabo a 500°C durante 30 min.

Los CNTs fueron caracterizados mediante espectroscopía FT-IR para determinar el grado de oxidación y la naturaleza de los grupos funcionales presentes.

Por otra parte, se realizaron caracterizaciones UV-Vis de reflectancia difusa de los ánodos para analizar el efecto de la oxidación de los CNTs en las propiedades ópticas de los ánodos.

Por último, el comportamiento fotoelectroquímico de los ánodos fabricados fue estudiado en una celda de tres electrodos empleando un alambre de Pt como contraelectrodo y un electrodo estándar de Ag/AgCl como electrodos de referencia. Se realizaron mediciones de Voltametría de Barrido Lineal y Cronoamperometría.

Resultados y Discusión

El tratamiento oxidativo en $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de los CNTs durante diferentes tiempos permitió obtener CNTs con varios grados de funcionalización. En todos los casos se observó la presencia de grupos NO_2 los cuales pudieron ser identificados mediante espectroscopía FT-IR (Figura 1A) (1380 cm^{-1} y 1520 cm^{-1}). La cantidad de grupos presentes aumenta con respecto al tiempo de oxidación, lo cual se corrobora con el aumento de la intensidad de las señales. De igual forma al aumentar el tiempo de oxidación aumenta la presencia de grupos funcionales oxigenados (COOH; OH, C=O). La oxidación de los nanotubos modifica considerablemente la estructura de los nanotubos, generando una mayor rugosidad y la presencia de defectos, lo cual es verificable al comparar las micrografías TEM de CNTs purificados con CNTS oxidados durante 90 minutos (Figura 1C, izquierda).

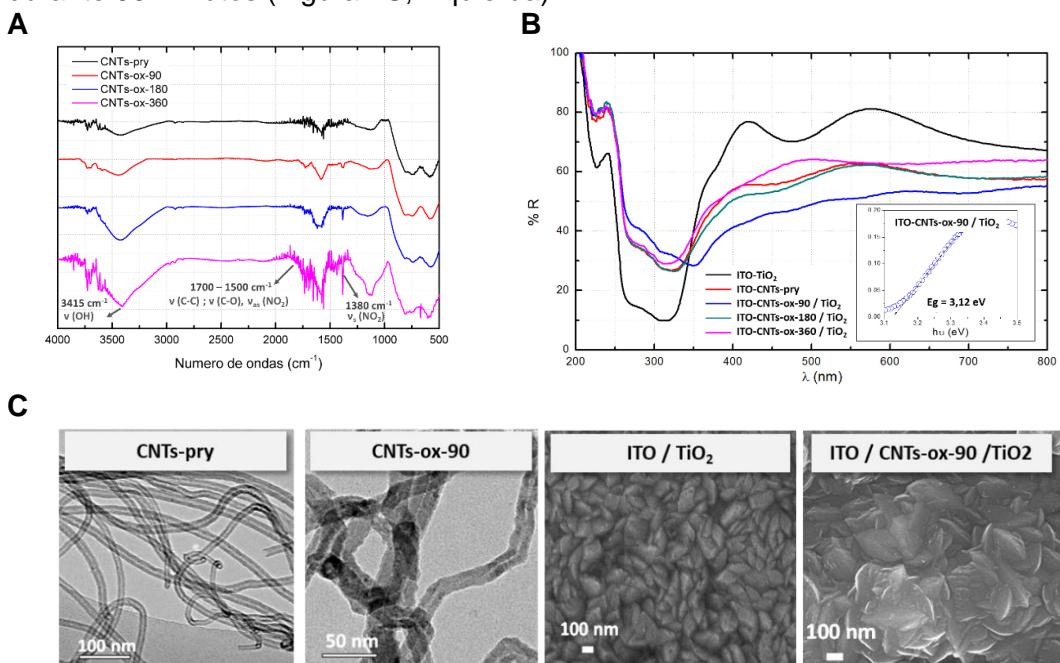


Figura 1: **A)** Espectros FT-IR de CNTs oxidados durante diferentes tiempos (90, 180 y 360 minutos) en comparación con CNTs-pry. **B)** Espectros UV-Vis (DR) de ITO/CNTs/TiO₂ fabricados a partir de los CNTs oxidados a distintos tiempos. En la inserción se muestra el cálculo de bandgap para el caso de los CNTs-ox-90. **C)** Micrografías TEM de CNTs purificados, CNTs oxidados durante 90 minutos (izquierda) y de electrodos ITO/TiO₂ e ITO/CNTs-ox-90/TiO₂ (derecha).

Los nanotubos funcionalizados, al ser empleados como sustratos en el crecimiento de TiO_2 permiten obtener películas cuyas propiedades ópticas dependen del grado de funcionalización. En la figura 1B se muestran espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los diferentes electrodos preparados. Es notable que todas aquellas muestras con

donde se incluyen CNTs en la estructura presentan una mayor absorción luminosa en la zona visible, lo cual se debe a la mejor superficie de las películas (Figura 1C, derecha) y su capacidad anti reflectiva así como a la interacción entre el TiO₂ y los CNTs que modifica los estados electrónicos superficiales. La película que emplea CNTs oxidados durante 90 min muestra la mejor absorción luminosa, disminuyendo el bandgap a 3.12 eV. Mientras, tiempos de oxidación mayores producen películas con similar absorción a los que emplean nanotubos puros.

Las mediciones fotoelectroquímicas de los electrodos también permitieron verificar el cambio en las propiedades fotoelectroquímicas como función del grado de oxidación (Figura 2). La mayor fotoconversión se obtuvo para la muestra que emplea CNts-ox-90 como sustrato, lo cual es esperable debido a la mejor absorción luminosa de la misma. Mayores tiempos de oxidación llevan a un peor desempeño fotoelectroquímico, lo cual puede explicarse a partir de la presencia excesiva de defectos, lo cual favorece la recombinación de portadores de carga.

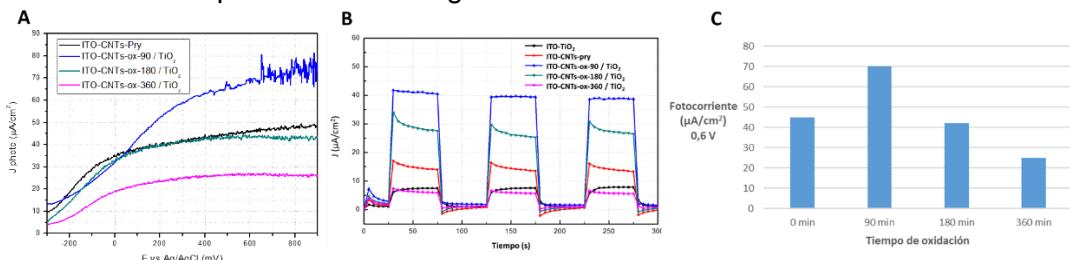


Figura 2 **A)** Curvas LSV (fotocorriente) para los diferentes electrodos preparados (se muestra la diferencia entre las curvas en luz y oscuridad para cada electrodo). **B)** Cronoamperometría de los distintos electrodos a 0.6 V Vs Ag/AgCl (KCl 0.1M). **C)** Resumen esquemático de los valores de fotocorriente obtenidos para cada fotoelectrodo.

Conclusiones

Se demostró la influencia del tratamiento oxidativo de nanotubos de carbono en las propiedades ópticas y electrónicas de electrodos CNTs-TiO₂ fabricados empleando estos nanotubos como sustrato de crecimiento. Sin embargo, se necesitan estudios más completos para entender el efecto de la oxidación en el crecimiento del TiO₂, su estructura cristalina, población de portadores de carga y su capacidad para el transporte y colección de cargas fotogeneradas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de las Becas ANID N°21200362 (F. Peón) y N°21160840 (F. Olivares), y PIIC-UTFSM-2021 (F. Peón).

Referencias

- [1] S. Rai, A. Ikram, S. Sahai, S. Dass, R. Shrivastav, V.R. Satsangi, CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 3994–4006.
- [2] J. Yang, P. Ganesan, A. Ishihara, N. Nakashima, Carbon Nanotube-Based Non-Precious Metal Electrode Catalysts for Fuel Cells, Water Splitting and Zinc-Air Batteries, ChemCatChem. 11 (2019) 5929–5944.
- [3] Y. Li, S.C.E. Tsang, Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting, Mater. Today Sustain. 9 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100032>.
- [4] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D.M. Guldi, M. Prato, Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles, J. Mater. Chem. 17 (2007) 2679.
- [5] F. Olivares, R. Segura del Río, J. Reyes, F. Peón, R. Henríquez, S.A. Hevia, B. Durán, R. Villalonga, Enhanced photoconversion efficiency of hybrid TiO₂/nox-MWCNT/Si photoanode for water splitting in neutral medium, Mater. Lett. 285 (2021) 129128.
- [6] R.A. Segura, S. Hevia, P. Häberle, Growth of Carbon Nanostructures Using a Pd-Based Catalyst, J. Nanosci. Nanotechnol. 11 (2011) 10036–10046.
- [7] L. Wang, S. Feng, J. Zhao, J. Zheng, Z. Wang, L. Li, Z. Zhu, A facile method to modify carbon nanotubes with nitro/amino groups, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6060–6064.



Evaluación de las Propiedades de Materiales Compuestos a Base de TiO₂, Al₂O₃ y GnPs para su Aplicación como Fotocatalizadores.

A. de J. Zurita Yduarte*, C. G. Espinosa González*, U. A. Sierra Gómez**,
A. Cervantes Uribe*, P. J. Herrera Franco***, G. Labrada-Delgado****.

*Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (DACP), Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda, C.P. 86690, Tabasco, México.

**Centro de Investigación en Química Aplicada (LNMG), Enrique Reyna H. No. 140, San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila, México.

*** Centro de Investigación Científica de Yucatán, División de Materiales, Calle 43 No. 130 x 32 y 34, Chuburná de Hidalgo, C.P. 97205, Mérida Yucatán, México.

**** Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (LINAN) IPICYT, Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Secc, 78216 San Luis, S.L.P, México.

Palabras Clave: GnPs, óxido mixto y fotocatalítica.

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron mediante el método Sol-Gel nuevos materiales formados por un óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ en iguales proporciones y nanoplaquetas de grafeno (GnPs) en diferentes porcentajes menores a 1% en peso, las cuales fueron agregadas gota a gota disueltas en el agua estequiométrica encargada de llevar el proceso de hidrolisis. Los propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del material se analizaron por diferentes técnicas de caracterización como DRX, SEM y espectrofotometría UV-Vis, Fisisorción de Nitrógeno, además, se llevó a cabo la evaluación fotocatalítica en la degradación de la molécula de Diuron (Herbicida) en medio acuoso bajo irradiación de luz visible y UV siguiendo la reacción por espectrofotometría UV-Vis y análisis del TOC.

Introducción

En los últimos años con el aumento demográfico, la contaminación ha incrementado de manera significativa a nivel mundial, por ello la ciencia se encuentra en la labor de desarrollar nuevas tecnologías que aporten una alternativa a esta problemática, manteniendo una relación costo-eficiencia [1]. Una de las alternativas actuales es la síntesis de nuevos materiales para aplicación fotocatalítica, donde los nanomateriales son adecuados, económicos y con grandes oportunidades de uso gracias a sus propiedades [2]. Entre los materiales más estudiados se encuentran los óxidos metálicos como el dióxido de titanio (TiO₂) el cual se combina con materiales grafíticos para el mejoramiento de sus propiedades o con materiales cerámicos tales como Alúmina (Al₂O₃) para formar un material compuesto u óxido mixto que ha sido probado de forma exitosa como fotocatalizador en la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso [3], un ejemplo de ello son los herbicidas, estos contaminan el medio ambiente ocasionando entre otras consecuencias problemas de salud y económicos.

En la actualidad los nanomateriales compuestos están siendo estudiados ante la presente problemática, con el objetivo de potencializar las propiedades de los materiales y que estas a su vez sean distintas a las de los materiales individuales; Es por ello que se propuso un material de nanoplaquetas de grafeno (GnPs) soportadas en un óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ para su aplicación como material fotocatalítico.

Las GnPs son materiales constituidos de una y pocas capas de grafeno mezcladas con nanoestructuras de grafito grueso con propiedades intrínsecas notables como alta conductividad eléctrica (1460 S/m) y térmica [4], cantidades mínimas de grupos oxidados que le permiten unirse fácilmente con otros materiales y una mejor relación costo-eficiencia en comparación con otros materiales grafíticos; Se evalúo la actividad

fotocatalítica del material GnPs-TiO₂-Al₂O₃ considerando que el alta conductividad eléctrica y área específica de las GnPs prometen buenos resultados en este tipo de aplicaciones.

Materiales y métodos.

Se sintetizaron 10 gramos de TiO₂, Al₂O₃, TiO₂-Al₂O₃ y TiO₂-Al₂O₃-GnPs en concentraciones de 1%, 0.75%, 0.5%, 0.25%, 0.1% y 0.05% en peso mediante el método sol gel, en la figura 1 se muestra el diagrama metodológico.

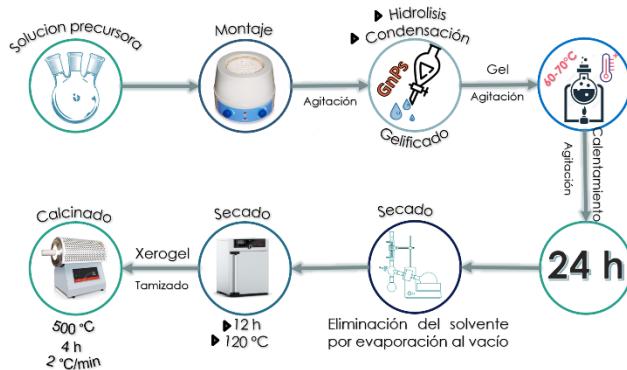


Figura 1. Diagrama metodológico.

Se introdujo la cantidad indicada estequiométricamente de cada uno de los precursores, Butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, (Ti(OC₄H₉)₄, 97%)) para TiO₂ y tri-sec-butoxido de aluminio (Sigma-Aldrich [Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃, 97%]) para Al₂O₃ y se incrementó la temperatura a 60 °C a reflujo total. Posteriormente gota a gota se introdujo la cantidad de agua estequiométrica en una relación agua/etanol (Sigma-Aldrich (CH₃CH₂OH 95%)) 1:1 en volumen,

previamente las GnPs (xGnP-750 grado C, XC SCIENCES) fueron exfoliadas durante 45 minutos en el agua estequiométrica a diferentes concentraciones para obtener los respectivos porcentajes; El material se dejó en maduración por 24 h a reflujo total, posterior a ello se removió el solvente por evaporación al vacío, el Xerogel obtenido se oxido a 500 °C por 4 h con una rampa de 2 °C/min.

Tabla 1. Materiales sintetizados

Muestra	Cantidad de GnPs (mg)	Simbología
TiO ₂	0	Ti
Al ₂ O ₃	0	Al
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	TiAl
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 1 % en peso de GnPs	100	TAG-1
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 0.75 % en peso de GnPs	75	TAG-0.75
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 0.5 % en peso de GnPs	50	TAG-0.50
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 0.25 % en peso de GnPs	25	TAG-0.25
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 0.1 % en peso de GnPs	10	TAG-0.1
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con 0.05 % en peso de GnPs	5	TAG-0.05

Resultados y discusión.

- Espectroscopia Uv-Vis de sólidos.

Los espectros de absorción de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Varian modelo Cary III, equipado con una esfera de integración. En la figura 2, se muestran los espectros de cada uno de los materiales donde observamos que el TiO₂, exhibió una absorción en luz UV, en un rango reportado por la bibliografía para una longitud de onda menor que 400 nm (386 nm) donde disminuye repentinamente como se observa en el gráfico, ello indica una absorción débil en el rango visible; en el mismo grafico el óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ exhibió de la misma forma absorción en la luz UV (357 nm) pero con una mayor absorción que el TiO₂ puro, la alúmina (Al₂O₃) y las GnPs no exhiben absorción al ser materiales aislante y conductor respectivamente. Los materiales compuestos TiO₂-Al₂O₃-GnPs si bien presentaron absorción en luz UV, con respecto al óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ como material de referencia, los compuestos con 0.05, 0.25 y 0.75 % en peso de GnPs se



desplazaron al rojo mientras los que contenían 0.1, 0.5 y 1% en peso de GnPs se desplazaron al azul, al no obtener una tendencia se pudiera pensar que ello depende de la disposición de GnPs en el óxido mixto y las interacciones que estos pudieran crear, para confirmarlo se ha de llevar a cabo caracterizaciones morfológicas por microscopía electrónica de barrido.

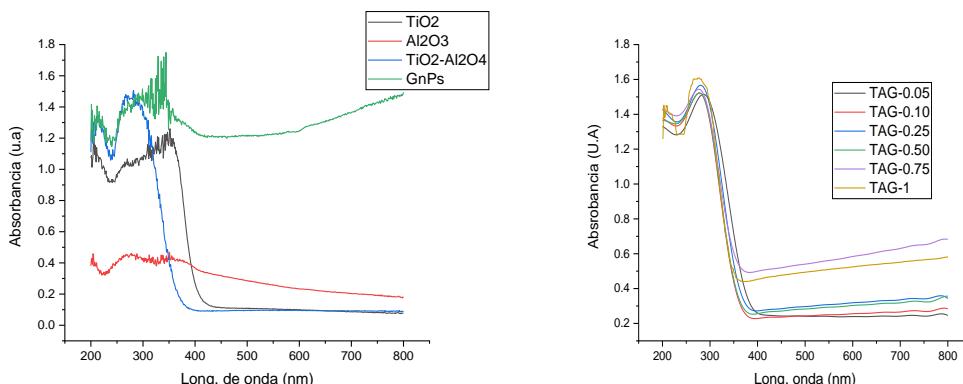


Figura 2. Espectros UV-Vis de sólidos de cada uno de los materiales

Tabla 2. Band Gap

Material	Eg (Ev)
Ti	3.21
TiAl	3.29
TAG-0.05	3.13
TAG-0.1	3.33
TAG-0.25	3.25
TAG-0.50	3.32
TAG-0.75	3.25
TAG-1	3.37

La tendencia a desplazar materiales compuestos de óxidos y GnPs ha sido reportada, sin embargo, en la bibliografía también se menciona que este desplazamiento se da para aquellos compuestos que contienen menor cantidad de GnPs[5]; Además se ha demostrado que la presencia de GnPs aumenta la ventana de absorción en materiales semiconductores [6]. Para la determinación del Band Gap, se trataron los datos de absorbancia mediante el modelo TAUC, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Para cada uno de los materiales se realizaron Microscopía Electrónica de Barrido, difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno; Además de la evaluación photocatalítica en medio acuoso de la molécula de Diuron en presencia de luz Visible y UV.

Referencias

- [1] Y. Kumar, S. Rawal, B. Joshi, S.A. Hashmi, Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 667–692. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4160-3>.
- [2] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, Graphene in Photocatalysis: A Review, *Small.* 12 (2016) 6640–6696. <https://doi.org/10.1002/smll.201600382>.
- [3] M. Cruz, C. Gomez, C.J. Duran-Valle, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Faria, A.M.T. Silva, M. Faraldo, A. Bahamonde, Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix, *Appl. Surf. Sci.* 416 (2017) 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.268>.
- [4] G. Shi, S. Araby, C.T. Gibson, Q. Meng, S. Zhu, J. Ma, Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–44. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706705>.
- [5] R.A. Mahmud, A.N. Shafawi, K. Ahmed Ali, L.K. Putri, N.I. Md Rosli, A.R. Mohamed, Graphene nanoplatelets with low defect density as a synergistic adsorbent and electron sink for ZnO in the photocatalytic degradation of Methylene Blue under UV-vis irradiation, *Mater. Res. Bull.* 128 (2020) 110876. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110876>.
- [6] M. Israr, J. Iqbal, A. Arshad, M. Rani, P. Gómez-Romero, R. Benages, Graphene triggered enhancement in visible-light active photocatalysis as well as in energy storage capacity of (CFO)_{1-x}(GnP_x) nanocomposites, *Ceram. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.232>.



Efecto de la temperatura de carbonización sobre la entalpía isostérica de adsorción y la captura de CO₂ en microfibras de carbono

R. Ojeda-López*,**, E. Vilarrasa-García*, C. Felipe***, J. Muthuswamy-Ponniah***, D. C. S. Azevedo*

* Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂), Universidade Federal do Ceará (UFC), 60455-760, Fortaleza, CE – Brasil.

** Departamento de Química. División de Ciencias Básicas e Ingeniería (CBI), Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), 09340, CDMX, México.

*** Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), Instituto Politécnico Nacional (IPN), 07340, CDMX, México.

Palabras Clave: microfibras de carbono, entalpía isosterica de adsorción, electrohilado.

Resumen

Microfibras de carbono (MFCs) fueron obtenidas por la calcinación de microfibras de poliacrilonitrilo (MFPANs), sintetizadas por el método de electrohilado para su aplicación como adsorbentes de CO₂ y CH₄. La calcinación se efectuó en dos etapas: i) estabilización a 280 °C en una atmósfera de aire y ii) carbonización a cinco diferentes temperaturas (600, 700, 800, 900 y 1000 °C) en una atmósfera de nitrógeno. El impacto de cada una de estas temperaturas se ve reflejado en un cambio estructural, textural y químico de los materiales. En general, el incremento en la temperatura de carbonización produce materiales con: i) mayor grado de grafitización, es decir, mayor orden estructural, ii) incremento en el área superficial específica y como consecuencia, incremento en la microporosidad, y iii) disminución del contenido de nitrógeno y aumento del contenido de carbono. Una mayor cantidad de grupos funcionales de nitrógeno y oxígeno generan una mayor energía de interacción adsorbato-adsorbente, determinada a partir de la entalpía isostérica de adsorción ($\Delta_{ads}h$), lo cual ocurre para los materiales calcinados a bajas temperaturas, sin embargo, una mayor energía de interacción no es equivalente a una mejor adsorción de CO₂ o CH₄ como se demuestra con las isotermas de adsorción en cada caso, resultando la temperatura de 900 °C la más adecuada para una mayor adsorción de CO₂.

Introducción

En los últimos años, los materiales de carbono han llamado la atención por sus diversas aplicaciones como: adsorbentes de CO₂ [1-2], CH₄ [3], H₂ [4], electrocatalizadores en celdas de combustible [5], entre otras. Particularmente como adsorbentes de gases, se han abordado dos propiedades: i) el área superficial específica, la cual se ha incrementado a través de tratamientos químicos con KOH [6], y ii) la composición química, dopando los materiales de carbono con grupos funcionales de nitrógeno y oxígeno [7]. Ambas alternativas implican una etapa adicional a la síntesis de los materiales, por esta razón, las microfibras de carbono sintetizadas a partir de la calcinación de microfibras poliméricas obtenidas por electrohilado, usando un polímero rico en contenido de carbono y nitrógeno, por ejemplo, poliacrilonitrilo (PAN), resulta ser una opción viable y prometedora [8]. Las microfibras de poliacrilonitrilo (MFPANs) son transformadas a microfibras de carbono (MFCs) mediante un tratamiento térmico que implica dos etapas: i) estabilización, la cual se realiza a temperaturas entre 250 y 320 °C en una atmósfera de aire, y ii) carbonización, a temperaturas superiores a los 600 °C en una atmósfera de nitrógeno [9,10]. Dependiendo de la temperatura utilizada para el proceso de calcinación, el



material presenta diversas propiedades texturales y químicas que modifican la capacidad de captura para CO₂ o CH₄. La afinidad superficial de las microfibra de carbono hacia los gases como CO₂ y CH₄ serán evaluados mediante la entalpía isostérica de adsorción ($\Delta_{ads}\dot{h}$), la cual se calcula mediante el uso de una colección de isotermas a -10, 0, 10, 20 y 30 °C y la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$\Delta_{ads}\dot{h} = R \left[\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right]_\theta \quad (1)$$

donde, $\Delta_{ads}\dot{h}$ es la entalpía isostérica de adsorción [kJmol⁻¹], R es la constante de los gases ideales [8.314 Jmol⁻¹K⁻¹], θ es el gas (CO₂ o CH₄) a una presión p [bar] y una temperatura T [K].

Materiales y método

El polímero precursor poliacrilonitrilo (PAN) y el solvente N-N-dimetilformamida (DMF) fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Las microfibra de poliacrilonitrilo (MFPANs) son sintetizadas con una concentración polimérica del 10 % y con las siguientes condiciones en el equipo de electrohilado: i) velocidad de flujo de 1.0 mL/h, ii) voltaje de 15 KV, iii) distancia entre la punta de la jeringa y el colector metálico de 10 cm. Los materiales obtenidos fueron estabilizados a 280 °C en un horno tubular y una atmósfera de aire por 30 min. La carbonización se realizó a 5 diferentes temperaturas (X = 600, 700, 800, 900 y 1000 °C) en una atmósfera de nitrógeno por 90 min. Las muestras son identificadas como: MFC-X, donde X corresponde a la temperatura utilizada para la etapa de carbonización.

La caracterización textural y química de los materiales sintetizados en este trabajo se ha realizado por adsorción de nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), adsorción de CO₂ y adsorción de CH₄.

Resultados y discusión

Las propiedades texturales y químicas fueron evaluadas por adsorción de nitrógeno a 77 K y XPS, respectivamente. Los resultados son resumidos en la Tabla 1. Note que el incremento en la temperatura de carbonización genera los siguientes comportamientos: i) aumento en el área superficial específica, ii) incremento en el contenido de carbono, ii) disminución en el contenido de nitrógeno. Lo anterior permitió observar que para una eficiente captura de CO₂ o CH₄, es importante un efecto sinérgico entre el área superficial específica y la composición química, y que la presencia de grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno, incrementan la capacidad de captura de estos gases, sin embargo, un exceso de dichos grupos funcionales también afecta la estructura de los materiales de carbono y una falta de estos disminuye la capacidad de adsorción en CO₂; observe en la Tabla 1 que la captura de CO₂ se va incrementando paralelamente con el área superficial específica, pero el material MFC-1000 presenta una mayor área superficial y la cantidad adsorbida de CO₂ disminuye, esto permite afirmar el efecto de la composición química. Mediante las técnicas de espectroscopía de rayos X y Raman se puede corroborar que los materiales carbonizados a temperaturas de 600 y 700 °C presentan un mayor desorden estructural y un menor grado de grafitización, lo cual afecta directamente las propiedades texturales de los carbonos.

Tabla 1. Propiedades texturales y químicas de las microfibra de carbono [8].

Nombre	MFC-600	MFC-700	MFC-800	MFC-900	MFC-1000
S _{BET} (m ² /g)	296	431	635	710	822
V _T (cm ³ /g)	0.14	0.19	0.27	0.33	0.34
V _{MICRO} (cm ³ /g)	0.11	0.16	0.24	0.29	0.30
% M	79.0	84.0	89.0	88.0	88.0
C 1s	78.0	82.0	85.0	90.0	91.0
N 1s	16.0	13.0	9.0	5.0	5.0



O 1s	6.0	5.0	6.0	5.0	4.0
CO ₂ (mmol/g)	2.02	2.08	2.58	2.63	2.40
CH ₄ (mmol/g)	0.81	0.98	1.08	1.13	1.19

Con base en la Tabla 1, los materiales carbonizados a bajas temperaturas presentan una mayor cantidad de grupos N y O, y eso genera que la afinidad superficial entre las microfibras de carbono y los gases de CO₂ y CH₄ sea mayor en MFC-600 y MFC-700 (Figura 1), sin embargo, esta afinidad no se ve reflejada en una alta capacidad de adsorción, lo cual significa que la presencia de una gran cantidad de grupos funcionales además de afectar la estructura de los materiales, afecta la capacidad de adsorción de CO₂ y CH₄. La temperatura más adecuada para esta aplicación es 900 °C.

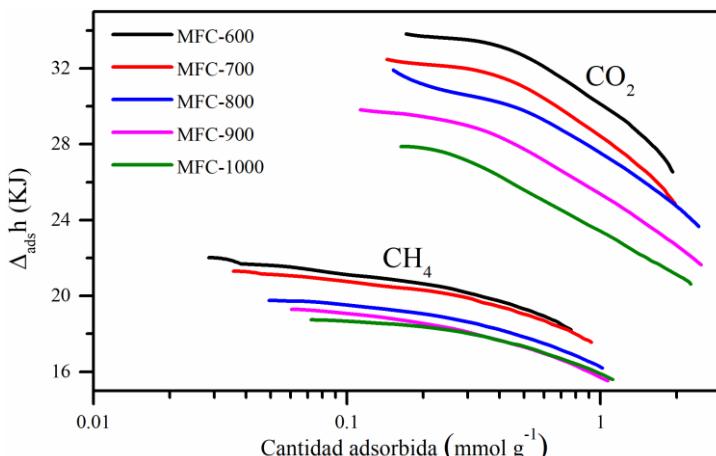


Figura 1. Entalpia isostérica de adsorción de CO₂ y CH₄ para las MFCs.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al proyecto SIP-IPN 20211384 "Procesos Capilares en Materiales Nanoporosos: un Estudio Experimental y de Simulación". ROL agradece al CONACyT por la beca posdoctoral otorgada (CVU: 442652).

Referencias

- [1] Sethia, G.; Sayari, A. (2015) Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for CO₂ capture. *Carbon N. Y.* 93, 68–80.
- [2] Heo, Y.J.; Zhang, Y.; Rhee, K.Y.; Park, S.J. (2019) Synthesis of PAN/PVDF nanofiber composites-based carbon adsorbents for CO₂ capture. *Compos. Part B Eng.* 156, 95–99.
- [3] Yuan, B.; Wu, X.; Chen, Y.; Huang, J.; Luo, H.; Deng, S. (2013) Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Ordered mesoporous carbon: Approach for greenhouse gases capture and biogas upgrading. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5474–5480.
- [4] Browning, D.J.; Gerrard, M.L.; Lakeman, J.B.; Mellor, I.M.; Mortimer, R.J.; Turpin, M.C. (2002) Studies into the Storage of Hydrogen in Carbon Nanofibers: Proposal of a Possible Reaction Mechanism. *Nano Lett.* 2, 201–205.
- [5] Ojeda-López, R.; Ramos-Sánchez, G.; Esparza-Schulz, J.M.; Lartundo, L.; Domínguez-Ortiz, A. (2017) On site formation of N-doped carbon nanofibers, an efficient electrocatalyst for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 30339–30348.
- [6] Chiang, Y.C.; Wu, C.Y.; Chen, Y.J. (2020) Effects of activation on the properties of electrospun carbon nanofibers and their adsorption performance for carbon dioxide. *Separation and Purification Technology* 233, 116040 (1-13).
- [7] Chiang, Y.; Lee, S.; Leo, Y.; Tseng, T. (2020) Importance of Pore Structure and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Adsorption on Electrospun Carbon Nanofibers. *Sensors and Materials* 32 (7), 2277–2288.
- [8] Ojeda-López, R.; Esparza-Schulz, J.M.; Pérez-Hermosillo, I.J.; Hernández-Gordillo, A.; Domínguez-Ortiz, A. Improve in CO₂ and CH₄ Adsorption Capacity on Carbon Microfibers Synthesized by Electrospinning of PAN. (2019) *Fibers*, 7, 81–94.
- [9] Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Zhu, Q.; Thomas, K.M. (1995) Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon N. Y.* 33, 1641–1653.
- [10] Rahaman, M.S.A.; Ismail, A.F.; Mustafa, A. (2007) A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* 92, 1421–1432.



Fotocatalizadores de Cu dopados con carbono para la degradación de tartrazina bajo irradiación solar artificial

P. Muñoz-Flores^{1,2,*}, J. Matos^{3,*}, P. S. Poon¹, C. O. Ania^{4,*}

¹ Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile

² Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

³ Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, 8900000 Santiago, Chile

⁴ POR2E group, CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, Francia

Palabras Clave: fotocatálisis, aguas residuales, contaminantes emergentes

Introducción

En la actualidad, los contaminantes emergentes se consideran un nuevo desafío global para los países desarrollados y en desarrollo, debido a las graves amenazas que representan para la salud humana y los ecosistemas. Uno de los contaminantes emergentes más utilizados por diferentes industrias son los colorantes sintéticos; los cuales son venenosos, cancerígenos y causan problemas críticos en la salud [1]. A pesar de ello, en muchos casos, estos contaminantes se vierten directamente a los cuerpos de agua superficiales, provocando contaminación ambiental y estética. La tartrazina (Y5) es un colorante sintético que pertenece al grupo de los colorantes azoicos y que se emplea en las industrias alimentaria, farmacéutica, textil, papelera, entre otras [2]; dañino para la salud humana y ecosistemas; incluso a bajas concentraciones [3].

En el último tiempo, algunos trabajos han estudiado las aplicaciones del cobre en el tratamiento de aguas residuales y se ha empleado en el tratamiento de aguas residuales de contaminantes orgánicos como fenol y etilenglicol. [4,5]. El objetivo de este estudio fue preparar catalizadores a base de cobre dopados con carbono y evaluar su rol en la fotodegradación de la tartrazina mediante luz solar simulada. El fotocatalizador se preparó un método solvotermal utilizando acetilacetonato de cobre y furfural como precursores. Se estudió la fotodegradación del colorante para diferentes cargas de catalizador.

Materiales y métodos

Los fotocatalizadores se prepararon utilizando el método solvotermal en un procedimiento de dos pasos. En el primer paso se sintetizó un material precursor. Para ello, se disolvieron 0.5 g de furfural y acetilacetonato de cobre en 9 mL de etanol. La solución resultante se transfirió a un tubo de teflón y se introdujo en un reactor de acero inoxidable tipo autoclave, seguido de tratamiento solvotérmico a 180°C durante 16 horas. El sólido resultante se separó de la solución por filtración y se lavó varias veces con etanol. Finalmente, se secó durante 2 horas y se obtuvo este catalizador madre. En el segundo paso se realizaron dos tratamientos térmicos diferentes. La calcinación, se realizó a 350°C durante 2 horas; a su vez, la pirólisis se llevó a cabo a 800°C durante 2 horas bajo un flujo de N₂ de 100 mL/min. Las muestras se denominaron: Cu4-350-O2 y Cu4-800-N2. La caracterización de los fotocatalizadores se realizó mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa (DR/UV-vis). Las

pruebas fotocatalíticas se realizaron a 25°C en un matraz cilíndrico y abierto al aire. El estudio cinético se realizó manteniendo la solución de Y5 bajo oscuridad hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, la solución se expuso bajo irradiación con un simulador solar durante 7 horas. Se realizaron pruebas fotocatalíticas con cuatro cargas diferentes de fotocatalizador (0.25, 0.5, 0.75 y 1 g·L⁻¹) en 125 mL de colorante (Y5) con una concentración inicial de 5 ppm ($C_0 = 9.36 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹).

Resultados y discusión

De la caracterización se pudo observar que los catalizadores tienen una gran absorción de fotones tanto en la región del espectro UV como visible, lo que indica que las muestras son fotosensibles en el espectro UV-vis. La muestra pirolizada presentó una mayor absorbancia que la calcinada, por lo tanto, los espectros muestran que cuando aumenta el contenido de carbono la reflectancia disminuye. Además, los difractogramas de rayos X obtenidos, sugieren la presencia de especies de CuO en el material calcinado, en cambio en la muestra pirolizada se observó la presencia de especies de Cu, CuO y Cu₂O, como se muestra en la Tabla 1. El área de superficial y el volumen total de poros fue mayor para la muestra pirolizada, en comparación con la muestra calcinada. Al mismo tiempo, el fotocatalizador pirolizado (Cu4-800-N2) presentó un área superficial moderada de 90 m²·g⁻¹, con 48% de volumen de microporos, como se indica en la tabla 1. Mientras, que la muestra calcinada (Cu4-350-O2) presentó un área superficial de 4 m²·g⁻¹ con 10% de volumen de microporos. Estos resultados, muestran la correlación entre el desarrollo textural y el contenido de carbono en los fotocatalizadores, debido a que la muestra pirolizada presenta mayor contenido de carbono que calcinada (y mayor porosidad).

Tabla 1. Propiedades de los materiales Cu4-350-O2 y Cu4-800-N2

Muestra	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{TOTAL} ^b (cm ³ /g)	V _{μporo} ^c (cm ³ /g)	V _{μporo} (%)	D ^e (nm)		
Cu4-350-O2	4	0.010	0.001	10	20	CuO	(111)
Cu4-800-N2	90	0.073	0.035	48	38 19 23	Cu CuO Cu ₂ O	(111) (111) (111)

^a BET specific surface area.

^b Total pore volume evaluated at P/P₀ ≈ 0.99.

^c Micropore volume evaluated using the Dubinin-Raduskevich method.

^d Ash obtained from gravimetric analysis.

^e Crystallite size obtained by Scherrer's equation.

Las tablas 2 y 3 muestran los resultados cinéticos de la adsorción y fotodegradación de Y5 ($C_0 = 9.36 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹), para las siguientes cargas de catalizador: 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g·L⁻¹. De los resultados se puede notar una diferencia considerable del porcentaje de adsorción entre ambos catalizadores; ya que Y5 se absorbe principalmente en el fotocatalizador pirolizado. Parece que la calcinación y, por tanto, la eliminación del carbono del catalizador; es responsable de una notable pérdida de sitios de adsorción en la muestra. Además, es posible observar que los fotocatalizadores son fotoactivos bajo irradiación solar simulada; aun así, la muestra pirolizada presentó una mayor fotoactividad para la degradación de Y5. Por un lado, cuando se incrementa la carga de catalizador desde 0.25 a 1 g·L⁻¹, la constante aparente de velocidad se duplica desde 2.79×10^{-3} min⁻¹ a 6.63×10^{-3} min⁻¹, respectivamente. Asimismo, empleando la mayor carga de catalizador, el fotocatalizador logra degradar un 93% del colorante durante 7 horas de irradiación. Por otro lado, para la muestra calcinada la constante de velocidad aparente aumenta

desde 0.85×10^{-3} a 2.79×10^{-3} , cuando la carga incrementa desde 0.25 a 1 g.L⁻¹. A pesar de que la constante de velocidad aparente se triplica al aumentar la carga del photocatalizador, luego de 7 horas de irradiación solo se degrada un 40% de Y5, incluso con la mayor carga.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación para Cu4-350-O2

	0.25 g/L	0.5 g/L	0.75 g/L	1 g/L
K _{app} (min ⁻¹)	0.85×10^{-3}	2.08×10^{-3}	1.88×10^{-3}	2.79×10^{-3}
η _{ads} (%) ^a	6	10	11	11
n _{degra} (%) ^b	22	27	31	38

^a: porcentaje de adsorción luego de 60 minutos

^b: porcentaje de degradación luego de 7 horas irradiación

Tabla 3. Parámetros cinéticos de adsorción y degradación para Cu4-800-N2

	0.25 g/L	0.5 g/L	0.75 g/L	1 g/L
K _{app} (min ⁻¹)	0.28×10^{-3}	3.42×10^{-3}	4.98×10^{-3}	6.63×10^{-3}
η _{ads} (%) ^a	29	57	49	52
n _{degra} (%) ^b	39	53	76	93

^a: porcentaje de adsorción luego de 60 minutos

^b: porcentaje de degradación luego de 7 horas irradiación

Sobre lo expuesto, se concluyó que los photocatalizadores de óxidos de cobre dopados en carbono, son fotoactivos bajo irradiación solar simulada. Además, el photocatalizador pirolizado de Cu con mayor contenido de carbono, mostró una mayor fotoactividad; logrando incluso degradar hasta un 93% de Y5 con la mayor carga de catalizador; en comparación al material preparado mediante calcinación, con menor contenido de carbono, que solo degradó un 40% de Y5 con la misma carga.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile por el apoyo financiero de los siguientes proyectos: FONDECYT 1190591, FONDEF ID15I20321, REDES 17004, PIA/APOYO CCTE AFB170007, y Núcleo Milenario en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable.

Referencias

- Bulgariu L., Escudero L.B., Bello O.S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K.A., Alakhras F., Kornaros M. and Anastopoulos I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: a review, *J. Mol. Liq.* 276, 728–747.
- Gupta V.K., Jain R., Nayak A., Agarwal S. and Shrivastava M. (2011) Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials science and engineering.* 31,1062-1067.
- Banerjee S. and Chattopadhyaya M.C. (2017). Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low-cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.* 10, S1629-S1638
- Roslan N.A., Lintang H.O. and Yuliati L. (2015). Enhanced photocatalytic performance of coppermodified titanium dioxide prepared by UV reduction method, *Adv. Mater. Res.* 1112,180- 183.
- Andrade M. A., Carmona R. J., Mestre A. S., Matos J., Carvalho A.P. and Ania C.O. (2014) Visible light driven photooxidation of phenol on TiO₂/Cu-loaded carbon catalysts, *Carbon* 76, 183 –192.

CAPÍTULO 3.
APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS Y MATERIALES
DE CARBONO

Efecto de la estructura mesoporosa de carbono sobre las propiedades de transporte de electrolitos confinados

S. A. Maldonado Ochoa*, E. Fuentes-Quezada**, R. H. Acosta*, M. Bruno***,
E. de la Llave****, M. P. Longinotti****, F. Vaca Chávez* y H. R. Corti****

*Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Córdoba, Argentina. & CONICET. Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG), Córdoba, Argentina.

**Departamento de Física de la Materia Condensada and Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CONICET), Comisión Nacional de Energía Atómica, Avda. General Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

***Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Ruta 8 y 36 Km 601, Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

****Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón II, Ciudad Universitaria, (1428), Buenos Aires, Argentina.

Palabras Clave: RMN, mesoporos, conductividad

La determinación precisa de la dinámica de fluidos confinados en carbonos con distribución de tamaño de poro (PSD, su sigla en inglés) que van desde los micro hasta los mesoporos es un aspecto fundamental para muchas aplicaciones relevantes, tales como como electrodos para baterías de litio, supercondensadores o celdas de combustible. En este trabajo presentamos un método de síntesis que permite la preparación de carbonos con PSD bien definida, los cuales se caracterizaron mediante adsorción de nitrógeno y resonancia magnética nuclear (RMN). Empleando experimentos de RMN bidimensional (2D-NMR) se caracterizó la interconectividad de los poros, determinando tasas de intercambio molecular del agua entre microporos, mesoporos y el “bulk”. Además, utilizando una solución de LiCl, se llevaron a cabo experimentos conductividad y RMN para estudiar la liberación de los iones litio. La tasa de liberación de litio está relacionada con la conectividad entre los micro y mesoporos presentes.

Introducción

Los materiales de carbono porosos están desempeñando un papel cada vez más importante en el almacenamiento de energía y sistemas de conversión como materiales de electrodos para baterías, pilas de combustible y supercondensadores [1–3]. Pueden proporcionar grandes superficies, un buen transporte interfacial y un comportamiento impresionante como sorbentes para procesos de separación y almacenamiento de gas dirigido a administración de fármacos, contaminantes y adsorbentes de tintes, y como soporte para muchos procesos catalíticos, entre otras aplicaciones.

Se han desarrollado estrategias para lograr un control preciso de la distribución del tamaño de los poros y de las propiedades fisicoquímicas y químicas de la superficie porosa. Uno de los aspectos más cruciales para todas las aplicaciones antes mencionadas es un equilibrio adecuado entre la micro / mesoporosidad de carbono.

En la literatura se encuentran pocos trabajos que discuten el efecto del confinamiento en la difusión de solutos en matrices carbonosas mesoporosas utilizando espectroscopia de RMN. Más aún, los trabajos existentes se realizaron para una distribución única del tamaño de poro.

Con esa motivación, el presente trabajo pretende proporcionar una comprensión clara del papel de ambos, la micro/mesoestructura de la matriz y densidad de carga superficial sobre las propiedades de transporte de un electrolito.

Materiales y métodos

2.1 *Síntesis.* Los carbones monolíticos se sintetizaron a partir del precursor resorcinol (R)-formaldehído (F) y una combinación de cloruro de polidialildimetilamonio (pDADMAC) y SiO₂ (Sipernat 50®), utilizados como agente estructurante y formador de poros, respectivamente. Como catalizador (C) se utilizó acetato de sodio. Todas las muestras se sintetizaron manteniendo constante la relación mísica R:C:F (2:0.08:1.48) y variando únicamente la relación pDADMAC/SiO₂. Después de mezclar homogéneamente los reactivos, la mezcla se colocó en un tubo de vidrio y se sonicó durante 15 min. para eliminar burbujas de aire. El proceso de polimerización de la resina se llevó a cabo en dos etapas, la primera a temperatura ambiente durante 24 h y la segunda a 70 °C durante 72 hrs. Posteriormente, las barras de resina/SiO₂ obtenidas se cortaron en discos pequeños (aprox. 1.5 mm de espesor) y se secaron a 80 °C durante 24 h. El proceso de carbonización se realizó a una temperatura de 900 °C durante 120 min., en atmósfera de N₂ y una rampa de calentamiento de 1 °C·min⁻¹. Para remover la sílice, los carbones se trataron con una solución 3M NaOH a 60 °C, o con HF 9.6% w/w a temperatura ambiente durante 24 h. Por último, los carbones se lavaron con agua desionizada en un Soxhlet hasta alcanzar un pH neutro. El control de las propiedades texturales se logró variando la relación pDADMAC/SiO₂ durante la síntesis. Para identificar las muestras, estas se nombraron con una letra M (monomodal) o B (bimodal) seguida de un número, el cual indica la posición del pico máximo en la distribución de tamaño de poro.

2.2 *Determinación del área superficial y distribución del tamaño de poros.* La superficie específica del carbono mesoporoso monolítico se determinó con un Micromeritics SAP2020, a través de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K a una presión relativa de 0,99, utilizando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Para la caracterización del PSD, la isoterma de desorción se analizó con el modelo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Se utilizó el método t-plot para determinar el volumen de microporos (tamaño de poro <2 nm).

2.3 *Resonancia Magnética Nuclear.* Los espectros ¹H y ⁷Li se obtuvieron mediante la técnica conocida como rotación en el ángulo mágico (MAS NMR) y los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker Avance II 300, equipado con una sonda MAS de 4 mm. Para obtener información sobre el intercambio molecular entre poros se utilizó la secuencia bidimensional conocida como 2D-EXSY. Los experimentos de difusión se llevaron a cabo en un PM5 NMR-MOUSE (Mobile Universal Surface Explorer) de Magritek GmbH, con un campo magnético correspondiente a 20,3 MHz para ¹H, y un gradiente de campo magnético estático de 23,5 T/m [4].

2.4 *Interdifusión de una solución de LiCl acuoso confinado.* Para estas medidas, las muestras de carbono mesoporoso (previamente secadas bajo vacío a 120 °C durante 24 hs) se llenaron con soluciones acuosas de LiCl 0,1 M. Se utilizaron medidas de conductividad para determinar la evolución de la concentración de electrolito liberado en función del tiempo. Para ello, pequeños discos de carbono se colocaron en una celda de conductividad de vidrio hermética llena de agua. Se utilizó la ley límite de Onsager para calcular la concentración en función del tiempo a partir de la conductividad medida [5] y así obtener el coeficiente de difusión aparente del electrolito. Además, el coeficiente de interdifusión de LiCl confinado se determinó mediante RMN monitoreando la liberación difusional de LiCl de los poros colocando los discos en contacto con agua mili-Q durante un tiempo determinado.

Resultados y discusión

Las distribuciones de tamaño de poro de las diferentes muestras de carbono mesoporoso tratadas con soluciones acuosas de NaOH o HF muestran en el caso de la M25 la PSD es monomodal con un pico ancho centrado alrededor de 25 nm. Para los

carbonos M4 la PSD es monomodal con un poro estrecho centrado alrededor de 4 nm. A diferencia de las muestras monomodales (M25 y M4), los carbonos B5/25 tratados con HF y NaOH exhiben redes mesoporosas bimodales con dos picos bien definidos centrados alrededor de 5 y 25 nm.

Los espectros de RMN, tanto en las muestras tratadas con NaOH como con HF, presentan picos que van desde 4,7 ppm hasta -2,9 ppm en el caso de ^1H y desde -0,5 ppm a -7 ppm para ^7Li . Existe una relación entre la posición del pico de RMN (respecto al "bulk") de moléculas en la proximidad de las paredes de carbonos con la distribución de tamaño de poros[6]. Por lo tanto, nuestros resultados muestran que para B5/25 y M4, 0 - 2 ppm están asociados con moléculas confinadas en mesoporos. En el caso de la muestra M4, los resultados también revelan la presencia de microporos detectados por las moléculas de agua y los iones de litio. Esto se refleja en la presencia de señales con corrimientos químicos de alrededor de 8ppm.

La figura 1 muestra la evolución temporal de la liberación del electrolito confinado en las muestras B5/25, M4 y M25 tratadas con NaOH, seguido con el método conductimétrico (a y c) y con RMN (b y d). Se puede observar que la dependencia de la concentración con el tiempo para la liberación de LiCl en las muestras B5/25 y M25 son similares y mucho más rápidos que los correspondientes a la muestra M4. Esto puede ser interpretado en términos de la PDS obtenidas. La información obtenida sobre la porosidad, la interconectividad de los poros y de la dinámica de electrolitos confinados es de gran utilidad para comprender los mecanismos de transporte de iones en materiales de carbono poroso.

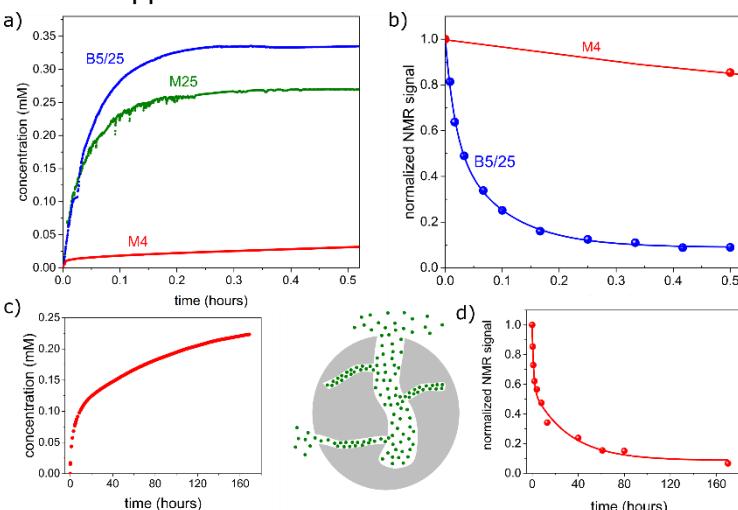


Figura 1. Liberación del electrolito confinado en las matrices mesoporosas seguida por conductividad y RMN.

Referencias

- Guo, K.W. Strategies of Porous Carbon Materials for Future Energy, in: N. Srivastavam, M. Srivastava, H. Pandey, P.K. Mishra, P.W. Ramteke (Eds.), Green Nanotechnol. Biofuel Prod. Biofuel Biorefinery Technol., Springer, Cham, 2018: pp. 79–92.
- Thomas, Y.R., Bruno, M.M. and Corti, H.R. (2012) Characterization of a monolithic mesoporous carbon as diffusion layer for micro fuel cells application. *Micropor. Mesopor. Mat.* **155**, 47–55.
- D. Zhu, D., Wang, Y., Lu, W., Zhang, H., Song, Z., Luo, D., Gan, L., Liu, M., Sun, D., (2017) A novel synthesis of hierarchical porous carbons from interpenetrating polymer networks for high performance supercapacitor electrodes, *Carbon*. **111**, 667–674.
- Casanova, F., Perlo, J. and Blümich, B. Single-side NMR, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- Martínez Casillas, D.C., Longinotti, M.P., Bruno, M.M., Vaca Chávez, F., Acosta, R.H. and Corti, R. H. (2018) Diffusion of Water and Electrolytes in Mesoporous Silica with a Wide Range of Pore Sizes, *J. Phys. Chem. C* **122**, 3638–3647.
- Xing, Y.Z., Luo, Z.X., Kleinhammes, A., Wu, Y. (2014) Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift, *Carbon*. **77**, 1132–1139.

Estudio teórico-experimental de la reactividad y estabilidad de grupos -COOH en la superficie de electrodos de carbón usados en baterías.

N. Rayón-López ^{a*}, R. Jaimes López ^b, M. Miranda-Hernández ^{a**}

^a Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco, Morelos, 62580, México. [*nrl@ier.unam.mx](mailto:nrl@ier.unam.mx) , [**mmh@ier.unam.mx](mailto:mmh@ier.unam.mx)

^b Universidad Autónoma Metropolitana, campus Iztapalapa. Avenida San Rafael Atlixco186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX, México

Palabras Clave: Papel Toray, Baterías de flujo, modelado computacional

Resumen

En este trabajo se presenta el estudio teórico de la estabilidad de los grupos -COOH en función de la distancia mínima entre ellos cuando se encuentran 2, 3 o 4 grupos carboxilo en el plano, en el borde tipo silla y zig-zag, además se observa la interacción frente al OH⁻ e H₃O⁺, SO₄⁼, HSO₄⁻, tomando en cuenta que estas moléculas se encuentran presentes en el medio electrolito. El estudio teórico se valida mediante ensayos experimentales; es decir se realiza la modificación específica de la superficie del material de electrodo mediante la técnica del grafting (-COOH), modulando el grado de saturación de la superficie. El trabajo muestra que se promueve la formación de enlaces covalentes entre los grupos -COOH (que actúan como ligando o “puente”) con las moléculas almacenadoras de carga, tales como pares redox de vanadio.

Introducción

Entre los sistemas de almacenamiento, las Baterías de Flujo Redox (BFR) son una tecnología prometedora de mediana y gran escala (densidad energética de 10-50 W h/kg) [1]. Las BFR son dispositivos que utilizan la oxidación y reducción de dos especies redox solubles, las especies almacenadoras de carga encuentran disueltas en electrolito dispuestos en de depósitos separados. El rendimiento de estos dispositivos está asociado a las propiedades del electrodo. El uso de materiales como electrodos es muy utilizado (papel de carbón, fieltro de carbón y tela de carbón) son una excelente opción para la elaboración de electrodos debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas, lo que origina un incremento en la densidad de potencia del dispositivo [2]. Con la finalidad de mejorar los procesos de transferencia de carga, se han propuesto numerosas estrategias de “activación”, la cual consiste en modificar la superficie de materiales de carbón mediante la incorporación de grupos oxigenados y/o nitrogenados a través de diversos métodos como son tratamientos ácidos, térmicos, activación electroquímica, tratamientos por microondas y dopajes con nitrógeno [3]. Una desventaja de estos tratamientos oxidativos es que no controlan con precisión la creación de grupos funcionales, obteniendo un “cóctel” de tales grupos. Existen estudios relacionados a la modificación de la superficie de materiales de carbón mediante la técnica del grafting [4] la cual permite la incorporación de grupos funcionales de forma selectiva, sin dañar la superficie del material de carbón, lo que favorece una mejor interacción con otras moléculas activas orgánicas e inorgánicas utilizadas en las baterías de flujo redox. Sin embargo, el mecanismo de interacción no se describe y menos aún la estabilidad y tiempo de vida activa del material de electrodo, por lo que es importante el uso de

metodología computacionales que apoyen en la descripción de estos comportamientos observados.

Metodología Experimental

El estudio teórico considera los cálculos computacionales realizados mediante el código Quantum Espresso, en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, implementada en sistemas periódicos. La aproximación de Perdew-Burke-Ernshierhof (PBE) fue usada para el funcional de intercambio y correlación electrónicos. Así mismo, el método de Grimme-D2 para las interacciones de Van der Waals (vdW), y un conjunto base de ondas planas con pseudopotenciales ultrasuaves para modelar el potencial del núcleo y los electrones internos. Todos los cálculos fueron realizados con la metodología de espín polarizado, y se permitió la relajación de la totalidad de los átomos presentes hasta una convergencia de 0.001 Ry en energía total y de 0.002 Ry/Bohr en las fuerzas. Experimentalmente para la electroactivación ácida, el papel de carbón se realizó mediante barridos de potencial aplicando diferentes ciclos en 4M H₂SO₄, después del tratamiento, el papel de carbono se enjuago con abundante agua desionizada para eliminar residuos de los ácidos.

La modificación de la superficie del papel de carbón se llevó a cabo mediante la técnica del “grafting” por la vía electroquímica (electrografting) que consiste en una reducción electroquímica de sales de diazonio en una superficie de carbón, semiconductores, metales o polímeros, con la finalidad de formar capas de moléculas orgánicas unidas covalentemente a la superficie. En nuestro caso particular para la modificación de la superficie del electrodo de papel carbón (Toray) con grupos funcionales caboxilo (-COOH), utilizaremos el reactivo 4-ácido amino benzoico (C₇H₇NO₂) como precursor, Nitrito de sodio (NANO₂) a diferentes concentraciones 2, 4, 6, 8 mM y una solución 0.5M HCl.

Resultados y Discusión

Los electrodos una vez modificados y lavados son caracterizados en una solución 0.5M de HCl en una ventana de -0.125 a 0.9 V vs Ag/AgCl a diferentes velocidades de barrido 5, 10, 20, 50, 100 mV/s, las respuestas obtenidas a 100mV/s se presentan en la figura 1, en todos los casos es posible observar una disminución de la corriente al incrementar la concentración a 8 mM y la contribución de los procesos redox alrededor de 0.1 V y 0.35 V correspondientes a la modificación de la superficie de los electrodos de papel toray con grupos carboxilo y a los grupos intrínsecos o nativos propios de los materiales de carbón respectivamente.

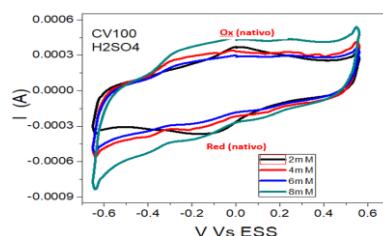


Figura 1.- Electrodos de papel Toray modificados a 100 ciclos de barrido por voltamperometría cíclica a diferentes concentraciones 2, 4, 6, 8 mM, respuestas obtenidas a 100 mV/s en 0.5 M HCl

Se evaluó los electrodos modificados en un medio acido usado comúnmente en las baterías de flujo, 1M H₂SO₄ en una ventana de potencial de -0.65 a 0.55 V Vs ESS los resultados se muestran en la figura 2 donde es posible observar un perfil similar con una ligera contribución de procesos redox (I;II) alrededor de -0.35 V asociados a la modificación con grupos funcionales -COOH. La intensidad de los procesos redox asociados a los grupos intrínsecos o nativos característicos de los materiales de carbón (-0.1 V) son visibles en el electrodo modificado con la concentración menor de 2mM al incrementar la concentración de modificación estos procesos se pierden.

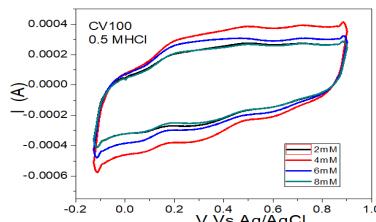


Figura 2. Electrodos de papel Toray modificados a 100 ciclos de barrido por voltamperometría cíclica a diferentes concentraciones 2, 4, 6, 8 mM, respuestas obtenidas a 100 mV/s en 1M H_2SO_4

La figura 3 la superficie de carbonos con grupos carboxilo en diferentes posiciones. La estabilidad de los grupos carboxilo tomando en cuenta su distribución, es decir que tan cercanos o alejados se encuentran dentro del plano, el modelado computacional propone diferentes estructuras modificando la distancia entre dos grupos funcionales, en estos resultados muestran que hay una mejor estabilidad de los grupos carboxilo a menor distancia entre ellos.

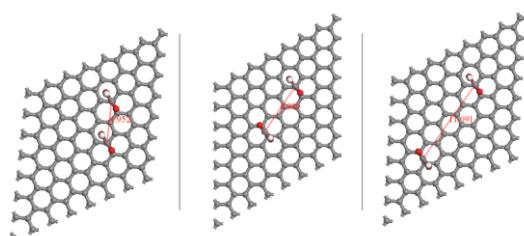


Figura 3. Superficie de Carbono/Grupo Carboxilo -COOH

Conclusión

Se comprobó la estabilidad del grupo funcional inmovilizado en los electrodos en distintos medios ácidos. Se inicio el estudio teórico para determinar la estabilidad en función de su aglomeración de los grupos carboxilo. Llevar a cabo la modificación del papel de carbón (Toray) con grupos funcionales específicos (-COOH) con diferentes concentraciones 2, 4, 6 y 8 mM mediante la técnica de Electrografting permitió modular la presencia de los grupos funcionales talque se observa una tendencia muy similar a lo que describe el estudio teórico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del proyecto DGAPA PAPIIT Ref:IN104621 para el desarrollo de esta investigación.

Referencias

1. Alotto, P., Guarnieri, M. Moro, F. (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renew and Sust Energ Rev.* 29, 327
2. H. R. Jiang, Y. K. Zeng, M. C. Wu, W. Shyy, and T. S. Zhao, "A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries," *Appl. Energy*, 2019.
3. K. J. Kim *et al.*, "A new strategy for integrating abundant oxygen functional groups into carbon felt electrode for vanadium redox flow batteries," *Sci. Rep.*, 2014.
4. B. D. Assresahene, T. Brousse, and D. Bélanger, "Advances on the use of diazonium chemistry for functionalization of materials used in energy storage systems," *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 362–381, 2015.
5. J. Pinson and F. Podvorica, "Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts," *Chemical Society Reviews*, vol. 34, no. 5. pp. 429–439, May-2000

Uso de carbonizado de hueso de pez diablo para la fabricación de un bioánodo como material alternativo en Celdas de Combustible Microbianas

M. M. Aguilera Flores*,, N. A. Medellín Castillo*, V. Ávila Vázquez**, C. Carranza Álvarez*, A. Cardona Benavides*.**

* Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Manuel Nava 201, Col. Zona Universitaria Poniente 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

** Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas. Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac., México.

Palabras Clave: Carbonizado de hueso, construcción sustentable, bioelectrodo.

Resumen

El objetivo de este proyecto fue evaluar un material alternativo para ser utilizado como bioánodo en una Celda de Combustible Microbiana (CCM) aplicada en la degradación de carbamazepina y producción de energía. El bioánodo fue fabricado a partir del carbonizado de hueso del pez diablo, una especie invasora en México, cuya estrategia para su control y erradicación es basada en el aprovechamiento integral de su biomasa. Las CCM operadas consistieron en una cámara simple anódica anaerobia, en las que se usó el bioánodo fabricado, y el fielte de carbón, como ánodo convencional, de forma independiente. Las CCM se alimentaron con 50 mg/L de carbamazepina como sustrato, y 1.5 g de tierra para macetas como inóculo. Las CCM fueron caracterizadas electroquímicamente, y se determinó la concentración remanente del medicamento por HPLC. Los resultados arrojaron que la CCM operada con el bioánodo tuvo un mejor desempeño que al utilizarse el ánodo convencional; ya que alcanzó una densidad de potencia máxima de 5.4 mW/m², siendo 210 % más alta que la de fielte de carbón; lo cual fue consistente con la degradación de carbamazepina, en las que se logró un porcentaje de 80 y 74 %, respectivamente. Por lo tanto, estos hallazgos proporcionan un material carbonoso alternativo, y de bajo costo, para la construcción sostenible de CCM aplicadas para producir energía y degradar medicamentos.

Introducción

Las CCM son sistemas bioelectroquímicos que ofrecen grandes ventajas asociadas a su doble función, ya que generan energía sustentable, mientras que los microorganismos degradan diversos sustratos (contaminantes) en solución a partir de la formación de una biopelícula en el ánodo [1]. Los materiales usados como ánodo deben tener alta conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, área de superficie desarrollada, biocompatibilidad y bajo costo; siendo ampliamente utilizados los de base carbonosa y metálica por poseer dichas propiedades [2]. Fielte, tela, escobillas y varillas de carbono son materiales preferentes para este uso, sin embargo suelen encarecer su uso en la CCM [3], por lo que materiales alternativos a partir del aprovechamiento de biomasa de residuos animales, al ser transformados en carbonizados mediante procesos de calcinación, resultan de interés y escasamente experimentados para este fin [4]; ya que los carbonizados de hueso han sido ampliamente estudiados en procesos de adsorción de diferentes contaminantes del agua [5]. Ahora bien, si diversos sustratos pueden ser utilizados en las CCM, su aplicación en la degradación de contaminantes emergentes persistentes en el ambiente, como los medicamentos, no son comúnmente reportados. A nivel mundial, la carbamazepina es un anticonvulsivo ampliamente utilizado en el

tratamiento de la epilepsia; y pertenece a este grupo de contaminantes, ya que se ha identificado su presencia y la de sus metabolitos en aguas residuales y tratadas, provocando diversos efectos tóxicos en organismos acuáticos y en salud humana [6]. Las tecnologías convencionales de tratamiento no logran removerlos, por lo que las CCM podrían ser una tecnología prometedora por su doble funcionalidad. Es por ello que el objetivo de este trabajo fue evaluar un material alternativo para ser utilizado como bioánodo en una CCM aplicada en la degradación de carbamazepina y producción de energía. El bioánodo fue fabricado a partir del carbonizado de hueso del pez diablo, una especie invasora en México, cuya estrategia para su control y erradicación es basada en el aprovechamiento integral de la biomasa [7].

Metodología

Esqueleto y aletas de pez diablo fueron sometidos a calcinación utilizando una atmósfera de nitrógeno a 600 °C por 2 h para obtener un carbonizado de hueso. El área específica de superficie (S_{BET}) del carbonizado se determinó mediante adsorción de nitrógeno usando un equipo Micromeritics (Mod. ChemiSoft TPx) en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.2 usando el método Brunauer Emmett Teller (BET). Posteriormente, se fabricó un bioelectrodo a partir de una tinta, mezclando el carbonizado con Nafión y etanol, siendo adherida a una malla de 4x4 cm de acero inoxidable como material soporte, y empleada como bioánodo en la CCM. La CCM operada fue de una sola cámara anódica anaerobia, a temperatura ambiente y pH neutro. La CCM se alimentó con 50 mg/L de carbamazepina como sustrato, y 1.5 g de tierra para macetas activado como inóculo; ambos en una solución buffer de fosfatos con volumen de la celda de 150 mL. Tela de carbono con Platino se usó como cátodo, y Nafión como membrana de intercambio protónico. Se evaluó el desempeño energético de la CCM mediante las técnicas de Voltamperometría de Barido Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, para estimar la densidad de potencia máxima alcanzada, y las resistencias tanto de la solución como de la transferencia de carga, respectivamente. La concentración de carbamazepina después de la degradación fue evaluada por HPLC. Otra celda bajo condiciones similares fue operada, pero usando como comparación al fielte de carbón como ánodo, ya que es el material convencional utilizado en las CCM.

Resultados

El carbonizado de hueso mostró un S_{BET} igual a 278.5 m²/g, siendo 3,480 % más alto que lo máximo reportado para el fielte de carbón (8 m²/g) [8]. El ciclo de operación de ambas CCM fue de 11 días, correspondiente al ciclo degradación del medicamento. La CCM con el bioánodo presentó una densidad de potencia máxima de 5.4 mW/m², siendo 210 % más alta que la obtenida con fielte de carbón (2.6 mW/m²). Asimismo, las resistencias tanto de la solución como de la transferencia de carga, fueron 2 veces menores en la CCM con el biánodo, que con el ánodo convencional; correspondiendo a 5 y 10 Ω/cm² para el primer caso. Finalmente, se obtuvo una eficiencia de degradación de carbamazepina del 80 % y 70 %, para la CCM con bioánodo y con ánodo convencional, respectivamente; siendo competitivas con respecto a las eficiencias que se reportan en los procesos anaerobios convencionales utilizados en el tratamiento de aguas residuales, que van del 46 al 93 % [9]. Por lo que se aprecia que podría ser factible la aplicación de CCM para la eliminación de carbamazepina del agua en términos de eficiencias, tiempo, inóculo utilizado y ganancia de energía obtenida. Otros autores también han reportado el uso de carbonizados de residuos animales como materiales para electrodos mostrando además de propiedades electroactivas para el tratamiento de aguas residuales, un comportamiento capacitivo, que podrían ser de gran utilidad como biocapacitores [4]. En este contexto, se abre un área de oportunidad en la aplicación del carbonizado de hueso como material de electrodo para promover una construcción sustentable de las CCM, al aprovechar la biomasa (residuos de huesos de animales), como fue en este caso de la especie invasora del pez diablo.



Conclusiones

El bioánodo fabricado a partir del carbonizado de hueso de pez diablo para su uso en CCM resultó ser un material alternativo prometedor, ya que facilita la formación de la biopelícula, y por ende, una mayor afinidad para la degradación de contaminantes, como la carbamazepina; por lo que abre la brecha sobre la investigación en la aplicación de estos materiales y la construcción sustentable de tecnologías para la remoción de contaminantes emergentes en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Raúl Ocampo Pérez de la UASLP, y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado del IPICYT, por el soporte técnico para la realización de pruebas experimentales del proyecto.

Referencias

1. Santoro, C.; Arbizzani, C.; Erable, B.; Ieropoulos, I. (2017) Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *J. Power Sources* **356**, 225-244.
2. Kumar, G.G.; Sathiya Sarathi, V.G.; Nahm, K.S. (2013) Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* **43**, 461-475.
3. Sonawane, J.M.; Yadav, A.; Ghosh, P.C.; Adeloju, S.B. (2017) Recent advances in the development and utilization of modern anode materials for high performance microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* **90**, 558-576
4. Isaacs-Páez, E.D.; Medellín-Castillo, N.; Manríquez-Guerrero, F.; Cercado, B. (2020) Characterization of Bone Char and Carbon Xerogel as Sustainable Alternative Bioelectrodes for Bioelectrochemical Systems. *Waste Biomass Valorization* **11**, 4885-4894.
5. Alkurdi, S.A.; Al-Juboori A.; Bundschuh, J.; Hamawand, I. (2019) Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environ. Int.* **127**, 704-719.
6. Wang, J., and Wang, S. (2016) Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *J. Environ. Manage.* **182**, 620-640.
7. Hoover, J.J.; Murphy, C.E.; Killgore, K.J. (2014) Ecological impacts of Suckermouth Catfishes (Loricariidae) in North America: A conceptual model. *ANSRP Bulletin* **14**(1), 1-13.
8. González-García, J., Bonete, P., Expósito, E., Montiel, V., Aldaz, A., Torregrosa-Maciá, R. (1999) Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties. *J. Mater. Chem.* **9**, 419-426.
9. Sattler, M. (2014) Anaerobic Municipal Wastewater Treatment: A Beneficial Option for Developing Countries. *Cur. Environ. Eng.* **1**(2), 126-135.

Superficie de frecuencia selectiva doble capa basada en grafeno y su potencial aplicación en el ámbito de detección militar

F. Ruiz Pérez*, S. M. López Estrada**, F. Caballero Briones*

* Instituto Politécnico Nacional, Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT), CICATA Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Corredor Industrial, Altamira, México.

** Instituto de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la Armada de México (INIDETAM), Heroica Escuela Naval Militar S/N. El Salado, Antón Lizardo, Veracruz.

Palabras clave: grafeno, FSS, CST MW.

Las superficies de frecuencia selectiva (FSS, por sus siglas en inglés) están formadas por una o dos estructuras periódicas y son ampliamente utilizadas para el diseño y construcción de atenuadores de radiación, filtros y antenas [1–3]. En la Figura 1 se muestran las formas geométricas más comunes utilizadas para el desarrollo de este tipo de superficies: la cruz de Jerusalén, las estructuras circulares, cuadradas, dipolo, dipolo cruzado, entre otras [4]. En el ámbito militar las estructuras FSS han sido ampliamente utilizadas como tecnología de baja detectabilidad (Stealth Technology) [5–7], sin embargo, estas deben ser ligeras y flexibles para no alterar el peso total y el diseño de la estructura, vehículo o dispositivo en donde se implementarán.

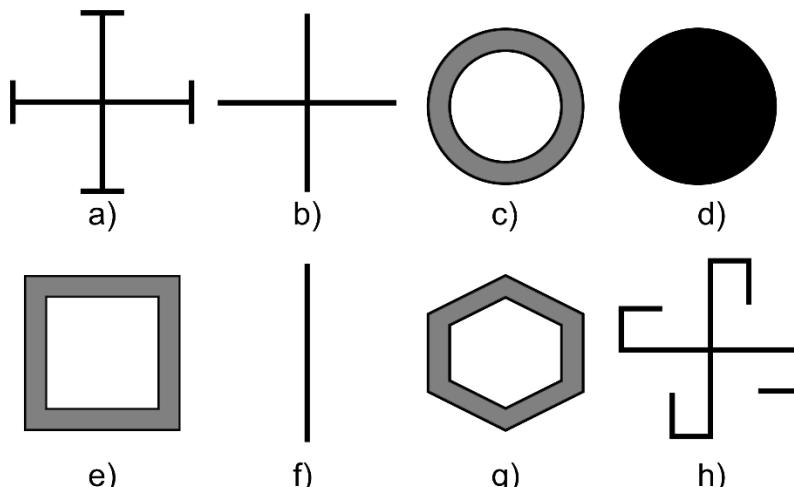


Figura 1. Formas típicas para estructuras FSS. a) cruz de Jerusalén. b) cruz dipolo. c) bucle circular. d) parche circular. e) bucle cuadrado. f) dipolo. g) bucle hexagonal. h) espiral cuadrada.

El grafeno es un material de dos dimensiones compuesto por una capa de átomos de carbono que se puede apilar para formar grafito 3D, enrollarse para crear nanotubos de carbono o envolverse para formar fullerenos; presenta propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas sobresalientes que han atraído el interés de la comunidad científica, en especial para el diseño de estructuras FSS para la atenuación de radiación electromagnética en diversos intervalos de frecuencia [8–10].

En el presente trabajo se presenta el diseño y simulación de una superficie de frecuencia selectiva de dos capas basada en grafeno sobre un substrato flexible (Figura 2) para su potencial aplicación en el ámbito de detección militar. La simulación de la estructura propuesta se realizó en el software de diseño CST (Computer Simulation Technology) utilizando el solucionador en el dominio de frecuencia [12]. En la Figura 3a) se presenta



el modelado de la estructura FSS mediante la implementación de dos puestos de análisis, mientras que en la Figura 3b) la configuración de los límites de la celda simulada, en los ejes X+, X- se estableció el campo eléctrico, mientras que en los ejes Y+, Y- el campo magnético, lo cual permite modelar una onda electromagnética transversal a la estructura FSS. Se obtuvieron las gráficas de absorción de radiación electromagnética permitiendo determinar los intervalos específicos de mayor atenuación. Se evaluó la respuesta de la estructura propuesta variando el espesor de las formas geométrica para determinar la configuración que presenta la mayor atenuación de radiación electromagnética. Se establecen las potenciales aplicaciones en el ámbito de detección militar como tecnología de ocultamiento a radares de detección.



Figura 2. Configuración bicapa FSS.

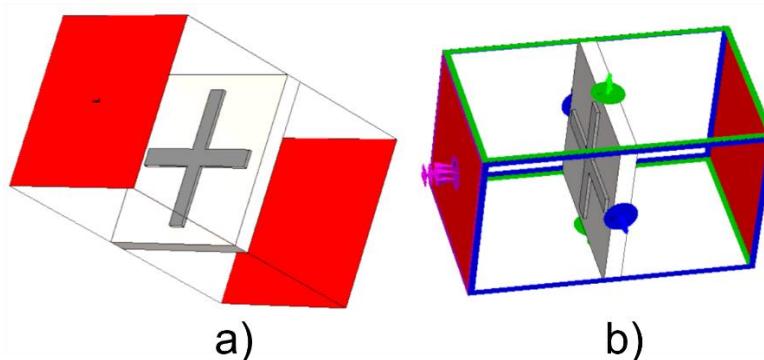


Figura 3. Modelado de estructuras FSS. a) Configuración general doble puerto. b) Configuración de límites de la estructura FSS.

Financiado por SIP-IPN 20211513 y CONACYT 40798

Referencias

- [1] Das P, Biswas S, Ridhwaan SS, Ray R, Ghosh D, Sarkar D. Design and analysis of frequency selective surface integrated circular disc antenna. 2nd Int Conf Electron Mater Eng Nano-Technology, IEMENTech 2018 2018:5–9. <https://doi.org/10.1109/IEMENTECH.2018.8465322>.
- [2] Liu N, Sheng X, Fan J, Guo D. A miniaturized FSS based on tortuous structure design. IEICE Electron Express 2017;14:1–7. <https://doi.org/10.1587/elex.13.20161129>.
- [3] Elidiane Mirella EM, Benjó da Silva MW, Da Silva Briggs L, Pereira de Siqueira Campos AL, De Araújo HX, Santana Casella IR, et al. 2.4–5.8 GHz dual-band patch antenna with FSS reflector for radiation parameters. Int J Electron Commun 2019;235–41.
- [4] Munk BA. Frequency Selective Surfaces - Theory and Design. 2000.
- [5] Panwar R, Puthucheri S, Singh D, Agarwala V. Design of Ferrite-Graphene-Based Thin Broadband Radar Wave Absorber for Stealth Application. IEEE Trans Magn 2015;51:12–5. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2454431>.
- [6] Huang X, Pan K, Hu Z. Experimental Demonstration of Printed Graphene Nano-flakes Enabled Flexible and Conformable Wideband Radar Absorbers OPEN 2016. <https://doi.org/10.1038/srep38197>.
- [7] Xu B, Gu C, Li Z, Liu L, Niu Z. A novel absorber with tunable bandwidth based on graphene. IEEE Antennas Wirel Propag Lett 2014;13:822–5. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2014.2319083>.
- [8] Lee XJ, Hiew BYZ, Lai KC, Lee LY, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. J

- [9] Taiwan Inst Chem Eng 2019;98:163–80. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
- [9] Tiwari SK, Sahoo S, Wang N, Huczko A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. J Sci Adv Mater Devices 2020;5:10–29. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>.
- [10] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: A review of graphene. Chem Rev 2010;110:132–45. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- [11] AlexanderAIUS. The ideal crystalline structure of graphene is a hexagonal grid. 2010: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphen.jpg>.
- [12] Sharma A, Panwar R, Khanna R. Microwave non-destructive testing of active frequency selective surface embedded tunable radar absorber. Electron Lett 2020;56:981–2.



Puntos Cuánticos de Carbono y su actividad como Fotosensibilizadores de TiO₂. Rendimiento Fotoelectroquímico y Espectroscopía mejorada sobre composites CQDs/TiO₂.

P. M. Olmos Moya*, L. F. Cházaro Ruiz*, J. R. Rangel Méndez*

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

Palabras Clave: Fotoelectroquímica de composites CQDs-TiO₂, síntesis verde de CQDs, funcionalización amino-carboxilo de CQDs, banda prohíbida de materiales híbridos.

Resumen

Puntos cuánticos de carbono (CQD) cofuncionalizados fueron preparados a través de un "método verde" que consiste en una síntesis solvotermal asistida por microondas en un solo paso a partir de desechos de cáscaras de naranja. Los CQDs fotoluminiscentes de brillantes azul, de alta dispersión acuosa, estabilidad química y un tamaño de partícula promedio de 1.16 nm obtenidos fueron caracterizados cuidadosamente. Los CQD poseen una estructura grafítica cristalina, demostrada por Microscopía de transmisión electrónica (HRTEM) y respaldada con Espectroscopía Raman. El análisis FT-IR revela la presencia de grupos carboxílicos y amino en los CQD; confirmados también por Espectroscopía UV-visible. Los espectros de absorción UV-Vis muestran que los CQD cofuncionalizados son capaces de absorber fotones de longitudes de onda más altas generando un desplazamiento hacia el rojo en el espectro electromagnético. Mediante titulaciones potenciométricas se evidencio la química superficial de los CQDs mediante la identificación de grupos carboxilo y fenol mediante sus valores característicos de pK_a. Las propiedades ópticas, químicas y estructurales únicas de los CQDs actúan satisfactoriamente en términos electromagnéticos ya que son capaces de mejorar las características espectroscópicas del TiO₂ disminuyendo la energía en la banda prohibida del semiconductor al formar composites del tipo CQDs/TiO₂. Además, los composites también muestran un mejor desempeño fotoelectroquímico de transferencia de carga.

Introducción

El descubrimiento de puntos cuánticos de carbono (CQDs) abrió un nuevo campo en la ciencia y la tecnología de los nanomateriales de carbono y ha atraído un interés creciente en los últimos años [1]. Los CQDs presentan ventajas en el proceso de conversión de energía y han sido considerados para el desarrollo de sistemas fotoelectroquímicos por ejemplo celdas solares [2], ya que pueden actuar como fotocatalizadores y también como fósforos en dispositivos LED [3]. Ademas estos nanomateriales carbonosos han sido aplicados para incrementar la actividad en sistemas photocatalíticos [4]. Con respecto a su preparación, se ha desarrollado una amplia variedad de métodos, tales como síntesis hidrotermal o solvotermal [5] y métodos electroquímicos [6] por mencionar algunos. Estos enfoques de síntesis convencionales normalmente requieren de varios reactivos químicos y disolventes orgánicos como precursores. Por lo tanto, en los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar métodos "verdes" sustituyendo precursores orgánicos por biomasa y usando tecnología que no requiera ningún suministro de energía extremo [7].

Materiales y Métodos

Ácido clorhídrico, Hidróxido de Sodio, Ácido nítrico, Ferricianuro de potasio, Cloruro de potasio adquiridos de Sigma-Aldrich. Polvo de cascarras de naranja a partir de las frutas seleccionadas por temporada en 2019. Tubos con unidades de filtro para centrífuga con

permitividad de 3KD adquiridos de Merck Millipore. Todos los experimentos se realizaron con el uso de agua desionizada ($18\text{ M}\Omega$).

Síntesis de CQDs asistida por microondas

Una suspensión de 0,1 g de polvo de cascara de naranja en 20 ml de agua desionizada. Los parámetros óptimos de reacción fueron: a 220 °C durante 30 min y a 700 W. La solución marrón obtenida se purificó usando tubos con unidades de filtrado 3KD.

Caracterización de CQDs

Un microscopio electrónico JEOL-200 CX se utilizó para el estudio de HRTEM de una muestra de CQDs. Se hizo un estudio de espectroscopía Raman utilizando el espectrómetro InVia Micraraman. Los espectros de absorción UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Agilent Cary 6000i UV-vis-NIR. Los análisis FTIR se realizaron con un espectrómetro ISASA-FTIR en un intervalo de frecuencia entre 4000 y 400 cm⁻¹. La distribución del tamaño de partícula se determinó utilizando un analizador de tamaño de nanopartículas NANOTRAC WAVE II. El análisis de fotoluminiscencia se llevó a cabo en un microscopio Zeiss de epifluorescencia Axio Imager M2.

Titulaciones potenciométricas de una muestra de CQDs

Las curvas de titulación se realizaron con un Mettler Toledo - Titration Excellence T70; mediante titulaciones ácido-base. Las curvas de enlace de protones y el gráfico de distribución de pKa's se obtuvieron utilizando el software SAEIUS-pK-Dist 44.

Resultados y discusión

Los CQD co-funcionalizados de tamaño nanométrico obtenidos presentan forma esférica en 2D con un enrejado de franjas con espacio de 0.22 nm lo que indica que los CQD tienen un grado de cristalinidad grafítica (Fig. 1a). Los CQDs exhiben características espectroscópicas esperadas para este tipo de materiales funcionalizados. La figura 1b muestra el espectro de absorción UV-Vis con tres bandas de absorción asociadas a las transiciones energética de núcleo, borde y superficie. La banda a 364 nm se atribuye a las transiciones electrónicas $n-\pi^*$ inducidas por grupos funcionales $-\text{NH}_2$ y $-\text{C=O}$, y heteroátomos de dopaje unidos al borde del núcleo de carbono. La banda a 284 nm se asigna a las transiciones de borde $n-\pi^*$ de los grupos funcionales hacia los orbitales π^* del dominio de carbono sp². La banda a 240 nm corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ del sistema conjugado $-\text{C=C-}$ del núcleo de carbono. El comportamiento bactocrómico de absorción de energía electromagnética registrada se confirmó mediante el estudio de fluorescencia (Fig. 1c). Este fenómeno de emisión sintonizable de multicolor puede asociarse al confinamiento cuántico entre el núcleo de carbono y las trampas de energía superficial promovidas por la presencia de grupos funcionales en la superficie de los CQD. De acuerdo con las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales de los CDQs, estos se consideraron como fotosensibilizadores de materiales semiconductores TiO₂ para la fabricación de fotoelectrodos mediante películas delgadas de compuesto CQDs/TiO₂. Las imágenes SEM/EDS de los compuestos (Fig. 2a) muestran la buena integración de ambos materiales donde se identifica el dominio del titanio y la presencia del carbono, nitrógeno y oxígeno asociados a los CQDs. Mediante las mediciones de reflectancia difusa UV-Vis del material híbrido CQDs/TiO₂ (Fig. 2b) fue posible observar la disminución del valor de la energía de banda prohibida entre el semiconductor TiO₂ y los compuestos CQDs/TiO₂; lo cual se favorece debido a la conjugación de transiciones electrónicas entre los diversos niveles de energía de las partículas de CQDs. El comportamiento fotoelectroquímico de los fotoelectrodos también fue evaluado y los resultados indican un buen desempeño en la transferencia de carga favorecida principalmente por la irradiación de luz UV-Vis sobre los electrodos (Fig. 2c-d) y atribuido a la estructura grafítica de los CQDs con gran conjugación aromática y a los grupos funcionales donadores de electrones que se encuentran en su superficie. Finalmente los materiales CQDs/TiO₂ podrían tener potencial aplicación en sistemas fotocatalíticos y fotovoltaicos.

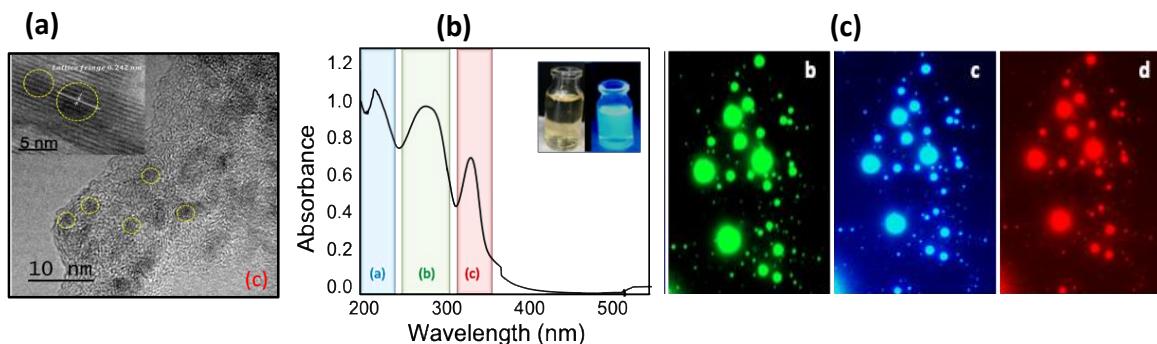


Figura 1. (a) Imagen TEM de CQDs; (b) Espectros de absorción UV-Vis de CQDs en solución. Imágenes de fluorescencia de CQDs con emisión de luz verde ($\lambda_{ex} = 495 \text{ nm}$, $\lambda_m = 520 \text{ nm}$), azul brillante ($\lambda_{ex} = 533 \text{ nm}$, $\lambda_m = 559 \text{ nm}$) y rojo ($\lambda_{ex} = 557 \text{ nm}$, $\lambda_m = 617 \text{ nm}$).

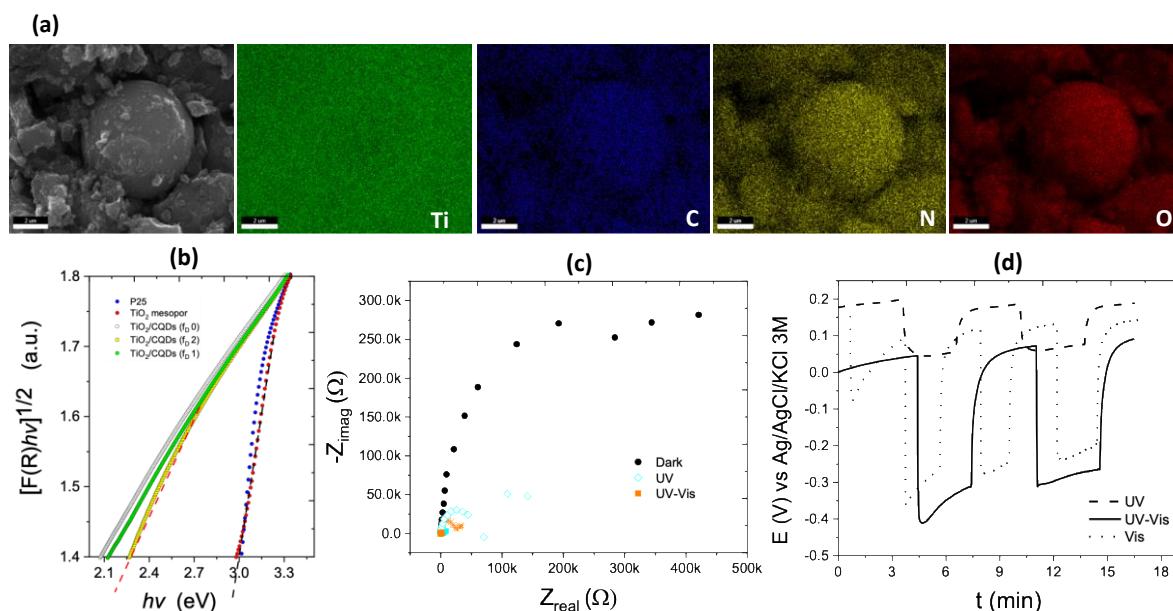


Figure 2. (a) Imagen SEM y SEM/EDS del material CQDs/TiO₂; (b) Curvas de energía vs la función de Tauc-KubelkaMunk obtenidas para muestras de CQDs/TiO₂; (c) Espectros de Nyquist (d) Curvas de E vs. t a circuito abierto y su variación en función de la irradiación de luz.

Referencias

1. Liu, M.L., et al., *Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications*. Green Chemistry, 2019. **21**(3): p. 449-471.
2. Xie, J.S., et al., *Enhanced Electronic Properties of SnO₂ via Electron Transfer from Graphene Quantum Dots for Efficient Perovskite Solar Cells*. Acs Nano, 2017. **11**(9): p. 9176-9182.
3. Chen, Q.L., C.F. Wang, and S. Chen, *One-step synthesis of yellow-emitting carbogenic dots toward white light-emitting diodes*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(6): p. 2352-2357.
4. Pirsahab, M., et al., *Application of carbon quantum dots to increase the activity of conventional photocatalysts: A systematic review*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **271**: p. 857-871.
5. Tyagi, A., et al., *Green synthesis of carbon quantum dots from lemon peel waste: applications in sensing and photocatalysis*. Rsc Advances, 2016. **6**(76): p. 72423-72432.
6. Deng, J.H., et al., *Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols*. Chemistry-a European Journal, 2014. **20**(17): p. 4993-4999.
7. Julien, P.A., C. Mottillo, and T. Friscic, *Metal-organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis*. Green Chemistry, 2017. **19**(12): p. 2729-2747.



Reducción de óxido de grafeno durante depósito electroforético

R. V. Tolentino-Hernandez*, M. S. Huerta-Zavala**, F. Caballero-Briones*

* Instituto Politécnico Nacional, Materiales y Tecnologías para Energía, Salud y Medio Ambiente (GESMAT), CICATA Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, 89600 Altamira Tamaulipas, México

** Estudiante de Ingeniería en Nanotecnología, Universidad Tecnológica de Altamira

Palabras Clave: Óxido de grafeno, reducción electroforética, exfoliación de GO.

Resumen

Durante el depósito electroforético de películas de óxido de grafeno sobre diferentes sustratos y bajo distintos parámetros de depósito, se observó que el polvo de GO dispersado en solución acuosa comienza a precipitar después de realizado el proceso, al observarse que la razón de depósito de las diferentes películas de GO disminuía con el tiempo, lo cual se le atribuye a la posible reducción del material al aplicar la corriente al sistema y buscando mayor control sobre el proceso de depósito electroforético, se caracterizaron los polvos de GO antes y después del depósito electroforético por espectroscopía FTIR, difracción de rayos X y espectroscopía Raman para monitorear la reducción en solución acuosa, en los resultados obtenidos se observó un decremento parcial en las bandas asociadas a los grupos oxigenados característicos del GO (carbonilos, carboxilos, epoxis e hidroxilos), además de un aumento en la distancia interplanar (*d*) y el tamaño de cristalita del material, así como una reducción en la densidad de defectos en las hojas de GO.

Introducción

El óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO) ha tenido una extensa atención dentro de la comunidad científica en el desarrollo de nuevos materiales para diversas aplicaciones tecnológicas tales como en dispositivos optoelectrónicos [1-3], sensores químicos [4], materiales fotovoltaicos [5], almacenamiento de energía [6], etc. Esto debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas. Por ello, la producción de óxido de grafeno reducido derivado de GO obtenido químicamente, se ha estudiado de manera extenuante. Proceso de reducción basados en la adición de agentes reductores Fuertes y medios como lo es la hidrazina, el borohidrato de sodio o metales activos, así como el uso de azúcares reductores, ácido cítrico y otros métodos verdes y reducción térmica se han reportado [7-9].

Materiales y métodos

El óxido de grafeno se sintetizó por oxidación de polvo de grafito, utilizando el método de Hummers modificado como se reporta a detalle en [10];

Para el proceso electroforético (EPD) se preparó una solución de GO de 1 mg ml^{-1} , en una celda electroquímica en configuración a dos electrodos, donde se utilizó una tira de Nb como electrodo de trabajo y una barra de grafito como contraelectrodo. El espacio entre los dos electrodos se mantuvo a 1 cm para todos los experimentos y los electrodos se conectaron a una fuente de alimentación de CD regulada. Los parámetros del proceso electroforético se realizaron mediante una rampa de voltaje escalonado de 2 a 15 V, manteniendo constante el tiempo en cada escalón de voltaje (2, 5, 10 y 20 s), al terminar el proceso de EPD los polvos (de aquí en adelante EPD-GO) se recuperaron de la suspensión resultante mediante centrifugación y se secaron a 50 °C en un horno al aire durante 17 h.

Las mediciones por FTIR se realizaron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 en el modo ATR en el rango de número de onda de 650-4000 cm^{-1} . Las mediciones de

espectroscopía Raman se hicieron en un espectrómetro Raman i-Plus con línea de excitación de laser de 532 nm a 30 mW de potencia, enfocado a través de un objetivo de 40X. Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Advance usando una radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm), equipado con un detector Lynx Eye en la configuración Bragg-Brentano de 5-85 ° en 2 θ con tamaño de paso de 0.02°/s y rotación de la muestra.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los espectros FTIR de GO y EPD-GO. En el espectro del GO se observa una banda fuerte y ancha a 3300 cm^{-1} correspondiente a O-H de agua residual intercalada entre las hojas de grafeno. Bandas a 1720 cm^{-1} pertenecientes a la vibración de estiramiento del grupo carboxilo (C = O), a 1620 y 970 cm^{-1} (C = C y C-C del esqueleto de grafeno), a 1375 y 1222 cm^{-1} las vibraciones de flexión y estiramiento de los grupos hidroxilo del borde (C-OH) y a 1044 cm^{-1} grupos epoxi (C-O-C), de acuerdo con nuestro trabajo publicado anteriormente [15]. En el espectro de EPD-GO se observa la reducción en la banda de los hidroxilos (3300 cm^{-1}) pertenecientes al agua intercalada en las hojas de grafeno y de los hidroxilos del borde en las bandas 1375 y 1222 cm^{-1} (C-OH), así como la reducción de la banda de los grupos carboxilos en 1720 cm^{-1} , quedando sin cambio aparente las bandas del esqueleto de grafeno (C = C y C-C) a 1560 y 970 cm^{-1} respectivamente, lo que indica una reducción parcial en los grupos oxigenados del GO, comparables a los obtenidos en [11,12].

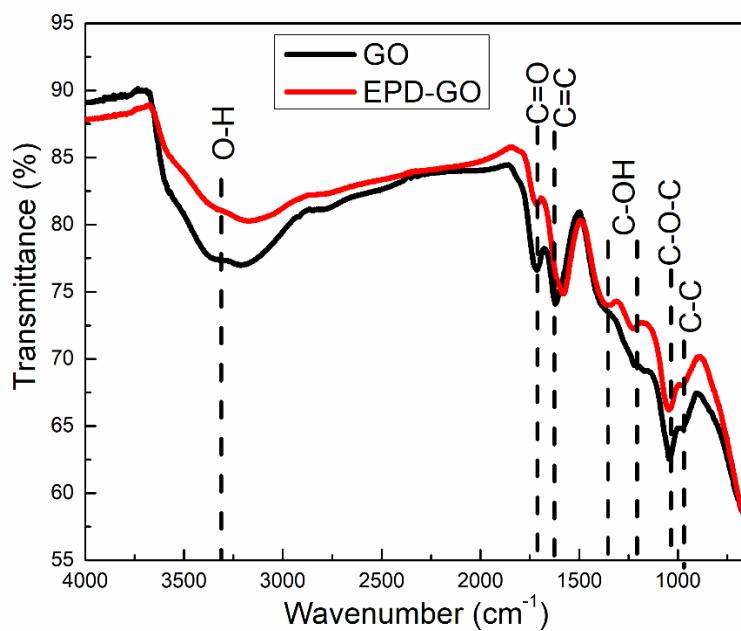


Figura 1. Espectros FTIR de polvos de GO y EPD-GO.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X de los polvos de GO y EPD-GO, para GO se observó el pico a 11.33° correspondiente a (002) planos con espaciado interplanar (d) de 0.78 nm calculado por la ecuación de Bragg [13], y para EPD-GO el pico perteneciente al plano (002) presenta un ligero corrimiento a menores valores en 2θ (10.73°) presentando un valor en d de 0.82 nm. El cambio en la estructura cristalina y el espaciado interplanar generalmente es resultado de la naturaleza heterogénea del óxido de grafeno compuesto por los dominios sp^2 y sp^3 . El tamaño del cristalita (D) se calculó a partir del ancho total a la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés) de la reflexión del plano (002) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [13], donde el tamaño del cristalito es de 6.12 y 7.39 nm para GO y EPD-GO respectivamente.

Para tener una mejor perspectiva acerca de la concentración de defectos presentes en la estructura del material, la densidad de dislocaciones (δ) se puede estimar a partir del valor del tamaño de cristalita, utilizando la siguiente expresión [14].

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (1)$$

La densidad de dislocaciones obtenida para el GO y EPD-GO es de 0.0267 y 0.0183 nm⁻² respectivamente.

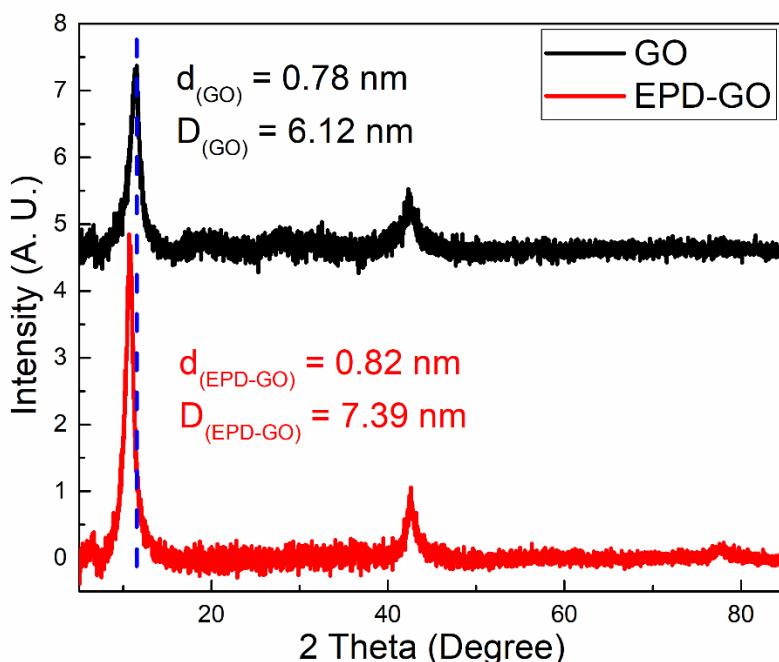


Figura 2. Difractogramas de rayos X de polvos de GO y EPD-GO.

Con los resultados obtenidos se pretenden crear diferentes rutinas de deposito para mejorar las razones de depósito de películas de GO sobre los sistemas ya estudiados, así como encontrar los parámetros del proceso electroforético para obtener polvos de rGO con selectividad de grupos funcionales oxigenados pensando en un posterior decorado para diversas aplicaciones.

Agradecimientos

Financiado por los proyectos SIP-IPN 20211513 y CONACYT 40798. Los autores agradecen a la maestra L. B. Orozco-Solorio por las mediciones de FTIR y al maestro S. A. Pacheco-Buendia por el soporte técnico en la adquisición de datos de DRX.

Referencias

- [1] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, G. Shi, Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1555–1558.
- [2] L. Zhao, L. Zhao, Y. Xu, T. Qiu, L. Zhi, G. Shi, Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes. *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 491–497.
- [3] A. Qurashi, K.S. Subrahmanyam, P. Kumar, Nanofiller graphene–ZnO hybrid nanoarchitecture: optical, electrical and optoelectronic investigation, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 11959–11964,
- [4] J.D. Fowler, M.J. Allen, V.C. Tung, Y. Yang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene. *ACS Nano* 3 (2009) 301–306.

- [5] M. M. Mohamed, M. A. Ghanem, S. M. Reda, M. Khairy, E. M. Naguib, N. H. Alotaibi, Photovoltaic and capacitance performance of low-resistance ZnO nanorods incorporated into carbon nanotube-graphene oxide nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 307 (2019) 430–441.
- [6] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54,
- [7] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, and X. Sun, Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide, *J. Phys.Chem. C* 115 (2011) 11327–11335.
- [8] A. Iwan, F. Caballero-Briones, K. A. Bogdanowicz, J. D. O. Barceinas-Sánchez, W. Przybyl, A. Januszko, J. A. Baron-Miranda, A.P. Espinosa-Ramirez and J. Guerrero-Contreras, Optical and electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films deposited onto glass and Ecoflex® substrates towards organic solar cells, *Adv. Mater. Lett.* 9 (2018) 58–65.
- [9] K. K. H. De Silva, H.-H.Huang, R.K.Joshi and M.Yoshimura, Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon* 119 (2017) 190-199.
- [10] J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones, Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 153, (2015), 209–220.
- [11] X. Mei, J. Ouyang, Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon* 49 (2011) 5389-5397.
- [12] P. Liu, Y. Huang, L. Wang, A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition, *Materials Letters* 91 (2013) 125–128.
- [13] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998), 4477-4482.
- [14] M. M. Obeid, H. R. Jappor, K. Al-Marzoki, I. A. Al-Hydary, S. J. Edrees, M. M. Shukur, Unraveling the effect of Gd doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO based diluted magnetic semiconductor nanorods, *RSC Advances*, 9 (2019) 33207-33221.



Carbones con estructura jerárquica de poros para controlar la adsorción de PMo₁₂ y la capacitancia de electrodos híbridos carbón-PMo₁₂ en supercapacitores

E. Fuentes Quezada^a, D. C. Martínez Casillas^b, E. de la Llave^c, A. K. Cuentas Gallegos^d

^a Departamento de Física de la Materia Condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (CNEA-CONICET), Avda. General Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

^b CONACYT-Tecnológico Nacional de México/I.T.Durango, Blvr. Felipe Pescador 1830 Ote., Col. Nueva Vizcaya 34080, Durango, México.

^c CONICET-Universidad de Buenos Aires, Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón II, Ciudad Universitaria, (1428), Buenos Aires, Argentina.

^d Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n, Col. Centro, Temixco 62580, Morelos, México.

Palabras Clave: Carbones jerárquicos, adsorción PMo₁₂, capacitancia

Resumen

Partiendo del precursor resorcinol-formaldehído (RF) y el uso del método de formación de doble poro, diferentes muestras de carbón en polvo con estructura mesoporosa jerárquica fueron sintetizadas. Como agente estructurante y molde duro se utilizaron cloruro de polidialidimetilamonio y sílice comercial, respectivamente. Mediante el procedimiento de síntesis propuesto y variando la relación pDADMAC/sílice se obtuvieron carbones en polvo con distribuciones de tamaño de mesoporo bimodales (entre 4-5 nm y 20-40 nm), volúmenes de poro entre 1.0 y 2.10 cm³·g⁻¹ y áreas superficies específicas entre 717 y 998 m²·g⁻¹. En cuanto a la adsorción de PMo₁₂ sobre los carbones sintetizados, este mostro una tendencia lineal entre el área superficial, atribuida a los mesoporos entre 4-5 nm, y el porcentaje en peso de PMo₁₂ adsorbido, lo que sugiere que la adsorción de PMo₁₂ se lleva a cabo preferentemente en los poros de 4-5 nm. Finalmente, los materiales híbridos carbón-PMo₁₂ utilizados como electrodos para supercapacitores exhibieron capacitancias entre 205 ± 12 F·g⁻¹ y 326 ± 18 F·g⁻¹, siendo el carbón híbrido con mayor carga de PMo₁₂ el que logró una mayor capacitancia. De este modo, ajustando la estructura porosa del carbón se pudo tener control preciso de la cantidad de PMo₁₂ adsorbido y la capacitancia total del material.

Introducción

Los materiales de carbón poroso estructurado están llamando la atención en varios campos de la nanotecnología. El ajuste de la estructura, la morfología y el tamaño de los poros es fundamental para desarrollar materiales de carbono útiles en varias aplicaciones [1], debido a que permite superar algunos inconvenientes, tales como, las extensas vías de difusión, el transporte lento de iones o la obstrucción de los poros. En la actualidad se conocen varios métodos para sintetizar carbones mesoporosos, siendo el método de nanomoldeo el que permite, no solo controlar y ajustar las distribuciones de tamaño de poro, sino también las propiedades estructurales y texturales según el nanomolde utilizado durante la etapa de síntesis del precursor [2–4].

Los supercapacitores (SC) por su parte han llamado mucho la atención debido a su rendimiento en el suministro de energía, el cual complementa perfectamente el espacio entre los condensadores dieléctricos y las baterías tradicionales. El desempeño de estos dispositivos depende enormemente de las propiedades de los carbones estructurados, tales como, área superficial, tamaño de poro e interconectividad [5]. Por otro lado, en el desarrollo de los SC, la pseudocapacitancia originada por la presencia de especies

electroactivas adsorvidas o ancladas a la matriz de carbón poroso es aprovechada para mejorar la capacitancia que aportan los materiales prístinos. En ese sentido, los polioxometalatos (POM) han mostrado ser interesantes debido a las reacciones redox reversibles multielectrónicas que exhiben, las cuales son muy útiles para el almacenamiento de carga. Sin embargo, la conductividad inherentemente pobre de estos óxidos metálicos y su alta solubilidad en muchos solventes impide su uso directo como materiales de electrodo. En este trabajo se muestra una nueva estrategia para sintetizar materiales de carbón con estructura de poro jerárquica y propiedades texturales variadas. Considerando dichas propiedades, se estudió su influencia sobre la adsorción del PMo_{12} y la capacidad total de los electrodos híbridos carbón- PMo_{12} .

Materiales y métodos

El precursor de carbono se preparó mediante la polimerización de resorcinol y formaldehído (37% en peso), utilizando acetato de sodio como catalizador. Las propiedades de textura de los carbonos se modificaron añadiendo al precursor una combinación de cloruro de polidialildimetilamonio (pDADMAC) y SiO_2 (Sipernat 50®), como agente estructurante y formador de poros, respectivamente. La resina obtenida se carbonizó a una temperatura de 1,000 °C en atmósfera de N_2 durante 120 min. La eliminación de sílice se realizó tratando los carbonos con una solución NaOH 3 M a 60° C durante 24 h para después lavarlos con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Para obtener carbonos con diferentes propiedades texturales, durante la síntesis todos los reactivos se mantuvieron constantes variando únicamente la cantidad de sílice. Los carbonos se sintetizados se nombraron como CS_x , donde el subíndice "x" indica la relación $\text{SiO}_2/\text{pDADMAC}$ [4].

Para incorporar el ácido fosfomolíbdico (PMo_{12}) a los carbonos, 100 mg de muestra se mezcló con 15 ml de solución acuosa 20 mM de PMo_{12} . La solución se agitó durante 1 h a temperatura ambiente y luego se filtró. Por último, la muestra se enjuagó varias veces con agua desionizada hasta no observar coloración de la solución filtrada para después secar toda una noche a 120 °C. La carga de PMo_{12} de cada muestra se estimó por diferencia de masas, antes y después de incorporar el PMo_{12} [6]. Los materiales funcionalizados obtenidos se denominaron como $\text{CS}_x\text{-PMo}_{12}$.

Resultados y discusión

Las propiedades texturales de los carbonos prístinos se muestran en la Tabla 1. Como se puede observar, a medida que incrementa la cantidad de SiO_2 utilizada en la síntesis de $\text{CS}_{0.5}$ a CS_{15} , el área superficial mesoporosa incrementa y el área superficial microporosa disminuye. El volumen de poro muestra una tendencia similar. Sin embargo, el volumen de microporos disminuye con la cantidad de SiO_2 , obteniéndose un volumen de microporo casi despreciable (menor a 1%) para la muestra de carbón sintetizada con la mayor cantidad de SiO_2 (CS_{15}). De este modo, con el método de síntesis propuesto se obtuvieron muestras de carbón en polvo con diferentes propiedades texturales, observando que la contribución de los microporos a la estructura del carbón disminuye al incrementar la cantidad de sílice utilizada en la síntesis.

Tabla 1. Propiedades texturales de los carbonos en polvo

Muestra	S_{mic}	S_{mes}^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{mes}^b	S_{mes}^c %	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_T	V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{mic}
$\text{CS}_{0.5}$	438	163	82	11	717	1.09	0.61	0.15
$\text{CS}_{2.5}$	313	282	195	27	730	1.33	0.78	0.09
$\text{CS}_{7.5}$	212	594	507	51	998	1.70	1.03	0.04
CS_{15}	176	809	698	74	950	2.10	1.50	0.02

^a Área superficial mesoporosa total ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), ^b Área superficial mesoporosa atribuida a los tamaños de poro de 2 a 10 nm, ^c $(S_{\text{mes}}^b / S_{\text{BET}}) \cdot 100$.

Sobre la adsorción de POM, se sabe que estos se adsorben fuertemente sobre la superficie de carbón. Conforme el área superficial mesoporosa de los carbones prístinos incrementa (atribuida principalmente a los poros con tamaño de 2-10 nm), el porcentaje en peso del PMo_{12} también incrementa, como se puede apreciar en la figura 1b. Un ajuste lineal adecuado entre el área superficial mesoporosa de los carbones y el porcentaje de PMo_{12} adsorbido, sugiere que la adsorción de PMo_{12} ocurre preferentemente en los mesoporos con tamaño de 2 a 10 nm.

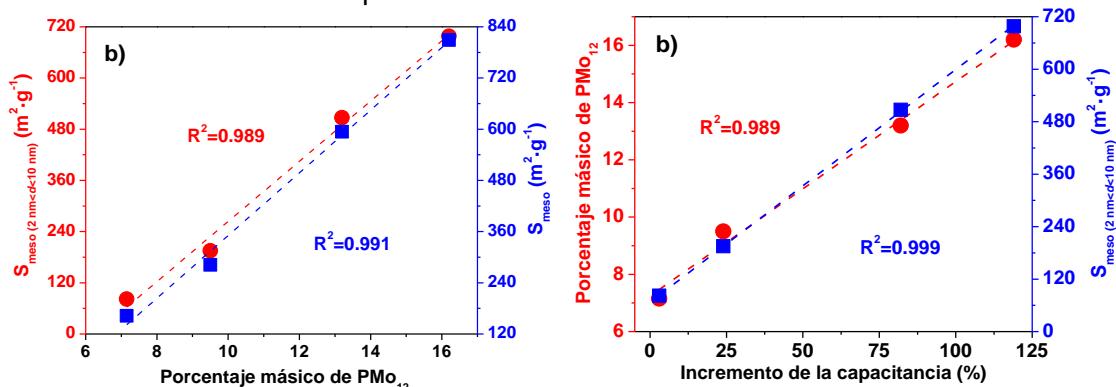


Figura 1. a) Porcentaje m&áscico de PMo_{12} adsorbido sobre carbón, b) ajuste lineal del área mesoporosa vs porcentaje m&áscico para los carbones híbridos.

Los carbones híbridos caracterizados como electrodos para supercapacitores revelan una relación lineal entre el incremento de la capacitancia y la carga de PMo_{12} , así como del área superficial mesoporosa de los carbones prístinos. Dicha relación podría indicar que hay un tamaño de poro óptimo, alrededor de 5 nm, que asegura tanto la absorción óptima de PMo_{12} como la respuesta electroquímica, probablemente porque este tamaño de poro es lo suficientemente grande para permitir un fácil acceso de PMo_{12} y lo suficientemente pequeño para retener eficazmente tales moléculas.

En consecuencia, la muestra con mayor cantidad de mesoporos alrededor de 5 nm, $\text{CS}_{15}\text{-PMo}_{12}$, presenta una capacitancia de $326 \pm 18 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, la más alta entre todos los materiales híbridos. De esta manera, el método de síntesis propuesto permite tener un ajuste fino de la estructura del carbón, consiguiendo así un control preciso tanto de la cantidad de POM adsorbido como de la capacitancia total del material.

Agradecimientos

EDF agradece la beca doctoral otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET). EdIL es miembro del CONICET.

Referencias

- [1] L. Dai, et al. (2012) Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage, *Small* **8**, 1130–1166.
- [2] S. Dutta, A. Bhaumik, K.C.-W. Wu (2014) Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: effect of interconnected pores on energy applications, *Energy Environ. Sci.* **7**, 3574–3592.
- [3] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita (2016) Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications, *Carbon* **107**, 448–473.
- [4] E. Fuentes-Quezada, E. de la Llave, et al. (2018) Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity, *Chem. Eng. J.* **360**, 631–644.
- [5] Q. Li, et al. (2011) Synthesis of mesoporous carbon spheres with a hierarchical pore structure for the electrochemical double-layer capacitor, *Carbon* **49** (2011) 1248–1257.
- [6] M. Genovese, K. Lian (2017) Polyoxometalate modified pine cone biochar carbon for supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A* **5**, 3939–3947.

De taninos a electrodos para capacitores electroquímicos: Un estudio exploratorio mediante activación química

O. Pinto^{a,b,*}, S. Pérez-Rodríguez^{c,*}, M. Izquierdo^d, P.S. Poon^e, A. Celzard^c, J. Matos^{b,f,*}, V. Fierro^{c,*},

^a Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

^b ANID-Nucleo Milenio sobre Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable, Chile.

^c Université de Lorraine, CNRS, IJL, F-88000, Épinal, Francia.

^d Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castan 4, E-50018, Zaragoza, España.

^e Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Chile.

^f Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, Santiago, Chile

*Corresponding authors

Palabras Clave: Capacitores electroquímicos, activación química, taninos.

Introducción

Así como la sociedad de hoy en día avanza en la búsqueda de opciones limpias y seguras de fuentes de energías, el uso de dispositivos de almacenamiento de energía se vuelve cada vez más importante. En este sentido, los capacitores electroquímicos (ECs) se han vuelto fuente de interés científico durante las últimas décadas debido a su capacidad de potencia, rápida respuesta y larga vida útil [1]. La naturaleza del almacenamiento de energía está dada por: (1) el comportamiento de los electrones cercanos o en la superficie del electrodo, relacionado a la densidad de estados (DOS) del material y (2) la densidad de cargas de los contraiones en el lado del electrolito, donde la compatibilidad del ion con las propiedades texturales del electrodo son los parámetros clave. En este sentido, los materiales carbonosos en sus diferentes formas son ampliamente utilizados e investigados como electrodos para ECs debido a sus propiedades ajustables en la que se debe conjugar las propiedades del precursor y la ruta de síntesis utilizada. En el caso de materiales renovables, los taninos, un polímero de naturaleza polifenólica, se alzan como una excelente alternativa como precursor. De hecho, los taninos han sido estudiados como precursores para un amplio rango de materiales en los que se incluyen microesferas, espumas, geles, entre otros [2,3]. En este sentido, el presente trabajo explora la activación química de taninos utilizando diferentes razones de KOH como agente activante, y su efecto tanto en las propiedades texturales como electroquímicas de los materiales carbonosos obtenidos para su uso como electrodo de ECs.

Materiales y métodos

Taninos provenientes de la corteza de *Pinus Radiata* fueron utilizados como materia prima, los cuales fueron sometidos a un proceso de pirolisis rápida a 550°C [4]. El sólido carbonoso obtenido, char, fue sometido a activación química utilizando KOH como agente activante, en un horno tubular a 650°C por 1 hora (10°C min⁻¹) [5]. En específico, se estudió el efecto de la razón KOH/char (0.3, 0.6, 1.1, 1.9, 2.8, y 3.6) sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales activados, denominados TBC-KAR (AR es la razón KOH/char utilizado). Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno a -196 °C (ASAP 2020, Micromeritics) y de dióxido de carbono a 0°C (ASAP 2420, Micromeritics) fueron realizadas. Las cuales se utilizaron para determinar propiedades porosimétricas mediante el modelo 2D-NLDFT-HS (Micromeritics), tales como distribución de tamaño de poros (PSD), superficie específica (S_{NLDFT}), y volumen

de poros (V_w) según su respectiva clasificación ($w > 2$ nm meso; $w < 2$ nm microporoso y $w < 0.7$ nm ultramicroporoso).

Las imágenes TEM fueron obtenidas utilizando un Jeol ARM 200 F, los análisis XPS fueron realizados en un ESCAPlus OMICROM usando una fuente de rayos X de MgK α (1253.6 eV). El análisis elemental (C,N,S,H y O) se realizó utilizando un analizador Vario EL Cube. La caracterización electroquímica se realizó en una estación de trabajo Biologic VMP3 usando una celda simétrica de dos electrodos tipo-Swagelok. Los electrodos se prepararon con una mezcla 85:10:5 de los materiales preparados, PTFE como adhesivo (Aldrich, 60% peso) y carbon black, respectivamente. La masa utilizada en un electrodo fue de aproximadamente 10.7 mg cm $^{-2}$. Se utilizó una solución 1 M H $_2$ SO $_4$ como electrolito y un filtro de cuarzo poroso como separador entre los electrodos. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) fue realizada en un circuito abierto en un rango de frecuencia de 100 kHz a 1 mHz (10 mv). Voltametría cíclica (CV) fue realizada en el rango de 0 – 0.9 V desde 5 hasta 100 mV s $^{-1}$. Finalmente, ciclos galvanostáticos se realizaron en la misma ventana potencial que CV, con densidades de corriente entre 0.5 y 10 A g $^{-1}$ (ecuaciones para el cálculo de capacitancia, potencia y otras propiedades eléctricas se omiten por extensión del texto).

Resultados y discusión

La activación química con KOH es ampliamente utilizada para el desarrollo de materiales carbonosos, la reacción de descomposición y generación de porosidad se debe a la intercalación de potasio dentro de la red carbonosa [6]. Lo anterior, va en desmedro del rendimiento de producto obtenido, donde el proceso previo de pirólisis ya conlleva a un rendimiento del 44%, al remover una significativa cantidad de compuestos volátiles y la activación química resulta en valores decrecientes hasta alcanzar el 21% para el TBC-K3.6. Como se observa en la Tabla 1, el aumento en la cantidad de KOH conlleva un desarrollo notable del área superficial alcanzando valores cercanos a los 2000 m 2 g $^{-1}$ en el caso del TBC-K1.9, TBC-K2.8 y TBC-K3.6. De las isotermas de adsorción de nitrógeno se desprende que todos los materiales carbonosos presentan una isoterma de adsorción tipo I, con una meseta alcanzada en $P/P_0 > 0.1$; indicando que la porosidad de los TBC son altamente microporosos. El incremento de KOH conlleva a un desarrollo de la microporosidad, altamente inclinada en ultra microporos ($w > 0.7$ nm), donde estos representan entre el 56% y el 84% del volumen de poros para AR<1.9. De hecho, el volumen de poros (V_{NLDFT}) es muy similar al volumen de microporos ($V_{u, NLDFT}$) calculado. Sin embargo, al aumentar la razón de KOH/char (AR>1.9), el volumen de ultra microporos disminuye, conllevando a un desarrollo de micro y mesoporos (más prominente en el caso del TBC-K3.6). El aporte de microporos menores a 1 nm dentro de desarrollo de capacitancia ha sido reportado anteriormente [7]. Sin embargo, es sabido que es necesario una conjugación entre micro y mesoporos para facilitar el transporte de iones [8].

De hecho, de la caracterización electroquímica mediante EIS se desprende una disminución notable en la resistencia interna de los electrodos al aumentar la razón de KOH. El tiempo de descarga media disminuyó de 30 a 8 s. cuando se aumentó la razón de KOH de 0.6 a 3.6.

Tabla 1 Propiedades texturales obtenidas de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y CO₂.

	S _{NLDFT} (m 2 g $^{-1}$)	V _{NLDFT} (cm 3 g $^{-1}$)	V _{μ, NLDFT} (cm 3 g $^{-1}$)	V _{up, NLDFT} (cm 3 g $^{-1}$)	V _{meso} (cm 3 g $^{-1}$)	Yield (%)
TBC	623	0.21	0.18	0.12	0.02	44
TBC-K0	789	0.25	0.22	0.18	0.02	33
TBC-K0.3	1057	0.31	0.30	0.23	0.01	27
TBC-K0.6	1310	0.37	0.37	0.31	0.00	30
TBC-K1.1	1625	0.49	0.49	0.39	0.00	30
TBC-K1.9	1998	0.69	0.69	0.39	0.00	30
TBC-K2.8	2190	0.97	0.92	0.27	0.04	26
TBC-K3.6	2147	1.02	0.94	0.23	0.07	21

Por otro lado, según la caracterización por CV, la capacitancia aumenta progresivamente con la razón de agente activante, debido al desarrollo de porosidad, y se observa una máxima cercana a 60 F g^{-1} para la capacitancia de la celda (240 F g^{-1} para el electrodo), para TBC-K2.8 testeado a 5 mV s^{-1} . Al observar en conjunto las Figura 1a y 1b, se puede observar que, bajo el método de síntesis ocupado la capacitancia no se ve afectada por la variación de concentración de grupos oxigenados en la superficie detectados por XPS. Por otro lado, existe una relación lineal entre la capacitancia y el área superficial lo que sugiere que el almacenamiento de cargas en los materiales desarrollados está gobernado por la doble capa eléctrica sobre otros fenómenos.

De esta manera, se concluye que es viable obtener electrodos para ECs a partir de taninos vía activación química, lo cual genera materiales con una alta cantidad de microporos cuyo almacenamiento de carga está gobernada por la doble capa eléctrica.

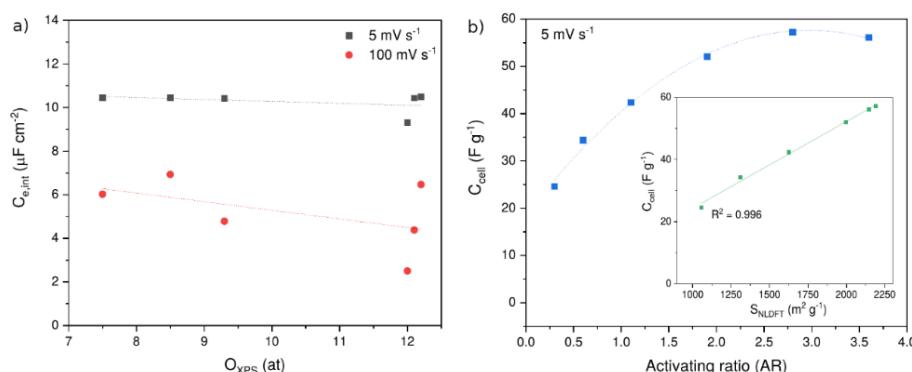


Figura 1 a) Capacitancia normalizada por S_{NLDFT} como función del porcentaje de oxígeno en la superficie según XPS, y b) capacitancia normalizada por peso según razón de KOH utilizada y según área superficial estimada por 2D-NLDFT-HS (imagen interior).

Agradecimientos

El presente trabajo agradece a los proyectos frances PIA, código ANR-15-IDEX-04-LUE y TALiSMAN, financiado por ERDF, proyectos chilenos ANID-FONDEF ID19I10003, ANID-FONDECYT 1190591, ANID-Beca de Doctorado #2019/21190633 y Núcleo milenio-NCN17-040.

Referencias

1. Kim, B.K., Sy,S., Yu, A., Zhang, J. (2015) Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. Handb. Clean Energy Syst. 1–25. doi:10.1002/9781118991978.hces112.
2. Celzard, A., Fierro, V. (2020) “Green”, innovative, versatile and efficient carbon materials from polyphenolic plant extracts, Carbon **167** (792-815). doi: 10.1016/j.carbon.2020.05.053
3. Sanchez-Sanchez, A., Izquierdo, M.T., Mathieu, S., González-Álvarez, J., Celzard, A., Fierro, V. (2017) Outstanding electrochemical performance of highly N- and O-doped carbons derived from pine tannin. Green Chem **19** 2653-2665. doi:10.1039/c7gc00491e.
4. Pinto, O., Romero, R., Carrier, M., Appelt, J., Segura, C., (2018) Fast pyrolysis of tannins from pine bark as a renewable source of catechols. J. Anal. Appl. Pyrolysis. **136**, 69-76. doi:10.1016/j.jaat.2018.10.022.
5. Pérez-Rodríguez, S., Pinto, O., Izquierdo, M.T., Segura, C., Poon, P., Celzard, A., Matos, J., Fierro, V. (2021) Upgrading of pine tannin biochars as supercapacitor electrodes, J. Colloid Interface Sci, (submitted).
6. Matos, J., Labady, M., Albornoz, A., Laine, J., Brito, J.L. (2005) Catalytic effect of KOH on textural changes of carbon macro-networks by physical activation. J. Mol. Catal. A Chem. **228** (1/2) 189-194. doi:10.1016/j.molcata.2004.09.039.
7. Chmiola, J., Yushin, G., Gogotsi, Y., Portet, C., Simon, P., Taberna, P.L., (2006) Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. Science **313**, 1760-1763. doi:10.1126/science.1132195.
8. Vaquero, S., Díaz, R., Anderson, M., Palma, J., Marcilla, R. (2012) Insights into the influence of pore size distribution and surface functionalities in the behaviour of carbon supercapacitors. Electrochim. Acta. **86** 241-247. doi:10.1016/j.electacta.2012.08.006

Efecto del contenido de azufre en un carbón mesoporoso dopado con nitrógeno sobre el desempeño electroquímico de baterías de Li-S

J.Laverde Múnica¹, N.C.Rosero-Navarro², A.Miura ², K.Tadanaga ²,
R.Buitrago-Sierra³, D.López ¹

¹ Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, calle 70 No. 52-21, Medellín 050010, Colombia

² Inorganic Synthetic Chemistry Laboratory, Department of Applied Chemistry, Graduate school of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-86-28, Japan

³ Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía, Facultad de ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Calle 54A No. 30-01, Medellín, Colombia

Palabras clave: carbón mesoporoso, baterías Li-S, retención de LiPS.

Resumen

En este estudio, se investigó el efecto del contenido de azufre (10-40% de azufre) durante la formación de cátodos para baterías Li-S. Con el fin de obtener sitios de anclaje de especies de polisulfuros de litio, el material activo fue embebido en un carbón mesoporoso dopado con nitrógeno. Por medio de análisis XRD, SEM y TGA se logró correlacionar las propiedades de los materiales con el rendimiento electroquímico en baterías Li-S. Se encontró que se puede alcanzar una mayor capacidad de descarga con un 10% de azufre, donde este se incluye principalmente dentro de los poros del material carbonoso. La batería con este material mostró uso eficiente del azufre y suficiente conductividad electrónica logrando una capacidad de descarga inicial de 985 mAhg^{-1} y una eficiencia Coulombica del 99 % después de 100 ciclos.

Introducción

El desarrollo de baterías con alta densidad energética es un tema de gran interés en los últimos años ya que son muy utilizadas en numerosas aplicaciones de la vida diaria. Las baterías Li-S son candidatas ideales para reemplazar las baterías de iones de litio como sistemas de almacenamiento de energía de próxima generación, debido a la buena disponibilidad natural, baja toxicidad y bajo costo del azufre, también poseen alta capacidad específica que alcanza hasta 1675 mAhg^{-1} en comparación con las baterías de ion-Li [1]. Sin embargo, la lixiviación del azufre, la formación de especies insolubles y cómo maximizar el contacto azufre-carbono en la búsqueda de un mejor desempeño electroquímico, siguen siendo desafíos importantes, es por esto, que se introducen los materiales carbonosos con porosidad controlada y con sitios activos que permitan el anclaje de polisulfuros de litio (LiPs) para así mejorar el desempeño electroquímico de estas baterías [2].

Materiales y métodos

Se sintetizó un carbón mesoporoso dopado con nitrógeno, usando como plantilla la sílica SBA-15 (S_{BET} : 654.6 m²/g), esta fue obtenida de acuerdo reportes [3], como fuentes de nitrógeno y carbono se usó etilendiamina (EDA) y tetracloruro de carbono (CCl₄); la sílica fue impregnada con EDA y CCl₄ seguido de la carbonización a 850 °C y posterior remoción de la plantilla, el material obtenido se etiquetó como MC. Los cátodos de azufre/carbono fueron formados con el proceso *melt-diffusion* a 155 °C durante 6h variando el contenido de azufre entre 10-40 %, los materiales resultantes fueron marcados como S/C x:y donde “x” representa el porcentaje de azufre mientras que “y” representa el de carbono. Se empleó espectroscopía IR para la determinación de los grupos funcionales presentes en los materiales, mientras que la eficiencia en la inclusión de azufre dentro de los poros del MC fue estudiada por DRX, TGA y por SEM se determinó la distribución de azufre en el material carbonoso. La evaluación electroquímica se realizó por medio de pruebas de descarga a 0.1 C e impedancia electroquímica empleando celdas tipo moneda; como ánodo se usó litio metálico y para el cátodo se usó S/C x:y con PVDF y acetylene black en proporción 70:15:15 dispersos en N-metil pirrolidona. El electrolito empleado fue una solución 1M de la sal LiTFSI con 0.1 M LiNO₃ disueltas en 1,3 dioxolano (DOL) y 1,2 dimetoximetano (v/v, 1:1).

Resultados y análisis

El material carbonoso obtenido presentó un área superficial de 872.8 m² g⁻¹ y un volumen de poro de 1.04 cm³ g⁻¹, lo que deja espacio suficiente para incorporar azufre dentro de sus poros y permitir movilidad de especies iónicas a través de este. De la **Figura 4a** se pudo observar la presencia de enlaces N-H y C-N a 1582 cm⁻¹ y 1117 cm⁻¹ indicando la incorporación exitosa de nitrógeno en la estructura, el cual es necesario para la retención de LiPs; al incrementar el azufre en el MC aparecieron señales a 1060 cm⁻¹ atribuida a la extensión S=O y a 1146 cm⁻¹ debido a la presencia de C-S cuya interacción fue confirmada por medio de TGA-DTG donde se observó pérdida de azufre a temperaturas entre 375-389 °C atribuida al azufre que se encuentra depositado dentro de los poros del material [2]. La eficiencia de la incorporación de azufre fue estudiada por medio de DRX (**Figura 4b**), en todos los casos se observó a ángulos altos señal amorfa representativa del material carbonoso con $2\theta = 25^\circ$ y 43° debido a los planos (002) y (011). La no presencia de señales de azufre es atribuida por algunos autores a la incorporación de este dentro de los poros y otros lo reportan como cambio de la cristalinidad y distribución homogénea sobre la superficie del material MC; se pudo determinar el espesor de pared por medio de DRX a ángulo bajo usando los parámetros estructurales del plano (110) identificando un aumento desde 5.7 nm para MC hasta 6.3 nm para los materiales S/C 10:90 y S/C 20:80, mientras que para S/C 40:60 se obtuvo un espesor de 5.9 nm indicando poca cantidad de azufre efectivo dentro de los poros de material, lo que se correlaciona con lo obtenido en el estudio por SEM (**Figura 5**) y este resultado se relacionó con el desempeño electroquímico de las baterías evaluadas [4].

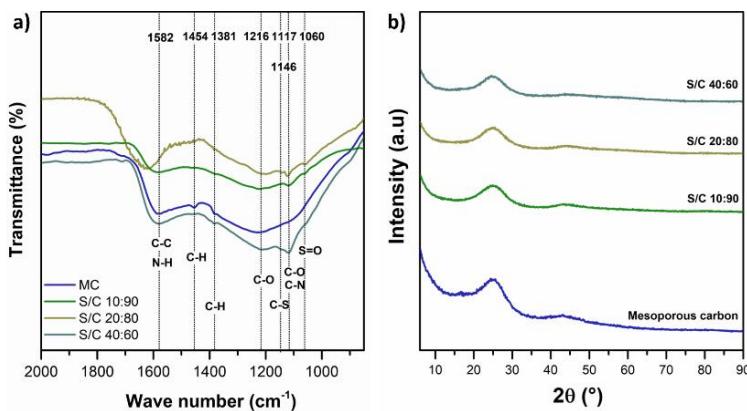


Figura 4. a) espectro infrarrojo y b) patrones de difracción de los cátodos conformados

De las micrografías obtenidas por SEM se pudo evidenciar la distribución de azufre en el MC donde con 10 y 20 % de azufre se observó una distribución homogénea de este, mientras que al aumentar a 40 % se observó acumulación de azufre en zonas lo cual puede conllevar a pérdida de conductividad electrónica debido a deposición de azufre sobre la superficie del MC (algunas micrografías mostraron distribución homogénea lo cual indica heterogeneidad global del material).

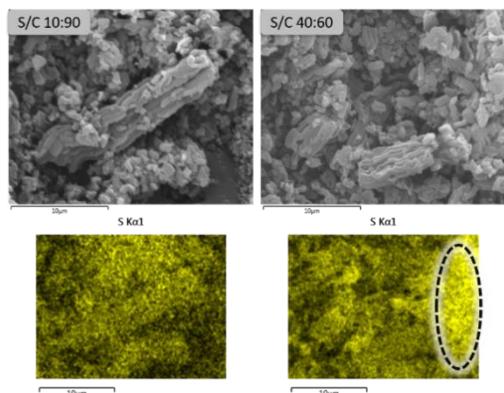


Figura 5. Microscopias SEM y distribución de azufre para los diferentes materiales

Finalmente, los materiales fueron evaluados como cátodos en baterías Li-S, los resultados de impedancia mostraron que la batería ensamblada con S/C 10:90 presentó menor resistencia a la transferencia de carga (44Ω) lo cual, junto con los resultados anteriores, se correlacionó con el resultado de descarga (**Figura 6**) donde se observó para este material mayor capacidad de descarga (983 mAhg^{-1} para el primer ciclo y 420 mAhg^{-1} después de 100 ciclos), este material mostró homogeneidad en la distribución de azufre y buena incorporación de este dentro de los poros, características necesarias para mejorar el desempeño electroquímico de estas baterías. La capacidad de descarga para la batería con S/C 40:60 mostró ser más baja, debido a la formación de aglomerados de azufre sobre la superficie del MC desfavoreciendo el contacto eléctrico el cual es necesario para un buen funcionamiento de las baterías de Li-S.

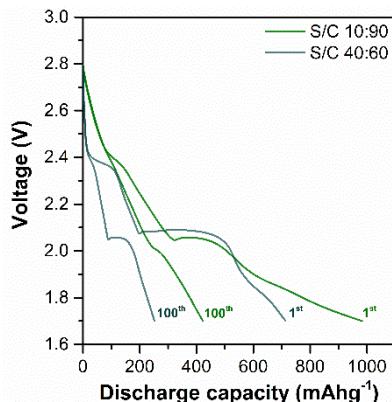


Figura 6. curvas de descarga de los materiales estudiados

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia (UdeA), y al laboratorio de microscopía del Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) por su apoyo y financiación en el proyecto.

Referencias

- [1] Kumar R, Liu.(2018) Recent research trends in Li-S batteries. *J Mater Chem A*; **6**, 11582–605.
- [2] Suzuki, K.(2017) Synthesis, structure, and electrochemical properties of a sulfur-carbon replica composite electrode for all-solid-state li-sulfur batteries. *J Electrochem Soc*, **164**, A6178–83.
- [3] Palacio, R.(2015) Decomposition of ethanol into H₂-rich gas and carbon nanotubes over Ni, Co and Fe supported on SBA-15 and Aerosil. *Appl Catal A Gen*; **504**, 642–53.
- [4] Xue, M. (2018) Mangosteen peel-derived porous carbon: synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium sulfur battery. *J Mater Sci*; **53**, 11062–77.

Propiedades fisicoquímicas de hojas grafénicas y su relación con las propiedades eléctricas de compuestos poliméricos

H. Canché*, A.I. Oliva-Avilés**, C. Sierra-Chi*, I. Pérez-Alcocer*, D. Aguilar-Treviño***, P. Quintana-Owen***, D.E. Pacheco-Catalán****, F. Avilés*

* Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No.130 x 32 y 34, Col. Chuburná de Hidalgo. C.P. 97205, Mérida, Yucatán, México.

** Universidad Anáhuac Mayab, División de Ingeniería y Ciencias Exactas, Carretera Mérida Progreso Km. 15.5, CP. 97310, Mérida, Yucatán, México.

*** Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida Km. 6 Antigua carretera a Progreso, Cordemex, C.P 97310, Mérida, Yucatán, México.

**** Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Energía Renovable, Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto, Km 5, C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

Palabras Clave: Nanocomuestos, estructura-propiedad, propiedad eléctrica.

Resumen

Se investigan la relación entre las propiedades físico-químicas y estructurales de hojas grafénicas multicapa (HGs) y la influencia de estas en las propiedades eléctricas de materiales compuestos de resina epólica. Se caracterizan fisicoquímicamente cuatro tipos de HGs de características disímiles, investigando el efecto del tamaño de hoja, área superficial, grupos funcionales (relación C/O) y número de capas en las propiedades eléctricas efectivas del material compuesto. El estudio minucioso de las propiedades físico-químicas de las HGs y el análisis su dispersión en la resina epólica permitirán el establecimiento de relaciones estructura-propiedad en estos materiales grafénicos.

Introducción

El uso de materiales poliméricos en la industria es amplio, debido a sus propiedades de procesamiento, bajo peso, versatilidad y propiedades físico-químicas; sin embargo, estos materiales monolíticos presentan limitaciones en cuanto a sus propiedades (mecánicas, eléctricas), limitantes que se han solventado mediante la adición de un refuerzo o relleno conductor, formando lo que se conoce como materiales nanocomuestos. En estos materiales, la adición de materiales nanoestructurados de carbono como refuerzo/relleno es un método bastante empleado debido a las excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de estos [1]. Entre estos materiales de carbono se encuentran las hojas grafénicas (HGs), de gran interés como refuerzos de matrices poliméricas en los últimos años [1,2]. Las propiedades eléctricas y multifuncionales de estos nanocomuestos electroconductores han permitido su uso en industrias como la electrónica, automotriz, aeronáutica, y la biomédica, entre otras [3]. Además, el uso de matrices termofijas ha permitido el desarrollo de aplicaciones en la industria electrónica donde se emplean como adhesivos conductores o como componentes electrónicos para evitar interferencia electromagnética [4]. Sin embargo, existen aún factores que limitan su aplicación industrial, como lo son la dispersión de las HGs en la matriz y el desconocimiento de las relaciones entre la nanoestructura de la hoja, y las propiedades finales (efectivas) del material compuesto. Debido a esta situación, diversos estudios han sido dirigidos hacia obtener nanocomuestos con HGs dispersas

homogéneamente en la matriz, puesto que propiedades como la conductividad eléctrica, conductividad térmica, y resistencia la tensión, son ampliamente afectadas por la dispersión [5,6]. Las relaciones entre las propiedades físico-químicas de las HGs en matrices termofijas con las propiedades macroscópicas del compuesto han dado lugar también a algunos trabajos [6–8]. Estas propiedades, como lo son el número de capas de HGs, área superficial o espesor, se han estudiado a fin de modular las propiedades eléctricas de los compuestos. La conductividad eléctrica es un primer paso para aplicaciones de materiales inteligentes, que utilizan por ejemplo, la piezorrestividad [8,9].

Materiales y métodos

Se emplearán cuatro tipos de HGs comerciales deliberadamente disímiles de la marca XG Sciences™ (Michigan, E.U.), H-25, M-5, M-25 y C-750. De acuerdo con el fabricante, todas poseen una pureza >95%, densidad ~2.2 g/cm³ y una conductividad eléctrica >100 S/m. Como matriz polimérica se emplea resina epólica comercial “Re- 7000-1” con entrecruzante HD-307, basada en una reacción de Epiclorohidrina y Bisfenol A, de la casa comercial Poliformas Plásticas (Ciudad de México, México). Las HGs se caracterizaron fisicoquímicamente mediante estudios de difracción de rayos X (DRX), Isotermas de adsorción, espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), espectroscopía Raman y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los compuestos HG/Epólica fueron obtenidos mezclando HGs con resina epólica mediante agitación ultrasónica y/o calandrado, a diferentes concentraciones (4%-8% p/p). Estos compuestos se caracterizarán mediante microscopía óptica, mapeo de conductividad eléctrica y conductividad en corriente directa (DC). El análisis de microscopía óptica se llevó a cabo mediante el depósito de una gota del compuesto, sometido a una presión ~200 Pa para crear una película plana. La película resultante se examinó en un microscopio óptico Leica DM LM usando luz transmitida para obtener las imágenes de dispersión de las muestras de material compuesto. Para realizar el mapeo de la conductividad eléctrica (DC), se definió una malla de 49 electrodos en una muestra de 10 cm x 10 cm, con una separación de 1 cm entre electrodo en la superficie del material compuesto. Mediante el empleo de un electrómetro 6517B de Keithley Instruments, se realizan mediciones entre electrodos. Tomando los valores entre cada electrodo, se interpolarán los valores de resistencia eléctrica, que se espera reflejen la distribución espacial de la distribución de las HGs en el material compuesto. Las conductividades por encima del umbral de percolación serán evaluadas mediante un electrómetro 6517B de Keithley Instruments, mientras que para las muestras debajo del umbral de percolación se usará un aditamento (guarda) modelo 8009 de Keithley Instruments para medir alta impedancia, empleando el método de polaridad alternante.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presenta el espectro correspondiente al análisis DRX de las HGs empleadas; en ellas se observa un pico de intensidad en $2\theta \sim 26.5^\circ$ (correspondiente a un espaciamiento entre capas de 0.336 nm) proviene de la reflexión del plano 002 del grafito [10]. Estudios señalan que un menor número de capas se relaciona con un corrimiento de este pico hacia 25° y un aumento en el ancho del mismo [11].

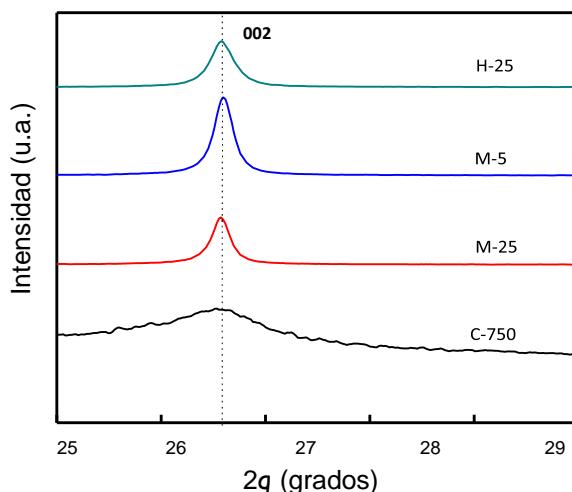


Figura 1. Espectro DRX de las HGs empleadas en los compuestos HG/Epoxy.

Mediante el análisis de los difractogramas, empleando la anchura a media altura, se sugiere una menor cantidad de capas para las HGs tipo C-750, así como un mayor número para M-5. Esto será verificado mediante otras técnicas, como el análisis por isotermas de adsorción y espectroscopía Raman. De modo preliminar, del análisis de isotermas de adsorción a través del análisis Brunauer–Emmett–Teller, se calculó el área superficial para las HGs, presentando el tipo C-750 una mayor área superficial ($\sim 750 \text{ m}^2/\text{g}$), en comparación con las otras tres HGs. Esto podría implicar una dispersión menos homogénea para las HG tipo C-750 debido a su mayor área superficial dentro del material compuesto [4,12], aunque esto será verificado y discutido en este trabajo. Del mismo modo, se espera que modelos analíticos preestablecidos como el modelo del medio efectivo [13], coadyuven a elucidar las relaciones estructura-propiedad.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Oficina de Investigación Naval de los EE. UU. (ONRG) bajo el proyecto N62909-19-1-2119. Se agradece el apoyo técnico brindado por los técnicos José Martín Baas (isotermas de adsorción), Alejandro May Pat (AFM) y Miguel Rivero Ayala (microscopía óptica), del CICY durante la caracterización físicoquímica de las HGs. Los análisis de DRX fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN, financiado por los proyectos FOMIX- Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Referencias

1. Kim, H., Abdala, A. A. & MacOsko, C. W. (2010) Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 43, 6515–6530.
2. Lawal, A. T. (2020) Recent progress in graphene based polymer nanocomposites. *Cogent Chem.* 6, 1833476.
3. Yu, X., Zhang, W., Zhang, P. & Su, Z. (2017) Fabrication technologies and sensing applications of graphene-based composite films: Advances and challenges. *Biosens. Bioelectron.* 89, 72–84.
4. Xia, T. et al. (2018) Electrically conductive GNP/epoxy composites for out-of-autoclave thermoset curing through Joule heating. *Compos. Sci. Technol.* 164, 304–312.
5. Tang, L. C. et al. (2013) The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon N. Y.* 60, 16–27.
6. Alexopoulos, N. D., Paragkamian, Z., Poulin, P. & Kourkoulis, S. K. (2017) Fracture related

- mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 150, 194–204.
- 8. Marsden, A. J. et al. (2018) Electrical percolation in graphene-polymer composites. *2D Mater.* 5.,
 - 9. Ravindran, A. R. et al. (2018) Effects of graphene nanoplatelet size and surface area on the AC electrical conductivity and dielectric constant of epoxy nanocomposites. *Polymers (Basel).* 10, 19–35.
 - 10. Monti, M. et al. (2013) Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 46, 166–172.
 - 11. Kovtun, A. et al. (2019) Benchmarking of graphene-based materials: real commercial products versus ideal graphene. *2D Mater.* 6, 025006.
 - 12. Zolotoyabko, E. (Springer New York, 2014). *Basic Concepts of X-ray Diffraction.* Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 - 13. Wei, J., Atif, R., Vo, T. & Inam, F. (2015) *Graphene Nanoplatelets in Epoxy System: Dispersion, Reaggregation, and Mechanical Properties of Nanocomposites.* J. Nanomater. 2015.
 - 14. Mc Lachlan, D. S. (1987) An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures. *J. Phys. C Solid State Phys.* 20, 865–877.

Generación de puntos cuánticos de carbono para aumentar la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos

A. S., González Vera¹, P. M., Olmos Moya¹, L. F., Cházaro Ruiz¹, J. R. Rangel Méndez¹.

¹ División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México

Palabras Clave: puntos cuánticos de carbono, fluorescencia, celdas solares de tercera generación.

Resumen

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) son una clase de nanomateriales a base de carbono de dimensión 0 reportados por primera vez en 2004 [1], los cuales atraen la atención de diversos grupos de investigación por sus características fisicoquímicas, su alta biocompatibilidad, baja toxicidad, capacidad de dispersión en agua y sus potenciales aplicaciones en catálisis, fotocatálisis, bio-imagen, sensores químicos, biosensores y sensibilización de celdas solares. En el presente documento se describe el proceso de síntesis de CQDs a partir de cáscara de naranja mediante una metodología acorde a los principios de química verde, lo cual representa al mismo tiempo una alternativa para el aprovechamiento de un residuo agroindustrial y una opción económica para incrementar la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos de última generación.

Introducción

El fenómeno del calentamiento global asociado al consumo insostenible de combustibles fósiles y los pronósticos alarmantes respecto al aumento exponencial de la demanda energética en los años venideros son los detonantes de una preocupación generalizada por encontrar nuevas fuentes de energía eléctrica. Las energías alternativas se generan de manera sustentable mediante el aprovechamiento de recursos naturales renovables, por ejemplo, la energía solar aprovecha la radiación solar incidente sobre la tierra para generar energía eléctrica a través de paneles fotovoltaicos. Las celdas solares fotovoltaicas pueden dividirse en tres generaciones, la primera generación constituye el 85% del mercado actual y está basada en cristales de silicio, estas celdas presentan algunas desventajas como altos costos y emisiones contaminantes derivadas de su fabricación. Las celdas de segunda generación son más económicas, pero al estar construidas de capas de múltiples óxidos orgánicos, o compuestos como CdTe o GaAs, presentan un alto grado de toxicidad. Ante estas desventajas surge una tercera generación, constituida por dispositivos basados en redes de semiconductores mesoporosos que han llamado la atención por el bajo costo que implica su producción, sin embargo, al ser una tecnología relativamente reciente, en la actualidad aún funcionan con bajas eficiencias de conversión [2]. En las celdas de tercera generación, cuyo prototipo más representativo son las celdas solares de tipo Grätzel, la absorción de luz la lleva a cabo un material sensibilizador que se encuentra anclado a la superficie del semiconductor, y el transporte de carga se da directamente en la banda de conducción del semiconductor hasta llegar al colector de corriente. En la interfase ocurre una separación de carga mediante la inyección electrónica fotoinducida desde el sensibilizador hacia la banda de conducción del semiconductor [3]. Se ha observado en múltiples estudios que la presencia de CQDs en la superficie de un material semiconductor como el TiO₂ reduce el ancho de banda del mismo, facilita el transporte de electrones y permite ajustar los niveles energéticos de los componentes de las celdas

solares para incrementar su eficiencia [4-7]. También se ha reportado que la síntesis de CQDs a partir de precursores cítricos como fuente de carbono genera nanopartículas de baja toxicidad, con capacidad de dispersión uniforme en agua, fotoestables, con rendimientos cuánticos competitivos y con el beneficio adicional de que no requieren modificaciones químicas ni ningún tratamiento de pasivación posterior [8-10]. En el presente trabajo se describe la metodología para la generación de CQDs altamente fluorescentes a partir de cáscara de naranja y la propuesta de aplicación como sensibilizadores en celdas solares de tercera generación.

Materiales y métodos

La cáscara de naranja empleada se dejó secar a temperatura ambiente durante una semana y se llevó al horno a 80 °C durante 48 horas para remover la humedad remanente, los fragmentos resultantes fueron pulverizados mediante un mortero de Agata y resguardados en un desecador hasta su uso. La cáscara de naranja fue analizada mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), llevada a cabo en un espectrofotómetro Modelo 738 ES Marca Varian, para cuantificar la concentración de elementos inorgánicos presentes. Los CQDs se elaboraron mediante una síntesis hidrotermal asistida por microondas en un microondas modelo Nanowave 400 de la marca Anton Paar GmbH bajo las condiciones de síntesis descritas por Olmos *et al.* (2021) [11], en donde se emplearon 0.1 g de polvo seco de cáscara de naranja suspendidos en 15 ml de agua, lo cual se colocó en el horno de microondas a 220 °C durante 30 minutos, bajo agitación constante a 600 rpm para evitar la ebullición. Después de la síntesis se dejó reposar el vial durante 2 horas para que por diferencia de densidad se depositarán en el fondo las partículas de carbono más grandes, se recuperó el sobrenadante, el cuál fue llevado a varios ciclos de centrifugación a 3600 rpm en tubos de centrifuga con un filtro de 3 KD de la marca Merck Millipore. Se varió la cantidad de biomasa inicial (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 g) para evaluar la factibilidad de mejorar el rendimiento de la síntesis. Se llevó a cabo un análisis de distribución de tamaño de partícula con un equipo Nanotrac Wave II de Microtrac, así como un estudio por Microscopía Electrónica de Barrido en el equipo ESEM FEI QUANTA200.

Resultados y discusión

El análisis de ICP-OES de la cáscara de naranja arrojo que los principales elementos inorgánicos presentes en el bioprecursor son Ca, K, Mg P y Sr, y en concentraciones menores Sb, Ba, Al, Mn, Na, Zn, Fe y Li (Tabla 1). Resulta de gran importancia la presencia de estos elementos en la solución de síntesis ya que se ha demostrado que la presencia de iones inorgánicos puede acelerar la carbonización de carbohidratos, lo que podría catalizar la formación de CQDs [11].

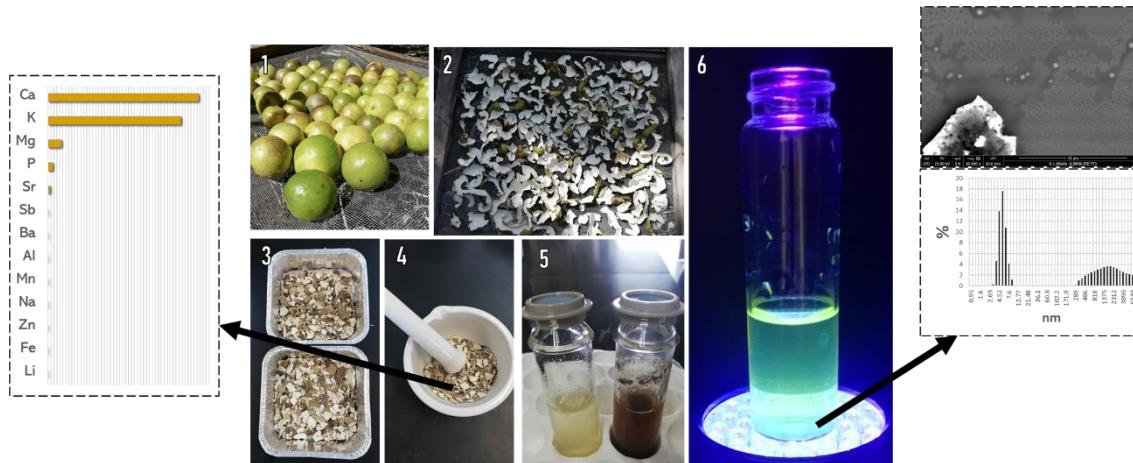
Tabla 1. Composición mineral del polvo seco de cáscara de naranja (mg/g de polvo seco de cáscara de naranja)

Ca	K	Mg	P	Sr	Sb	Ba	Al	Mn	Na	Zn	Fe	Li
50.562	44.601	4.617	1.700	0.723	0.074	0.045	0.041	0.036	0.026	0.024	0.018	0.002

Los CQDs sintetizados presentaron fluorescencia bajo la incidencia de luz ultravioleta de una longitud de onda de 390 nm (Figura 1), y una distribución de tamaño de partícula entre 1 y 5 nm (Tabla 2). La mayor proporción de partículas nanométricas se obtuvo con una biomasa inicial de síntesis de 0.3 gramos. Los análisis de SEM y de tamaño de partícula también revelaron la presencia de partículas del orden de micrómetros en la solución, el análisis mediante microscopía electrónica permitió observar la presencia de cristales de sales de elementos inorgánicos presentes en la solución de síntesis y esferas de carbono de alrededor de 300 nm.

Tabla 1. Picos de la distribución de tamaño de partícula de las soluciones filtradas de CQDs

Biomasa inicial	0.1 g	0.2 g	0.3 g	0.4 g	0.5 g
Diámetro de partícula [volumen]	624 nm [100%]	4000 nm [51.2%] 681 nm [48.8%]	1526 nm [47.6%] 4.85 nm [52.4%]	2013 nm [66.1%] 1.06 nm [33.9%]	4530 nm [51.2%] 1199 nm [48.8%]


Figura 1. Etapas en la generación de CQDs: 1. Lavado de cáscara de naranja 2. Secado a temperatura ambiente 3. Secado en horno 4. Molienda 5. Síntesis hidrotermal asistida por microondas 6. Solución coloidal de CQDs bajo incidencia de luz ultravioleta con una longitud de onda de 390 nm

Los resultados expuestos permiten afirmar que es posible generar CQDs a partir de cáscara de naranja, por ende, son materiales cuya síntesis resulta ambientalmente amigable además de económica y metodológicamente viable. En la presentación de este trabajo se discutirán los resultados de una caracterización completa de estos materiales, así como de sus propiedades fotoelectroquímicas.

Agradecimientos

A.S. González agradece a CONACYT la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado y a la División de Ciencias Ambientales de IPICYT por el apoyo del registro al congreso. Los autores agradecen a los laboratorios de LAMBAMA y LINAN por las facilidades brindadas y a Ma. del Carmen Rocha Medina, Elizabeth Diane Isaacs Páez, Guillermo Vidriales Escobar y Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo técnico.

Referencias

1. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., y Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40):12736–12737.
2. Yan, J., & Saunders, B. R. (2014). Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *Rsc Advances*, 4(82), 43286-43314.
3. Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145-153.
4. Briscoe, J., Marinovic, A., Sevilla, M., Dunn, S., & STitirici, M. (2015). Biomass-derived carbon quantum dot sensitizers for solid-state nanostructured solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(15), 4463-4468.
5. Shi, Y., Na, Y., Su, T., Li, L., Yu, J., Fan, R., & Yang, Y. (2016). Fluorescent Carbon Quantum Dots Incorporated into Dye-Sensitized TiO₂ Photoanodes with Dual Contributions. *ChemSusChem*, 9(12), 1498-1503.
6. Meng, Y., Zhang, Y., Sun, W., Wang, M., He, B., Chen, H., & Tang, Q. (2017). Biomass converted carbon quantum dots for all-weather solar cells. *Electrochimica Acta*, 257, 259-266.

7. Rangel Méndez, J. R., Matos, J., Cházaro-Ruiz, L. F., González-Castillo, A. C., y Barrios-Yáñez, G. (2018). Microwave-assisted synthesis of c-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 434:744 – 755.
8. Sahu, S., Behera, B., Maiti, T. K., y Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chemical communications*, 48(70), 8835-8837.
9. Chatzimitakos, T., Kasouni, A., Sygellou, L., Avgeropoulos, A., Troganis, A., & Stalikas, C. (2017). Two of a kind but different: luminescent carbon quantum dots from citrus peels for iron and tartrazine sensing and cell imaging. *Talanta*, 175, 305-312.
10. Hu, X., Li, Y., Xu, Y., Gan, Z., Zou, X., Shi, J., ... & Li, Y. (2020). Green one-step synthesis of carbon quantum dots from orange peel for fluorescent detection of *Escherichia coli* in milk. *Food Chemistry*, 339, 127775.
11. Olmos-Moya, P, Rangel Méndez, J. R., Cházaro-Ruiz, L. F (2021) High Added Value Functionalized Carbon Quantum Dots Prepared by an Efficient Greener Way from Orange Peels Residual Biomass. Enviado.

Materiales carbonosos jerarquizados derivados de la borra de café para su aplicación en supercondensadores

E. Arredondo Ferrer ^{1*}, R. Buitrago-Sierra ², D. López López ¹

¹ Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 N° 52-21, Medellín, Antioquia 050010, Colombia

² Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía - MATyER, Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Medellín-Colombia.

Palabras Clave: Borra de café, biomasa, carbonización hidrotérmica, material carbonoso.

Resumen

En este trabajo la borra de café es aprovechada para la producción de electrodos para supercondensadores. Para esto el residuo es sometido a tratamiento hidrotermal a diferentes tiempos y temperaturas y el residuo obtenido es activado químicamente, con el propósito de obtener un material carbonoso con alta área superficial y porosidad jerarquizada. Los diferentes materiales se caracterizaron por análisis elemental, FTIR y adsorción de N₂. Finalmente, los carbones activados fueron caracterizados electroquímicamente con voltametría cíclica y ciclos de carga y descarga. Los resultados evidenciaron que el carbonizado obtenido a 200 °C- 6 h presentó mayor rendimiento de carbonización, con áreas superficiales entre 660-1442 m²/g. El carbón activado que mostró mejores resultados en la caracterización electroquímica fue el activado con KOH, mostrando un mejor voltágrafo y un mejor ciclo de carga-descarga, indicando un comportamiento acercado al ideal de supercondensadores.

Introducción

Los supercondensadores son sistemas de almacenamiento de energía con una alta velocidad de carga y descarga. Al estar hechos principalmente de materiales carbonosos su vida útil y retención de la capacitancia hasta en un 96 % después de 10.000 ciclos [1] son muy altas comparadas con los rendimientos de las baterías.

La carbonización hidrotérmica (HTC) es un método ampliamente utilizado para obtener materiales carbonosos a partir de biomasa, dado al alto contenido de compuestos lignocelulósicos que bajo las condiciones de HTC forman materiales carbonosos con características texturales de interés [2].

La borra de café es uno de los residuos obtenidos del consumo de café, representa hasta un 50 % del peso total de la producción del café. Esta biomasa es rica en material lignocelulósico lo que hace que la carbonización hidrotérmica sea un método de carbonización apto para la obtención del material carbonoso. Con el fin de obtener materiales carbonosos con alta área superficial se suele recurrir a los procesos de activación. La activación química es uno de estos procesos y suele llevarse a cabo con diferentes tipos de agentes directores de estructura, como lo son KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄, entre otros. Cada uno de ellos con un mecanismo de acción distinto y por ende características texturales diferentes del carbón final [3]. En este trabajo se realizó la síntesis de un material carbonoso partiendo de una biomasa, sometiéndola a un proceso de carbonización hidrotérmica seguido de una activación química. Por último, se probó actividad bajo pruebas electroquímicas como electrodo para supercondensadores.

Materiales y métodos

La carbonización hidrotérmica se realizó variando condiciones de tiempo y temperatura, en un reactor de acero inoxidable de presión autógena, empleando una relación agua biomasa de 10:1. Las activaciones químicas se realizan en un horno horizontal, con flujo de N₂ de 100 ml/min, para los agentes KOH y K₂C₂O se fija una temperatura de 650 °C con isotermia de 5 horas a una rampa de 5.5 °C/min, de igual forma se fija la relación

agente activante: material carbonoso en 1:3. Para K₂C₂O₄ +melamina se utilizó una rampa de calentamiento de 3 °C/min y se mantuvo isoterma a 800 °C durante 1 hora y se mantuvo fija la relación agente activante: material carbonoso: melamina de 1:1:1.

Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos: Ag/AgCl como electrodo de referencia, Pt como contraelectrodo y carbono vitreo con la deposición del material carbonoso como electrodo de trabajo, empleando una solución de KOH 6M como electrolito.

Resultados y Discusión

La tabla 1, resume los resultados obtenidos por análisis elemental y el rendimiento de reacción del proceso de carbonización hidrotérmica. Se definió la siguiente nomenclatura: M-temperatura de reacción-tiempo de reacción. También se tuvo en cuenta los rendimientos de la reacción.

Tabla 1. Análisis elemental y rendimientos del HTC

Muestra	%N	%C	%H	%O	Rendimiento
M0-Blanco	2.7	48.3	7.4	41.6	100%
M200°C-6h	2.8	71.0	7.4	18.8	75%
M200°C-12h	2.9	59.4	7.6	30.1	74%
M200°C-24h	3.0	68.4	7.6	21.0	67%
M230°C-6h	3.1	69.7	7.3	19.8	66%
M230°C-12h	4.0	81.5	7.9	6.7	62%
M230°C-24h	4.0	83.8	8.1	4.0	61%
M250°C-6h	2.6	87.8	7.7	2.0	60%
M250°C-12h	2.7	80.5	7.7	9.1	59%
M250°C-24h	2.4	78.6	7.5	11.5	64%

En la Tabla 1, se observa que a medida que aumenta de las condiciones de reacción (T y t) aumenta el porcentaje de carbono fijo, al igual que se pierde material volátil con el oxígeno, lo cual puede deberse a reacciones de deshidratación y descarboxilación. En el análisis IR se observó un aumento en la intensidad de las señales en 2900 cm⁻¹ y 2800 cm⁻¹ con el aumento de las condiciones de reacción, indicando que crece la cadena carbonada, las señales en 1700 cm⁻¹ la cual corresponde a enlaces tipo C=O de naturaleza carbonilo también aumentaron, pero la señal en 1040 cm⁻¹ disminuye, la cual corresponde a enlaces tipo C-O que se pierden en el proceso indicando la perdida de material volátil. Basados en el máximo porcentaje de carbono fijo y el máximo rendimiento se escogen dos condiciones de HTC para proceder con el proceso de activación, M250°C-6h y el M200°C-6h.

En la activación química, realizada con el material carbonoso de HTC durante 6 horas, la nomenclatura usada es la siguiente: B-temperatura de HTC-agente químico utilizado. Para el agente químico se utilizaron las siguientes abreviaciones: K para KOH, Ox para K₂C₂O y Ox.N para K₂C₂O₄/Melamina. En la tabla 2 se muestran los resultados de por área superficial BET y los rendimientos de las reacciones. En esta tabla se puede observar que, de manera general, las activations realizadas con el material carbonizado a 200°C presentaron las mayores áreas superficiales BET comparados con las activations realizadas con el carbonizado de 250°C.

Tabla 2. Áreas BET y rendimientos de los carbones activados

Muestra	Área m ² /g	Rendimiento %
B200-Ox.N	1442	19.1
B250-Ox.N	1130	23.5
B200-K	660	41.5
B250-K	596	43.4
B200-Ox	430	4d2
B250-Ox	359	41.5

Entre las activations realizadas con los dos carbonizados (HTC) la muestra que presentó mayor área superficial fue la muestra B200-Ox-N con 1442 m²/g, seguida por B200-K con 660 m²/g y por último para la B200-Ox con 430 m²/g. Basados en estas áreas superficiales se seleccionaron estos materiales para caracterizarlos electroquímicamente como electrodos para supercondensadores.

Para las caracterizaciones electroquímicas se realizaron voltametrías cíclicas y ciclos de carga y descarga, los cuales se presentan en la Figura 1.

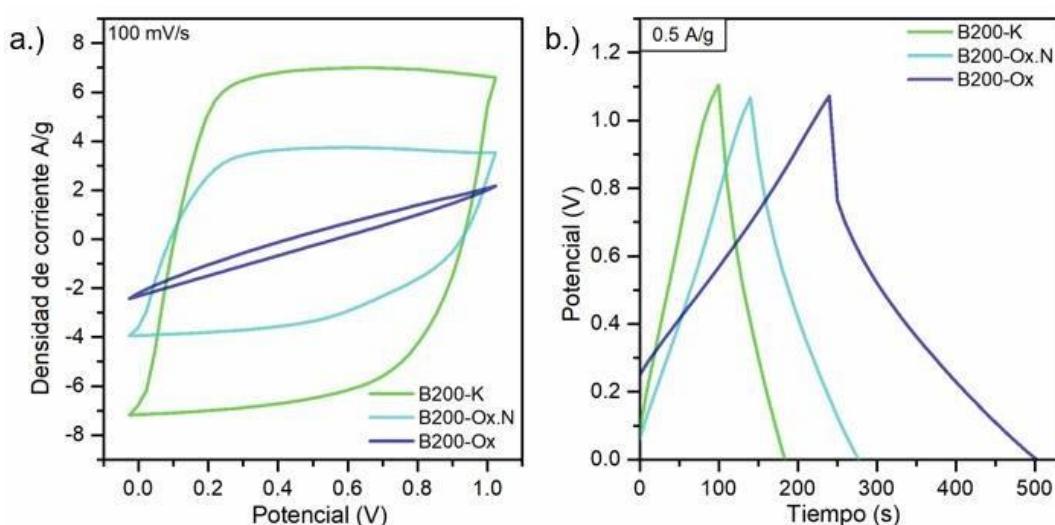


Figura 1. Para los carbones activados B200-K, B200-Ox.N y B200-Ox: a.) Voltametría cíclica b.) ciclos de carga y descarga

En la voltametría cíclica se observa que el B200-K muestra un voltágrafo con una forma mucho más rectangular, lo que indica un comportamiento más cercano a un supercondensador de materiales carbonosos ideal, además de evidenciar un proceso de carga y descarga más rápido y simétrico, lo que para este tipo de sistemas es lo más ideal. Por esto la muestra B200-K muestra los mejores resultados, dando como dato clave que, aunque la muestra B200-Ox-N tiene mayor área superficial no presenta los mejores resultados electroquímicos. Así la porosidad debe de ser analizada con detalle para poder concluir respecto al comportamiento electroquímico de estos materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia UdeA y al programa Joven Investigador de la Universidad.

Referencias

1. M. S. Choi, S. Park, H. Lee, and H. S. Park, "Hierarchically nanoporous carbons derived from empty fruit bunches for high performance supercapacitors," vol. 25, pp. 103–112, 2018.



Capítulo 3. Aplicaciones Electroquímicas y Materiales de Carbono

2. M. Sevilla and M. M. Titirici, "Hydrothermal carbonization: a greener route towards the synthesis of advanced carbon materials," *Bol. del Grup. Español del Carbon*, no. 25, pp. 7–17, 2012.
3. Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, and A. Li, "Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 746, 2020.
4. S. Kang, X. Li, J. Fan, and J. Chang, "Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 26, pp. 9023–9031, 2012.



Síntesis de óxido de grafeno mediante método electroquímico: Efecto de la metodología y concentración de electrolito

C. Zapata-Hernandez*, G. Durango-Giraldo*, R. Buitrago-Sierra*, K. Cacua-Madero*

* Instituto Tecnológico Metropolitano, Materiales avanzados y energía, Facultad de ingeniería, Medellín, Colombia.

Palabras Clave: óxido de grafeno, método electroquímico

Introducción

El óxido de grafeno (GO) ha sido empleado como aditivo de combustibles diésel con el fin de reducir la emisión de contaminantes al medio ambiente de los motores de encendido por compresión. Entre los contaminantes que se disminuyen con la adición de GO se encuentran el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos sin quemar (UHC, por sus siglas en inglés). Este efecto se presenta gracias a las funcionalidades de oxígeno, ya que estas al descomponerse térmicamente durante el proceso de combustión proporcionan oxígeno adicional, permitiendo una combustión más completa, contribuyendo en la reducción de estos contaminantes (Chacko & Jeyaseelan, 2020; Mesri Gundoshmian et al., 2021). La cantidad y tipo de funcionalidades de oxígeno del GO puede controlarse a través del tipo de síntesis y de los diferentes parámetros que se utilizan.

El método de síntesis más común para obtener GO es el método Hummers' y sus diferentes modificaciones (Khan et al., 2016). Sin embargo, estos métodos requieren el uso de una gran cantidad de reactivos peligrosos para las personas y el medioambiente. Es por esto que en los últimos años se ha incrementado el uso la exfoliación electroquímica, este es un método alternativo y simple, que evita la sobreoxidación del óxido de grafeno y a través de la variación parámetros como la concentración de electrolito y tiempo de síntesis se puede controlar la cantidad de funcionalidades oxigenadas.

En este trabajo, se sintetizó GO utilizando el método electroquímico. Se evaluó el efecto del método de síntesis y de la concentración de electrolito, sobre la cantidad de funcionalidad de oxígeno presentes en la superficie del GO con el fin de tener un control de las mismas y en un trabajo futuro evaluar su efecto en las emisiones contaminantes de un motor diésel.

Materiales y métodos

Barras de grafito de alta pureza (3,305 mm, 99,9 %), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96%, Fisher Scientific)

Se prepararon varias soluciones de electrolitos a 0,5, 1 y 3 M de H_2SO_4 en agua desionizada. Posteriormente, se colocaron dos barras de grafito en paralelo (2 cm de distancia) y se sumergieron en la solución de electrolito. Las barras se conectaron a una fuente de voltaje CD a 7 V hasta que se completó el proceso de exfoliación. El producto se centrifugó (5000 rpm, 30 min) hasta que el pH estuvo cerca de 7. Finalmente, el GO obtenido se filtró y se secó a 80 °C durante toda la noche.

El paso de intercalación consiste en someter las barras de grafito a un proceso de exfoliación electroquímica en ácido sulfúrico concentrado (9 M, 5,5 M y 3 M) durante

10 minutos. El voltaje utilizado fue de 2,9 V y la distancia entre electrodos fue de 2 cm. El paso de oxidación y exfoliación consiste en utilizar las condiciones del método de un paso que inducen mayor cantidad de funcionalidades de oxígeno.

La cantidad de funcionalidades de oxígeno fue evaluada mediante análisis termogravimétrico usando un equipo Discovery 550 de la marca TA instrument. Todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico hasta 800 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C bajo atmósfera inerte. La cantidad de funcionalidades de oxígeno fueron calculadas desde 100 °C hasta 800 °C.

Resultados

En la **Figura 1a** se presenta el análisis termogravimétrico de la síntesis de un paso a las diferentes concentraciones de electrolito. La **Figura 1b** corresponde a la derivada de la curva termogravimétrica. La primera pérdida de peso se presenta a una temperatura inferior a 100 °C, la cual está relacionada con la descomposición del agua intersticial (Lavin-Lopez et al., 2017). La pérdida de peso entre 130 °C y 250 °C se debe a la descomposición de los grupos hidroxilo e inicio de la degradación de los grupos carbonilos (C=O) (Botas et al., 2013; Larciprete et al., 2012). La pérdida de peso entre 290 °C y 800 °C está asociada generalmente con la degradación de los grupos epoxi (C-O) (Botas et al., 2013; Zhang et al., 2018). Finalmente, al incrementar la concentración de ácido, la estabilidad térmica del nanomaterial fue incrementada.

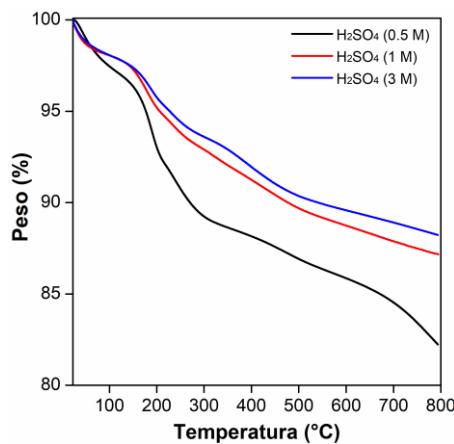


Figura 1. Análisis termogravimétrico del GO obtenido a partir del método de un paso.

La cantidad de funcionalidades de oxígeno podría ser controlada a partir de la concentración del electrolito, al incrementar la concentración se favorece una mayor velocidad de exfoliación, y disminuye la oxidación de las láminas de GO (Aghamohammadi & Eslami-Farsani, 2020). Para implementar la síntesis de dos pasos emplearemos en el paso de oxidación y exfoliación concentración de 0,5 M.

En las **Figuras 2a y 2b** se presentan los resultados del análisis termogravimétrico del GO obtenido por el método de dos pasos y la derivada de la curva termogravimétrica, respectivamente. Adicionalmente, en la Tabla 1 se presenta la pérdida de masa asociada a las funcionalidades del GO en el rango de temperatura de 100 °C a 800 °C y se realiza la comparación entre el método de un paso y dos pasos. Las pérdidas que se identifican en los diferentes rangos de temperatura son similares a las obtenidas por el método de un solo paso. Sin embargo, con este método se indujo una mayor cantidad de funcionalidades en comparación con el método de un paso.

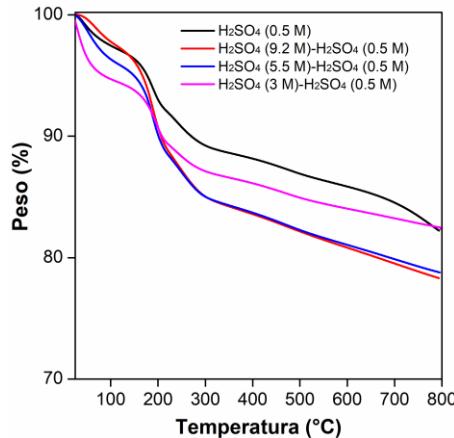


Figura 2. Análisis termogravimétrico del GO obtenido a partir del método de dos pasos.

Tabla 1. Cantidad de funcionalidades de oxígeno presentes en los materiales sintetizados

Método	Condiciones de síntesis	Cantidad de funcionalidades de oxígeno (%)
Un paso	H_2SO_4 (0,5 M), 7 V	16
Dos pasos	H_2SO_4 (5,5 M), 2,9 V- H_2SO_4 (0,5 M), 7 V	18
Dos pasos	H_2SO_4 (9,2 M), 2,9 V- H_2SO_4 (0,5 M), 7 V	20

Este resultado puede deberse al bajo voltaje utilizado durante la síntesis comparado con el voltaje comúnmente usado en el método de exfoliación (7-10 V) (Lee et al., 2020; Sweeney et al., 2018; Yu et al., 2015). Al disminuir el voltaje se reduce la velocidad de reacción evitando la exfoliación de las láminas (Liu et al., 2019). Este bajo voltaje combinado con la alta concentración de H_2SO_4 pudo favorecer la intercalación de especies como SO_4^{2-} entre las láminas, incrementando la oxidación de estas, y permitiendo que en el paso de oxidación y exfoliación las especies oxidantes, como los iones hidroxilos pudieran ingresar más fácilmente entre láminas y oxidarlas (Cao et al., 2017).

Conclusión

En este trabajo se emplearon dos metodologías para la síntesis de GO. El método de dos pasos produjo una mayor cantidad de funcionalidades de oxígeno en comparación con el método de un paso. La alta concentración y el bajo voltaje en el paso de intercalación, favorece el ingreso de especies oxidantes. Este método, es una alternativa prometedora para controlar la cantidad de funcionalidades de oxígeno. Como trabajo futuro evaluaremos el efecto de la cantidad de funcionalidades en la estabilidad coloidal y reducción de emisiones contaminantes en un motor diésel.

Referencias

- Aghamohammadi, H., & Eslami-Farsani, R. (2020). An experimental investigation on the sulfur and nitrogen co-doping and oxidation of prepared graphene by electrochemical exfoliation of pencil graphite rods. *Ceramics International*, 46(18), 28860–28869.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.052>
- Botas, C., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Gutie, Rodríguez-Reinoso, F., & Mene. (2013). Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon*, 52, 476.
- Cao, J., He, P., Mohammed, M. A., Zhao, X., Young, R. J., Derby, B., Kinloch, I. A., & Dryfe, R. A. W. (2017). Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the



Capítulo 3. Aplicaciones Electroquímicas y Materiales de Carbono

- Mass Production of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 139(48), 17446–17456. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>
- Chacko, N., & Jeyaseelan, T. (2020). Comparative evaluation of graphene oxide and graphene nanoplatelets as fuel additives on the combustion and emission characteristics of a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel blend. *Fuel Processing Technology*, 204(January), 106406. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106406>
- Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A., & Khan, W. U. (2016). A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 32(4), 336–379. <https://doi.org/10.1177/8756087915614612>
- Larciprete, R., Lacovig, P., Gardonio, S., Baraldi, A., & Lizzit, S. (2012). Atomic oxygen on graphite: Chemical characterization and thermal reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(18), 9900–9908. <https://doi.org/10.1021/jp2098153>
- Lavin-Lopez, M. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195–3203. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.032>
- Lee, H., Choi, J. II, Park, J., Jang, S. S., & Lee, S. W. (2020). Role of anions on electrochemical exfoliation of graphite into graphene in aqueous acids. *Carbon*, 167, 816–825. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.044>
- Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., & Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173–199. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>
- Mesri Gundoshmian, T., Heidari-Maleni, A., & Jahanbakhshi, A. (2021). Evaluation of performance and emission characteristics of a CI engine using functional multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) additives in biodiesel-diesel blends. *Fuel*, 287(November 2020), 119525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119525>
- Sun, L. (2019). Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27(10), 2251–2260. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.003>
- Sweeney, C. B., Sun, W., Shah, S. A., Green, M. J., Achee, T. C., Quitzau, S. G., Habib, T., & Hope, J. T. (2018). High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. *Scientific Reports*, 8(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32741-3>
- Yu, P., Lowe, S. E., Simon, G. P., & Zhong, Y. L. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 20(5–6), 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>
- Zhang, G., Wen, M., Wang, S., Chen, J., & Wang, J. (2018). Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix. *RSC Advances*, 8(1), 567–579. <https://doi.org/10.1039/c7ra11578d>

Compuestos de grafeno prístino-nano partículas de oro como sensores de ácido úrico en fluidos biológicos

S. Fernández^{*1}, U. Sierra^{1*}, E. Caura¹, M. Valle¹, A. Mercado¹, E. D. Barriga.

* ¹Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, 25294, Saltillo, Coahuila, México.
salvador.fernandez@ciqa.edu.mx

Palabras Clave: grafeno, composito G-Au, biosensor electroquímico ácido úrico.

Resumen:

Presentamos materiales compuestos de plateletas de grafeno-Au útiles en la determinación electroquímica de contenidos de ácido úrico en fluidos orgánicos. El método de preparación permite la síntesis de un paso de los compuestos, en cantidades de gramos. La manufactura se logra en tiempos cortos, directamente a partir de grafito, utilizando medios de reacción no contaminantes. El depósito de suspensiones de los materiales sobre electrodos de carbono vítreo posibilita la medición electroquímica a pH biológico de soluciones de ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (AU). La diferencia de intensidad de respuesta del AA vs AU posibilita la medición del segundo a partir de muestras de orina, sin tratamiento previo. La eficacia del método de preparación y la posibilidad de determinar AU directamente de orina a pH neutro, sin señales de interferentes, muestra la superioridad de los materiales sobre los reportados en la literatura. La identificación de los compuestos se llevó a cabo por TEM, SEM, DRX, Raman y TGA.

Introducción

La determinación de contenidos de ácido úrico (AU) en fluidos biológicos es un tema de interés como auxiliar en el tratamiento de la gota, una de las tres enfermedades de mayor impacto sobre la salud de los mexicanos. La identificación de la presencia de ácido úrico en soluciones acuosas ha sido objeto de intenso estudio, destacando entre los procedimientos de detección los basados en determinaciones electroquímicas. Como en otros casos de medición de moléculas biológicamente relevantes, los primeros métodos de detección utilizaban enzimas; sin embargo, su alto costo e inestabilidad ha propiciado su sustitución por materiales de fácil manejo y mayor estabilidad (1). Entre los materiales desarrollados destaca el grafeno e híbridos de éste con diversos nanomateriales. Debido a sus extraordinarias propiedades de transmisión de electrones, el grafeno ha sido empleado con éxito para incrementar la sensibilidad de materiales usados en métodos electroquímicos (2-3). La hibridización de grafeno con nanopartículas de oro aprovecha las propiedades eléctricas del primero y la sensibilidad de detección del segundo. Uno de los primeros artículos de uso de compuestos de rGO-Au en la medición de AU es el de Xue y colaboradores (4), quienes reducen suspensiones de ácido cloroáurico-GO y cloruro de poli(dialildimethylamonio) (PDDA) generando compuestos de rGO decorados con nanopartículas de oro. Poco más de una docena de artículos y una docena de patentes describen la preparación de híbridos de rGO-Au para determinar AU. Sin embargo, los métodos preparativos son complejos y es de notar que en todos ellos se utiliza óxido de grafeno como materia prima.

Hemos encontrado que puede evitarse el uso de GO en la síntesis de compuestos de G-Au. Los compuestos pueden ser preparados en una hora, en cantidades de gramos, utilizando agua o etilenglicol como medio de reacción. En el procedimiento, hojuelas o polvo de grafito se someten durante una hora a un tratamiento de mezclado de alto esfuerzo de corte agregando al final ácido cloroáurico y reduciéndolo *in situ* a oro



metálico, que se deposita sobre las láminas de grafeno generadas durante el mezclado. Se destaca que, durante ese tratamiento, el grafito se deslamina sin dar lugar a suspensiones estables sino a lodos de plateletas de grafeno capaces de ser decoradas por las nanopartículas de oro sintetizadas en su presencia. El procedimiento lleva al aprovechamiento cuantitativo de grafito y a su conversión a los nanocomuestos con oro, útiles en la detección directa de AU en muestras de orina.

Materiales y métodos

De manera general, los compuestos de grafeno-oro se preparan sometiendo grafito natural o sintético a un tratamiento de mezclado de alto esfuerzo de corte utilizando un mezclador Ross. En un ejemplo específico, 500 mg de grafito polvo Aldrich se coloca en un vaso de precipitado de 1 L con ½ L de agua. La mezcla se agita a 8,000 rpm durante 50 min y se agrega ácido cloroaurico (52.5 mg) continuando la agitación durante 10 min. Se añade ácido ascórbico (250 mg) agitando 10 min adicionales; se filtra la suspensión y el sólido se lava repetidamente con agua para finalmente secar el sólido durante varias horas en un horno eléctrico de calentamiento. El procedimiento puede ajustarse empleando hasta 15 g de grafito, adecuando volúmenes y cantidades de sal y reductor utilizadas. Para obtener menores cantidades de composito, el grafito exfoliado en agua puede ser separado antes de su modificación y posteriormente ser decorado por tratamiento de ultrasonido. En un segundo ejemplo que describe esta variación, se colocan 200 mg de grafito deslamado y 42 mg de HAuCL4 en un vaso de precipitado de 100 mL con 40 mL. La mezcla se sonica 10 minutos (QSonica, Modelo Q700) y se agregan 9,4 mg de ácido ascórbico. El producto se filtra a vacío y lava con agua para finalmente secar. Con los nanocomuestos sintetizados se preparan suspensiones que se depositan sobre la superficie pulida de electrodos de carbono vítreo (ECV). Los electrodos modificados se usan como electrodo de trabajo en un sistema de medición electroquímica de tres componentes empleando una solución búfer de PBS pH 7.4 como electrolito.

Resultados y discusión

Los compuestos se identificaron por TEM, SEM, DRX, Raman y TGA. En la Figura 1a) se muestra microfotografía TEM del compuesto G-Au obtenido en el segundo ejemplo específico previo. En ésta se observan nanopartículas de oro de diferentes tamaños depositadas sobre láminas de grafeno; es de notar la diversidad de tamaño de las NPs obtenidas. En la Figura 1b) se muestra difractograma de rayos X del mismo material; el DRX muestra la señal de grafito a $26.4^\circ 2\theta$ así como las señales características de oro, lo que sugiere la formación del híbrido.

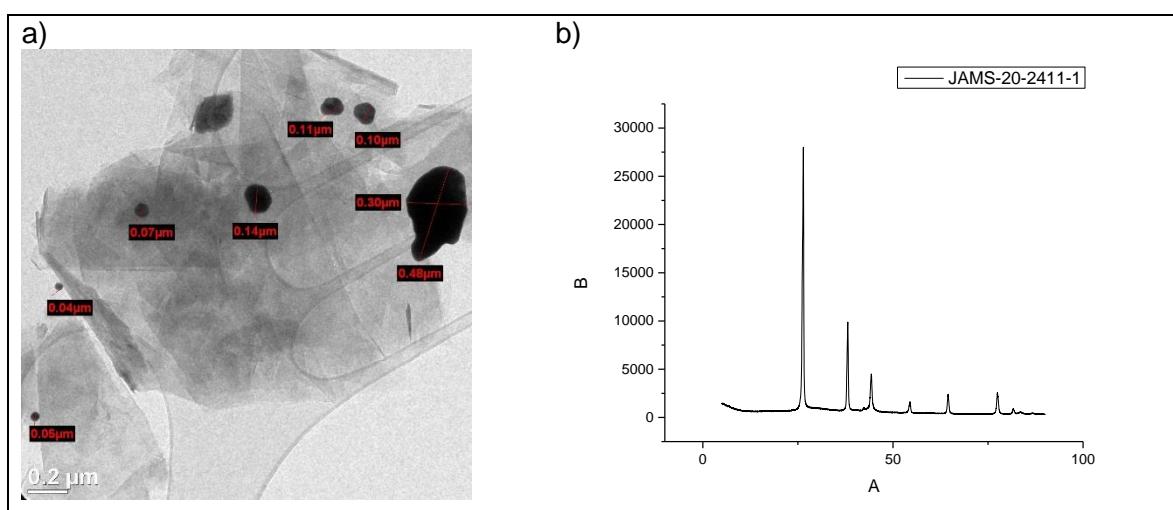


Figura 1 a), TEM de nanocomuesto G-Au. b), DRX de nanocomuesto G-Au



En la Figura 2 se muestran gráficas de voltametría cíclica del nanocompósito con adiciones sucesivas de analitos (AA, AU, orina), dando las señales características de presencia de: a) ácido ascórbico; b) ácido úrico; c) ácido úrico en orina; d) ampliación de señal de ácido úrico en orina. Los resultados de medición demuestran que los compuestos pueden ser usados con ventaja en la medición de AA y AU en soluciones acuosas; muestran también que puede utilizarse para medir la presencia en muestras de orina sin tratar.

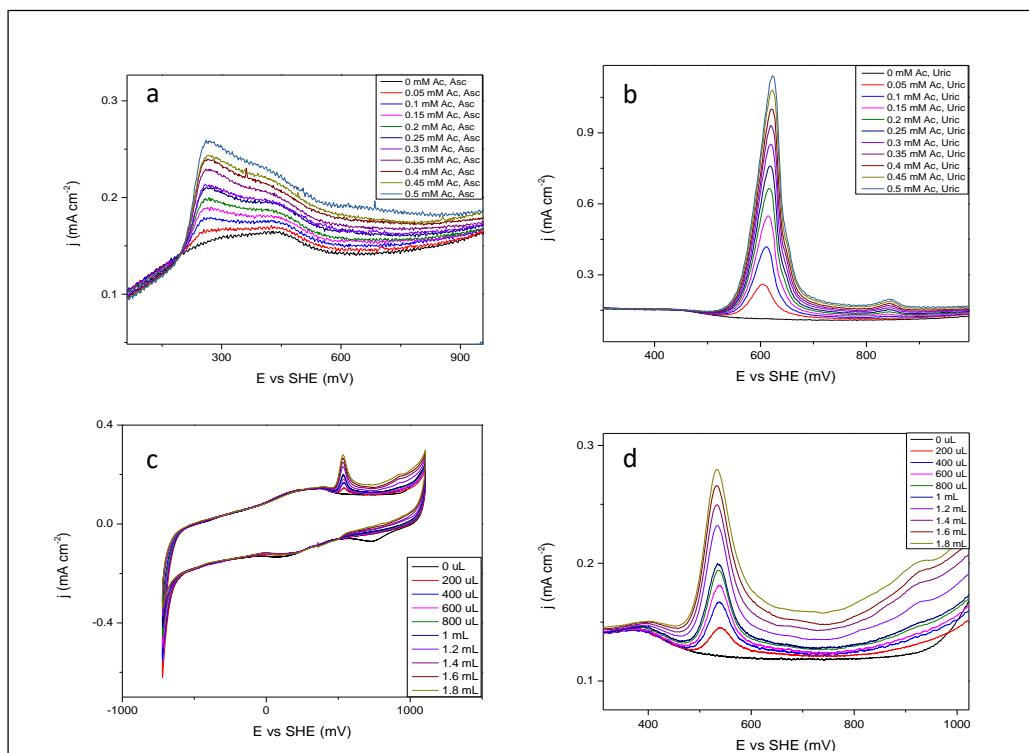


Figura 2. CV de respuesta electroquímica del material por adiciones sucesivas de ácido ascórbico, a); adición de ácido úrico, b); edición de orina, c); y ampliación de respuesta tras adición de orina.

Ya que el procedimiento de síntesis de los compuestos es muy simple, pudiendo ajustarse para preparar cantidades de mg hasta gramos de los materiales, esperamos que pueda ser adoptado para la manufactura de diferentes compuestos de sensado de moléculas de importancia biológica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CIQA y CONACyT por apoyo financiero al presente trabajo.

Referencias

- 1.- Lakshmi, D., Whitcombe, M.J., Davis, F., Sharma, P.S., Prasad, B.B. (2011) Electrochemical Detection of Uric Acid in Mixed and Clinical Samples: A Review, *Electroanalysis* 23, No. 2, 305 – 320.
- 2.- Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., & Poh, H. L. (2010). Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(9), 954-965.
- 3.- Lu, L. (2018) Recent advances in synthesis of three-dimensional porous graphene and its applications in construction of electrochemical (bio)sensors for small biomolecules detection. *Biosensors and Bioelectronics* 110 180–192.
- 4.- Xue, Y., Zhao, H., Wu, Z., Li, X., He, Y., Yuan., Z. (2011) The comparison of different gold nanoparticles/graphene nanosheets hybrid nanocomposites in electrochemical performance and the construction of a sensitive uric acid electrochemical sensor with novel hybrid nanocomposites. *Biosensors and Bioelectronics* 29 102– 108. doi:10.1016/j.bios.2011.08.001



Dopado de nitruros de carbono grafítico con nanopartículas metálicas (oro, plata y cobre) para su aplicación como biosensor de peróxido de hidrógeno.

U. Sierra¹, E. Cuara¹, J. A. Mercado Silva¹, J. A. Cortés Vargas¹, E. D. Barriga Castro¹, M. Valle Orta¹, S. Fernández¹.

*¹ Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, 25294, Saltillo, Coahuila, México.
uriel.sierra@ciba.edu.mx

Palabras Clave: Nitruros de carbono, biosensado, peróxido de hidrógeno

Resumen

En este trabajo se describen materiales de nitruro de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) dopados con nanopartículas de oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu) para su aplicación como biosensor electroquímico de contenidos de peróxido de hidrógeno en disoluciones acuosas. La síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se realiza a través de pirolisis a 550 °C a partir de diferentes moléculas orgánicas (melamina, diciandiamida y/o urea). El dopado de estos materiales con nanopartículas metálicas se realizó por dos métodos distintos utilizando soluciones acuosas de sales de Au, Ag o Cu: 1) suspensiones de estas disoluciones en presencia de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ utilizando punta ultrasónica y realizando una reducción con ácido ascórbico y 2) el tratamiento de estas suspensiones en presencia de sales de etilenglicol con adiciones de cantidades de hidróxido de sodio (NaOH). Los materiales obtenidos se caracterizaron por DRX, SEM, TEM, Raman, TGA y su aplicación como biosensor de H_2O_2 fue seguido por voltamperometría cíclica (CV).

Introducción

La determinación de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) es importante debido a que es un intermediario de interés en temas biomédicos, medioambientales y de análisis industriales. También es usado como agente oxidante en la industria clínica, farmacéutica y alimentaria [1]. El H_2O_2 es una de las especies más reactivas y estables del oxígeno participando en el envejecimiento celular, muerte celular, proliferación celular y como señal celular. El alto contenido de H_2O_2 en el cuerpo humano ocasiona daños en el sistema nervioso central, causando enfermedades como el Parkinson, Alzheimer y la esclerosis lateral amorfía. La concentración es baja de H_2O_2 en el cuerpo humano en condiciones normales, sin embargo, con patologías puede incrementarse y es por esto el interés de tener biosensores capaces de detectar rápidamente las concentraciones de H_2O_2 . Una de las técnicas más utilizadas es la cuantificación por método electroquímico que permite verificar de manera efectiva una alta sensibilidad a la molécula, es muy simple, tiene bajo costo y un alto nivel de confiabilidad [2].

Los nitruros de carbono grafíticos ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) son estructuras laminares similares al grafito, presentan interesantes propiedades fisicoquímicas debido a los núcleos de s-triazina que lo forman [3]. Los nitruros de carbono (gCN) se conocen desde la antigüedad, pero fue hasta el año 2009 en que se divulga la generación de hidrógeno bajo la irradiación de luz visible de suspensiones acuosas de gCN [4-5]. Después de este hecho, estos materiales generaron gran interés siendo las propiedades de fotocatálisis, la principal línea de investigación de los gCN. Por otro lado, el dopaje de nitruros de carbono grafitico con nanopartículas metálicas o de óxidos de metales para fines de biosensado ha sido poco estudiado. Existe solo un ejemplo de manufactura de compuestos de gCN con nanopartículas de cobre como materiales miméticos de peroxidases, empleados en la detección colorimétrica de peróxido de hidrógeno o

glucosa a través de la oxidación de 3,3',5,5'-tetrametillbencidina (TMB) a pH 3 [6]. Mismo caso sucede con el dopaje con nanopartículas de plata, donde solo dos ejemplos existen de estos materiales, el primero para la detección de H_2O_2 y el segundo para determinación de glucosa [7-8]. Con respecto al uso de nanopartículas de oro, no existen ejemplos disponibles de medición electroquímica de peróxido de hidrógeno con nitruros de carbono, sin embargo, en un artículo de Darabdhara y colaboradores se describe un material de gC_3N_4 decorado con Au-Ni con actividad mimética de peroxidasa con el que determinan colorimétricamente contenidos de glucosa. Dada esta ausencia, exploramos métodos para fabricarlos y evaluar su desempeño como materiales de medición electroquímica de contenidos de peróxido de hidrógeno. Se ha encontrado que los nitruros de carbono grafíticos pueden ser decorados con facilidad por tratamiento reductivo *in situ* de suspensiones de gCN con soluciones de sales precursoras de los metales, generando los compuestos gCN-metal correspondientes.

Materiales y método

Los nitruros de carbono grafíticos fueron sintetizados por pirólisis de melamina, diciandiamida o urea en atmósfera no controlada, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta 550 °C, manteniendo esta temperatura durante 4 horas. Después de enfriar de forma natural, los sólidos se molieron para obtener polvos ligeramente amarillos. Se estudiaron dos métodos de síntesis de los nanocompuestos g-C₃N₄-nanopartícula metal; Primero se prepararon suspensiones de los g-C₃N₄ en cantidades variables de peso/volumen (mg/mL) en agua y se someten a 10 minutos a tratamiento de ultrasonido utilizando un sonotrodo (Q Sonica modelo Q700) a un 60 % de amplitud. A las suspensiones se añadieron soluciones acuosas de sales de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), plata (AgNO_3) u oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en proporciones adecuadas para, después de la reducción de la mezcla de reacción, generar compuestos de g-C₃N₄-M con diferentes contenidos en peso de gCN a metal. Las mezclas se sonicaron durante 10 minutos, y después se agregó ácido ascórbico en diferentes relaciones molares de catión:ácido ascórbico, manteniendo el tratamiento con ultrasonido por 15 minutos adicionales. Las suspensiones se filtraron por vacío y los sólidos se lavaron repetidamente con agua, etanol y finamente acetona; los sólidos se secaron a 70 °C durante 12 horas. El segundo método de base en moler los nitruros de carbono grafíticos obtenidos por pirolisis y se mezclan con etilenglicol en diferentes proporciones de peso:volumen. Para la preparación de g-C₃N₄-Cu, las mezclas se colocan en un matraz bola, manta de calentamiento y agitación magnética, a la suspensión se agrega la cantidad necesaria de sal de cobre (sulfato de cobre pentahidratado, nitrato de cobre o acetato de cobre) para obtener materiales de GCN-Cu. La mezcla se calienta hasta su punto de ebullición y rápidamente se le adiciona hidróxido de sodio o potasio disuelto en EG; la agitación magnética y el calentamiento se continúa de 15 a 60 minutos observando el cambio de coloración del material suspendido.

Resultados y discusión.

Los compuestos de g-C₃N₄-nanopartícula metálica se caracterizaron por diferentes técnicas: SEM, TEM, Raman, DRX y TGA. En la figura 1, se muestran imágenes de TEM de las tres nanopartículas obtenidas (Ag, Au, Cu) soportadas sobre láminas de g-C₃N₄. La morfología en los tres casos es de nanopartículas esféricas con unos diferentes tamaños.

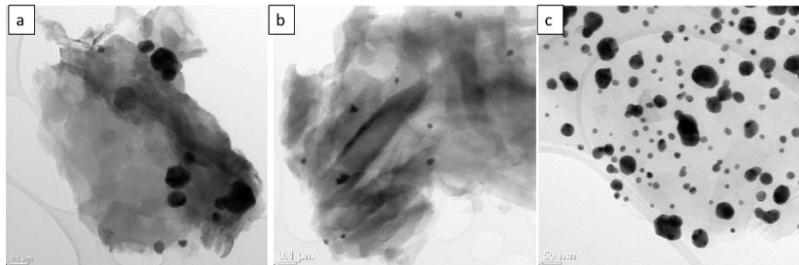


Figura 1. Imágenes de TEM de g-C₃N₄ con nanopartículas metálicas de a) cobre, b) plata y c) oro.

En la figura 2 se muestran las mediciones electroquímicas para el biosensado en diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno utilizando los materiales compuestos de 2a) cobre, 2b) plata y 2c) oro. Las tres muestras tienen señales de detección de eH₂O₂, sin embargo, la plata es la que muestra los resultados más evidentes en la detección de esta molécula.

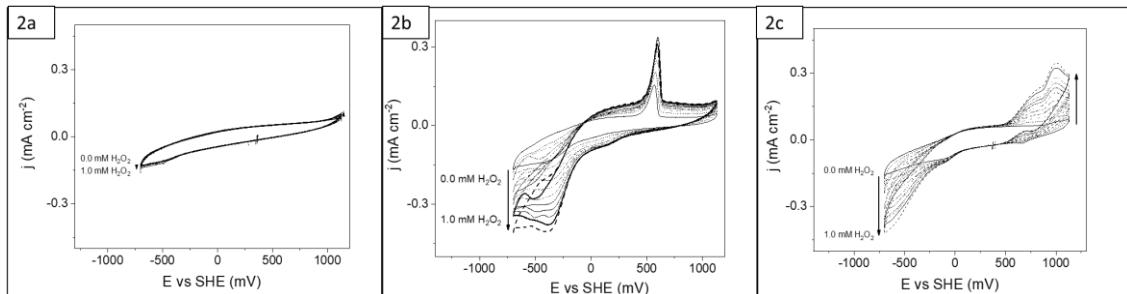


Figura 2. Voltamperometría cíclica de g-C₃N₄ con nanopartículas metálicas de a) cobre, b) plata y c) oro.

El proceso de dopado de los materiales de nitruro con nanopartícula es muy simple, lo que hace que sea económico y los resultados obtenidos son comparables con los vistos en la literatura científica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los Laboratorios Nacionales CONACyT y al CIQA.

Referencias

- Wei Chen, Shu Cai, Qiong-Qiong Ren, Wei Wen and Yuan-Di Zhao. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. *Analyst*. 2012. 137: 49.
- S. Yuvasree and J. Balavijayalakshmi. Graphene based nanocomposites for electrochemical detection of H₂O₂. *Mat. T. Proceed.* 2019. 18: 1740-1745.
- Michio Inagaki, Tomoki Tsumura, Tarou Kinumoto, Masahiro Toyoda. Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon*. 2019. 141: 580-607.
- Yao Zheng, Jian Liu, Ji Liang, Mietek Jaroniec and Shi Zhang Qiao. Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy Environ. Sci.* 2012. 5: 6717.
- Yong Wang, Xincheng Wang and Markus Antonietti. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angew. Chem. Int.* 2012. 51: 68-69.
- Nan Wang, Zhenwei Han, Hai Fan and Shiyun Ai. Copper nanoparticles modified carbon nitride nanosheets as peroxidase mimetic for glucose detection. *RSC. Adv.* 2015. 5: 91302.
- Manas Kumar Kundu, Mriganka Sadhukhan and Sudip Barman. Ordered assemblies of silver nanoparticles on carbon nitride sheets and their application in the non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide and glucose. *J. Mater. Chem. B*. 2015. 3: 12589.
- Aftab Ahmed, Akhtar Hayat, Mian Hasnain Nawaz, Peter John, Muhammad Nasir. Construction os sponge-like graphitic carbon nitride and silver oxide nanocomposite probe for highly sensitive and selective turn-off fluorometric detection of hydrogen peroxide. *Journal of Colloid and interface Science*. 2020. 558: 230-241.
- Gitashree Darabdhara, Jijnasa Bordoli, Prasenjit Manna, Manash R. Das. Biocompatible bimetallic Au-Ni doped graphitic carbon nitride sheets: A novel peroxidase-mimicking artificial enzyme for rapid and highly sensitive colorimetric detection of glucose. *Sensors & Actuators: B. Chemical*. 2019. 285: 277-290.



Materiales Híbridos Nanoestructurados y Multifuncionales como Electrodos para Celdas Solares

E. Vences Alvarez*, P. M. Olmos Moya*, L. F. Cházaro Ruiz*, J. R. Rangel Méndez*,

* 1 División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México.

Palabras Clave: Celdas Solar, TiO₂, Carbono, Células fotovoltaicas, Energía

Resumen

La creciente demanda de energía ha dirigido a las nuevas investigaciones hacia la búsqueda de nuevas alternativas como las celdas solares. Para ello es fundamental contar con un fotoelectrodo con propiedades favorables a partir de un material con un área de superficie específica alta, mesoporosidad apropiada, morfología estructural controlada, buena eficiencia de captación de luz (LHE), absorción de luz UV-visible, energía de banda prohibida adecuada (E_{bg}), etc. Para ello, en el presente estudio se sintetizaron materiales híbridos de TiO₂ dopados con carbono mediante un método solvotermal asistido por microondas de un solo paso. Se realizó una caracterización mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂, XRD, SEM, UV-vis/DR, así como de las propiedades electroquímicas y fotoelectroquímicas del TiO₂-C. El material híbrido de TiO₂-C tiene una superficie BET considerable (150 a 300 m²/g), alta mesoporosidad, una propiedad óptica extraordinaria con E_{bg} 2.6 eV y un excelente comportamiento fotoelectroquímico bajo iluminación debido a la eficiente transferencia de electrones, que fue revelado por estudios electroquímicos. Dicho rendimiento electroquímico y photocatalítico se puede atribuir a la sinergia que existe entre el carbono y el TiO₂. Estos resultados muestran que la película de TiO₂-C es un candidato potencial como fotoelectrodo para celdas solares sensibilizadas.

Introducción

El consumo de energía es una necesidad prioritaria para el desarrollo de la gran variedad de actividades humanas, que a su vez ha provocado un aumento de la contaminación del medio ambiente en las últimas décadas. Esto nos ha conducido a evaluar el potencial de fuentes de energía renovables. La luz solar es una fuente de energía atractiva, limpia y renovable que se puede convertir en energía fotovoltaica capaz de abastecer la demanda mundial de energía (1). Por lo tanto, una alternativa son las celdas fotovoltaicas, debido a que éstas podrían proveer la demanda creciente de energía (1). La fotosensibilidad del TiO₂ se puede lograr mediante la síntesis de esferas huecas de TiO₂ dopadas con carbono lo que provoca una interacción favorable con la energía solar [6–9]. Matos et al. (2) reportaron la síntesis solvotérmica de esferas huecas híbridas Carbono-TiO₂ en un solo paso. Este compuesto desarrolló una textura mesoporosa y la fase cristalina del TiO₂ fue principalmente anatasa. Estas esferas híbridas, TiO₂-C, mostraron una alta fotoactividad en el rango visible para la degradación de azul de metileno, lo cual fue atribuido a una brecha de energía más baja (3.00 eV) que la de semiconductores comerciales como el TiO₂-P25 (3.22 eV). Actualmente, los procesos fisicoquímicos avanzados requieren materiales con una combinación de propiedades que no se encuentran en materiales convencionales. Los materiales formados por la combinación de compuestos orgánicos e inorgánicos son una alternativa para preparar nuevos materiales multifuncionales con propiedades superiores a las de los constituyentes individuales (3). Debido a lo anterior, el objetivo de este trabajo de investigación fue sintetizar TiO₂ incorporando átomos de carbono

como agentes dopantes del tipo quantum-dot, de forma que se obtenga un aumento en el área específica y por ende en la incorporación de centros de dispersión, para incrementar la eficiencia de la captación de luz (LHE) del fotoánodo.

Métodos

El TiO₂ dopados con carbono (TiO₂-C) se sintetizó entre 110 y 130 °C por un intervalo de tiempo de 15 a 60 min. El precipitado obtenido se lavó con etanol repetidas veces y se secó en una estufa a 80 °C. El material seco se sometió a un tratamiento térmico entre 200 y 450 °C de 2 a 5 horas con el fin de remover el exceso de carbono en el material de TiO₂-C. Posteriormente se realizó la caracterización fisicoquímica, electroquímica y fotovoltaica del material.

Resultados y Discusión

Los espectros DR/UV-vis representados como la función de Kubelka-Munk de la reflectancia F(R) frente a la energía de la luz de excitación para las muestras de TiO₂-C antes y después de calcinar se muestran en la Figura 1. Se incluyen TiO₂-P25 con fines comparativos. Los espectros DR/UV-vis mostraron la típica banda ancha de absorción, atribuida al proceso de transferencia de carga de O²⁻ a Ti⁴⁺ responsable de la banda prohibida de los semiconductores. En la Figura 1a se puede observar un aumento de reflectancia a una longitud de onda superior a 200 nm en los materiales TiO₂-C y los TiO₂-C calcinados. Este aumento de reflectancia se debe a que la absorción de fotones aumenta en el rango visible en los materiales híbridos. Esto puede atribuirse a la presencia de grupos funcionales fotosensibles en la superficie del material híbrido, considerando que el TiO₂ es un semiconductor indirecto (4). En la Figura 1b se observa que las muestras de TiO₂-C calcinadas presentaron un corrimiento hacia el rojo en el rango visible en comparación con el TiO₂-P25. Las energías de banda prohibida de las muestras se estimaron a partir de las líneas tangentes en los gráficos de la función Kubelka-Munk modificada (4). Los materiales TiO₂-C_1 y TiO₂-C_2 presentaron E_{bg} < 3.0 eV en comparación con el resto de los materiales; debido a ello se eligieron estos materiales para los posteriores análisis.

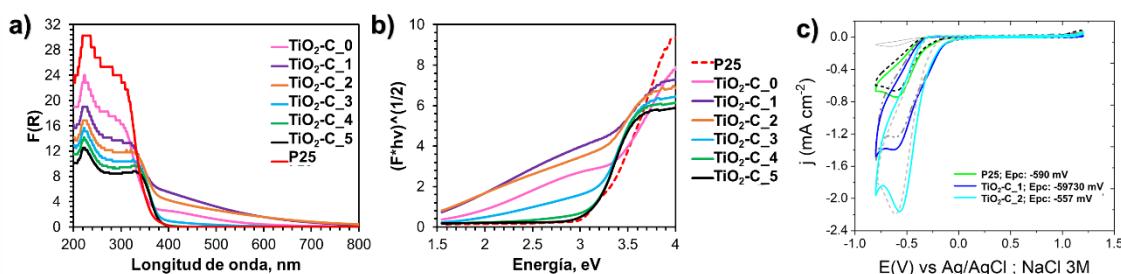


Figura 1. Espectros DR/UV-vis representados como la función de Kubelka-Munk de la **(a)** reflectancia F(R) de TiO₂-C y en **(b)** función a $(F(R) \cdot h\nu)^{1/2}$. Curvas de voltamperometría cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) obtenidas en la oscuridad y bajo excitación de 365 nm, en solución 1 M de LiClO₄ EtOH para electrodos FTO/TiO₂-C y FTO/TiO₂-P25 **(c)**.

Las voltamperometría cíclicas (CVS) en la oscuridad y bajo iluminación se realizaron para entender las propiedades electroquímicas del TiO₂ dopado con carbono. Los experimentos se llevaron a cabo en una ventana de potencial de 0.8 a -0.8 V *frente a* Ag/AgCl/NaCl 3 M, a una velocidad de barrido (v) de 20 mV s⁻¹ (Figura 1c). El escaneo de potencial comenzó en dirección catódica desde el potencial de circuito abierto (E_{OCP}). La corriente catódica comenzó a aumentar a potenciales cercanos a -0.2 V con la película de TiO₂-C_1 y TiO₂-C_2 revelando un pico ancho a -0.5 V. Se

observó un rápido aumento de la corriente hasta lograr $E_{\lambda} = -0.8$ V donde se invirtió el barrido de potencial con una rápida disminución de la corriente catódica. Luego, la corriente disminuyó de nuevo y se reveló un pico anódico E_{pc} a 0.78 V, lo cual se asocia a la reacción de oxidación del electrodo que puede derivar en el desprendimiento de oxígeno en la interfase. Finalmente, cuando se alcanzó un potencial de 0.8 V y se invirtió el barrido, la corriente volvió a ser muy pequeña hasta que se alcanzó el punto de inicio del barrido. El pico catódico de los CVs está relacionado con captación de electrones en los sitios superficiales del TiO₂. El aumento de las corrientes catódicas en $E_{\lambda} = -0.6$ V y el pico anódico en -0.8 V se pueden asociar con la adsorción y desorción de protones (5). En presencia de iluminación, las muestras presentaron la misma corriente en sus respuestas voltamperométricas, que en la oscuridad, alcanzando una meseta de corriente anódica de acuerdo con las propiedades semiconductoras del TiO₂ (6). Además, la densidad de la fotocorriente fue mucho mayor para el TiO₂-C_2 ($1.45 \pm 1.2E^{-3}$ mA/cm²) con respecto al TiO₂-C_1 ($1.45 \pm 1.2E^{-3}$ mA/cm²) de hasta 1.5 órdenes de magnitud, que refleja principalmente un impacto de rendimiento más electrocatalítico del fotoelectrodo (Tabla 1). Finalmente, la respuesta de fotocorriente más alta de TiO₂-C_2 está relacionada con una mayor área de superficie electroactiva del electrodo de 1.3 cm² (Tabla 1), lo que puede estar asociado con el tamaño de partícula del material.

Tabla 1. Características electroquímicas del TiO₂-C comercial (P25) y sintetizados.

Material	j fotoeléctrico (mA · cm ⁻²)	Afotoelectroativo (cm ²)	Sitios fotoelectroactivos E17 (q ^{+/·})	K ^o pct (C · cm ⁻² · s ⁻¹)
P25	$-0.725 \pm 2E^{-3}$	$0.35 \pm 1E^{-3}$	4.2 ± 0.3	$0.40 \pm 1E^{-3}$
TiO ₂ -C_1	$-1.45 \pm 1.2E^{-3}$	$0.92 \pm 2.5E^{-3}$	6.3 ± 0.7	$0.62 \pm 0.6E^{-3}$
TiO ₂ -C_2	$-2.2 \pm 0.8E^{-3}$	$1.3 \pm 2E^{-3}$	8.7 ± 0.2	$0.86 \pm 1E^{-3}$

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del proyecto número 245467 de la convocatoria 2014-02 de Proyectos de Ciencia y Tecnología Aplicada a Temas de Frontera de CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética. Asimismo, se agradece el apoyo técnico de Carmen Rocha Medina, Beatriz Rivera Escoto y Elizabeth Isaacs.

Referencias

- (1) M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, *Nature*. 414 (2001) 338–344.
- (2) J. Matos, et al. Titirici, Solvothermal carbon-doped TiO₂ photocatalyst for the enhanced methylene blue degradation under visible light, *Appl. Catal. Gen.* 390 (2010) 175–182.
- (3) P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinarity, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511–525.
- (4) J. Matos, et al, Influence of activated carbon in TiO₂ and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas–solid regime, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 170–180.
- (5) S. Palmas, et al. On the redox behaviour of glycerol at TiO₂ electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012), pp. 2493-2502
- (6) J. Matos, et al. Nanocrystalline carbon-TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells Carbon, 53 (2013), pp. 169-181.



Propiedades fotoelectroquímicas de materiales de óxido de cobre dopado con carbono

P. Muñoz-Flores^{1,2,3*}, J. Matos^{3,4*}, P. S. Poon¹, E. S. Larrea,^{5,6} J. Iniesta⁷, C.O. Ania⁵

¹ Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Coronel, Chile

² Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

³ Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable, Santiago, Chile

⁴ Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, 8900000 Santiago, Chile

⁵ CEMHTI, CNRS (UPR 3079), Université d'Orléans, 45071 Orléans, Francia

⁶ Le Studium Research Fellow, Loire Valley Institute for Advanced Studies, Orléans & Tours, France

⁷ Dpt. Química Física & Instituto de Electroquímica, Univ. Alicante, E-03080 Alicante, España

Palabras Clave: fotoelectroquímica, óxidos de cobre, semiconductores

Introducción

En los últimos tiempos se ha estudiado ampliamente el uso de la energía solar como fuente de energía sostenible, debido a su contribución al desarrollo de nuevas tecnologías. En este contexto, las reacciones fotoquímicas tienen una particularidad porque utilizando las energías adecuadas es posible producir la excitación de los estados moleculares electrónicos, lo que induce la rotura de los enlaces químicos [1,2]; proporcionando una contribución importante en la producción y conversión de energía. Por este motivo, la investigación de semiconductores inorgánicos que sean estables, no tóxicos, económicos y con posiciones de banda electrónica adecuadas para una absorción eficiente de la luz visible, está creciendo considerablemente [3,4]. Entre los diferentes semiconductores, los óxidos de cobre son materiales atractivos por su baja toxicidad y costo, además de la fácil disponibilidad. Igualmente, se emplean para aplicaciones fotoelectroquímicas y fotovoltaicas debido a su baja banda prohibida [5,6].

Este trabajo explora las propiedades fotoelectroquímicas de nuevos catalizadores de óxido de cobre que contienen carbono, preparados por un tratamiento solvotermal de dos pasos. Se ha prestado especial atención a la correlación entre las propiedades ópticas y fotoelectroquímicas de los materiales. Los estudios se realizaron en un sistema estándar de tres electrodos, utilizando el material activo soportado sobre una lámina de titanio como electrodo de trabajo sumergido en un electrolito inerte. Se estudió el comportamiento voltamétrico de los materiales, registrándose también curvas de potencial del electrodo a circuito abierto y las respuestas de photocorriente de los electrodos bajo condiciones de encendido/apagado de la radiación luminosa simulada.

Materiales y métodos

Los catalizadores se prepararon siguiendo un procedimiento de dos pasos utilizando un método solvotermal, empleando como precursores furfural y acetilacetato de cobre. Luego, las materias primas se trataron térmicamente mediante una calorción a 350°C y pirólisis a 800°C, hasta obtener los materiales denominados: Cu4-350-O2 y

Cu4-800-N2. Para la preparación de los electrodos, se formó una tinta mezclando dichos materiales (90% p/p), fluoruro de polivinilideno (10% p/p) y N-metilpirrolidona como disolvente. A continuación, con el material activo, se revistió una superficie de hoja de titanio y luego los electrodos se secaron a 60°C durante la noche para evaporar el disolvente. La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante isoterma de adsorción/desorción de N₂, difracción de rayos X y espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa. Además, se realizó la caracterización por espectroscopía de rayos X de los electrodos antes y después de las medidas fotoelectroquímicas.

Las mediciones fotoelectroquímicas de los electrodos se registraron en una celda electroquímica estándar de tres electrodos. Se utilizó grafito y Hg/HgSO₄ (SME) saturado en K₂SO₄, como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. Los electrodos preparados, con un área geométrica de 1x1 cm, se sumergieron en una disolución acuosa de 0.5 M Na₂SO₄ como electrolito inerte, y se colocaron frente a la fuente de radiación. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. El comportamiento electroquímico de los electrodos se exploró mediante voltamperometría cíclica en un rango de potencial entre -1000 y +400 mV vs SME, con un barrido potencial de 10 mV/s bajo condiciones de oscuridad. Las respuestas de photocorriente transitoria bajo ciclos de iluminación (encendido/apagado) se obtuvieron a un potencial de electrodo constante entre -1000 y +400 mV vs SME. Previamente, se alcanzó una intensidad de corriente estable para cada potencial de electrodo aplicado antes de la radiación. Las respuestas fotoelectroquímicas se midieron varias veces en diferentes electrodos para evaluar la reproducibilidad.

Resultados y discusión

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales Cu4-350-O2 y Cu4-800-N2 muestran que ambos presentan una gran absorción de fotones en la región UV-vis. El material pirolizado (Cu4-800-N2) presenta una mayor absorbancia en comparación con el calcinado (Cu4-350-O2). En cuanto a la porosidad, el material Cu4-800-N2 presentó una isoterma de adsorción de nitrógeno de tipo IV con un bucle de histéresis, lo que indica que el semiconductor tiene una estructura mesoporosa. Este material posee un área superficial moderada (ca. 90 m²·g⁻¹), con una contribución de microporos de aproximadamente el 48%. En cambio, el material Cu4-350-O2 presentó una porosidad más baja, con un área superficial de 4 m²·g⁻¹, con una isoterma de adsorción de tipo II. Estos resultados apuntan hacia una correlación entre el desarrollo textural y el contenido en carbono de las muestras, puesto que la muestra pirolizada presenta mayor contenido de carbono que calcinada (y mayor porosidad).

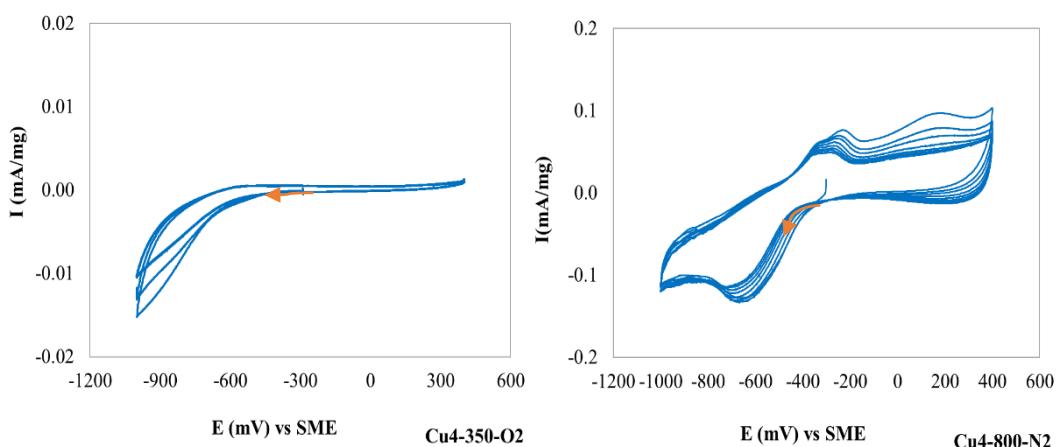


Figura 1. Voltametría cíclica bajo oscuridad para los materiales Cu4-350-O2 y Cu4-800-N2



Del estudio fotoelectroquímico, no se observaron picos anódicos o catódicos en el perfil voltamétrico del material Cu4-350-O2, lo que indica que no hay procesos de oxidación o reducción de las especies de cobre en la ventana de potencial estudiada, como se muestra en la Figura 1. En cambio, en la voltamperometría cíclica de la muestra pirolizada se observó un pico de oxidación en torno a -300 mV y un pico de reducción aproximadamente a -730 mV, ambos relativos a reacciones redox de diferentes especies de cobre. Comparando el comportamiento de estos materiales con medidas realizadas sobre electrodos de óxidos de cobre I y II, se puede concluir que el material Cu4-350-O2 contiene predominantemente óxido de cobre (II) como fase activa, mientras que la muestra Cu4-800-N2 contiene óxido de cobre I. Esto tiene concordancia con los resultados obtenidos por XRD en ambos materiales.

Una vez alcanzado un perfil voltamétrico estable con 6 y 60 ciclos para el material calcinado y pirolizado, respectivamente, se midió el potencial de circuito abierto (OCP) en condiciones de oscuridad y bajo irradiación, frente al tiempo. Para ambos materiales, se observó un aumento del valor del potencial a circuito abierto hacia valores positivos al iluminar los electrodos; esto es debido a la formación de portadores de carga durante la iluminación, y sugiere un comportamiento típico de semiconductores de tipo p. Además, se registraron photocorrientes catódicas tras la iluminación de los materiales, tanto en presencia y ausencia de aire, lo que demuestra que se producen reacciones de transferencia de carga en la interfase de los electrodos durante la iluminación. Dichas reacciones de transferencia de carga involucran probablemente a las especies de cobre de los electrodos. La estabilidad de las especies activas de cobre en ciclos de iluminación prolongados se ha explorado utilizando diversas técnicas y se ha correlacionado con el rendimiento photocatalítico de los materiales para la degradación de colorantes. Se puede concluir que mediante el estudio fotoelectroquímico de los materiales se confirmó la presencia de óxidos de cobre para el material calcinado como el pirolizado. Además, por medio del estudio del potencial de circuito abierto bajo ciclos de iluminación, se observó un comportamiento típico de semiconductores tipo p en ambos materiales. Finalmente, de las mediciones de photocorrientes se demostró que las reacciones de transferencia de carga son debidas a la presencia de especies de cobre.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo de Chile por el apoyo financiero de los siguientes proyectos: FONDECYT 1190591, FONDEF ID15I20321, REDES 17004, PIA/APOYO CCTE AFB170007, y Núcleo Milenio en Procesos Catalíticos hacia la Química Sustentable.

Referencias

1. Gomis-Berenguer A., Celorio V., Iniesta J., Fermin D.J. and C.O. Ania. (2016). Nanoporous carbon/WO₃ anodes for an enhanced water photooxidation. *Carbon*. 108, 471-479.
2. Gomis-Berenguer A., Velasco L. F., Velo-Gala I. and C. O. Ania. (2017). Photochemistry of nanoporous carbons: Perspectives in energy conversion and environmental remediation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 490, 879–901.
3. Fujishima A. and Honda K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 238, 37-38.
4. Bard A.J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. *J. Photochem*. 10, 59-75.
5. Tahir D. and Tougaard S. (2012). Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Phys Condens. Matter*. 24,175002.
6. Niveditha V., Fatima M. J. J. and Sindhu S. (2016). Comprehensive Interfacial Study of Potentio-Dynamically Synthesized Copper Oxide Thin Films for Photoelectrochemical Applications. *Journal of The Electrochemical Society*.163 (6), 426-433.

CAPITULO 4.
REMOCIÓN DE CONTAMINANTES CON MATERIALES
DE CARBONO

Membranas de Óxido de Grafeno para Filtración de Agua

A. Morelos-Gomez,^{*} R. Cruz-Silva,^{*,**} J. Ortiz-Medina,^{***} K. Takeuchi,^{*,**} M. Terrones,^{**,****} M. Endo^{*,**}

^{*} Global Aqua Innovation Center, Shinshu University, Nagano, Japan

^{**} Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, Nagano, Japan

^{***} Facultad de Ingeniería, Universidad Panamericana, Aguascalientes, México

^{****} Department of Materials Science and Engineering, Department of Chemistry, and Department of Physics, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, USA

Palabras Clave: óxido de grafeno, membrana, filtración

Resumen

La demanda de agua potable aumenta con el incremento de la población dando lugar al decremento de las fuentes naturales de agua, por lo cual es necesario implementar métodos para la reclamación de agua y asegurar la formación de sociedades autosustentables. Las membranas de óxido de grafeno han sido estudiadas para la desalinización de agua de mar, filtración de pigmentos y separación de solventes, aunque existen pocos métodos para producir membranas grandes para filtración de agua. Además, la estabilidad química y anti-incrustación son necesarias para tener nuevas membranas candidato para aplicaciones reales. En este trabajo, presentamos membranas preparadas mediante espreno para la filtración de agua. Las membranas fueron hechas con dispersiones de óxido de grafeno (GO) y una mezcla de óxido de grafeno/grafeno de pocas capas (FLG). El rechazo de sal alcanzo un máximo de 90% de rechazo de NaCl y flujo de permeación de $9.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Para probar su estabilidad química, las membranas fueron sumergidas en una solución de hipoclorito de sodio (200 ppm), un compuesto típicamente usado en procesos industriales para membranas de filtración de agua. Se observó que las membranas con GO/FLG tuvieron una mayor resistencia química que las membranas con GO. Estos resultados demuestran que las membranas basadas en GO son prometedoras para aplicaciones reales como desalinización, alimentos, aguas residuales, etc.

Introducción

Para obtener agua potable en gran escala se puede implementar la tecnología de membranas de filtración. Típicamente estas consisten en membranas poliméricas de poliamida, aunque son susceptibles a incrustación de material orgánica durante su operación y presentan baja estabilidad química ante lavado con cloro usado en procesos industriales. Esto genera la necesidad de crear membranas con otros materiales.

Las membranas de GO se han estudiado para el rechazo de sal y tintas en agua, y con el tiempo el desarrollo de su capacidad de separación ha ido mejorando. Sin embargo, muchos de los métodos para producir de estas membranas están basada en filtración a vacío y por desplazamiento con barra, los cuales presentan sus propios retos para escalamiento [1,2] Además sus propiedades de estabilidad química y anti-incrustación no han sido estudiadas extensivamente. En este trabajo presentamos membranas basadas en GO para rechazo de sal con estabilidad química ante GO y propiedad de anti-incrustación de proteínas. [3]

Materiales y Métodos

Una membrana soporte de polisulfona fue sumergido en una solución de polivinilalcohol (PVA, 1% en peso) durante 1 hora y luego fue secado en condiciones ambientales. Despues, una solución de GO/FLG fue rociado con un aerógrafo sobre el soporte y calentado a 100 °C por 1 h. Luego la membrana fue tratada con una solución de CaCl₂ (5% en peso) por 1 h. Se prepararon varias membranas con distintos contenidos de GO/FLG entre 0% y 100% de GO.

Resultados y Discusión

Las hojas de GO tuvieron un tamaño lateral de 12 mm y poros de 2 nm que cubren 1% del área de la hoja de GO, y el FLG tuvo entre 2 y 16 capas de grafeno con un tamaño lateral hasta de 3 mm. La superficie de GO muestra grupos carboxilos y epoxy mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X.

Las pruebas de filtración de agua salada (0.2% en peso de NaCl) fueron realizadas bajo 5 MPa en un sistema de flujo transversal. Las membranas presentaron excelente resistencia a delaminado por el flujo de agua hasta 1000 ml/min (Figura 1a). Indicando que el PVA mejora la adhesión de GO con polisulfona. A un contenido de 25% de GO las membranas presentaron un flujo de permeación de $9.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ y disminuye al aumentar el contenido de GO. El máximo rechazo de NaCl fue de 90% al tener 100% GO (Figura 1b). Al estudiar membranas de GO/nanotubos de doble pared (GO/DWCNT) el flujo de permeación fue mayor que con GO y GO/FLG, aunque el rechazo de NaCl fue menor debido al mayor diámetro de DWCNT.

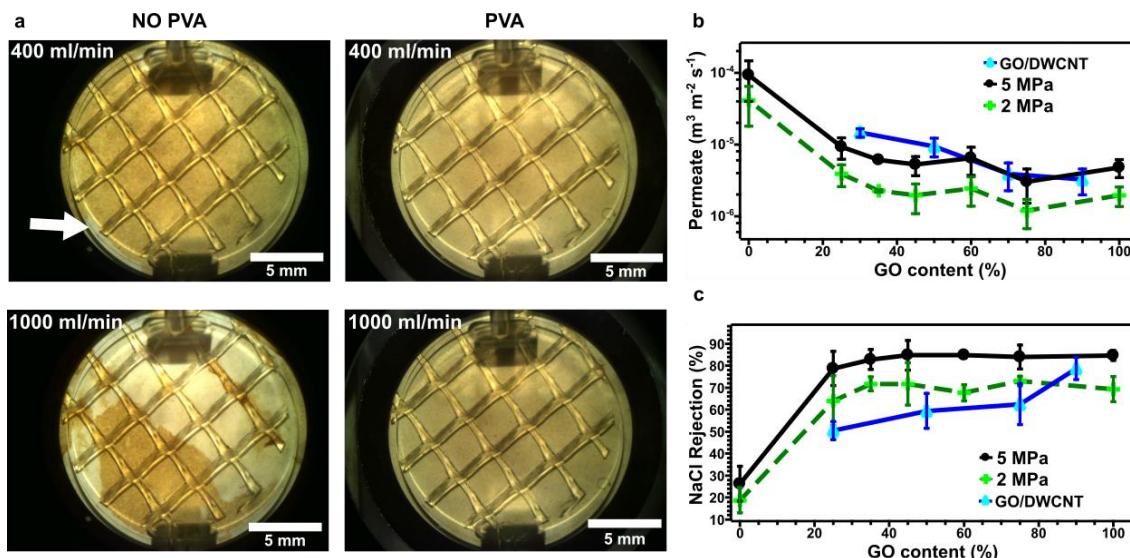


Figura 1. (a) Fotografías de membranas de GO/FLG con y sin PVA bajo un flujo transversal de agua de 400 y 1000 ml/min después de 1 h. (b) Flujo de permeación y rechazo de NaCl usando membranas de GO/FLG con distintos contenidos de GO, y GO/DWCNT para comparación.

En otros experimentos se filtró una mezcla de tintas de Rodamina B y Azul Acido 9, los cuales tienen carga positiva y negativa, respectivamente. La mezcla de ambos tintes fue de 50%, y al filtrarlo con una membrana de GO/FLG de 25% en peso GO se obtuvo un aumento en el contenido de Rodamina B hasta de 96% en peso. El potencial Z de la membrana muestra que las membranas de GO/FLG tienen un potencial de -16 mV a un pH de 7.2, y en difracción de rayos-X se encontró una distancia interlaminar de 14 Å. El rechazo de sal y tintas es atribuido a la interacción de cargas y la distancia interlaminar de las hojas de GO.

En pruebas de resistencia al cloro, se sumergieron las membranas en una solución de NaClO (200 ppm) por un día. Se observó que las membranas con FLG mantuvieron mejor el rechazo de sal que las membranas de GO, y el flujo de permeación fue



Capítulo 4. Remoción de Contaminantes con Materiales de carbono

semejante en ambas membranas. Además, se probó la anti-incrustación a proteínas con lisozima y albúmina de suero bovino (BSA), las cuales tienen carga positiva y negativa, respectivamente. Estas fueron dispersadas en agua (200 ppm) y usadas para filtración. Mediante microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica no se observaron depósitos de BSA y se observó una cantidad baja de partículas de lisozima.

Referencias

1. Han Y, Xu Z., Gao C. (2013) Ultrathin Graphene Nanofiltration Membrane for Water Purification. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3693-3700
2. Abozar A., et. al. (2016) Large-area graphene-based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide. *Nature Communications*, **7**, 10891
3. Morelos-Gomez A., et. al. (2017) Effective NaCl and dye rejection of hybrid graphene oxide/graphene layered membranes, *Nature Nanotechnology*, **12**, 1083-1088

Agradecimientos

A.M.G., R.C.S., K.T. y M.E agradecen el apoyo de Center of Innovation Program, Global Aqua Innovation Center for Improving Living Standards and Water Sustainability, from the Japan Science and Technology Agency (JST).

Adsorción de emisiones evaporativas de gasolina en nanotubos de carbono sintetizadas sobre un biochar macroporoso

J. J. Gutiérrez Martínez*, J.R. Rangel Méndez*

*División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4ta sección CP. 78216. San Luis Potosí, México.

*Corresponding author. E-mail: joel.gutierrez@ipicyt.edu.mx

Palabras clave: Fibras carbonizadas, Nanotubos de carbono, Adsorción de COVs.

Introducción

La gasolina está conformada principalmente por compuestos orgánicos volátiles (COVs), mientras que sus emisiones están mayormente constituidas por hidrocarburos de bajo peso molecular (C4-C7) [1]. En la actualidad, una gran cantidad de países han legislado el control de emisiones de gasolina para reducir los impactos ambientales que éstas causan. Por lo tanto, la captura y reúso de estas emisiones evaporativas, principalmente en automóviles, es tema de interés económico y ambiental. Para contrarrestar esta problemática, los automóviles han sido equipados con un dispositivo conocido como “cánister”, el cual consiste en un recipiente empacado de carbón activado microporoso. La alta área específica del carbón activado lo convierte en el adsorbente más utilizado para la remoción de COVs. Sin embargo, su microporosidad tiene serias restricciones difusionales durante la adsorción de COVs, así como en la regeneración del adsorbente [2]. En un estudio previo, se reportó la síntesis de un biochar macroporoso a partir del residuo agroindustrial bagazo de agave, obteniendo cinéticas de adsorción más rápidas que un carbón activado comercial, a pesar de su baja área específica. Con base en lo anterior, el objetivo de este proyecto es mejorar la capacidad de adsorción de COVs incrementando el área específica expuesta del biochar por medio del crecimiento de nanotubos de carbono (NTC) sobre los canales macroporoso del biochar mediante deposición química de vapor (DQV) a una temperatura que no dañe la estructura del biochar, además de incrementar la velocidad de adsorción de cuatro COVs representativos de las emisiones de gasolina.

Metodología

1.- La síntesis de sustrato (biochar) y catalizador fueron realizadas como se describe a continuación: i) Fibras de bagazo de agave salmiana provenientes de una mezcalera de San Luis Potosí, fueron carbonizadas en un horno rotatorio de cuarzo a 600 °C durante 3 h bajo una atmósfera de N₂ como gas acarreador con flujo de 1 L · min⁻¹. ii) La nanopartículas de Fe⁰ fueron sintetizadas según la metodología reportada por He and Zhao [3], utilizando NaBH₄ como agente reductor de FeSO₄ (0.1, 1, 10 g L⁻¹) y carboximetilcelulosa (CMC), como agente estabilizador. iii) La impregnación del catalizador sobre el biochar de se llevó a cabo al poner ambos en contacto y en agitación orbital a 120 rpm y 25 °C durante 48 h. Posteriormente, las muestras fueron decantadas, lavadas con agua desionizada y secadas a 85 °C por 24 h.

2.- Mediante DQV, se llevó a cabo el crecimiento de nanotubos de carbono sobre el biochar impregnado con Fe⁰. La síntesis se realizó en un analizador termogravimétrico modelo Versa Therm con atmósfera controlada de N₂. Una vez que se logró alcanzar la temperatura de DQV a 600 °C, se injectó acetileno a 10 mL/min en la mezcla de gases de alimentación al horno durante 120 s.

3.- Los materiales fueron caracterizados por fisisorción de N₂ a 77 K, titulaciones potenciométricas, digestión ácida y microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.- Se evaluó la cinética de adsorción de benceno, tolueno, pentano y hexano, como COVs modelos. La presión de vapor de los COVs dentro de una botella serológica a 25 °C permitió su evaporación y migración hacia una jeringa de vidrio empacada con el

adsorbente a través de una aguja metálica inyectada en el septo de teflón de la botella. El cambio en peso permitió evaluar la capacidad de adsorción.

Resultado y Discusión

El crecimiento NTC mediante DQV es desarrollado comúnmente a temperaturas igual o mayores a 700 °C. Así mismo, desarrollar este proceso mediante el uso de un sustrato poroso a base de carbono, ha sido escasamente explorado. En un estudio previo, el crecimiento de NTC sobre un biochar con canales macroporosos fue posible a 700 °C. Sin embargo, a esta temperatura se perdió más del 30 % en peso del biochar, previo al crecimiento de nanotubos, lo cual implicó, principalmente, daños en la estructura porosa [4]. En este proyecto, el crecimiento de nanotubos de carbono a 600 °C permitió observar menores perdidas en peso del biochar, además de favorecer el crecimiento de NTC sobre la superficie del biochar. El análisis de MEB con electrones secundarios muestra una gran distribución de NTC sobre la superficie y dentro de los canales del biochar después de la síntesis por DQV durante 120 s (Figura 1). Es importante resaltar que la DQV a 600 °C induce el crecimiento preferencial de CNT con diámetros menores a 100 nm. En este sentido, los NTC cubren zonas muy extensas de la superficie del biochar, esto estimulado por la buena dispersión del catalizador. La dispersión homogénea del catalizador y el diámetro de los NTC se atribuye a la adición de CMC, la cual impide la aglomeración o formación de cúmulos mayores a 100 nm de hierro cero-valente durante la impregnación sobre el biochar. Como se puede observar en la Figura 1b, los NTC tienen una forma curveada lo cual se puede deber a la integración de diversas moléculas aromáticas generadas por la descomposición térmica de la CMC, previo a la DQV.

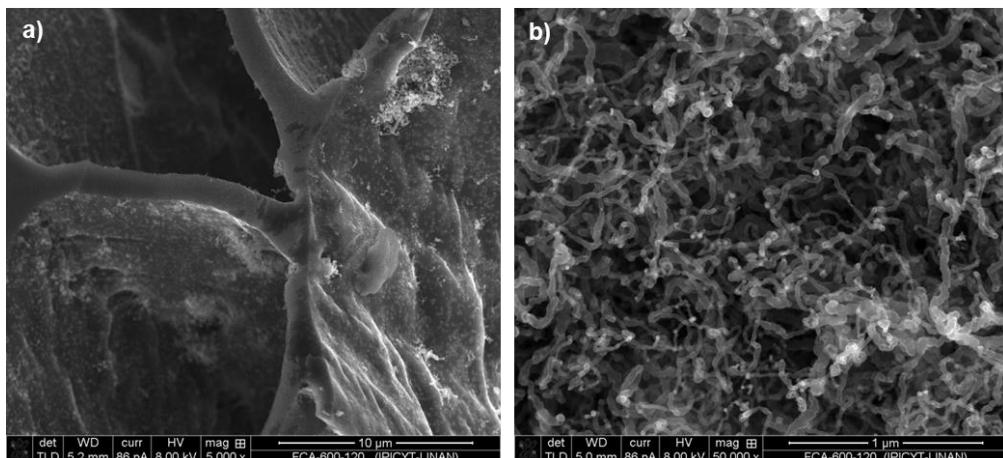


Figura 1. Micrografías de MEB con detectores secundarios de a) los canales macroporosos del biochar y b) la presencia de NTC sobre la sección longitudinal del biochar.

Para evaluar el desempeño de este material como adsorbente en un cáñister automotriz, se investigó la cinética de adsorción de cuatro COVs representativos de gasolina. Estos estudios de adsorción fueron evaluados considerando el cambio en peso de la masa del adsorbente durante 48 h. Como se observa en la Figura 2, las cinéticas de adsorción de los COVs están restringidas por la porosidad del adsorbente y el tamaño del adsorbato. Es decir, el benceno y tolueno al ser moléculas aromáticas de mayor tamaño, presentan una difusión más lenta desde el bulk del líquido al espacio de cabeza de la botella y finalmente a la superficie del material, esto debido, principalmente, a la presión de vapor más baja que la de las moléculas alifáticas de bajo peso molecular estudiadas en este proyecto como lo son el pentano y el hexano. En este sentido, las moléculas aromáticas presentaron una cinética de adsorción más lenta en el carbón activado bituminoso (CAG), debido a la alta microporosidad del material, donde su tamaño restringió la difusión en los microporos. El incremento en la cinética de adsorción para el biochar (FCA) y el biochar con NTC (FCA-600-120) se debió a una mayor área expuesta tanto en los canales macroporosos como en la superficie de los NTC, respectivamente. Por otra parte, la alta volatilidad de las moléculas alifáticas de bajo peso molecular permitió una

difusión prácticamente instantánea en el CAG, lo cual refleja un aprovechamiento de su alta área específica ($776 \text{ m}^2/\text{g}$), concentrada en los microporos. Mientras que el biochar presentó la menor capacidad de adsorción debido a su baja área específica ($120 \text{ m}^2/\text{g}$).

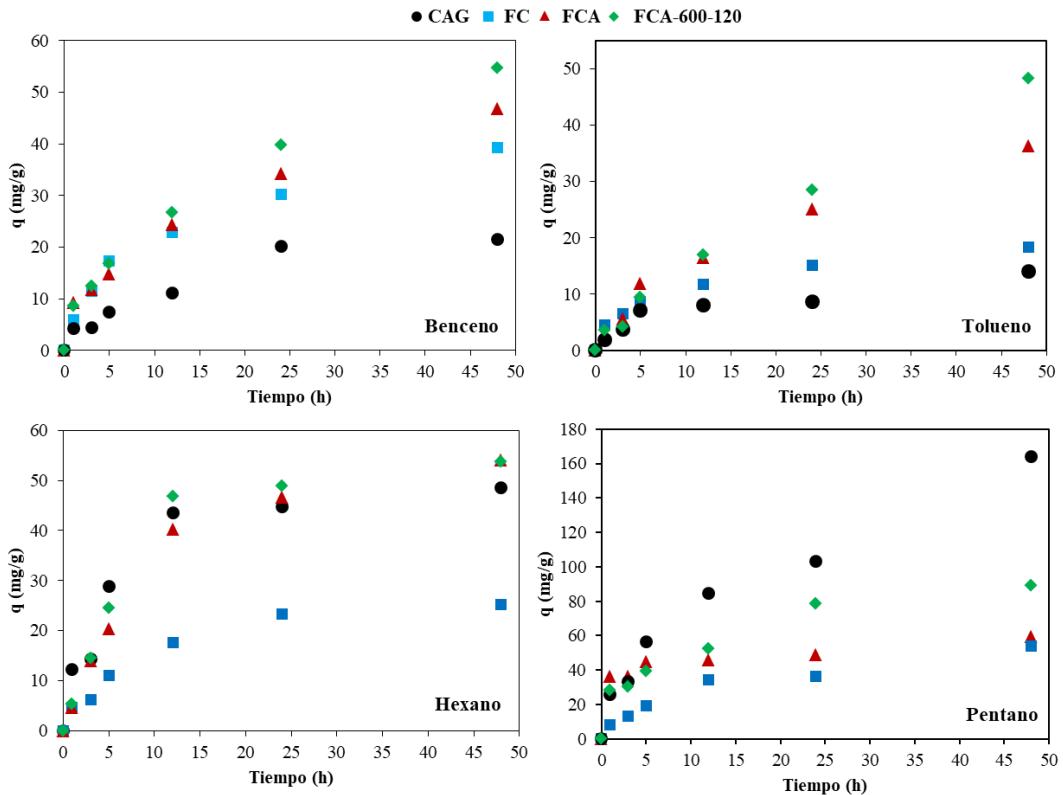


Figura 2. Cinética de adsorción en modo estático de benceno, tolueno, hexano y pentano a 25°C , usando los adsorbentes CAG, FC, FCA y FCA-600-120.

Referencias

- [1] Wu, J., et al, 2012. Adsorption Characteristics of Pentane, Hexane, and Heptane. Doi:10.1021/je300550x
- [2] Li, X., et al, 2020. Hydrophobic modified activated carbon using PDMS for the adsorption of VOCs in humid condition. Sep. Purif. Technol. 239, 116517. doi:10.1016/j.seppur.2020.116517
- [3] F. He and D. Zhao,2007. “Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of CMC stabilizers,” Environ. Sci. Technol., vol. 41, no. 17.
- [4] Gutiérrez-Martínez, et al, 2021. Fast benzene vapor capture by natural macroporous carbonized fibers improved with carbon nanostructures. Sep. Purif. Technol. 257. doi:10.1016/j.seppur.2020.117956.

Síntesis y control estructural de adsorbentes de Óxido de Grafeno y Quitosano aplicados a la captura de CO₂

M. Quijano-Meza*, J.R. Rangel-Méndez*

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

Palabras Clave: grafeno, quitosano, CO₂.

El acelerado aumento de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera ha sido catalogado como el factor de mayor impacto en el cambio climático, el calentamiento global y la acidez creciente de los océanos [1, 2, 3]. Por ello, ha habido un creciente interés en el diseño de nuevos materiales, especialmente adsorbentes, que a partir de la captura, reutilización, almacenamiento geológico y transformación del CO₂ puedan contrarrestar los efectos antes mencionados [4]. Un material novedoso es el óxido de grafeno (OG), el cual tiene alta área específica (2630 m²g⁻¹) y grupos funcionales oxigenados que le otorgan una alta reactividad y una química superficial ajustable [5]. Además, tiene afinidad hacia el CO₂ por fuerzas débiles y excelente estabilidad térmica y mecánica [4, 5, 6]. Sin embargo, la fuerte interacción interplanar hace que las láminas se aglomeren, lo que reduce en gran medida el área de superficie y limita su aplicación. Una alternativa, es la inserción de polímeros entre las láminas del OG con el fin de formar macroestructuras con áreas específicas altas y estables [8]. Del mismo modo, una estructura abierta y las distribuciones jerárquicas de poros mejoran el rendimiento de la transferencia de masa [4] y en consecuencia aumentan la cinética y la reversibilidad del proceso de adsorción. Polímeros como el quitosano (CS) han recibido especial atención debido a la cantidad de grupos amino, los cuales facilitan la adsorción de la molécula de CO₂ a partir de interacciones ácido-base, mejorando la selectividad del proceso [5, 6, 8]. Varios trabajos han reportado la síntesis de composites de OG/CS. Sin embargo, factores como el pH, la concentración del medio, la temperatura y la relación mísica CS/OG no han sido reportados como variables de síntesis, a pesar de que juegan un papel fundamental en la distribución de los precursores y por consecuencia podrían afectar el mecanismo de formación del composite [5, 7]. Por lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo demostrar que la actividad de los grupos funcionales sobre la lámina grafítica, la dispersión y distancia interplanar de esta y el comportamiento de la cadena polimérica se pueden controlar a partir de las condiciones de pH, concentración, temperatura y relación CS/OG, lo que repercutirá en el mecanismo de formación del composite, la estructura, el tamaño de poros y el área específica, así como la capacidad, cinética y mecanismo de adsorción de CO₂.

Para ello, se realizó la síntesis de composites variando las condiciones antes descritas. Los materiales fueron liofilizados para la obtención de aerogeles, los cuales fueron caracterizados por isotermas de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido ambiental, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman, análisis termogravimétricos y titulaciones potenciométricas para determinar sus propiedades químicas, morfológicas y estructurales. El desempeño del material para la cinética y capacidad de captura de CO₂ se evaluó con ayuda de un analizador termogravimétrico (TGA) a presión atmosférica.

En cuanto a los resultados, al evaluar la concentración se utilizaron soluciones de 6.2, 62 y 620 ppm del medio de síntesis (en relación 1:1). En el caso más diluido, la formación del composite es mucho más lenta, tiene un rendimiento de síntesis menor y existe un cambio en la morfología del composite. La síntesis a una concentración de un orden de magnitud menor no sucedió debido a la falta de colisiones efectivas. El rendimiento entre las dos suspensiones más concentradas fue el mismo. Sin embargo, se observó un alto grado de aglomeración en la suspensión de 620 ppm. Comparando los resultados con lo

reportado en la literatura, observamos que en la síntesis de estos materiales existen dos factores que se contrarrestan entre sí, la aglomeración por colisión y la viscosidad del medio en función de la concentración de quitosano.

El efecto de la temperatura se evaluó a 50, 20 y 4 °C observando un efecto favorable en la dispersión durante la síntesis realizada a 20 °C. Esto como consecuencia del enrollamiento de la cadena polimérica, causado por interconversiones silla-silla del ciclohexano que conforma al monómero lo que causa la formación de puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas que forman nanoesferas poliméricas (Figura 1-b y 1-c). De acuerdo con lo observado por la técnica de microscopía electrónica de barrido y confirmado por los análisis termogravimétricos (Figura 1-d), a temperaturas >20 °C, temperatura de activación para las interconversiones silla-silla del ciclohexeno, el tamaño de las nanopartículas de CS va disminuyendo y las láminas de OG se van aglomerando, lo que tiene un efecto significativo en la estructura del material pues no permite la difusión de nanopartículas hacia el centro del plano basal, logrando una estructura de láminas aglomeradas con espacios en las orillas creados por la inserción de nanopartículas de CS de entre 20 a 30 nm. Por otra parte, la síntesis realizada a 4 °C limita el movimiento de las cadenas, lo que hace que estas interactúen sobre el plano basal del OG obteniendo una estructura tipo sándwich. Esto tiene una gran repercusión en la capacidad de captura pues disminuye la capacidad de adsorción de CO₂ de 0.31 mmol/g, en la estructura sintetizada a 20 °C, hasta 0 mmol/g. Para evitar estas interacciones a temperaturas menores al rango de formación de las esferas, aún no identificado, la variación de parámetros que amortigüen la carga de las láminas, como la fuerza iónica, será necesaria para la obtención de estructuras pilariadas.

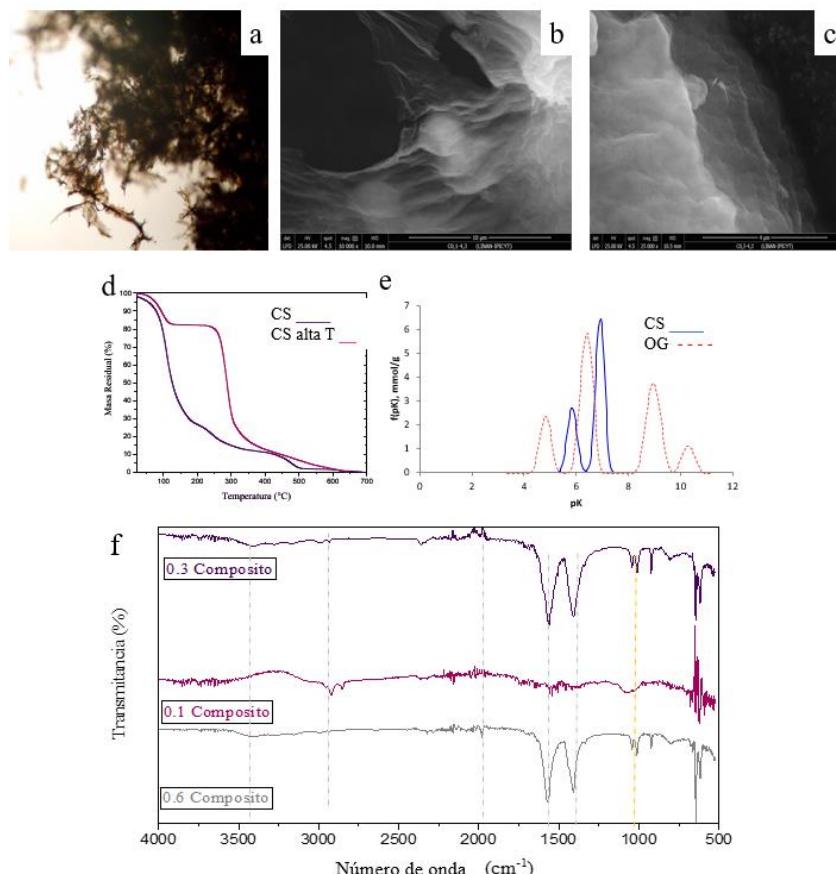


Figura 1. Micrografía óptica del material (a). Micrografías por SEM (b y c). Análisis termogravimétricos del quitosano en su forma prística y el quitosano sometido a un calentamiento de 60 °C (d). Distribución de pKa de los grupos funcionales de los materiales prístinos (e). Análisis FT-IR de los compositos con 10, 30 y 50% de CS (f).

Para determinar la relación CS/GO se eligieron las porciones de 10, 30 y 50% p/p. El mayor aprovechamiento de los materiales se obtiene en una relación CS/OG del 30% con una pérdida de masa de solo el 2%. En general, la estructura se presenta como una esponja de alta porosidad con tendencia a formar aglomerados esféricos los cuales presentaban una forma más definida mientras aumentaba el contenido de quitosano. Las áreas específicas de los materiales fueron de 2, 3 y 5 m²/g, respectivamente. Mientras que la capacidad de adsorción fue de 0.1, 0.31 y 0.05 mmol/g. Cabe resaltar que, aunque el área de estos materiales no es alta, su capacidad de captura de CO₂ se compara con la de otros materiales que tienen 200 m²/g, lo cual nos indica que existe una mayor influencia de la química superficial del material que de las propiedades texturales del mismo. Adicionalmente, en los espectros FT-IR (Figura 1-f) se puede observar que las bandas cambian para cada composito, por lo que se puede decir que el mecanismo de reacción es distinto dependiendo de la relación CS/GO. A mayor concentración de CS el mecanismo principal es la condensación de aminas, mientras que, a menor presencia de CS, prevalece la condensación de alcoholes.

El ajuste del pH, durante la síntesis de los composites, se llevó a cabo considerando los valores de pKa de los grupos oxigenados de las láminas grafíticas y la disociación de grupos del CS (Figura 1-e). Basado en la distribución de carga de los materiales, podemos concluir que la interacción de los materiales es favorable en un rango de pH de 3 a 11, pero estará limitada por la solubilidad del CS, el cual precipita a un pH cercano a 6. Al momento de mezclar los precursores se encontró que el pH aumentaba ligeramente lo que podría estar relacionado con el mecanismo de formación del composito. Si bien, este parámetro nos da una idea de que en realidad existe una formación de enlaces covalentes, relacionada también con la insolubilidad del composito, no es posible determinar por el momento cuál de las rutas propuestas es la que domina en la formación del material. En cuanto a la capacidad de captura de CO₂ de los materiales sintetizados a distinto pH podemos decir que no hay mucha variación, 0.25 y 0.31 mmol/g, cuando estos se sintetizan entre pH 3 y 4.5, respectivamente. Sin embargo, a pH 5 durante la síntesis, la capacidad de adsorción disminuye hasta 0.001 mmol/g, lo cual está relacionado con una mayor deprotonación de los grupos de las láminas de OG, mayor interacción con el CS y el bloqueo de sitios activos.

En conclusión, es posible obtener enlaces covalentes en composites de OG-CS con un alto rendimiento de síntesis y sin aditivos, lo que nos proporciona materiales con estabilidad mecánica, química y a un costo accesible. La estructura se obtiene a partir de la inserción de nanopartículas esféricas, las cuales variarán su tamaño en función de la temperatura, lo que nos permite controlar la distribución de tamaño de poro en este tipo de materiales. El mecanismo de formación dependerá principalmente del pH y de la relación mísica CS/OG debido a la disponibilidad de grupos funcionales. El efecto de la química superficial es mayor que el efecto de las propiedades texturales en la capacidad de adsorción de CO₂, y finalmente, los materiales sintetizados a 20 °C, 30 % de CS, 62 ppm en el medio de síntesis y pH 4.5 muestran la mejor capacidad de adsorción de CO₂ y con excepción del composito sintetizado a baja temperatura, todos los materiales muestran capacidades de captura de CO₂ mayores a los materiales prístinos.

Referencias

1. Doney, S. C., Fabry, V. J., Feely, R. A., & Kleypas, J. A. (2009). Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annual Review of Marine Science*, 1(1), 169–192.
2. Kato, E., Jackson, R. B., Cowie, A., Kriegler, E., & Vuuren, D. P. Van. (2015). CO₂ emissions. December.
3. Sanz-Pérez, E. S., Murdock, C. R., Didas, S. A., & Jones, C. W. (2016). Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chemical Reviews*, 116(19), 11840–11876.
4. Shen, Z., Liu, C., Yin, C., Kang, S., Liu, Y., Ge, Z., Xia, Q., Wang, Y., & Li, X. (2019). Facile large-scale synthesis of macroscopic 3D porous graphene-like carbon nanosheets architecture for efficient CO₂ adsorption. *Carbon*, 145, 751–756.
5. Alhwaige, A. A., Agag, T., Ishida, H., & Qutubuddin, S. (2013). Biobased chitosan hybrid aerogels with superior adsorption: Role of graphene oxide in CO₂ capture. *RSC Advances*, 3(36), 16011–16020.



Capítulo 4. Remoción de Contaminantes con Materiales de carbono

6. Hsan, N., Dutta, P. K., Kumar, S., Bera, R., & Das, N. (2019). Chitosan grafted graphene oxide aerogel: Synthesis, characterization and carbon dioxide capture study. International Journal of Biological Macromolecules, 125, 300–306.
7. Kim, T. K., Cheon, J. Y., Yoo, K., Kim, J. W., Hyun, S. M., Shin, H. S., Joo, S. H., & Moon, H. R. (2013). Three-dimensional pillared metallomacrocycle-graphene frameworks with tunable micro- and mesoporosity. Journal of Materials Chemistry A, 1(29), 8432–8437.
8. Flores-Chaparro, C. E., Castilho, C. J., Külaots, I., Hurt, R. H., & Rangel-Mendez, J. R. (2020). Pillared graphene oxide composite as an adsorbent of soluble hydrocarbons in water: pH and organic matter effects. Journal of Environmental Management, 259(November 2019), 110044.



Oxihidróxidos bimétálicos anclados en matrices grafíticas para remover arsénico y fluoruros del agua en reactores batch y en continuo.

E. Vences-Alvarez*, L. E. Ríos Saldaña* J. R. Rangel-Méndez*

* 1 División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México.

Palabras Clave: Carbón Activado, Oxihidróxidos Bimetálicos, Arsénico, Fluoruros, Columnas de Lecho Empacado

Resumen

Las organizaciones como la OMS cada vez son más estrictas con respecto a los límites máximos permisibles de los contaminantes presentes en el agua, tal es el caso del arsénico (0.01 mg L^{-1}) y el fluoruro (1.5 mg L^{-1}). Por ello es necesario desarrollar nuevas tecnologías y materiales adsorbentes capaces de remover eficientemente dichos contaminantes. En este trabajo se utilizó carbón activado granular (Ac) como soporte para anclar oxihidróxidos metálicos en su superficie a partir de una solución bimetálica de CeFe, CeMn, CeZr y LaZr. Se realizaron experimentos de adsorción en reactores en batch con la finalidad de encontrar el material adsorbente híbrido con la mayor capacidad de adsorción de ambos contaminantes para su aplicación en columnas de lecho empacado. Todos los materiales sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas para elucidar el mecanismo de formación de los oxihidróxidos metálicos sobre la superficie del Ac. La caracterización mostró que los grupos oxigenados del Ac actúan como centros de nucleación para la formación y crecimiento de las partículas metálicas. Además, que el material híbrido posee una alta densidad de grupos OH. De acuerdo con los resultados de adsorción, el Ac-LaZr y Ac-CeZr tienen la capacidad de adsorción de As(V) y F⁻ más alta (3 y 10 mg g^{-1} , respectivamente), respecto al Ac-CeMn y Ac-CeFe, debido su alta densidad de grupos OH. Los resultados de la columna de lecho empacado con Ac-LaZr reportaron una capacidad de adsorción de As y F⁻ de 38 y $270 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, luego de haber procesado 437 volúmenes de cama.

Introducción

El arsénico y los fluoruros son contaminantes presentes en el agua, y de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) tienen la máxima prioridad debido a los graves efectos que causan a la salud humana a bajas concentraciones (límite máximo permisible de As y F⁻ de 0.01 y 1.5 mg L^{-1} , respectivamente) (1). Debido a ello, se han desarrollado diversas tecnologías para la eliminación de estos contaminantes. Sin embargo, el proceso de adsorción es considerado uno de los más prometedores para eliminar diversos contaminantes inorgánicos del agua, debido a su alta capacidad de remoción y rentabilidad. Se han utilizado diversos materiales adsorbentes para la eliminación de arsénico y fluoruros, donde las partículas de óxidos metálicos y bimetálicos han sido de gran interés en los últimos años, debido a su excelente capacidad de adsorción (2). Sin embargo, su desventaja es su tamaño, ya que su recuperación se dificulta después de su uso, por lo que es necesario buscar un soporte que nos permita retener las nanopartículas sin perder su apreciable capacidad de adsorción. Entre los diversos soportes, el carbón activado se considera un excelente candidato por sus propiedades químicas, mecánicas y bajo costo. Por ello, en este trabajo se utilizó un carbón activado granular comercial como soporte para anclar oxihidróxidos metálicos en su superficie a partir de solución bimetálica de Ce-Fe, Ce-Mn, Ce-Zr y La-Zr. La capacidad de adsorción

de arsénico y fluoruros de los materiales híbridos se evaluó en lote, y el que resultó más eficiente se estudió en columnas de lecho empacado en continuo.

Métodos

Se modificó Ac con soluciones bimetálicas de CeMn, CeFe, CeZr y CeFe, mediante síntesis hidrotermal asistida por horno de microondas. Se realizó la caracterización del material modificado mediante diversas técnicas de caracterización con la finalidad de elucidar el posible mecanismo de anclaje de los oxihidróxidos metálico sobre la superficie del Ac. Se realizaron experimentos de adsorción en batch de todos los materiales. El de mayor capacidad de adsorción (Ac-LaZr) se empleó para los estudios en continuo, para ello, se empacaron 600 mg de material adsorbente, equivalente a 1.14 cm³, en una columna de 7 cm de altura y 0.9 cm de diámetro interno.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción de flúor (Figura 1a) y arsénico (Figura 1b) de los diferentes materiales adsorbentes (Ac-CeZr, Ac-LaZr, Ac-CeFe y Ac-CeMn). El Ac modificado con CeFe mostró una menor capacidad de adsorción de arsénico y flúor, respecto al resto de materiales. Esto puede estar asociado en parte al hecho de que el Fe no tiene una alta afinidad por el ion fluoruro. Los carbones activados modificados con CeZr y LaZr mostraron la mayor capacidad de adsorción tanto para fluoruros (11.19 y 10.67 mg g⁻¹, respectivamente) como para arsénico (3.30 y 3.35 mg g⁻¹, respectivamente), siendo ambos 2.5 veces mayor que el obtenido por Ac-CeFe. Esto puede atribuirse a que el Ac-CeFe pierde su eficiencia en presencia de otros aniones (As o F⁻) (3). En cuanto al carbón modificado con CeMn, se observó que su capacidad de adsorción de flúor y arsénico fue 1.6 y 2.3 veces mayor, respectivamente, a la obtenida por Ac-CeFe. La alta remoción de arsénico y fluoruros de Ac-CeZr y Ac-LaZr se atribuye al aumento de la densidad de los grupos OH debido a la incorporación del oxihidróxido metálico. Además, según diferentes investigadores, los óxidos de tierras raras impregnados en materiales porosos son significativamente efectivos para mejorar la selectividad y la capacidad de adsorción de los fluoruros (4).

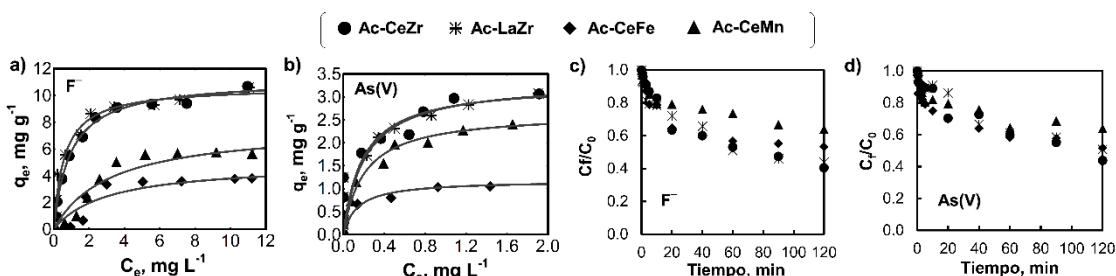


Figura 1. Isotermas de adsorción de (a) fluoruros y (b) arsénico del Ac-CeZr, Ac-LaZr, Ac-CeFe y Ac-CeMn, a pH 7 (± 0.2) y 25 °C. La línea continua indica el modelo de Langmuir. Cinéticas de adsorción de (c) fluoruros y (d) arsénico de los materiales adsorbentes a pH 7, 25 °C a una concentración inicial de fluoruros y arsénico de 10 y 2.5 mg L⁻¹, respectivamente.

La cinética de adsorción se realizó para evaluar la velocidad de adsorción de fluoruros (Figura 1c) y arsénico (Figura 1d), así como el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio. Se considera que la cinética de los adsorbentes reportados en este estudio es rápida debido a que la concentración inicial de F⁻ y As (V) disminuye hasta 60 y 57 %, respectivamente, para Ac-CeZr, 60 y 50 % para Ac-LaZr, 48 y 50 % para Ac-CeMn, y 36 y 36 % para Ac-CeFe en 2 h. Como referencia, la adsorción de arsénico por nanopartículas amorfas de óxido de circonio requiere aproximadamente 24 horas para alcanzar el equilibrio según el estudio realizado por Cui et al., 2012 [5]. Teniendo en cuenta estos resultados, se optó por estudiar la capacidad de adsorción de As(V) y F⁻ del

Ac-LaZr en columnas de lecho empacado, considerando que el lantano es menos costoso que el cerio.

Las curvas de ruptura muestran los perfiles de adsorción para F^- y As (V) (Figura 2). Se observó que los fluoruros se eliminaron parcialmente después de haber procesado 0.14 litros de una concentración inicial de 10 mg L^{-1} . Esto corresponde a una eficiencia de adsorción de fluoruros de aproximadamente el 85 %. Luego de tratar 0.14 L, la concentración de flúor en el efluente comenzó a aumentar gradualmente a razón de 0.47 mg L^{-1} cada hora, alcanzando el punto de saturación de la columna luego de 0.31 L. Además, el arsénico no rompió después de haber tratado 0.5 litros de una solución que contenía 0.5 mg L^{-1} de este contaminante. Los resultados de la columna de lecho empacado mostraron una capacidad de adsorción de As y F^- de 38 y $270 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, después de haber procesado 0.5 L. Los resultados indican que el material adsorbente tiene mayor afinidad por el arsénico que por los fluoruros. Una alta eficiencia de remoción de arsénico y flúor puede estar asociada con el hecho de que los experimentos se realizaron a pH 7, siendo menor que el pH_{PZC} del carbón activado modificado con Zr-La (9.8), donde su superficie está cargada positivamente. Los fluoruros se adsorben mediante interacciones electrostáticas, siendo este un proceso mucho más rápido que el que ocurre cuando la adsorción se realiza a través de sitios específicos, como en el caso del arsénico.

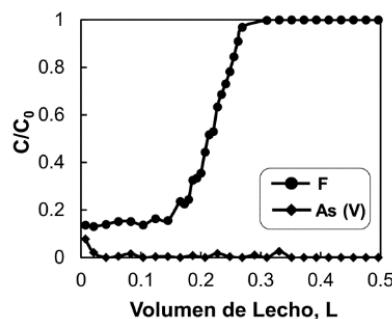


Figura 2. Curvas de ruptura para una solución que contiene 0.5 mg L^{-1} de As(V) y F^- , respectivamente, en una columna de lecho empacado con Ac-ZrLa

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto CONACYT SEP-CB-2014-01-237118 y FORDECYT-2018-8-297525, Asimismo, el apoyo técnico de Carmen Rocha Medina, Beatriz Rivera Escoto, Héctor Silva Pereyra y Elizabeth Isaacs Páez.

Referencias

1. L. Chen, et al., (2012) Fe—Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism, Powder Tech. 227, 3–8.
2. Z. Wen, et al., (2018) One-step facile hydrothermal synthesis of flowerlike Ce/Fe bimetallic oxides for efficient As(V) and Cr(VI) remediation: Performance and mechanism, Chem. Eng. J. 343, 416–426.
3. D. Zhao, et al., (2016) Zirconium/PVA modified flat-sheet PVDF membrane as a cost-effective adsorptive and filtration material: A case study on decontamination of organic arsenic in aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science. 477, 191–200.
4. K.D. Hristovski, et al., (2008) Arsenate Removal by Nanostructured ZrO₂ Spheres, Environ. Sci. Technol. 42, 3786–3790.
5. H. Cui, et al., (2012) Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles, Ind. Eng. Chem. 18, 1418–1427.



Adsorción de triclosán sobre carbones activados y nanotubos de carbono para su remoción del agua

L. A. González Fernández*, N. A. Medellín Castillo*, R. Ocampo Pérez**, M. S. Berber Mendoza*, H. Hernández Mendoza ***

* Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava No.8 Edificio P, Zona Universitaria, 78290 San Luis, S.L.P.

** Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Dr. Manuel Nava Martínez #6, Zona Universitaria, 78210 San Luis, S.L.P.

*** Instituto de Investigación de Zonas Desérticas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. De Altaír 200, Col del Llano, 78377 San Luis, S.L.P.

Palabras Clave: adsorción, carbón activado, triclosán.

El triclosán es un poderoso agente antibacteriano y fungicida. En condiciones normales, es un sólido incoloro con un ligero olor fenólico. Si se ingiere, puede causar enfermedades graves, dependiendo de la ingesta. Los resultados anteriores han demostrado que el triclosán tiene una alta toxicidad en ciertos organismos acuáticos, especialmente en las algas verdes. Debido a su uso extensivo, el triclosán también se ha detectado en el plasma humano y la leche materna en Suecia, y en la orina de personas en los Estados Unidos. La concentración de este compuesto en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales se ha establecido en un rango de 0.027 a 2.7 mg/mL, siendo 2.3 mg/mL la cantidad máxima detectada en ríos, por algunos autores. Se ha demostrado que la adsorción es un método prometedor y eficaz para eliminar el triclosán del agua, pero hay pocos estudios sobre el uso de materiales que se proponen como sorbentes para el tratamiento de agua contaminada con triclosán. El principal de este trabajo es estudiar la adsorción de triclosán en carbones activados y nanotubos de carbono comerciales en sistemas de adsorción por lotes. Las soluciones de triclosán se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis a una longitud de onda de 280 nm. La caracterización de estos materiales por fisisorción de N₂ mostró que el carbón activado Norit tiene la mayor área superficial, que los carbonos Norit y F400 son microporosos y que el carbón Darco contiene tanto microporos como mesoporos. Los estudios cinéticos mostraron valores de tiempo de contacto necesarios para carbones activados cercanos a 3 horas y para nanotubos de carbono de alrededor de 6 horas. Las isotermas de adsorción a diferentes valores de pH mostraron que los nanotubos de carbono tienen una mayor capacidad de adsorción que los tres carbones activados estudiados. Los análisis SEM/EDX mostraron la presencia del elemento cloro en materiales saturados con TCS, lo que corrobora la adsorción de este contaminante.

Introducción

El triclosán (Figura 1) [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol], TCS, es un fenoxifenol triclorado comercializado con el nombre de *Irgacare MP* o *Irgasan DP 300* que presenta propiedades antibacterianas. Es un polvo blanquecino escasamente soluble en agua, hidrolíticamente estable y poco volátil, con una elevada hidrofobicidad.

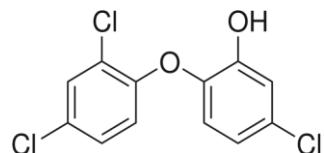


Figura 1. Estructura química del triclosán

El triclosán es un compuesto de baja toxicidad aguda. Diversos estudios sobre su uso en productos de cuidado personal revelan que, a las concentraciones utilizadas, no es tóxico, carcinogénico, teratogénico, ni irritante de ojos y piel. El triclosán penetra en el

cuerpo humano por contacto con la piel, las mucosas y el tracto intestinal, reduciéndose su concentración a la mitad tras 21 horas, retornando finalmente a los niveles iniciales al cabo de 8 días (Allmyr et al., 2006; McAvoy et al., 2002).

El mayor problema derivado de la introducción de triclosán en las formulaciones de productos de cuidado personal es su continua descarga en el medio ambiente, ya que puede producir efectos adversos sobre la flora y fauna acuática. Las algas, organismos unicelulares y peces han sido los principales organismos en los que se ha estudiado su toxicidad. Otro problema derivado del uso del triclosán, se debe a su reactividad, ya que se considera precursor de contaminantes prioritarios como los clorofenoles, dioxinas y compuestos policlorados generados en distintas reacciones de transformación (Hell et al., 2000; Tixier et al., 2002). En la bibliografía existente, se ha puesto de manifiesto la presencia de triclosán en distintas matrices medioambientales, tales como aguas residuales y superficiales, sedimentos, lodos, e incluso muestras de material biológico (músculo y grasa de pescado, leche materna, etc).

Materiales y Métodos

Preparación de muestras: Las soluciones madre de triclosán se preparan disolviendo directamente 125 mg de polvo de triclosán en 250 mL de ACN de grado HPLC, y se almacenan a 48 °C en la oscuridad. Las soluciones de muestra para todas las pruebas de adsorción se preparan añadiendo la solución madre en agua desionizada para alcanzar los niveles de concentración deseados. Para ajustar los valores de pH de las soluciones, se usa hidróxido de sodio (NaOH) 0,10 M o ácido clorhídrico (HCl) de igual concentración.

Experimentos de Adsorción: La adsorción de triclosán se realiza utilizando un enfoque de equilibrio por lotes en una serie de frascos de vidrio ámbar. En cada frasco, se añade cierta cantidad de material adsorbente y concentraciones predeterminadas de disolución que contiene triclosán. Las disoluciones se mantienen a un pH establecido mediante el uso de NaOH y HCl. Luego, los frascos se instalan en un agitador orbital a una velocidad de rotación constante controlando la temperatura. (Se realizan estudios cinéticos preliminares para investigar el efecto del tiempo sobre el proceso de adsorción). Al finalizar los experimentos de adsorción, se recogen algunos mililitros de muestra de cada vial y luego se filtran a través de un filtro de membrana de poliestersulfona hidrófila para separar los adsorbentes de la fase acuosa para un análisis adicional de la muestra. La concentración de triclosán se mide utilizando UV-Vis a una longitud de onda de 280 nm.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción para el material Darco a tres valores de pH se muestran en la figura 2.

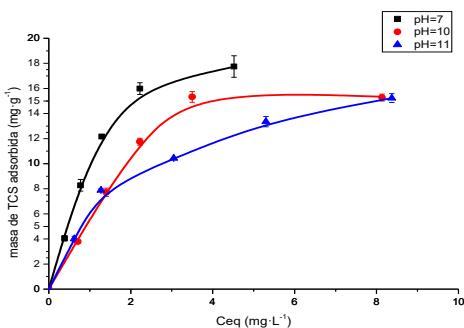


Figura 2. Isotermas de adsorción del carbón activado Darco

En la figura anterior se observa que las isotermas muestran dos etapas. La primera etapa con un aumento de la capacidad de adsorción al aumentar la concentración del TCS en el equilibrio. Esto es debido a que el material dispone inicialmente de un gran número de sitios activos para la retención del contaminante. A medida que la concentración del TCS aumenta, estas posiciones van quedando ocupadas y, para una concentración determinada, resulta más difícil que el contaminante los pueda ocupar. A partir de ese momento se observa una segunda etapa, con una disminución de la pendiente que



representa un nivel de saturación, diferente para cada material. En esta segunda parte de las curvas se determina la capacidad experimental máxima de sorción ($q_{\text{máx}}$). La calidad del ajuste se evaluó mediante el porcentaje de desviación estándar. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de desviación obtenidos para cada uno de los modelos matemáticos evaluados. Se resaltan en negritas los valores más bajos de este porcentaje de desviación estándar.

Tabla 1 Capacidad de adsorción máxima y desviación de los modelos matemáticos

Material	$q_{\text{máx}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Desv. Langmuir (%)	Desv. Freundlich (%)	Desv. P-R (%)
Darco	13.2	4.05	14.29	4.67
Norit	11.8	12.11	10.96	10.31
F400	9.0	9.54	15.17	3.63
NTC	21.9	20.27	12.71	12.71

La mayor capacidad de adsorción entre los carbones activados la tiene el carbón Darco, seguido del Norit y el F400. Sin embargo, los NTC muestran una capacidad de adsorción máxima alrededor de 1.5 veces la del carbón Darco. En el caso de los carbones esto está determinado por la afinidad de los grupos funcionales del mismo al contaminante, su abundancia, la morfología de la superficie, así como su área específica y diversos factores que serán estudiados. En los NTC la capacidad de adsorción se potencia por la gran área superficial de los mismos. En este caso esta gran área se muestra como un factor decisivo en la cantidad de adsorbato que se retiene por el adsorbente.

Se puede observar que para el caso del carbón Darco el modelo de Langmuir es el que muestra un mejor ajuste, esto debido a que su superficie es más homogénea para la adsorción del contaminante desde el punto de vista energético. Sin embargo, el valor de desviación del modelo de Praunitz-Radke no se encuentra muy alejado, lo cual indica que el modelo también se ajusta a los datos experimentales. En los casos de los otros materiales el mejor ajuste se obtiene para el modelo de Praunitz-Radke, lo cual indica que las superficies de adsorción son energéticamente heterogéneas (este modelo combina los supuestos de Freundlich y de Langmuir).

Conclusiones

- Los NTC muestran una capacidad de adsorción superior a todos los carbones activados estudiados a un pH de 4.
- El modelo matemático de Praunitz-Radke parece describir mejor el fenómeno de adsorción a pH 4.
- El carbón activado Darco presenta la mejor capacidad de adsorción de todos los carbones estudiados.

Agradecimientos

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

Referencias

1. Heidler, J., & Halden, R. U. (2007). Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment. *Chemosphere*, 66(2), 362–369.
2. Hell, K., Altwicker, E. R., Stieglitz, L., & Addink, R. (2000). Comparison of 2, 4, 6-trichlorophenol conversion to PCDD/PCDF on a MSWI-fly ash and a model fly ash. *Chemosphere*, 40(9–11), 995–1001.
3. McAvoy, D. C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., & Eckhoff, W. S. (2002). Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 21(7), 1323–1329.
4. Sabaliunas, D., Webb, S. F., Hauk, A., Jacob, M., & Eckhoff, W. S. (2003). Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research*, 37(13), 3145–3154.
5. Tixier, C., Singer, H. P., Canonica, S., & Müller, S. R. (2002). Phototransformation of triclosan in surface waters: A relevant elimination process for this widely used biocide laboratory studies, field measurements, and modeling. *Environmental Science & Technology*, 36(16), 3482–3489.
6. Volesky, B. (2003). Sorption and biosorption, BV Sorbex. Inc., St. Lambert, Quebec, 326.



Crecimiento de nanotubos de carbono sobre fibras de bagazo carbonizadas para su aplicación en la captura de CO₂

L. E. Rios Saldana*, C. Nieto Delgado*, M. AvalosBorja**, K. Sapag***, J.R. Rangel Méndez*

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

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

***Universidad Nacional de San Luis, Departamento de Física, Av. Ejército de los Andes 950, D5700 BPB, San Luis, Argentina

Palabras Clave: nanotubos de carbono, captura de CO₂, fibras de bagazo.

Resumen

La creciente concentración de gases de efecto invernadero, como el CO₂, han provocado buscar diversas estrategias para su remediación, tales como la captura de este gas para reutilizarlo en el sector productivo. De los diversos materiales evaluados, los materiales a base carbono han presentado buenas capacidades de captura debido a su versatilidad para modificar químicamente su superficie, donde las fibras de bagazo carbonizadas (FBC) son de particular interés debido a sus canales macroporosos que podrían resultar en cinéticas de adsorción-desorción de CO₂ más rápidas. Aunado a esto, la modificación mediante nanoestructuras, como nanotubos de carbono (CNT) puede aumentar la capacidad de captura de CO₂ sin afectar su cinética. Dado lo anterior, en el presente trabajo se evaluó el crecimiento de CNT sobre las FBC en diferentes condiciones para su implementación en la captura de CO₂. Se variaron condiciones como la concentración de catalizador de hierro, temperatura y tiempo de crecimiento de CNT mediante deposición química de vapor (CVD). Los resultados mostraron CNT de diámetro uniforme, ~100 nm, dispersos en toda la superficie de las FBC. La capacidad de captura de CO₂ de materiales seleccionados fue de hasta 0.45 mmol/g a presión atmosférica en aproximadamente 1.5 h.

1. Introducción

El cambio climático es el mayor desafío de nuestro tiempo y nos encontramos en un momento decisivo, si no se toman medidas drásticas desde hoy, será más difícil y costoso adaptarse y enfrentarse a estos efectos en el futuro. A medida que la población, las economías y la demanda de productos y servicios aumenta, también lo hace la concentración de emisiones de gases de efecto invernadero (1). De estos gases, la combustión de combustibles fósiles ha provocado que la concentración de CO₂ en la atmósfera aumente a más de 400 ppm, causando efectos negativos en el medio ambiente y en la salud humana. Se han propuesto diversas metodologías para remediar esta problemática, una de ellas es la captura de CO₂, la cual pretende remover este gas del ambiente para poder aplicarlo como insumo en el sector productivo.

Dentro de los materiales que se han probado para la captura de CO₂ destacan los materiales a base de carbono, donde las fibras de bagazo carbonizadas (FBC) poseen una capacidad de captura de CO₂ aceptable y cinéticas de adsorción-desorción rápidas debido a sus canales macroporosos que van de punta a punta, además de que tienen valor agregado al provenir de un residuo de la industria mezcalera (2). A pesar de la aceptable capacidad de captura de CO₂ que poseen las FBC, estas pueden modificarse con nanoestructuras, tales como los nanotubos de carbono (CNT), los cuales han reportado buenas capacidades de captura de CO₂ y de esta manera incrementar la capacidad de adsorción (3). Generalmente, la producción de CNT es por deposición



química de vapor o CVD, en donde, los parámetros principales que pueden afectar la calidad de los CNTs son el catalizador, fuente de carbono, sustrato, así como las condiciones de crecimiento mediante CVD. Por lo tanto, en este trabajo se propone variar la concentración y tamaño del catalizador, así como la temperatura y tiempo de CVD para evaluar las mejores condiciones para el crecimiento de CNT sobre las fibras de bagazo carbonizadas para su implementación en la captura de CO₂.

2. Materiales y métodos

Impregnación de nanopartículas de hierro sobre las FBC. Se añadieron 5 ml de soluciones de cloruro férrico y ferroso en una relación de concentración de 2:1, respectivamente a 100 mg de FBC. La solución se mezcló en atmósfera de N₂, el pH se ajustó a 12, y posteriormente se colocó en el microondas a 160 °C durante 10-15 min. Después de la impregnación, las fibras se lavaron con agua desionizada y se secaron a 80 °C durante 48 horas.

Crecimiento de CNT mediante CVD. El crecimiento de CNT se realizó por duplicado: se colocaron aproximadamente 32 mg de cada muestra en un analizador termogravimétrico (TGA), donde se elevó la temperatura de temperatura ambiente hasta 600-800 °C con una rampa de calentamiento de 25 °C/min, flujo de N₂ de 15 ml/min y flujo de Ar de 35 ml/min. Al llegar a la temperatura preestablecida, se injectó acetileno (fuente de carbón) durante 1-5 minutos a un flujo constante de 15 ml/min, y finalmente se mantuvo la temperatura y el flujo de N₂ y Ar constantes hasta que el peso permaneció estable.

Pruebas de captura de CO₂. La captura de CO₂ fue evaluada utilizando un TGA. Durante la etapa de estabilización, las muestras fueron expuestas a un flujo de N₂ de 30 ml/min, mientras se incrementó la temperatura hasta 105 °C por 30 min, todo esto con la finalidad de eliminar el agua y compuestos orgánicos volátiles que puedan interferir con la captura de CO₂. Después, en la etapa de captura se mantuvo la temperatura a 25 °C y el flujo de CO₂ de 30 ml/min durante 1.5 h. El cambio en la masa de las muestras se asoció a la captura de CO₂.

3. Resultados y discusión

La caracterización fisicoquímica de las FBC impregnadas con nanopartículas de Fe mostraron un contenido de minerales de aproximadamente 0.65 % donde, la mayor contribución de estos fue del calcio, sodio y magnesio. Además, se obtuvo una excelente dispersión de nanopartículas de Fe menores a 10 nm (Figura 1a), donde el contenido de hierro fue relativamente bajo, con un valor de 0.06 %. Sin embargo, esta concentración de hierro en las FBC fue adecuada para crecer CNT de diámetro de alrededor de 100 nm en toda la superficie de las FBC (Figura 1b). Este resultado no es nada trivial debido a que se está utilizando un sustrato heterogéneo, proveniente de un desecho industrial, lo cual afecta en gran medida las condiciones para crecer nanotubos de carbono de buena calidad y por ende la capacidad de captura de CO₂. Este “obstáculo” fue superado con la buena dispersión y tamaño adecuado del catalizador de hierro, en donde estas dos variables tuvieron mayor relevancia para un buen crecimiento de CNT mediante CVD. Finalmente, se llevaron a cabo los experimentos preliminares de la captura de CO₂, los cuales reportaron una capacidad máxima de captura de CO₂ de 0.45 mmol/g a 25 °C y presión atmosférica en aproximadamente 1.5 h. Estos resultados son prometedores, y se considera que se podría mejorar tanto la capacidad como la cinética de captura de CO₂ mediante un postratamiento térmico para remover posibles residuos de carbón amorfos que pueda estar obstruyendo sitios activos.

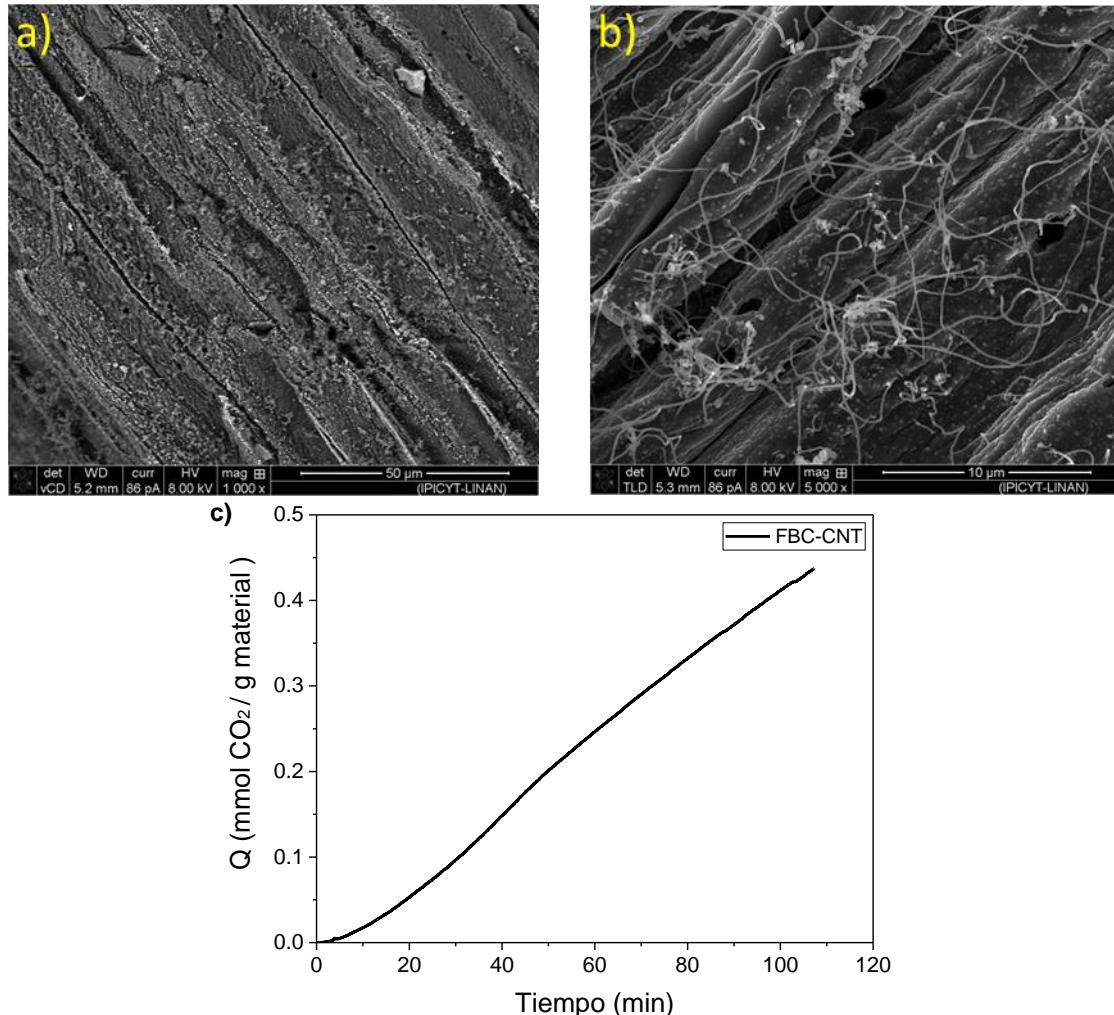


Figura 1. Imágenes SEM de **a)** FBC impregnadas con NP's de Fe con electrones retrodispersados (1000x), **b)** FBC modificados con CNT con electrones secundarios (5000x) y **c)** Cinética de captura de CO₂ de las FBC modificadas con CNT a 25 °C.

4. Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por el financiamiento y beca otorgada para el desarrollo de este proyecto. Se reconoce a Elizabeth Isaacs, Ma Carmen Rocha, Beatriz Rivera y Ana Iris Peña por su apoyo técnico, y a los laboratorios nacionales LANBAMA y LINAN por su ayuda en el análisis de las muestras.

5. Referencias

4. Ali, G., Pumijumnong, N., Cui, S. (2017) Decarbonization action plans using hybrid modeling for a low-carbon society: the case of Bangkok Metropolitan Area. *J. Clean. Prod.* 168, 940–951.
5. Ada Jaqueline García Pérez, José René Rangel Méndez, Luis Felipe Cházaro Ruiz, César Nieto Delgado (2019), Cinética de captura de CO₂ en fibras de bagazo de agave carbonizadas con líquido iónico (Acetato de 1 – Butil 3 – Metilimidazol) (Tesis de maestría), Instituto de investigación científica y tecnológica A.C., San Luis Potosí.
6. Kiara Montiel-Centeno, Deicy Barrera, Jhonny Villarroel-Rocha, M. Sergio Moreno, Karim Sapag (2019) Hierarchical nanostructured carbons as CO₂ adsorbents, *Adsorption* 25:1287–1297.

Electroadsorción de fluoruros por electrodos de carbón activado con diferentes propiedades texturales

D. Ricardo Martínez Vargas*, J. R. Rangel-Méndez*, L. F. Cházaro-Ruíz*

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

Palabras Clave: electroadsorción de fluoruros, propiedades texturales, intervalo de polarización.

Resumen. Este trabajo reporta la electroadsorción de fluoruro con dos carbones activados comerciales provenientes de diferentes precursores: i) bituminoso F-400 y ii) de concha de coco. A pesar de la similitud en sus áreas específicas y puntos de carga cero, su distribución de tamaño de poros es significativamente diferente. El carbón de concha de coco es mayormente microporoso, mientras que el carbón bituminoso presenta micro y mesoporosidad. La electroadsorción se evaluó en celdas de sacrificio ($M = 50 \text{ mg}$, $V = 25 \text{ mL}$, $\text{pH}_0 = 7$, $T = 298 \text{ K}$), polarizando a diferentes valores de potencial ($E_{\text{celda}} = 1.2 \text{ V}$, 1.6 V , 2.0 V y 2.4 V). La capacidad de adsorción (sin potencial) de ambos materiales es muy baja e incrementa conforme aumenta el valor de potencial eléctrico aplicado para ambos carbones. Sin embargo, a $2.4 \text{ V}_{\text{celda}}$ no incrementa de forma significativa la remoción de fluoruros debido a que en este último valor de polarización se inducen reacciones farádicas rápidas, las cuales comprometen la integridad del sistema electroquímico. El carbón activado bituminoso presenta mayores capacidades y velocidades de remoción de fluoruros al polarizarse, comparado con el carbón de concha de coco. Esto debido a que la presencia de mesoporos vuelve más eficiente el transporte de masa del anión y la accesibilidad a la superficie polarizable. Por otro lado, el carbón de concha de coco no incrementa en gran medida su capacidad al polarizarse a 1.2 y $1.6 \text{ V}_{\text{celda}}$, pero sus procesos de carga son mucho más eficientes a $2.0 \text{ V}_{\text{celda}}$, incrementando de forma abrupta su remoción de fluoruros.

Introducción. El fluoruro es un contaminante con efectos negativos en la salud e incidencia en la población de ciertas regiones del mundo, principalmente zonas áridas y semiáridas. En San Luis Potosí, una de las ciudades afectadas y nuestro enfoque de estudio, existen altas concentraciones de fluoruros en aguas subterráneas, proveniente del lixiviado de rocas riolíticas solubles que contienen flúor en su estructura. Esto propicia concentraciones de este anión por encima del límite permisible por la NOM-SSA-2000, de 1.5 ppm. Sin embargo, los métodos convencionales para la remoción de fluoruros no resultan eficientes para alcanzar dicho límite.

La electroadsorción [1] destaca como un método alternativo para el tratamiento de aguas con carga iónica elevada, debido a su alta eficiencia y una sencilla regeneración superficial, por ello ha sido aplicada con éxito para la remoción de diversos contaminantes empleando diferentes materiales a base de carbono. En un trabajo previo [2] se estudió la electroadsorción de arseniato con electrodos fabricados a partir de un carbón activado comercial, al cual se le modificó su química superficial mediante i) tratamiento con ácido nítrico y ii) tratamiento térmico en atmósfera de H_2/Ar . De este trabajo destaca que es posible obtener resultados muy diferentes en las capacidades y velocidades de remoción de arseniato para un mismo material únicamente de modificar su química superficial. En un segundo trabajo [3], se utilizó el mismo carbón activado bituminoso impregnado con Lantano para electroadsorber fluoruros. Nuevamente, el efecto en la química superficial del carbón activado derivado de la impregnación con La(III) fue vital para entender y explicar las marcadas diferencias en capacidad y velocidad de remoción.

A pesar de que la literatura reporta una gran cantidad de artículos sobre electroadsorción en donde el objetivo principal consistió en evaluar el efecto de las propiedades texturales, surgen algunos inconvenientes e inconsistencias sobre dichos trabajos. El primero es que los materiales evaluados no cuentan con una caracterización fisicoquímica complementaria y, como se menciona previamente, la química superficial es uno de los parámetros más importantes para entender y predecir el desempeño de un adsorbente en el proceso de electroadsorción. Esto deriva de entender la correlación entre la química superficial y sus propiedades eléctricas, es decir, un material con mayor grafitización y menor contenido de grupos oxigenados tendrá una mejor conductividad eléctrica y, por tanto, un mejor desempeño en electroadsorción. El segundo, se conoce ampliamente el efecto complementario de las cargas electrostáticas fijas en la superficie de estas matrices porosas (grupos funcionales) en los procesos de polarización eléctrica. Lo anterior implica que, la (des)protonación de diversos grupos funcionales tendrá efectos sinérgicos o antagónicos a la polarización de la superficie [4]. Derivado de lo anterior, en este trabajo se desea evaluar el efecto de las propiedades texturales en la capacidad y cinética de electroadsorción en materiales cuya química superficial no sea muy diferente.

Materiales y métodos. Se seleccionó un carbón activado bituminoso F-400 y otro de concha de coco. Ambos materiales se molieron y se tamizaron para estandarizar el tamaño de partícula entre 250 y 500 μm . Los materiales se caracterizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, puntos de carga cero, espectroscopia de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal. Para las pruebas electroquímicas, los carbonos se colocaron en una malla de acero inoxidable como colector de corriente, omitiendo así utilizar aglomerantes. Este electrodo fungió como electrodo de trabajo; el contra electrodo consistió únicamente de la malla de acero inoxidable y, como electrodo de referencia, se utilizó Ag/AgCl/NaCl 3M. La adsorción y electroadsorción se evaluaron en celdas de sacrificio ($M = 50 \text{ mg}$, $V = 25 \text{ mL}$, $\text{pH}_0 = 7$, $T = 298 \text{ K}$), utilizando diferentes valores de potencial ($E_{\text{celda}} = 0 \text{ V}, 1.2 \text{ V}, 1.6 \text{ V}, 2.0 \text{ V}, 2.4 \text{ V}$) y la concentración de fluoruros se midió con el electrodo selectivo de fluoruros.

Resultados. Ambos carbonos presentan un área específica similar ($S_{\text{BET-coco}} = 820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $S_{\text{BET-bit}} = 905 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Sin embargo, su distribución de tamaño de poro es muy diferente. El carbón activado de concha de coco es mayormente microporoso (95% del volumen total), mientras que el carbón activado bituminoso presenta micro (75%) y mesoporosidad (23%). Por otro lado, el punto de carga cero de ambos materiales es muy similar ($\text{pH}_{\text{PZC-Bit}} = 8.7$ y $\text{pH}_{\text{PZC-Coco}} = 8.2$), lo cual implica que su química superficial no es significativamente diferente.

El objetivo de evaluar diferentes valores de polarización fue identificar un límite máximo de polarización en el sistema de estudio. La mayoría de los reportes de electroadsorción manejan como límite máximo valores de 1.2 V_{celda} , lo cual se justifica con el desarrollo de reacciones parásitas a potenciales superiores, como la oxidación de la superficie del electrodo y la electrólisis del agua. Sin embargo, ambas reacciones parásitas termodinámicamente ocurren a potenciales mucho más bajos que el límite habitual de 1.2 V_{celda} , lo cual también es función de la química superficial del electrodo. Otras investigaciones han evaluado un intervalo amplio de valores de polarización y no han observado una disminución en el desempeño de su sistema al polarizar por encima de 1.2 V_{celda} , lo cual implica que este valor puede resultar arbitrario y que cada sistema tendría que evaluar y establecer su límite máximo de polarización.

La capacidad y velocidad de remoción de fluoruros fue mejor para el carbón activado bituminoso que para el de concha de coco (Figura 1). Esto fue atribuido a la presencia de mesoporos en el carbón bituminoso, lo cuales sirven como conectores entre la capa límite y los microporos, facilitando el transporte de masa del anión. Con respecto al carbón de concha de coco, ~60% de su volumen total de poro es menor o igual al radio

hidratado de ion fluoruro (0.355 nm). Esto implica que una gran porción de su área polarizable resulta inaccesible para el anión hidratado y su deshidratación no es viable desde aspectos termodinámicos ni cinéticos. Además, en nuestras condiciones de estudio, las dobles capas eléctricas se encuentran solapadas, lo cual también disminuye otra porción del área accesible, por lo que no se tienen incrementos importantes en la remoción de fluoruros a polarizaciones bajas (1.2 y 1.6 V_{celda}). En cambio, a 2 V_{celda}, se observó un incremento marcado en el desempeño de este electrodo. A este valor de polarización, las dobles capas eléctricas se encuentran mucho más compactas que a polarizaciones más bajas, lo que vuelve accesible una mayor superficie polarizable. Muy posiblemente, también se estén induciendo reacciones de deshidratación del anión a estos valores de polarización. En el congreso se presentará un análisis y correlación más profunda de los temas mencionados y se presentarán el resto de los resultados de caracterización.

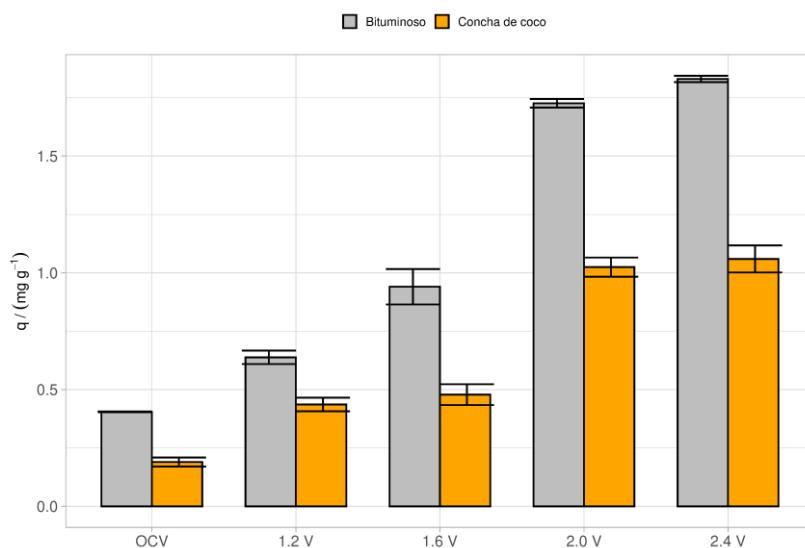


Figura 1. Capacidad de adsorción y electroadsorción para ambos carbones activados utilizando diferentes valores de polarización. Las capacidades se calcularon en el equilibrio a t = 60 minutos (M = 50 mg, V = 25 mL, pH₀ = 7, T = 298 K).

Referencias

1. A. Bán, A. Schäfer, H. Wendt, (1998) Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents, *J. Appl. Electrochem.* **28** 227–236. <https://doi.org/10.1023/A:1003247229049>.
2. R. Santoyo-Cisneros, J.R. Rangel-Mendez, J.L. Nava, E.R. Larios-Durán, L.F. Chazaro-Ruiz, (2020) Influence of surface chemistry of activated carbon electrodes on electro-assisted adsorption of arsenate, *J. Hazard. Mater.* **392** 122349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122349>.
3. D.R. Martinez-Vargas, E.R. Larios-Durán, L.F. Chazaro-Ruiz, J.R. Rangel-mendez, (2021) Correlation between physicochemical and electrochemical properties of an activated carbon doped with lanthanum for fluoride electrosorption, *Sep. Purif. Technol.* **268** 118702. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118702>.
4. X. Gao, S. Porada, A. Omosebi, K.L. Liu, P.M. Biesheuvel, J. Landon, (2016) Complementary surface charge for enhanced capacitive deionization, *Water Res.* **92** 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.048>.

Remoción de fluoruro y As en agua por medio de carbonizado de hueso de pez pleco sintetizado en un horno rural

S.A. Cruz-Briano^a, N.A. Medellín-Castillo^{ab}, P. Delgado-Sánchez^c, G.J. Castro-Larragoitia^a

^aPrograma Multidisciplinario en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M Nava No. 221, Zona Universitaria S.L.P., 78290, México. sear-11-@live.com.mx

^bCentro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M Nava No. 8, Zona Universitaria, S.L.P., 78290, México.

^cFacultad de Agronomía, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Km. 14.5 Carr. San Luis - Matehuala Palma de la Cruz, Soledad de Graciano Sánchez, S.L.P., 78321, México

Palabras Clave: adsorción, carbonizado de hueso, pez pleco.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la adsorción de fluoruros y As en agua sobre carbonizados de huesos de peces pleco (CH) sintetizados en un horno rural a 400-600 °C. Se obtuvieron sus propiedades de textura y sitios activos, además, se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (IR). Los sitios básicos y el punto de carga cero (PCC) de CH son de 1.22 meq/g y 7.75, respectivamente. La adsorción de fluoruros y As sobre CH reveló que la capacidad de adsorción en CH para ambos contaminantes es dependiente del pH, ya que al disminuir el pH existe un aumento en la capacidad de adsorción. Se concluyó que el carbonizado de hueso de pez pleco obtenido en el horno rural puede ser una alternativa para la remoción de fluoruros y As en agua.

Introducción

La contaminación del agua de consumo humano por fluoruros y arsénico es de suma importancia debido a los daños que provocan en la salud como la fluorosis dental y esquelética en el caso del fluoruro [1] y cáncer en la piel por el arsénico [2].

La adsorción es una de las técnicas más usadas para la remoción de estos contaminantes debido a sus bajos costos de instalación, operación y mantenimiento [1,3], además, de tener la disponibilidad de una amplia gama de adsorbentes, entre ellos, los carbonizados de hueso [3]. La materia prima en este proyecto para la preparación de carbonizados de huesos son los peces pleco, originarios de la Cuenca del Amazonas [4]. En México, son considerados una plaga, por su significativa proliferación y por su adaptación a los cambios de las condiciones del agua. Actualmente, existe un solo estudio reportado sobre su aprovechamiento como adsorbentes para remover contaminantes del agua. Por lo cual, ha sido muy poco estudiado. El objetivo de este trabajo es investigar la efectividad de los carbonizados de huesos de peces pleco preparados en un horno rural, como adsorbentes en la remoción de fluoruro y arsénico en agua.

Materiales y métodos

Preparación de CH y propiedades fisicoquímicas.

Los huesos de peces se sintetizaron por carbonización en un horno rural (Figura 1) a temperaturas de entre 400-600 °C, durante 3 h. El área específica, volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros, se determinaron por medio de un equipo de fisisorción, Micromeritics, modelo ASAP 2020. Los IR se realizaron en un espectrofotómetro FTIR, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Los sitios ácidos y básicos se obtuvieron mediante el método propuesto por Boehm [5]. La estructura cristalina de los adsorbentes se analizó utilizando un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo Da Vinci.



Figura 1. Horno rural

Datos del equilibrio de adsorción de fluoruros

La adsorción de fluoruro y arsénico sobre CH se llevó a cabo en lote, poniendo en contacto 0.2 g de CH con un volumen de 90 mL de una solución con concentraciones conocidas, 10-100 ppm y 40-200 ppb para fluoruros y arsénico, respectivamente, a temperatura de 25 °C.

La masa de fluoruro y As adsorbido, q, en los carbonizados de hueso se calculó por medio de un balance de materia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

Donde C_0 y C_f son la concentración inicial y final, respectivamente, en mg/L; V es el volumen de la solución en L y m es la masa del adsorbente en g

Resultados y discusión

Propiedades de textura y fisicoquímicas de CH

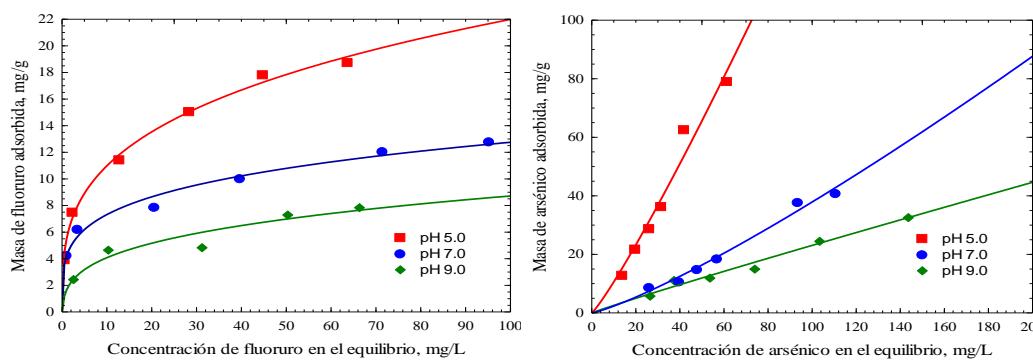
La Tabla 1 muestra las propiedades de textura, los sitios activos y el PCC del carbonizado de hueso. El área específica y el volumen de poros es de 154 m²/g y 0.381 cm³/g, respectivamente, los cuales son mayores a los valores reportados por otros autores [6,7]. El diámetro de poros es de 9.87 nm, por lo tanto, es un material mesoporoso. La concentración de sitios básicos fue mayor que la de sitios ácidos, además el PCC es de 7.75, lo anterior nos indica que es un material de carácter básico.

Tabla 1. Propiedades de textura, sitios activos y PCC del carbonizado de hueso de pez pleco

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Sitios activos		PCC
				básicos (meq/g)	ácidos (meq/g)	
CHH	154	0.381	9.87	1.22	0.2	7.75

Adsorción de fluoruros y As sobre CH

La adsorción de fluoruro (Figura 2) y arsénico reveló que la capacidad de adsorción en CH es dependiente del pH de la solución, ya que al disminuir el pH por debajo del PCC (7.75) existió un aumento en la capacidad de adsorción de ambos contaminantes, debido a la atracción por las fuerzas electrostáticas entre la superficie de CH cargada positivamente y la carga negativa de los contaminantes. Por otro lado, a pH por encima del PCC la superficie de CH está cargada negativamente, por lo cual hay una repulsión entre los contaminantes y la superficie de CH, esto nos indica que existe otro mecanismo de adsorción como el intercambio iónico.



Espe
ctros
copia
infrar
roja
y
difra
cción
de
rayo

Figura 2. Efecto del pH sobre la isoterma de adsorción de a) fluoruro y b) As sobre CH, T= 25°C.

s X

En la Figura 3 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras de CH, CHF y CHAs. En estos, se distingue el pico de los grupos: PO₄³⁻ en la banda de 1022 cm⁻¹ [8]; CO₃²⁻ en las bandas de 872, 1413 y 1454 cm⁻¹ [9] y OH⁻ en los 3357 cm⁻¹ [8].

La banda correspondiente al grupo PO_4^{3-} se atenúa en el espectro de CHF, lo que puede indicar que existe una interacción entre los fosfatos y el ion fluoruro. Por otro lado, el espectro de CHAs no presenta un cambio significativo respecto a CH.

Los difractogramas de CH, CHF y CHAs se muestran en la Figura 4. Se identificaron los picos distintivos de la hidroxiapatita que se encuentran en los ángulos de difracción 2θ de $25,9^\circ$, $31,7^\circ$, $46,7^\circ$ y $49,5^\circ$ [10]. El difractograma de CH aumentó la cristalinidad con la incorporación de fluoruro sobre la estructura y se logró identificar la fluorapatita, y para el caso de CHAs no se logró identificar algún cambio respecto a CH.

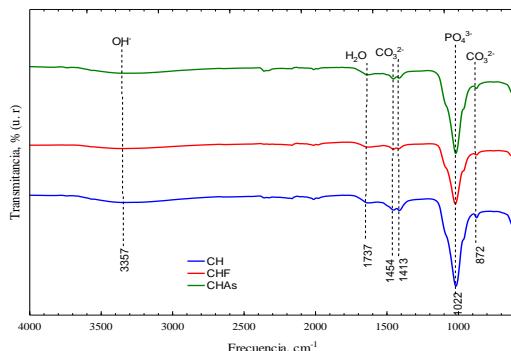


Figura 3. IR de CH, CHF y CHAs

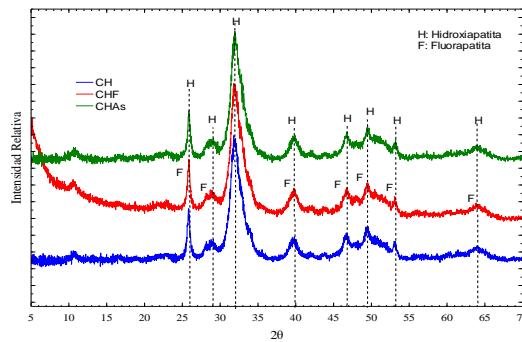


Figura 4. Difractogramas de CH, CHF y CHAs

Conclusiones

Los carbonizados de huesos de peces pleco obtenidos en el horno rural pueden ser una alternativa para la remoción de fluoruros y As del agua.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y tecnología, CONACyT, México, bajo las subvenciones Nos. CB-2016-286990 y PN 2016-3947.p

Referencias

- Collivignarelli, M.C., Abbà, A., Carnevale, M., Torretta, V., Rada, E.C., Caccamo, F.M., Sorlini. (2020). Adsorption of Fluorides in Drinking Water by Palm Residues. *Sustainability* **12**, 3786.
- Kumar, A., Kumar, A., Adarsh, A. (2020). Analytical study on the removal of arsenic species and its compound by applying magnetic field. *Int. J. Eng. Sci.*
- Medellín-Castillo, N.A., Cruz-Briano, S.A., Leyva-Ramos, R., Moreno, J.C., Torres, A., Giraldo-Gutiérrez, L., Labrada, G.J., Ocampo, R., Rodriguez, J.P., Reyes, S.Y., Berber, M.S. (2020). Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (*Pterygoplichthys spp.*), to remove fluoride and Cadmium(II) in water. *J. Environ. Manag.* **256**, 109956.
- Ramírez-Albores, E.O., Méndez, N., Castaño, J.H., Lagunas, S., Farrera, R., Rosales, A., Villalobos, J.J. (2018). ¿Es comestible el pez diablo (*Hypostomus Plecostomus L.*), que habita en el ecosistema de plan de Ayala, Ostuacán, Chiapas?. *Agroproductividad* **11**(12), 85-90.
- Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* **32**, 759-69.
- Alkurdi, S.S.A., Al-Jubooria, R.A., Bundschuha. (2019). Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. *Environ. Int.* **127**, 704–719.
- Villela-Martínez, D.E., Leyva-Ramos, R., Aragón-Piña, A., Navarro-Tovar, R. (2020). Arsenic Elimination from Water Solutions by Adsorption on Bone Char. Effect of Operating Conditions and Removal from Actual Drinking Water. *Water Air Soil Pollut.* **231**(5).
- Mendoza-Castillo, D.I., Bonilla-Petriciolet, A., Jauregui-Rincon, J. (2016). Análisis estadístico y modelación de la sorción multicomponente de metales pesados en agua empleando carbonizado de hueso. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **15**(2), 525-542.
- Kashif-Shahid, M., Young-Kim, J., Young-Gyun C. (2018). Synthesis of bone char from cattle bones and its application for fluoride removal from the contaminated water. *Groundwater for Sustainable Development*.
- Kashif-Shahida, M., Young-Kima, J., Shinb, G., Choi, Y. (2020). Effect of pyrolysis conditions on characteristics and fluoride adsorptive performance of bone char derived from bone residue. *J. Water Process Eng.*, **37**, 101499.



Captura mejorada de dióxido de carbono a alta presión por medio de fibras de carbono modificadas con un líquido iónico

A.P. Arjona-Jaime*, C. Nieto-Delgado*, L.F. Cházaro-Ruiz*, J.R. Rangel-Méndez*

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

Palabras Clave: materiales de carbono, líquido iónico, dióxido de carbono.

Resumen

Los materiales de carbono se consideran como una opción prometedora para la captura de dióxido de carbono (CO_2), uno de los gases de efecto invernadero que más contribuye a las emisiones globales. Con el objetivo de aumentar el desempeño de estos materiales, se ha propuesto su uso como soporte de líquidos iónicos (LI) altamente selectivos al CO_2 para promover sinéricamente la captura de este contaminante. El presente estudio evalúa la cinética y capacidad de sorción de CO_2 de fibras carbonizadas de bagazo de agave (FC) prístinas e impregnadas con un LI comercial a diferente presión y concentración del gas. Estos materiales se caracterizaron por FTIR, fisisorción de N_2 , SEM y titulaciones potenciométricas. Los resultados revelaron una notable mejora de la cinética y capacidad de sorción de CO_2 del material modificado con una relación en masa de FC-LI 1:1 $\times 10^{-3}$ (hasta 1.466 mmol/g a 50 min), al aumentar la concentración de adsorbato de 0.04 a 100 % y la presión de 1 a 8.5 bar (0.211 y 0.703 mmol/g en 30 min). Esto sugiere interacciones gas-sólido por fisisorción y gas-líquido por quimisorción a 1 bar, mientras que, a mayor presión (≥ 8.5 bar) las propiedades texturales del material serán más relevantes.

Introducción

Entre los gases de efecto invernadero de origen antropogénico que se emiten a la atmósfera, el CO_2 es considerado el mayor contribuidor a las emisiones globales por la quema de combustibles fósiles. A pesar de las medidas de confinamiento impuestas de manera generalizada por el COVID-19, la concentración de CO_2 atmosférico no mostró una reducción perceptible en 2020, reportándose 414 ppm y con tendencia a aumentar¹. En este sentido, los sistemas de captura de CO_2 desde fuentes puntuales o directamente del aire surgen como estrategias para reducir las emisiones a corto y mediano plazo, y facilitar la reutilización del gas en procesos productivos que lo demanden. Entre las diferentes tecnologías propuestas, los materiales de carbono se han considerado como una de las opciones más atractivas para la adsorción de CO_2 debido a su disponibilidad, bajo costo, estructura porosa, funcionalización superficial y bajos requisitos energéticos para su regeneración². Debido a la naturaleza ácida del CO_2 , se ha sugerido su interacción con superficies carbonosas de carácter básico y sitios de borde altamente reactivos³. Sin embargo, a pesar de mostrar cinéticas de sorción adecuadas, su capacidad es baja en comparación con las tecnologías convencionales, por lo que se ha propuesto su uso como soporte de LI, los cuales son absorbentes selectivos de CO_2 . La incorporación de un LI en un soporte poroso permite aumentar drásticamente el área de contacto entre el gas y el líquido, resultando en cinéticas más rápidas y capacidades mayores que cuando se usa el LI o el soporte de forma individual⁴. Las fibras de bagazo de agave, residuo lignocelulósico de la industria mezcalera, se han estudiado como soporte de un LI comercial debido a su estructura macroporosa, la cual proviene de canales rectos que se generan durante el proceso de pirólisis^{5,6}. Si bien las propiedades texturales pueden verse reducidas debido al llenado de poros, las FC impregnadas con un LI han presentado cinéticas rápidas y buenas capacidades de sorción a 25 °C y 1 bar; no obstante, su desempeño puede verse mejorado al aumentar la presión parcial del

gas⁷. Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo fue modificar las FC con un LI comercial para mejorar su cinética y capacidad de sorción de CO₂ a presiones superiores a la atmosférica.

Materiales y métodos

Se emplearon gases y reactivos de grado analítico de alta pureza >99 %. Las fibras de bagazo de agave se sometieron a un proceso de lavado, secado y tamizado previo a la carbonización a 600 °C en un horno tubular rotatorio (HTR 11/75, Carbolite) en atmósfera de N₂. Las FC se modificaron con acetato de 1-butil-3-metilimidazolio por impregnación húmeda incipiente con diferente relación en masa (FC-LI 1:X)⁶. Se utilizó un carbón activado bituminoso comercial (F-400) para fines comparativos. La captura de CO₂ a 25 °C y 1 bar se realizó en un analizador termogravimétrico (Setsys Evolution TGA-DTA/DSC, Setaram), variando el flujo de CO₂/aire en el gas de alimentación. La captura de CO₂ a alta presión (1 a 8.5 bar) se evaluó en un reactor discontinuo de alta presión (4704, Parr Instrument)⁸. Los materiales prístinos e impregnados se caracterizaron fisicoquímica y morfológicamente por FTIR, fisisorción de N₂, SEM y titulaciones potenciométricas (pH_{PZC}).

Resultados y discusión

La carbonización controlada de las fibras de bagazo de agave favoreció la formación de canales paralelos por la gasificación de los componentes lábiles⁵. Las FC presentan un área específica de 348 m²/g con un 33 y 50 % de microporos y mesoporos, respectivamente, así como un pH_{PZC} de 8.07. La impregnación de una relación en masa de FC-LI 1:1x10⁻³ redujo el área específica del soporte en un 74 % (90 m²/g), debido al bloqueo de los poros.

La cinética y capacidad de captura de CO₂ evaluadas gravimétricamente a 25 °C y 1 bar (Fig. 1-a) mostraron valores de 1.417 mmol/g en 50 min sobre las FC, 15 % mayor que F-400 (776 m²/g) en 50 min, pese a su marcada diferencia en área específica. Las FC-LI 1:1x10⁻³ presentaron una mejora de la capacidad en un 3.4 % que las FC en 50 min; no obstante, conforme la relación en masa de LI aumentó en las FC, la cinética de sorción de CO₂ se volvió más lenta. Aun cuando el LI mostró una capacidad de captura notablemente mayor en 50 min, esta fue 21 y 23 % mayor en 30 min para FC y FC-LI 1:1x10⁻³, respectivamente. Además, la cinética y capacidad de sorción de CO₂ se vio favorecida en condiciones de alta concentración de adsorbato en el gas de alimentación (Fig. 1-b); sin embargo, en atmósfera de aire (0.04 % CO₂, 78 % N₂ y 19.5 % O₂), las FC-LI 1:0.075 presentaron una capacidad de 0.405 mmol/g en 60 min, lo cual sugiere su potencial para capturar CO₂ directamente de la atmósfera.

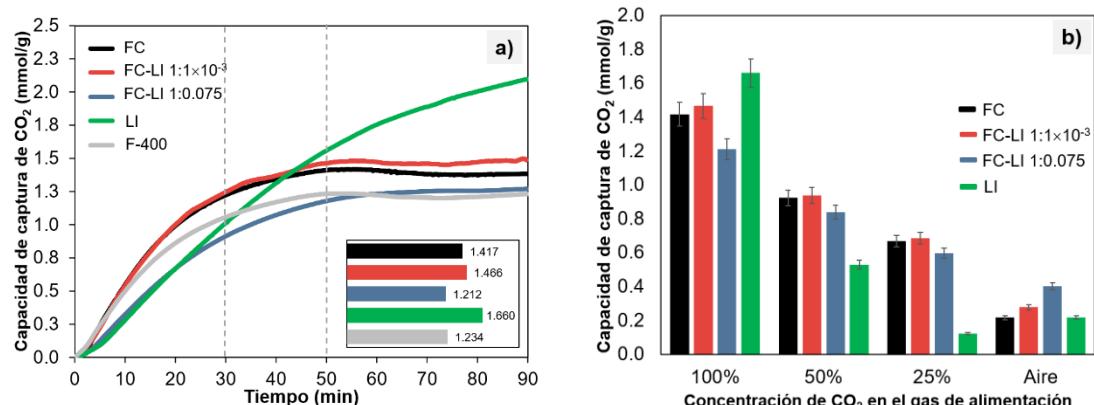


Figura 1. Cinética de sorción de CO₂ puro (a) y capacidad de captura en 50 min en función de la concentración del CO₂ en el gas de alimentación (b), a 25 °C y 1 bar.

En condiciones de alta presión (Fig. 2), el material FC-LI 1:0.075 presentó una cinética más rápida y una aceptable capacidad de captura del gas a 1 y 8.5 bar en 30 min (0.614 y 1.268 mmol/g), de 2 a 4 veces mayores que FC, F-400 y FC-LI 1:1x10⁻³, lo cual se

atribuye a la presencia de regiones de alta densidad de LI en la superficie del soporte⁴. La reversibilidad de los materiales fue evaluada a 80 °C, obteniendo eficiencias promedio después del primer ciclo de 77 y 54 % sobre FC-LI 1:1x10⁻³ y FC-LI 1:0.075, respectivamente, las cuales son menores a las obtenidas para FC y F-400 (90 y 93 %) y mayores a las reportadas por el LI puro (69 %)⁸.

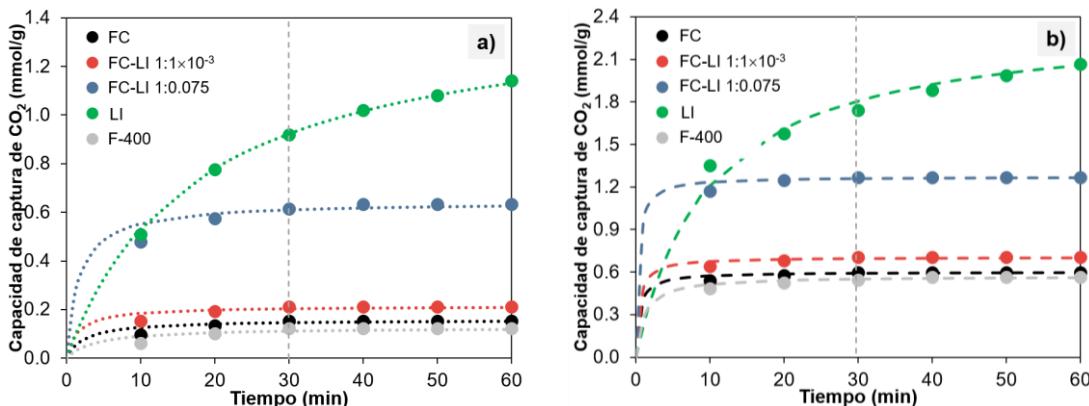


Figura 2. Cinética de captura de CO₂ puro a 1 (a) y 8.5 bar (b), mediante un reactor de alta presión a 25 °C.

Con base en lo anterior, el mecanismo de sorción de CO₂ sugerido involucra interacciones entre el CO₂ y la estructura porosa, los grupos funcionales superficiales, los sitios reactivos del plano basal de las FC y las interacciones químicas con el LI. Una interacción demasiado débil resulta en bajas capacidades y buenas eficiencias de reversibilidad; mientras que, una interacción fuerte apunta a requerimientos energéticos adicionales. Además, se sugiere la interacción CO₂-sólido por fisisorción y CO₂-líquido por quimisorción a baja presión; mientras que, a mayor presión (≥ 8.5 bar), la sorción de CO₂ puede relacionarse con las propiedades texturales de los materiales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (901672), así como al personal técnico de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT y del LINAN por su apoyo en la caracterización de los materiales.

Referencias

- World Meteorological Organization (2020) The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2019. *GHG Bulletin* **16**(23/11), 1-8.
- Aghaie, M., Rezaei, N. and Zendehboudi, S. (2018) A systematic review on CO₂ capture with IL: Status and Future Prospects. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **96**(July), 502-525.
- Shafeeyan, M.S. et al. (2010) A review on surface modification of active carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **89**(2), 143-151.
- Mohamedali, M., Ibrahim, H. and Henni, A. (2020) Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture. *Microporous Mesoporous Mater.* **294**(109916), 1-18.
- Nieto-Delgado, C., Terrones, M., Rangel-Méndez, J.R. (2011) Development of Highly Microporous Activated Carbon from the Alcoholic Beverage Industry Organic By-products. *Biomass Bioenergy* **35**(1), 103-112.
- García-Pérez, A.J. (2019) Captura de CO₂ sobre fibras de carbono impregnadas con líquidos iónicos. Tesis de maestría. DCA, IPICYT, México.
- Singh, G. et al. (2017) Highly Efficient Method for the Synthesis of Activated Mesoporous Biocarbons with Extremely High Surface Area for High-Pressure CO₂ Adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(35), 29782–29793.
- Arjona-Jaime, A.P. (2020) Fibras de carbono como adsorbente y soporte de un líquido iónico para la captura de dióxido de carbono a alta presión. Tesis de maestría. DCA, IPICYT, México.



Adsorción de aniones y cationes del agua residual de una industria de anodizado empleando adsorbentes carbonáceos

A. A. Acosta Herrera*, V. Hernández Montoya*, F. J. Cervantes**, F. Castillo Borja*,
M. A. Montes Morán***

*TecNM, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos No. 1801 Ote., C. P. 20256, Aguascalientes, Ags., México.

** Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados para el Tratamiento de Agua, Instituto de Ingeniería Campus Juriquilla, Universidad Autónoma de México (UNAM), Blvd. Juriquilla 3001, C. P. 76230, Querétaro, México.

***Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Francisco Pintado Fe 26 E-33011, Oviedo, España.

Palabras Clave: Adsorción, adsorbentes carbonáceos, agua residual, tratamiento de agua.

En el presente trabajo se estudió la adsorción de fosfatos (PO_4^{3-}), sulfatos (SO_4^{2-}), fluoruros (F^-), sodio (Na^+) y potasio (K^+) del agua residual de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de una industria de anodizado. Específicamente, se emplearon como adsorbentes materiales de carbón comercial de diferente origen tales como: carbón activado de cáscara de coco, carbón activado de hulla bituminosa, carbón de hueso, y un carbón patentado denominado catalytic carbon (carbón de coco dopado con compuestos de hierro). Los adsorbentes fueron caracterizados mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), titulación potenciométrica, isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77 K, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en sistemas en lote con agitación constante empleando soluciones estándar monocomponente y agua residual de la PTAR de la industria de anodizado. Los resultados obtenidos mostraron que el carbón de hulla bituminosa fue el adsorbente más eficiente en la remoción de Na^+ y PO_4^{3-} del agua residual y los iones K^+ fueron adsorbidos pobremente en todos los adsorbentes carbonáceos empleando esta misma agua residual (~0.04 mg/g). Además el carbón de hueso fue eficiente en la remoción de todos los aniones.

Introducción

Actualmente, el tratamiento de agua residual proveniente de industrias de galvanoplastia es todo un reto debido a la complejidad en su composición, ya que contiene diferentes especies que están variando constantemente en cantidad y calidad [1]. En particular, el agua residual de las industrias de anodizado puede contener altas concentraciones de fosfatos, sulfatos, nitratos, así como bajas concentraciones de fluoruros, aluminio y algunos otros cationes [2]. En este sentido, es importante mencionar que la presencia de fosfatos en el agua puede promover un excesivo crecimiento de plantas (eutrofización), generando desestabilización en los ecosistemas [3]. Por otra parte, la presencia de altas concentraciones de sales de sodio puede generar una alta conductividad en el agua [4]. Además, considerando la escasez del agua en algunos estados de la República Mexicana, surge la necesidad de reciclar y reutilizar los recursos hídricos. Hoy en día, los métodos más empleados para la remoción de diversos contaminantes del agua residual son: precipitación química, coagulación-flocculación, métodos electroquímicos, filtración, sedimentación, cloración, intercambio iónico y adsorción [5, 6, 7]. Dentro de estas opciones, el método de adsorción resulta ser una técnica prometedora debido a su relativo bajo costo, alta eficiencia y fácil operación [8]. Algunos de los materiales adsorbentes más empleados para la remoción de contaminantes de agua y agua residual son quitosan, óxido de grafeno, zeolitas, arcillas, carbón activado, entre otros. [6]. De acuerdo con lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue estudiar la adsorción de los principales aniones y cationes, presentes en el agua residual de una PTAR de una industria de anodizado, empleando diferentes adsorbentes carbonáceos y elucidar el mecanismo de adsorción empleando simulación molecular.

Materiales y métodos

a) Adsorbentes carbonáceos

Se estudiaron 4 adsorbentes comerciales: carbón de hueso (B), carbón de hulla bituminosa (CHB), carbón de cáscara de coco (CC) y un carbón patentado (catalytic carbón) a base de carbón de coco dopado con compuestos de hierro (CATC). Los materiales fueron molidos hasta obtener un tamaño de partícula de 0.5-0.85 mm. Posteriormente fueron lavados con agua desionizada y secados a 110 °C por 24 h.

b) Muestreo de agua residual y estudios de adsorción

Se realizaron varios muestreos del agua residual de una PTAR de una industria de anodizado localizada en el estado de Aguascalientes. Las muestras se tomaron directamente de la planta de tratamiento y se identificó que los principales contaminantes fueron fosfatos (PO_4^{3-}), sulfatos (SO_4^{2-}), fluoruros (F^-), sodio (Na^+) y potasio (K^+). Considerando los resultados obtenidos en los muestreos, se llevaron a cabo dos tipos de estudios de adsorción en sistema en lote. En los primeros experimentos se emplearon soluciones monocomponentes a partir de estándares de cada uno de los 5 contaminantes identificados. En el segundo tipo de experimento, se estudió la adsorción de los 5 contaminantes empleando agua residual de la PTAR de la industria de anodizado. Ambos tipos de experimentos se realizaron a 30 °C, agitación constante (150 rpm), relación masa-volumen de 2 g/L y 48 horas de tiempo de contacto. Finalmente las soluciones fueron decantadas y analizadas. La concentración de fosfatos y sulfatos antes y después de la adsorción fue determinada mediante espectroscopía UV-Vis con un Espectrofotómetro HACH DR-6000, mientras que para fluoruros el método empleado fue el de electrodo selectivo, y por último, la concentración de sodio y potasio se obtuvo mediante absorción atómica con un Espectrofotómetro Perkin Elmer AAnalyst 100.

Finalmente, todos los materiales adsorbentes fueron caracterizados empleando diferentes técnicas analíticas tales como: isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (XRD) y titulaciones potenciométricas. La finalidad es conocer las principales propiedades fisicoquímicas de los adsorbentes y utilizar dichas propiedades en la simulación molecular para determinar los mecanismos de adsorción.

Resultados y discusión

Los resultados de adsorción empleando soluciones estándar y agua residual se muestran en la Tabla 1. En general, se puede observar que las cantidades adsorbidas de los aniones y cationes son mayores en soluciones mono-componente que en agua residual de la PTAR de la industria de anodizado. Este comportamiento puede atribuirse a la competencia que existe entre los aniones y cationes presentes en el agua residual, por los sitios activos de los 4 materiales adsorbentes. En este sentido, se puede resaltar que los adsorbentes con mayor S_{BET} como CC (731 m^2/g), CHB (818 m^2/g) y CATC (810 m^2/g) fueron los materiales más eficientes en la remoción de iones Na^+ tanto de soluciones estándar como agua residual (Ver Tabla 1). Este comportamiento puede atribuirse a que CC, CHB y CATC son materiales microporosos que fácilmente pueden adsorber especies con radio iónico pequeño con el Na^+ [10].

Por otro lado, el carbón de hueso (B), resultó ser uno de los mejores adsorbentes para la remoción de aniones como PO_4^{3-} , SO_4^{2-} y F^- . Específicamente, de acuerdo con los resultados de simulación molecular, la hidroxiapatita (principal componente del carbón de hueso) puede estar protonada cuando se trabaja a un valor de pH menor a su pH_{PZC} , generando atracciones electrostáticas con los aniones presentes en el agua residual. En este caso, el pH_{PZC} del carbón de hueso fue de 8.40 y los estudios de adsorción de agua residual se llevaron a cabo a pH 8. Finalmente, se puede observar que la adsorción de SO_4^{2-} fue mayor cuando se trabajo con agua residual y el mecanismo de adsorción puede considerarse en dos etapas, en las que en primer lugar los cationes como el Na^+ son

adsorbidos en la superficie de los adsorbentes y en segundo lugar estos iones adsorbidos funcionan como sitios activos para adsorber SO_4^{2-} .

Tabla 1. Resultados de adsorción de aniones y cationes en soluciones mono-componente y agua residual de la PTAR de una industria de anodizado.

Adsorbente	Soluciones monocomponente q (mg/g)					Agua residual de la PTAR q (mg/g)				
	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	F^-	Na^+	K^+	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	F^-	Na^+	K^+
Carbón de coco (CC)	0.98	0.00	0.43	45.54	0.01	0.12	6.47	0.22	13.82	0.01
Carbón de hueso (B)	0.27	0.00	0.83	47.43	0.04	0.27	8.71	0.34	11.32	0.04
Carbón de Hulla (CHB)	1.43	0.00	0.38	50.63	0.01	0.19	5.62	0.15	17.11	0.00
Catalytic carbon (CATC)	0.83	0.00	0.30	49.21	0.00	0.12	8.99	0.11	13.23	0.00

Finalmente, se puede concluir que los adsorbentes carbonáceos de diferente naturaleza física y química se pueden usar como materiales de empaque en filtros de sistemas de tratamiento terciarios de PTAR de industrias de anodizado y con la finalidad de remover la totalidad de los contaminantes, se pueden combinar los adsorbentes durante su empaquetamiento.

Agradecimientos

El presente trabajo se llevó a cabo con la colaboración del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR) y la Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería de la UNAM, además se contó con el apoyo económico del proyecto IT16D648 de TECNM y con una beca de Doctorado de CONACyT (No.731286).

Referencias

1. Türker Saçan, M. and Akmehmet Balcioglu, I. (2006) A case study on algal response to raw and treated effluents from an aluminium plating plant and a pharmaceutical plant. *Ecotox. Environ. Safe.* **64** (2), 234-243.
2. Chimenos, J. M. et al., (2006) Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater. *Water Res.* **40** (1), 137-143.
3. Isiuiku, B. O. and Enyoh, C. E. (2020). Pollution and health risks assessment of nitrate and phosphate concentrations in water bodies in South Eastern, Nigeria. *Environ. Adv.* **2**, 100018.
4. Liu, Y. et al., (2016) Removal of sodium salts and chemical oxygen demand from real reactive dye wastewater by integrated process of chemical precipitation and extraction. *Desalin. Water Treat.* **57** (15), 6772-6780.
5. Crini, G. and Lichfouse, E. (2019) Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **17** (1), 145-155.
6. Carolin, C. F. et al., (2017) Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (3), 2782-2799.
7. Al-Ghouti, M. A. et al., (2019) Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *J. Water. Process Eng.* **28**, 222-239.
8. Xiang, Y. et al., (2019) A sustainable ferromanganese biochar adsorbent for effective levofloxacin removal from aqueous medium. *Chemosphere.* **237**, 124464.
9. Nigrini, E. M. et al., (2017) Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution. *J. Clean. Prod.* **142**, 3558-3570.
10. Rostamian, R., et al., (2015). Characterization and sodium sorption capacity of biochar and activated carbon prepared from rice husk. *J. Agr. Sci. Tecol.* **17**(4), 1057-1069.

Adsorción de ácido caféico y clorogénico sobre carbón activado granular: equilibrio y velocidad de adsorción para sistemas individuales y binarios.

E. S. Hernández-Padilla*; A. I. Zárate-Guzmán*; O. González-Ortega*; E. Padilla-Ortega*; A. Gómez-Durán*; P. Delgado-Sánchez**; A. Aguilar-Aguilar*; F. B. Cortés***

* Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí 78260, México. aizg_08@hotmail.com; raul.ocampo@uaslp.mx.

** Laboratorio de Biotecnología, Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Soledad de Graciano Sánchez, San Luis Potosí, Mexico.

***Grupo de Investigación en Fenómenos de Superficie – Michael Polanyi, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín, Colombia

Palabras Clave: ácido clorogénico, ácido cafeico, adsorción, carbón activado granular.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la recuperación de los ácidos cafeico (AC) y clorogénico (ACG) a través de un proceso de adsorción empleando carbón activado granular (CAG) como adsorbente. Se determinó el equilibrio de adsorción individual y binario. Los datos experimentales de velocidad de adsorción se interpretaron empleando modelos cinéticos de primer y segundo orden y se realizó un estudio a profundidad sobre los mecanismos de transferencia de masa empleando modelos de difusión intraparticular y modelos difusionales: Modelo de difusión general (MDVPS), modelo de difusión en el volumen de poro (MDVP) y modelo de difusión superficial (MDS). Finalmente, se encontraron q_{\max} de 1.33 y 1.62 mmol/g para AC y ACG respectivamente, el mecanismo de adsorción fue debido a interacciones dispersivas $\pi-\pi$ e interacciones electrostáticas. La adsorción binaria AC-ACG fue de tipo antagónica. Para AC la difusión está controlada por la difusión superficial, mientras que para ACG tanto la difusión superficial como en el volumen de poro son importantes.

Introducción

Los ácidos ACG y AC son compuestos fenólicos que poseen propiedades benéficas para la salud humana y son compuestos ampliamente usados en la síntesis de fármacos para el tratamiento de diversas enfermedades [1]. Estos compuestos se encuentran presentes en diversos frutos, entre ellos el café y las aguas residuales de su proceso de producción. Por consiguiente, es relevante emplear tecnologías que permitan la recuperación de estos compuestos de alto valor agregado. Una estrategia de recuperación ampliamente reportada en la literatura es el proceso de adsorción, para el cual, se han empleado diversos tipos de adsorbentes (resinas microporosas, silice, líquidos iónicos y quitosano) [2], sin embargo, el uso de materiales de carbón como el CAG representa una alternativa viable ya que a diferencia de los adsorbentes empleados en la literatura, el CAG presenta una elevada área específica y una amplia gama de grupos funcionales que pudieran potenciar la adsorción del ACG y AC, a su vez, al ser un material relativamente económico se facilita su uso a escala industrial. En este sentido, no existen reportes en la literatura que evalúen el uso de CAG como adsorbente en el proceso de recuperación de AC y ACG, así como, el efecto sinérgico o antagónico de las especies en solución y los mecanismos de transferencia de masa involucrados en el proceso.

Materiales y métodos

Se emplearon como adsorbatos el ACG (pureza $\geq 95\%$) y el AC (pureza $\geq 95\%$), ambos proporcionados por Sigma Aldrich. La concentración individual de los ácidos en solución acuosa se determinó por espectroscopía UV-Vis. Mientras que la concentración binaria

de ACG y AC se realizó por HPLC. Como adsorbente se empleó CAG comercial F400 proporcionado por *Calgon Carbon Corp.* El CAG se caracterizó mediante fisisorción de N₂ a 77 K. Empleando la ecuación BET y el método de Dubinin-Radushkevich, se calculó el área de superficial (S_{BET}) y el volumen de microporos (V_{mic}), respectivamente. El diámetro de los microporos (L₀) se determinó a partir de la ecuación propuesta por Stoeckli (1995). Mientras que la química superficial se estudió mediante el método propuesto por Boehm (1994). La carga superficial del CAG se determinó mediante el procedimiento propuesto por Kuzin y Loskutov (1996). Los datos de velocidad de adsorción, equilibrio de adsorción individual y binario se obtuvieron empleando la metodología reportada por Ocampo-Pérez (2017) [3]. Las isotermas de adsorción fueron interpretadas empleando los modelos de Freudlich y Langmuir. Finalmente, los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden se emplearon para interpretar los datos experimentales de velocidad de adsorción, mientras que los modelos de difusión intraparticular y modelos difusionales: MDVP, MDS y MDVPS se emplearon para determinar la presencia de resistencias a la transferencia de masa durante la adsorción de ambos compuestos.

Resultados y discusión

Propiedades químicas y texturales del CAG: La química superficial del CAG está conformada por una concentración de sitios ácidos totales de 0.0897 meq/g y de sitios básicos totales de 0.486 meq/g, implicando que la superficie química del CAG tiene un carácter básico, lo cual se corroboró al obtener un valor de punto de carga cero (pHpcc) de 9.43. El volumen total de poro para el CAG a un valor de P/P₀ de 0.99 fue de 0.42 cm³/g. El valor de S_{BET} y área específica de microporos fue de 691 m²/g y 914 m²/g respectivamente, para el V_{mic} se obtuvo un valor de 0.32 cm³/g, y un L₀ de 1.21 nm. Por tanto, el CAG es un carbón de tipo microporoso.

Equilibrio de adsorción individual y binario: El equilibrio de adsorción para ambos compuestos fue estudiado a pH 3, 5 y 7 (T = 25 °C). Las constantes de ajuste de ambas isotermas se obtuvieron mediante un ajuste no lineal de los datos experimentales empleando el software Statistica. De acuerdo con el coeficiente de correlación (R²) el modelo de Langmuir interpreta de mejor manera el equilibrio de adsorción para el AC, mientras que el modelo de Freudlich lo hace para el ACG. Las isotermas de adsorción presentan el mismo comportamiento (isoterma tipo I). Esto sugiere que el mecanismo de adsorción involucrado durante la adsorción de AC es atribuido principalmente a interacciones dispersivas π-π entre el anillo aromático de la molécula de AC y los planos grafíticos del carbón activado. Las máximas capacidades de adsorción fueron de 1.88 mmol/g y 1.33 mmol/g para ACG y AC respectivamente. Los datos experimentales del sistema binario AC-ACG se interpretaron usando el modelo de Langmuir multicomponente extendido (LME), en la Figura 1a y b se presenta la predicción para ambos compuestos empleando el modelo LME, la adsorción de AC disminuye en un 48% en presencia de ACG, mientras que para ACG se presentó una disminución en la adsorción del 53%. Esto nos indica que la adsorción competitiva de AC-ACG es de tipo antagónica.

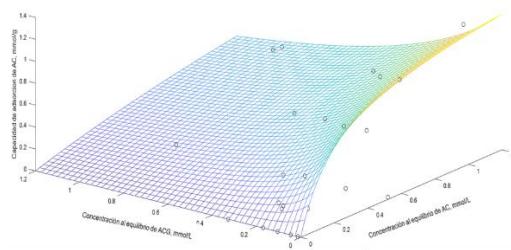
Modelos cinéticos: Los datos experimentales para ambos compuestos se interpretaron mediante los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo de acuerdo con los valores de R² el modelo de pseudo-segundo orden presenta valores de R² más cercanos a la unidad y valores de q_e más cercanos a los obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, se consideró que este modelo interpreta de mejor manera los datos experimentales.

Modelo de difusión intraparticular: De acuerdo con los valores de R² el modelo de difusión intraparticular ajusta apropiadamente los datos experimentales de adsorción de AC y ACG (Figura 1b y c). Para ambos casos, los gráficos mostraron multilinealidad, lo cual indica que el proceso se lleva a cabo en distintas etapas. La sección 1 representa la difusión de adsorbato mediante transferencia de masa externa, la sección 2 representa la adsorción gradual donde las moléculas del adsorbato difunden a través de la porosidad del CAG (difusión intraparticular) y la sección 3 se puede atribuir a que se ha alcanzado

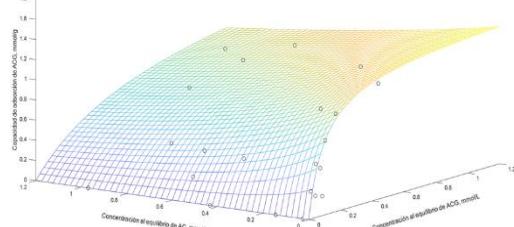


el equilibrio y la difusión intraparticular comienza a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato en solución. Estas tres etapas sugieren que el proceso de adsorción se lleva a cabo por adsorción superficial y por difusión intraparticular.

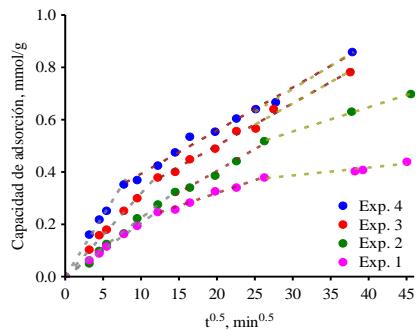
a)



b)



c)



d)

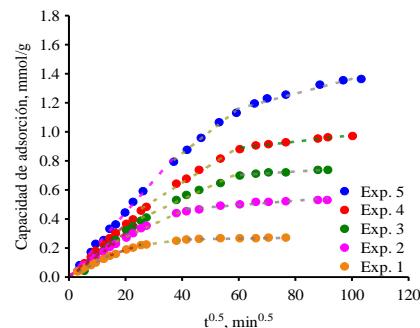


Figura 1. a) y b) Isotermas de adsorción binario de AC-ACG sobre CAG a 25°C y pH = 3; c) y d) Parámetros de ajuste para el modelo de difusión intraparticular durante la adsorción de AC en CAG (T= 25 ° C).

Modelos de difusión MDVP, MDS, MDVPS: El modelo MDVP ajusta satisfactoriamente los datos experimentales. Sin embargo, los valores de Dep > DAB en ambos casos. Estos resultados indican que ambos compuestos se difunden mucho más rápido al interior de la partícula que en la solución, lo cual carece de significado físico debido a las trayectorias tortuosas presentes en el interior de la partícula. Por tanto, la difusión en el volumen no es el mecanismo predominante durante la adsorción de ambos compuestos sobre CAG. En el caso de los modelos MDS y MDVPS ambos ajustaron adecuadamente los datos experimentales, sin embargo, se encontró que, para el AC, la difusión intraparticular está controlada por la difusión superficial, mientras que para el ACG ambos mecanismos de difusión son importantes (difusión superficial y difusión en el volumen del poro).

Agradecimientos: Dra. Ana I. Zárate-Guzmán agradece a CONACYT por el apoyo recibido a través de la “Convocatoria 2020: Estancias posdoctorales por México”.

Referencias

1. W. Chang, C. Hsieh, M. Hsiao, W. Lin, Y. Hung, J. Ye (2010) Caffeic acid induces apoptosis in human cervical cancer cells through the mitochondrial pathway. *Taiwanese Journal of Obstetrics and Gynecology.* 49, 419-424.
2. D. Liudvinaviciute, R. Rutkaite, J. Bendoraitiene, R. Klimaviciute, G. Zambzickaite, Adsorption of caffeic acid on chitosan powder (2020) *Polym. Bull.* 78, 2139–2154.
3. R. Ocampo-Perez, C.G. Aguilar-Madera, V. Díaz-Blancas, 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets, *Chem. Eng. J.* 321 (2017) 510–520. Andrews, J.F. (1993) Modeling and simulation of wastewater treatment processes. *Wat. Sci. Tech.* 28(11/12), 141–150.

Impacto de las condiciones de pirólisis en las propiedades de adsorción de fármacos del carbonizado de hueso

L.G. Elvir-Padilla¹, D.I. Mendoza-Castillo^{1,2}, A. Bonilla-Petriciolet¹, H.E. Reynel-Ávila^{1,2}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos No. 1801 Ote. Fracc. Bona Gens, Aguascalientes, C.P. 20256, México.

² Cátedras CONACyT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Av. Insurgentes Sur No. 1582, Crédito Constructor, Ciudad de México, C.P. 03940, México.

Palabras Clave: carbonizado de hueso, fármacos, adsorción.

El presente estudio se enfocó en la obtención de carbonizado de hueso a diferentes condiciones de pirólisis con la finalidad de evaluar su impacto sobre la capacidad de adsorción de acetaminofeno, naproxeno y diclofenaco en soluciones mono- y multi-componentes. La identificación del mejor adsorbente para la remoción de estos adsorbatos se realizó mediante un análisis de varianza del diseño experimental utilizado. El mejor carbonizado de hueso fue caracterizado mediante FTIR, FRX y DRX para identificar cambios en su química superficial durante la pirólisis y aplicación como adsorbente. Los resultados obtenidos mostraron que las condiciones de pirólisis del carbonizado de hueso influyen considerablemente sobre su capacidad de adsorción de dichos fármacos en solución acuosa. La adsorción de estos compuestos fue endotérmica. En los sistemas multi-componentes se presentó una adsorción antagónica para los tres fármacos estudiados. Los resultados de caracterización indicaron que el mecanismo de adsorción de estos compuestos está asociado a la hidroxiapatita contenida en el adsorbente.

Introducción

La industria ganadera genera una cantidad significativa de residuos incluyendo huesos de animales, los cuales están conformados principalmente por hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [1-3]. Esta hidroxiapatita puede ser utilizada en el campo de la ingeniería de tejidos y en el área médica como resina para el refinado de proteínas y ADN [4]. También, este desecho es materia prima para la producción del carbonizado de hueso, el cual es un adsorbente efectivo para la remoción de contaminantes del agua debido a sus propiedades de intercambio iónico [3]. Este trabajo analiza las condiciones de pirólisis para la obtención del carbonizado de hueso y sus respectivas propiedades de adsorción de acetaminofeno, naproxeno y diclofenaco en solución acuosa. La adsorción de estos contaminantes emergentes se ha estudiado en soluciones con uno y varios adsorbatos.

Materiales y métodos

Los huesos de fémur de res se utilizaron como precursor para la preparación del carbonizado de hueso. Específicamente, se realizó la pirólisis de este residuo bajo las condiciones experimentales reportadas en la Tabla 1 utilizando un horno tubular Carbolite Eurotherm™ (CFT 12165/550), una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de N₂ de 400 mL/min. Los experimentos de adsorción se realizaron con carbonizados de hueso obtenidos a diferentes condiciones de pirólisis. Las condiciones experimentales de dichos estudios comprendieron 24 h para alcanzar el equilibrio a 120 rpm, pH 7, 30 y 40 °C, empleando una relación adsorbente/adsorbato de 2 g/L. Se obtuvieron tres réplicas para todos los experimentos. El mejor carbonizado de hueso fue caracterizado mediante FTIR, FRX y DRX.

Tabla 1. Diseño experimental utilizado para la preparación de carbonizado de hueso y sus capacidades de adsorción de acetaminofeno, naproxeno y diclofenaco en solución acuosa.

Adsorbente	Condiciones de pirólisis		Capacidad de adsorción, mmol/g		
	Temperatura, °C	Tiempo, h	Acetaminofeno	Naproxeno	Diclofenaco
1	500	2	0.016	0.013	0.013
2	500	3	0.017	0.018	0.013
3	500	4	0.029	0.014	0.014
4	500	5	0.030	0.019	0.015
5	600	2	0.021	0.020	0.019
6	600	3	0.022	0.023	0.021
7	600	4	0.029	0.027	0.022
8	600	5	0.236	0.029	0.025
9	700	2	0.028	0.030	0.026
10	700	3	0.034	0.031	0.028
11	700	4	0.040	0.036	0.033
12	700	5	0.048	0.037	0.033
13	800	2	0.058	0.027	0.021
14	800	3	0.064	0.030	0.027
15	800	4	0.058	0.032	0.031
16	800	5	0.042	0.033	0.034

Resultados y Discusiones

Los resultados de la Tabla 1 mostraron que, conforme aumenta la temperatura y el tiempo de pirólisis, se favorece el proceso de adsorción de los fármacos evaluados. Se identificó que la pirólisis a 800 °C y 5 h fueron las condiciones para obtener un carbonizado de hueso con las mayores capacidades de adsorción de acetaminofeno, naproxeno y diclofenaco. Por otra parte, el proceso de adsorción de los tres fármacos fue endotérmico tanto en soluciones con uno como con varios adsorbatos. Las capacidades máximas de adsorción del carbonizado de hueso fueron 0.08, 0.05 y 0.03 mmol/g para acetaminofeno, naproxeno y diclofenaco, respectivamente. En las soluciones multicomponentes se presentó una adsorción antagónica para todos los adsorbatos.

Los resultados de FTIR (Figura 1 a,b) indicaron que los espectros contienen las bandas características de la hidroxiapatita. La banda de absorción entre ~3700 y 3000 cm⁻¹ es característica de la vibración de estiramiento de los grupos -OH, las bandas de absorción entre ~2980 y 2800 cm⁻¹ son asignadas a las vibraciones del estiramiento CH [5,6]. Después del proceso de adsorción, se observaron vibraciones que pueden estar atribuidas a la presencia de los fármacos. Con respecto a los resultados de FRX, se detectó que los elementos principales corresponden a Ca, P, C y O. Por otra parte, la Figura 1 (c,d) muestra los patrones de difracción de rayos X donde se confirmó la presencia de la hidroxiapatita. Se identificó un cambio gradual en la cristalinidad de los adsorbentes provocado por la temperatura y tiempo de pirólisis utilizados en su preparación.

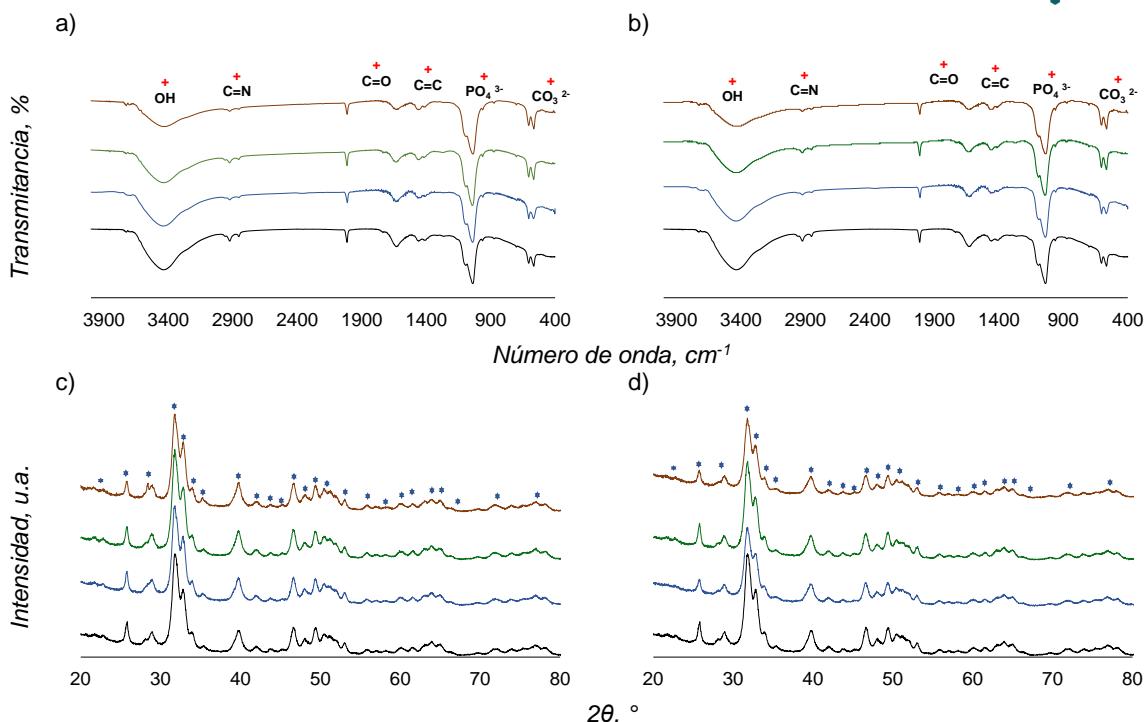


Figura 1. (a,b) Espectros de infrarrojo y (c,d) patrones de difracción de rayos X del carbonizado de hueso (—) antes y después del proceso de adsorción de (—) diclofenaco, (—) acetaminofeno y (—) naproxeno en sistemas (a,c) mono- y (b,d) multi-componentes.

Referencias

1. Ferreira R.C., Dias D., Fonseca I., Bernardo M., Willimann J.L.C., Lapa N., de Barros M.A. (2020). Multi-component adsorption study by using bone char: modelling and removal mechanisms. *Environ. Technol.* 1-16.
2. Azzaoui K., Mejdoubi E., Lamhamdi A., Lakrat M., Hamed O., Jodeh S., Berrabah M., Elidrissi A., El Meskini I., Daoudi M. (2019) Preparation of hydroxyapatite biobased microcomposite film for selective removal of toxic dyes from wastewater. *Polymer*. 1(27), 28.
3. Pereira M.B.B., França D.B., Araújo R.C., Silva Filho E.C., Rigaud B., Fonseca M.G., Jaber M. (2020) Amino hydroxyapatite/chitosan hybrids reticulated with glutaraldehyde at different pH values and their use for diclofenac removal. *Carbohydr. Polym.* **236**, 116036.
4. Schröder E., Jönsson T., Poole L. (2003) Hydroxyapatite chromatography: altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH. *Anal. Biochem.* **313**(1), 176-178.
5. Lurtwitayapont S., Srisatit T. (2010) Comparison of Lead Removal by Various Types of Swine Bone Adsorbents. *Environment. Asia*. **3**(1), 32-38.
6. Rojas-Mayorga C.K., Bonilla-Petriciolet A., Aguayo-Villarreal I.A., Hernández-Montoya V., Moreno-Virgen M.R., Tovar-Gómez R., Montes-Morán M.A. (2013) Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **104**: 10-18.

Síntesis, Caracterización y Aplicación de Carbones Activados para la Remoción de Metales Pesados en Solución Acuosa

E.M. Valdés-Rodríguez ^{*}, D.I. Mendoza-Castillo ^{*, **}, A. Bonilla-Petriciolet ^{*}, I.A. Aguayo-Villarreal ^{***}, C.K. Rojas-Mayorga ^{***}, J. Moreno-Pérez ^{*}

^{*} Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México, 20256

^{**} Cátedras CONACyT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México, 03940

^{***} Universidad de Colima, Colima, México, 28400

Palabras clave: Adsorción, Metales pesados, Residuos lignocelulósicos

Resumen

Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y aplicación de carbones activados para la adsorción de Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en soluciones acuosas. Dichos adsorbentes fueron obtenidos de residuos del fruto de jacaranda, bagazo de caña de azúcar, orujo de uva y semilla de guayaba. Los mejores adsorbentes fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD) y se determinaron sus propiedades de adsorción.

Introducción

Los metales pesados son uno de los principales contaminantes en los efluentes industriales y, debido al crecimiento acelerado de la población y la industria, su presencia en el medio ambiente ha aumentado. Si bien las industrias reducen las concentraciones de los iones metálicos en los efluentes previo a su descarga al ambiente, existen metales pesados que aún en bajas concentraciones resultan tóxicos para los organismos vivos [1]. Por lo anterior, es necesario la implementación de tecnologías que permitan la reducción de estos contaminantes en los efluentes contaminados. Tomando en cuenta el consumo energético, los costos de operación, contaminación secundaria y capacidad de remoción, la adsorción es considerada como un método efectivo para dicho propósito. La preparación de carbones activados a partir de desechos agroindustriales es una alternativa para mejorar los costos de operación de este proceso de separación. En este estudio se utilizaron las biomasas del fruto de jacaranda (FC), bagazo de caña de azúcar (BC), orujo de uva (OR) y semilla de guayaba (SG) como precursores para la obtención de adsorbentes para la remoción de metales pesados. Se evaluó la capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos en la remoción de Hg^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en solución acuosa.

Materiales y métodos

Se utilizó un diseño experimental de Taguchi L_{16} para evaluar las principales variables en la preparación de carbones activados para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas. En particular, se usaron todos los precursores (FJ, BC, OR y SG), cuatro agentes químicos (H_3PO_4 : HP, HNO_3 : HN, $NaOH$: Na y $ZnCl_2$: Zn) con diferentes concentraciones (0.01, 0.05, 0.10 y 0.50 M) y variando los tiempos de impregnación (1 y 2 h), temperaturas (500, 600, 700 y 800 °C) y tiempos (2 y 4 h) de pirolisis de las biomasas. Los precursores fueron triturados, tamizados para obtener un tamaño de partícula de 0.50 – 0.84 mm, lavados con agua desionizada y secados. Posteriormente, se impregnaron con el agente químico en un sistema cerrado a 70 °C y 120 rpm. Los materiales impregnados se secaron a 60 °C durante 24 h y se pirolizaron bajo las condiciones establecidas en el diseño de experimentos. Los adsorbentes obtenidos se tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 0.29 – 0.42 mm y éstos fueron caracterizados por DRX y FTIR. Se realizaron experimentos de adsorción de Zn^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} en condiciones por lote durante 24 h a 30 °C, pH 5, 120 rpm y empleando una relación de adsorbente – adsorbato de 5 g/L.



Resultados y discusión

Bajo las condiciones experimentales evaluadas, las capacidades de adsorción mostraron la siguiente tendencia: Hg^{2+} (0.008 - 0.105 mmol/g) > Pb^{2+} (0.003 - 0.056 mmol/g) > Zn^{2+} (0 - 0.044 mmol/g). Se observó una clara afinidad de los adsorbentes obtenidos con ZnCl_2 para la remoción de metales pesados, ver Figura 1.

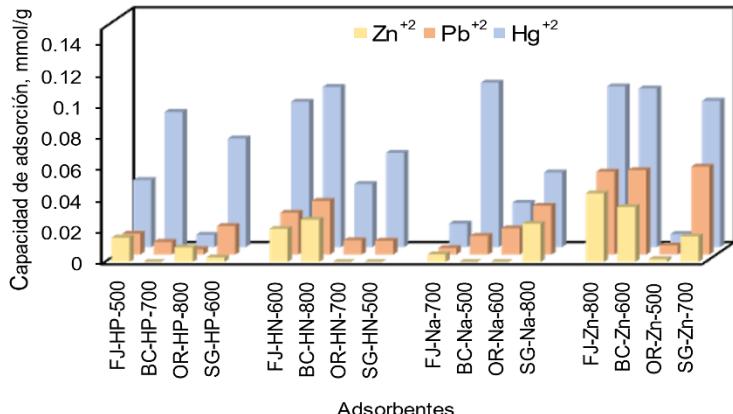


Figura 1. Capacidades de adsorción de Zn^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} de los carbones activados obtenidos de las biomasas de FJ, BC, OR y SG.

Los mejores adsorbentes fueron seleccionados y se estableció que sus capacidades máximas de adsorción corresponden a la siguiente tendencia: a) Zn^{2+} : FJ-Zn-800 (0.043 mmol/g) > BC-Zn-600 (0.035 mmol/g) > OR-HP-800 (0.005 mmol/g) > SG-Na-800 (0.021 mmol/g), b) Pb^{2+} : FJ-Zn-800 (0.056 mmol/g) > BC-Zn-600 (0.053 mmol/g) > OR-Na-600 (0.016 mmol/g) > SG-Zn-700 (0.056 mmol/g), c) Hg^{2+} : FJ-Zn-800 (0.102 mmol/g) > BC-Na-500 (0.105 mmol/g) > OR-HN-700 (0.040 mmol/g) > SG-Zn-700 (0.093 mmol/g), ver Figura 2a.

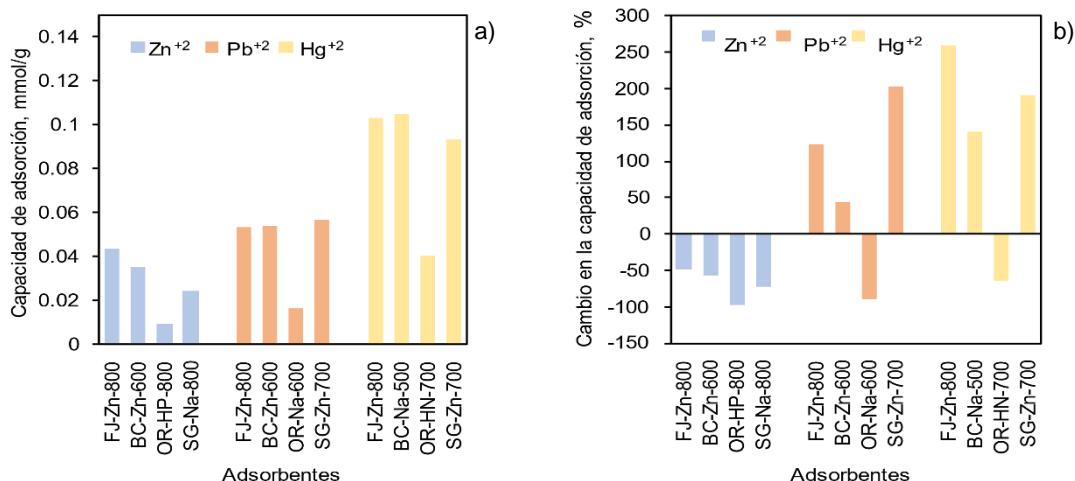


Figura 2. a) Capacidades de adsorción y b) mejora en la capacidad de adsorción de Zn^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} utilizando los mejores adsorbentes para cada precursor FJ, BC, OR y SG.

La Figura 2b muestra el impacto de la modificación química para los mejores adsorbentes donde se incrementaron las capacidades de adsorción hasta 259 y 202% para Hg^{2+} (FJ-Zn-800) y Pb^{2+} (SG-Zn-700), respectivamente. La remoción efectiva de Hg^{2+} podría estar relacionada con la presencia de ZnO , el cual se formó durante el tratamiento térmico, y a la participación de los grupos carbonilos en el proceso de adsorción [2]. Los patrones de difracción para los mejores adsorbentes indicaron la

presencia de estructuras grafíticas (~22 y 44 2 θ [°]), características de los materiales a base de carbono. Sin embargo, la estructura cristalina de los adsorbentes obtenidos con ZnCl₂ mostró algunos cambios que fueron atribuidos a la formación de ZnO (~31, 34 y 36 2 θ [°]) [3], ver Figura 3a. Finalmente, la Figura 3b muestra los resultados de FTIR donde se identificaron los grupos funcionales característicos de los adsorbentes obtenidos de materiales lignocelulósicos. Estos grupos se pueden atribuir a la vibración de estiramiento -OH de alcohol o fenol, estiramiento de CH simétrico y asimétrico, grupos de ésteres (C=O), estiramiento de CO y CH aromático fuera del plano ubicados en ~ 3440, 2920-2850, 1600-1640, 1050-900 y 600 cm⁻¹, respectivamente [4,5].

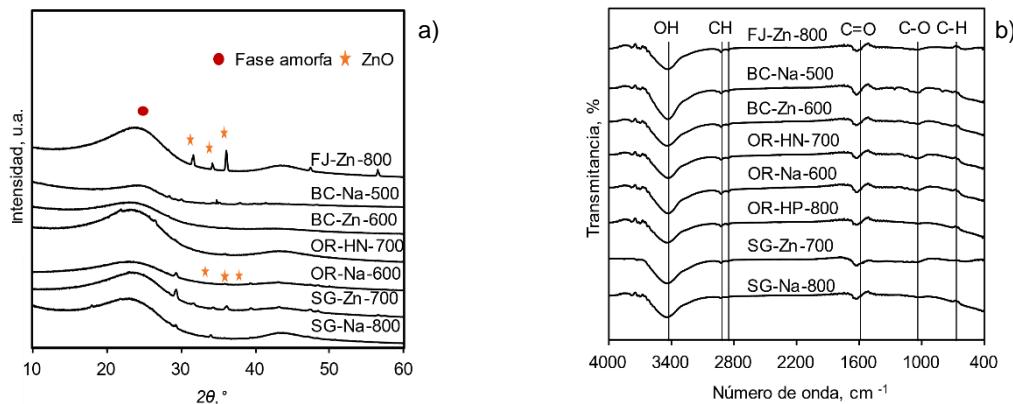


Figura 3. a) Patrones de difracción de rayos X y b) espectro FTIR de los mejores adsorbentes utilizados en la adsorción de metales pesados.

Referencias

1. Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020) Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, **37**, 101339.
2. Hong, D., Zhou, J., Hu, C., Zhou, Q., Mao, J., & Qin, Q. (2019) Mercury removal mechanism of AC prepared by one-step activation with ZnCl₂. *Fuel*, **235**, 326-335.
3. Rajarajeswari, P., Shaikh, R.S., & Ravangave, L.S. (2020). Effect of temperature reaction on chemically synthesized ZnO nanoparticles change in particle size. *Materials Today: Proceedings*, *In press*.
4. Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., & Almeida, V.C. (2016) NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **288**, 778-788.
5. Jiahao, W., & Weiquan, C. (2020) One-step hydrothermal preparation of N-doped carbon spheres from peanut hull for efficient removal of Cr (VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(6), 104449.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Regeneración y reúso de carbón activado en la remoción de compuestos farmacéuticos presentes en fase acuosa

C. B. García-Reyes*, J.J. Salazar-Rábago*, M. Sánchez Polo**, M. Loredo Cancino*, R.B. García Reyes*

*Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L. México, C.P. 66455.

**Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus Universitario de Cartuja, Granada, Granada, España, C.P. 18071

Palabras Clave: Regeneración, Carbón activado, Compuestos farmacéuticos

Los reportes de presencia de fármacos en cuerpos de agua, incluso para consumo humano, han ido en aumento durante la última década por lo que ha aumentado la preocupación al respecto, así mismo se reconoce que las Plantas Tratadoras de Agua Residuales (PTAR) son poco eficientes en su remoción. Por lo que se recurre a tratamientos terciarios, como la adsorción sobre carbón activado (CA). En este trabajo se estudia la remoción de 3 fármacos modelo: ciprofloxacino (CIP), ranitidina (RNT) y clorfenamina (CPM), incluyendo el análisis de la regeneración del adsorbente y ciclos de reúso. Para ello se seleccionó un CA el cuál se caracterizó textural y fisicoquímicamente. Además, se determinó su capacidad de adsorción a distintas condiciones, así mismo se sondearon algunos diluyentes para realizar una regeneración química y se evaluó el comportamiento en ciclos de reúso. El equilibrio adsorción se representaron con la isoterma de Praunitz-Radke; obteniendo capacidades de adsorción de 668, 521 y 582 $\mu\text{mol/g}$ para CIP, RNT y CPM, respectivamente, a una concentración al equilibrio de 50 μM , pH 7 y 25°C. En base a estos resultados, las características morfológicas de los adsorbatos y las propiedades del CAG, se encontró que un tratamiento con NaOH 0.1 M regenera al material de la adsorción de CIP, mientras que una solución de HCl 0.1 M logra la regeneración para RNT y CPM. Estos resultados abren una nueva perspectiva de sustentabilidad, no solo por la remoción de contaminantes, sino por la reutilización de los materiales empleados en el proceso.

Introducción

El vertido de fármacos ocurre de manera voluntaria e involuntaria en los cuerpos de agua causando afectaciones en el desarrollo de los seres vivos, así como el desarrollo de resistencia por parte de los organismos patógenos. Ya se ha demostrado que la tecnología actual de las PTAR no elimina los componentes farmacéuticos en su totalidad [1]. Considerando esto es que cobra relevancia tomar medidas adecuadas en el tratamiento de aguas impactadas con fármacos, ya que, al no poder suspender el uso de fármacos al tratarse del mayor bienestar de los seres humanos, es importante que tampoco se comprometa la salud de futuras generaciones.

La adsorción es una alternativa sencilla, versátil y ampliamente estudiada para remoción de contaminantes emergentes al ser efectiva aún a bajas concentraciones. El adsorbente por excelencia es el carbón activado (CA), ya que cuenta con una alta área superficial, diversidad de grupos funcionales superficiales y una afinidad estructural para la remoción de compuestos orgánicos. Por otra parte, su proceso de síntesis es sencillo y las fuentes de materia prima versátiles. Aun cuando existen muchos estudios que evidencian las altas tasas de remoción de compuestos farmacéuticos empleando CA, pocos son los que elucidan los mecanismos fisicoquímicos que se desarrollan y la regeneración y reúso del CA, lo cual es fundamental para una aplicación a mayor escala. Es por esto que en este estudio se busca profundizar en los mecanismos de adsorción



de los fármacos ciprofloxacino, ranitidina y clorfenamina sobre un carbón activado granular, así como proponer un proceso de regeneración del mismo para tener bases de diseño de un proceso industrial que atienda la problemática.

Materiales y métodos

Los fármacos y reactivos empleados en el presente estudio fueron suministrados por Sigma-Aldrich en grado de alta pureza. Los fármacos seleccionados fueron la ranitidina (RNT), ciprofloxacino (CIP) y clorfenamina (CPM). El carbón activado granular (CAG) empleado fue proveído por la empresa Jalmek, este es de origen lignocelulósico, activado químicamente y presentó un carácter ácido con un punto de carga cero cercano a 2. Las isotermas de adsorción se obtuvieron en adsorbedores de lote colocando diversas cantidades del adsorbente en 45 ml de solución con concentración inicial conocida del fármaco de interés, el pH y la temperatura se controlaron durante el experimento. La ecuación (1) se utilizó para calcular la cantidad adsorbida. Para el sondeo de la regeneración del CAG se realizó un ciclo de adsorción según lo previamente descrito, una vez alcanzado el equilibrio, se removió la solución sobrenadante y posteriormente se colocaron 40 ml de cada uno de los diluyentes seleccionados para la regeneración, los cuales fueron HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M, EtOH 8.5 M y MeOH 12.4 M. La cantidad de adsorbato remanente en la superficie del CAG se calculó con la ecuación (2) y el porcentaje de desorción en regeneración (%DR) se obtuvo con la ecuación (3). Finalmente, se decidió evaluar el reuso para cada par de adsorbato-adsorbente durante 3 ciclos de adsorción y desorción, los cuales fueron ejecutados de manera consecutiva, según lo previamente descrito. La eficiencia de regeneración (%RE) que relaciona la capacidad de adsorción del ciclo con respecto a la capacidad inicial de adsorción del CAG se obtuvo con la ecuación (4) [2].

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C) \quad (1)$$

$$q_d = q_e - \frac{V}{m} (C_e) \quad (2)$$

$$\%DR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_e - q_d}{q_e} \right| \times 100 \% \quad (3)$$

$$\%RE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,r}}{q_{e,v}} \right| \times 100 \% \quad (4)$$

Donde q_e , q_d , $q_{e,r}$ y $q_{e,v}$ representan la cantidad adsorbida en el equilibrio de adsorción, de desorción, de regeneración y del primer ciclo, respectivamente, en $\mu\text{mol/g}$, V el volumen en L, m la masa del adsorbente en g, C_0 y C_e la concentración inicial y al equilibrio del fármaco en la solución en $\mu\text{mol/L}$.

Resultados y discusión

La elucidación de los mecanismos se realizó considerando la naturaleza molecular de los adsorbatos, las características químicas superficiales del CAG, las isotermas de adsorción y el equilibrio de desorción. Se elucidó que las interacciones dispersivas del tipo $\pi-\pi^*$ predominan en la remoción de CIP y CPM; mientras que las interacciones electrostáticas atractivas se desarrollan preferentemente para la RNT. Por otra parte, la desorción parcial de los tres fármacos evidencio procesos de quimisorción sobre el material. Por otra parte, se consideró la regeneración química a temperatura ambiente con 4 diluyentes distintos. Se calculó el %DR con la ecuación (3), los resultados se muestran en la tabla 1, donde se observa que el mejor resultado para el CIP se obtuvo con una solución de NaOH 0.1 M, mientras que para RNT y CPM fue HCl 0.1 M. Este comportamiento confirma que uno de los mecanismos dominantes en la adsorción de estos fármacos son las interacciones electroestáticas, ya que al invertirse las polaridades de la superficie y del material



se logró la desorción del fármaco de la superficie.

Tabla 1. Porcentajes de desorción en regeneración (%DR) obtenidos en promedio para cada una de las condiciones estudiadas.

Fármaco	NaOH 0.1 M	HCl 0.1 M	MeOH 12.4M	EtOH 8.5 M
CIP	57 %	8 %	8 %	24 %
RNT	37 %	44 %	20 %	24 %
CPM	28 %	73 %	37 %	36 %

En la Figura 1 se presentan los resultados de la eficiencia de regeneración, es posible observar en el caso del CIP que a pesar de no lograr una regeneración total del fármacola desorción de regeneración de mantuvo en promedio de 63+/- 6 %DR, y en términos de eficiencia de regeneración, se obtuvieron valores de 79 y 88 %RE. En el caso de RNT presentó una regeneración de cerca del 40 %DR, sin embargo, el %RE mostró quela capacidad de adsorción se mantiene cerca del 70 % respecto a la capacidad de adsorción inicial, debido a que en los ciclos 2 y 3 se logra adsorber más cantidad de RNT en la superficie del CAG. Para la CPM se observa un comportamiento similar al obtenido para la RNT, obteniendo valores de %RE en aumento, pasando de 83% a 98%, por lo que en este caso la retención de moléculas posterior a la regeneración no obstaculizó la adsorción de nuevas moléculas.

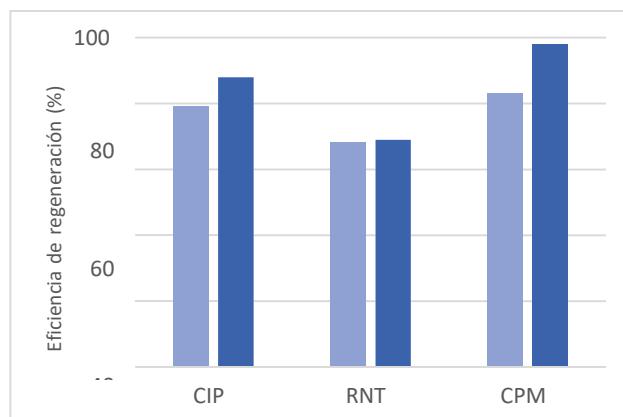


Figura 1. Eficiencia de regeneración obtenidas para los ciclos 2 y 3 de cada fármaco.

Estos resultados muestran que el carbón activado granular logra conservar las características favorables para el proceso de adsorción de los fármacos estudiados posterior a un proceso de regeneración química. Conservando la capacidad de adsorción del material virgen en al menos un 70%. Estos resultados corroboran la sustentabilidad del empleo del CAG en la remoción de contaminantes emergentes como son los compuestos farmacéuticos.

Agradecimientos

Al programa PAICYT-UANL 2021, al Proyecto de generación y aplicación del conocimiento 02-108231-PST-19/263 de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Referencias

1. Peña-Guzmán, C.; Ulloa-Sánchez, S. et al (2019) Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature, *Journal of Environmental Management* **237**, 408–423.
2. Mustafa, M; Kozyatnyk I et al (2021) Regeneration of saturated activated carbon by electro-peroxone and ozonation: Fate of micropollutants and their transformation products. *Science of The Total Environment* **776**, 145723.



Caracterización y aplicación de xerogel de carbono como adsorbente en la remoción de metronidazol en agua

A. L. Salazar-Gallegos, *S. J. Segovia-Sandoval**, M. S. Berber-Mendoza**, N.A. Medellín-Castillo, M. Gallegos-García, P.E. Díaz-Flores

*Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UASLP. Av. Dr. M. Nava 8, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. aleticiasga@gmail.com.

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UASLP, Av. Dr. M. Nava 8, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P. sonia_segovias@hotmail.com, seleneberber@hotmail.com

Palabras Clave: xerogel de carbono, adsorción, metronidazol

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción del antibiótico metronidazol (MNZ) en solución acuosa sobre un xerogel de carbono (XC) previamente sintetizado a partir de la polimerización de resorcinol – formaldehido. Se caracterizaron sus propiedades de textura y fisicoquímicas por Microscopía electrónica de barrido, Fisisorción de N_2 , Espectroscopia RAMAN, Determinación de la concentración de sitios activos y Punto de carga cero. En el equilibrio de adsorción se analizó el efecto del pH de la solución y fuerza iónica a $T=25^\circ C$. La caracterización del XC reveló que se trata de un material mesoporoso, con un área superficial de 648 m^2/g , de carácter básico. La adsorción de MNZ fue influenciada por el pH de la solución debido a diferentes interacciones tales como interacciones electrostáticas repulsivas, dispersivas $\pi-\pi$ e hidrofóbicas entre la molécula del MNZ y el XC. Por otro lado, la adsorción de MNZ no fue afectada significativamente en presencia de NaCl al 0.01 y 0.1 N.

1. Introducción

El incremento de la población y los nuevos hábitos de consumo de la población están continuamente generando una serie de “contaminantes emergentes”, dentro de los cuales destacan los productos farmacéuticos ampliamente utilizados en el tratamiento y prevención de enfermedades en seres humanos y animales. Cabe resaltar que a escala mundial los antibióticos ocupan el tercer lugar en el volumen de uso de medicina humana y el 70 % del uso veterinario (Petrovic y Barceló, 2007). El metronidazol (MNZ) es un antibiótico perteneciente al grupo de los nitroimidazoles. Este se emplea comúnmente para el tratamiento de infecciones ocasionadas por bacterias anaerobias y protozoarias, en el tratamiento de afecciones dérmicas y como aditivo en alimento en granjas acuícolas y avícolas. El MNZ ha sido detectado globalmente en diferentes cuerpos de agua (Ahmadzadeh y Dolatabadi, 2018), y en algunas plantas de tratamiento de aguas residuales en México, en concentraciones que van desde 0.009 hasta 7.545 ng/L (Siemens y cols., 2008). La remoción de MNZ en los cuerpos acuáticos es crucial, ya que es un compuesto que presenta una alta solubilidad en agua, baja biodegradabilidad y alta toxicidad, además es un compuesto mutagénico y cancerígeno (Bendesky y cols., 2002).

Se han empleado diversas tecnologías para el tratamiento y eliminación de compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua. Sin embargo, la adsorción ha demostrado ser una tecnología versátil, con bajos costos de operación y mantenimiento, y alta eficiencia de remoción. Una extensa gama de materiales adsorbentes ha sido estudiada, sin embargo, los xerogeles de carbono (XC) presentan



grandes ventajas como son: área superficial, estructura porosa controlada, baja densidad aparente, conductividad eléctrica, entre otras. Todas las propiedades de los XC pueden ser diseñadas al utilizar diferentes precursores, condiciones de síntesis, métodos de secado, tratamientos térmicos y/o procesos de activación (Zapata-Benabite y cols., 2016).

2. Materiales y métodos

La morfología del adsorbente se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido. Las propiedades de textura (área específica, volumen y diámetro promedio de los poros) se determinaron por medio de un equipo de Fisisorción de N₂. La carga superficial del adsorbente y punto de carga cero (PCC) se determinó mediante el procedimiento de titulación de ácido-base propuesto por Kuzin y Loskutov (1996). La concentración de los sitios activos se determinó mediante el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm (1966). Los datos experimentales para el equilibrio de adsorción del MNZ sobre el adsorbente se obtuvieron en un adsorbedor de lote. Al alcanzar el equilibrio se tomó una alícuota de 10 mL de la solución para determinar la concentración final del MNZ. La masa de MNZ adsorbida sobre los materiales adsorbentes se calculó por medio de un balance de masa.

3. Resultados y discusión

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma de adsorción en la Figura 1a presenta un comportamiento correspondiente al tipo IV (a) con un lazo de histéresis tipo H1, propia de materiales mesoporosos con distribuciones de poro angostos. Las propiedades fisicoquímicas y de textura del XC se encuentran en la Tabla 1. El adsorbente tuvo un área superficial de 648 m² g⁻¹, el volumen microporoso de 0.97 cm³ g⁻¹ y el ancho promedio del microporo fue de 1.23 nm. Como se puede observar en la Tabla 1, la concentración de los sitios básicos es predominante en comparación con la concentración de sitios ácidos totales, por lo tanto el material es de carácter básico, además el valor del PCC=8.24 está relacionado con la concentración de los sitios activos, lo cual confirma el carácter ácido del material. La Figura 1b muestra la morfología del XC, la cual consiste en agregados formados por pequeñas partículas esféricas primarias, interconectadas entre ella y a su vez formando mesoporos. La naturaleza de la aglomeración de la partícula está relacionada con las condiciones en la síntesis, secado y carbonización del XC. La Figura 1c exhibe el espectro Raman del XC. El espectro muestra dos picos característicos a 1345 cm⁻¹ y 1590 cm⁻¹ que corresponden a las bandas D y G respectivamente. La banda G corresponde a la hibridación sp² del carbón y la banda D corresponde a la hibridación sp³ del carbón formando estructuras amorfas desordenadas (Pastrana-Martínez y cols., 2014). Adicionalmente el grado de grafitización del material carbonoso puede ser evaluado por la intensidad en la relación de las bandas D y G (I_D/I_G). Por lo tanto, los materiales con mayor grado de grafitización presentan valores pequeños de I_D/I_G .

Tabla 1. Propiedades de textura y fisicoquímicas.

S _{BET} , m ² g ⁻¹	V _p , cm ³ g ⁻¹	L ₀ , nm	Concentración de sitios activos (meq g ⁻¹)				Sítios Básicos Totales	PCC
			Sítios Ácidos			Totales		
648	0.97	1.23	Carboxílicos	Fenólicos	Lactónicos			
			0.0469	0.0598	0.0112	0.1195	0.4095	8.24

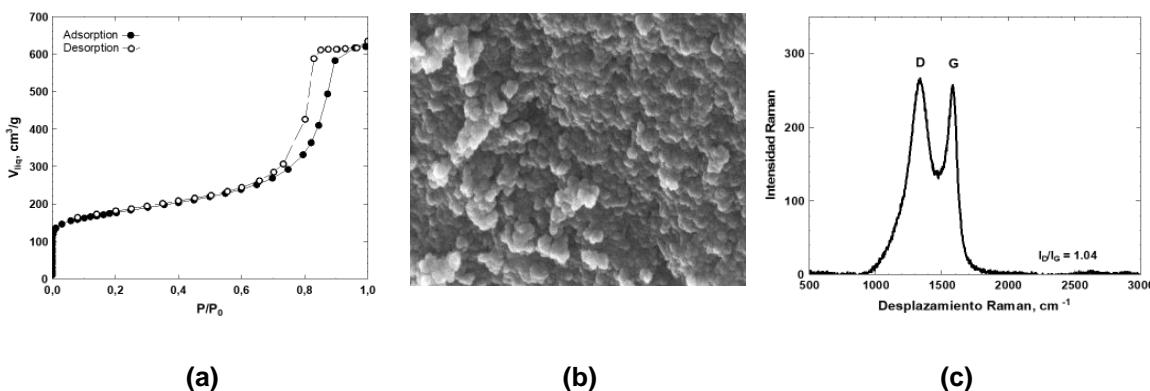


Figura 1: a) Isoterma de adsorción-desorción de N_2 , b) Micrografía y c) Espectro RAMAN del XC.

El pH de la solución afectó considerablemente la adsorción de MNZ ya que la carga de la superficie del adsorbente y las especies de MNZ presentes en la solución acuosa son dependientes del pH de la solución. En la Figura 2a se pueden observar los siguientes resultados: (a) el efecto pH sobre la capacidad de adsorción del material exhibió un comportamiento ligeramente similar en un rango de pH de 5-8; (b) la capacidad de adsorción más baja se obtuvo a pH = 2; y (c) la capacidad máxima de adsorción de MNZ ocurrió a pH = 12. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: a un pH=2 la molécula de MNZ se encuentra protonada, y la carga superficial del material es positiva; por lo tanto, la capacidad de adsorción de MNZ fue disminuida por la repulsión electrostática entre el MNZ y la superficie adsorbente. En el rango de pH 5-8 la molécula de MNZ se encuentra neutra, mientras que la carga superficial del material es positiva. Por lo tanto, no se produjeron interacciones electrostáticas entre el MNZ y la superficie del adsorbente, y las principales interacciones son las interacciones dispersivas $\pi-\pi$. Finalmente en un pH=12 la molécula de MNZ se encuentra neutra, mientras que la carga superficial del material es negativa. Nuevamente, no se produjeron interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato a este pH. Sin embargo, la masa de MNZ adsorbida aumentó notablemente cuando el pH se elevó a 12, lo que indica que el mecanismo de adsorción está dominado principalmente por interacciones tanto dispersivas como hidrofóbicas. Este suceso puede explicarse recordando que la solubilidad de MNZ se reduce a pH=12 debido a la alta concentración de electrolitos, mejorando así las interacciones entre los sitios de superficie de carbono hidrófobo y las moléculas de MNZ, favoreciendo así el proceso de adsorción.

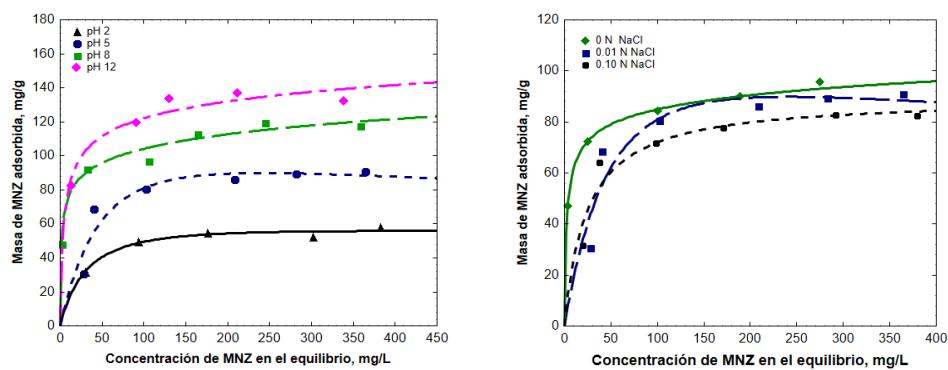


Figura 2a y 2b Isoterma de adsorción del MNZ en solución acuosa sobre el xerogel de carbono. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz Radkee. Efecto de pH a $T = 25^\circ\text{C}$

La Figura 2b muestra el efecto de la fuerza iónica en la isoterma de adsorción de MNZ sobre el XC, en este experimento la fuerza iónica de la solución se varió aumentando las concentraciones de soluciones de NaCl (0.01 y 0.1 N). Los datos experimentales indicaron que, en general, la capacidad de adsorción del XC se mantuvo casi constante con una concentración de 0.01 N de NaCl, mientras que con una concentración de 0.1 N de NaCl la adsorción de MNZ presentó una ligera disminución de casi 11%, posiblemente esto se deba a la obstrucción o selectividad de los sitios por los iones de cloro presentes en la solución. La adsorción en el efecto de la fuerza iónica se debió principalmente a interacciones dispersivas π - π .

4. Conclusiones

El XC empleado es un material de carácter básico, mesoporoso con un área superficial de $648 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un volumen microporoso de $0.97 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, y una anchura promedio de microporo de 1.23nm. La adsorción de MNZ es baja a pH=2, debido al establecimiento de interacciones electrostáticas repulsivas entre la especie del MNZ y la superficie del material, mientras que a pH=12 se incrementó drásticamente, probablemente debido a interacciones dispersivas π - π e interacciones hidrofóbicas. Los resultados revelaron que con la concentración de 0.01N de NaCl, la masa de MNZ adsorbida se mantuvo prácticamente constante, en contraste con 0.1 N de NaCl la masa removida se redujo 11% probablemente se deba a la obstrucción de los sitios por la presencia de otras especies.

5. Referencias

1. Barceló D., Radjenovic J. y Petrovic M. (2007). Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 387, p. 1365-1377.
2. Ahmadzadeh, S., Dolatabadi, M. (2018). Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole. *Chemosphere*, 212, 533-539.
3. Bendesky A., Menéndez D. (2001). Metronidazol: una visión integral. *Rev Fac Med UNAM*. 44(6), p. 255-259.
4. Zapata-Benabithe Z., Giovanna D., D.-Castro, C., Quintan, G. 2016. Activated Carbon Bio-Xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications. *Procedia Engineering*.
5. Kuzin, I.A., Loskutov, A.I., 1996. *J. Appl. Chem. USSR* 39, 85.
6. Boehm, H.P., 1966. Chemical identification of surface groups. *Adv. Catal.* 16, 179–274.
7. Pastrana-Martinez, L. M., Morales-Torres, S., Likodimos, V., Falaras, P., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Silva, A. M. (2014). Role of oxygen functionalities on the synthesis of photocatalytically active graphene-TiO₂ composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158, 329-340.



Aprovechamiento de residuos de la palma de aceite en la producción de carbones activados y su aplicación en la remoción de especies contaminantes en fuentes hídricas

D. Jaramillo Martínez*, R. Buitrago Sierra **, D. López*

* Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 N° 52-21, Medellín, Antioquia, Colombia.

** Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía - MATyER, Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Medellín-Colombia.

Palabras Clave: adsorción, carbón activado, lignina.

Resumen. En este trabajo se empleó una metodología que permite aprovechar los residuos provenientes de una de las principales industrias colombianas, transformándolos en materiales carbonosos con alta área superficial, que pueden ser empleados como adsorbentes de diferentes compuestos contaminantes en aguas residuales. Los materiales carbonosos (CLp y CLc) fueron preparados a partir de residuos lignocelulósicos de la palma de aceite (Lp) y de lignina alcalina comercial (Lc) respectivamente, mediante pirólisis y activación química con hidróxido de potasio (KOH) en una relación 3:1. Los materiales evidenciaron un área superficial de 1.683 m² g⁻¹ y 588 m² g⁻¹, respectivamente. Las evaluaciones de los materiales carbonosos en la adsorción de azul de metileno, mostraron resultados favorables para CLp alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 188 mgg⁻¹, presentando un mejor ajuste con el modelo de Langmuir – Freundlich, y siguiendo una cinética de pseudo – primer orden.

Introducción. La producción de materiales carbonosos a partir de desechos agroindustriales da solución a la problemática de acumulación de residuos y su incorrecta disposición, haciendo posible transformar residuos biomásicos provenientes de diferentes fuentes a través de diversas rutas, para conseguir materiales con alta estabilidad química y térmica, baja toxicidad, elevada área superficial, porosidad y por supuesto, bajo costo. Lo anterior ha logrado que los materiales carbonosos a partir de residuos biomásicos ganen popularidad, lo que motiva a realizar investigaciones con diferentes precursores y procesos de producción cada vez más efectivos.

Por otro lado, los colorantes son compuestos orgánicos ampliamente utilizados en la industria y en la actualidad representan uno de los problemas ambientales más graves alrededor del mundo, al presentar pHs alcalinos y fuertes cromaticidades inhiben los procesos fotosintéticos de gran variedad de plantas acuáticas. Adicionalmente, pueden llegar a causar cáncer en células animales, y son resistentes a la luz solar y diferentes procesos oxidativos, lo que los convierte en compuestos difíciles de degradar una vez son liberados al ambiente. Ante esta situación, se han planteado diversas soluciones, donde la adsorción con materiales carbonosos es una de las más prometedoras debido a las eficiencias de remoción que se pueden alcanzar, gracias a sus propiedades fisicoquímicas como la porosidad, alta área superficial y la posibilidad de modificación de grupos funcionales sobre su superficie, entre otras.

Materiales y métodos. Se empleó la tusa de palma de aceite, la cual fue sometida a un tratamiento ácido con H₂SO₄ al 72 % a una temperatura de 95 °C, el sobrenadante obtenido fue tratado con NaOH, para recuperar la lignina allí presente. El material recuperado (Lp) fue secado durante 24 h a 80 °C, para su posterior impregnación con KOH en una relación 3:1, seguido por un tratamiento térmico en atmósfera inerte (N₂) con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ hasta 700 °C durante 2 h. El material

obtenido (CLp) fue lavado, y secado a 80 °C durante 12 h. Este mismo procedimiento de activación química fue realizado con lignina alcalina comercial (Lc), obteniendo así otro material carbonoso (CLc).

Se evaluó el efecto del pH (entre 2 y 12) en el material CLp durante la adsorción de azul de metileno, utilizando soluciones de NaOH y HCl 1 M para modificar el pH. Se emplearon diferentes soluciones de azul de metileno a concentraciones entre 2 y 200 ppm y 0.1 g L⁻¹ de cada material carbonoso (CLp y CLc) para determinar su comportamiento cinético y termodinámico, al igual que su capacidad máxima de adsorción. La concentración del azul de metileno en el tiempo fue determinada mediante espectroscopia UV-Vis en una longitud de onda de 664 nm. Finalmente, el ajuste matemático a los diferentes modelos cinéticos (Pseudo – primer, Pseudo – segundo orden) y termodinámicos (Isoterma de Langmuir, Freundlich y Langmuir – Freundlich) fue realizado con el software Statistica 7, bajo el método Rosenbrock quasi Newton.

Resultados y discusión. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, muestran que a bajas presiones CLp y CLc adsorben una elevada cantidad de nitrógeno, evidenciando el desarrollo de microporosidad en los materiales. CLc presenta una isoterma tipo IV, donde se observa la presencia de mesoporosidad y un área BET de 588 m² g⁻¹. Por su parte, CLp presenta una combinación de las isothermas tipo II y tipo IV, mostrando la combinación de meso y macroporos en el material y un área BET de 1683 m² g⁻¹. Al comparar el área superficial aparente de los materiales antes y después del proceso de activación química, se observa un drástico aumento de la misma pasando de 17 m² g⁻¹ a 1683 m² g⁻¹ en el caso de CLp y de 3 m² g⁻¹ a 588 m² g⁻¹ para CLc, corroborándose así el efecto activante del KOH a la temperatura empleada en este trabajo.

Los resultados del TGA presentados en la tabla 1 muestran perdidas de masa para Lp a 250 °C y 320 °C, relacionadas con la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa, respectivamente [1]. Lp y Lc presentan perdidas alrededor de los 750 °C relacionadas con la descomposición de la lignina, que puede ocurrir entre los 100 y los 900 °C dependiendo de sus características estructurales [2]. Los eventos térmicos registrados para CLp y CLc, muestran el incremento de la cantidad de carbono fijo en los materiales, producto de la remoción de gran cantidad de grupos lábiles en el material. El análisis de fluorescencia de rayos X realizado a Lp, muestra que sus cenizas están formadas mayoritariamente por especies de sodio, silicio y azufre. Dado lo anterior, es posible concluir que, la diferencia entre las áreas BET de CLc y CLp radica en la capacidad de autoactivación de cada precursor; donde Lp al tener mayor cantidad de compuestos de naturaleza volátil, y al tener mayoritariamente especies de sodio dentro de sus cenizas, posee un efecto de generación de área superficial adicional, comparado con Lc.

Los análisis de potencial Z mostraron que el punto de carga cero (PZC) del material se encuentra en un pH de 4; de esta manera a valores inferiores de pH la superficie estará cargada positivamente y a valores superiores de forma negativa. Por su parte, el azul de metileno es un colorante catiónico y por tanto, cuando se encuentra en solución, su carga es positiva. Lo anterior explica los resultados obtenidos al evaluar el efecto del pH en el proceso de adsorción (Fig. 1a), donde se observa un punto de inflexión en el valor 4 de la escala de pH, indicando que el proceso de adsorción se favorece a pHs superiores a 4. De acuerdo a estos resultados se eligió un pH 8 para el estudio cinético y termodinámico posterior. Los ajustes a los modelos cinéticos se realizaron a una concentración inicial de azul de metileno de 90 ppm (Fig. 1b), encontrándose un mejor ajuste al modelo de pseudo – segundo orden, sugiriendo que la quimisorción del azul de metileno sobre CLp es la etapa que determina el proceso de adsorción [3]. Los análisis matemáticos realizados muestran que CLp y CLc tienen un mejor ajuste al modelo de Langmuir – Freundlich (Fig. 1c y 1d), sin embargo, dentro de los parámetros encontrados bajo este modelo, el valor de *n* para CLp es

muy cercano a 1, permitiendo la reducción de este modelo al de Langmuir, indicando que en el material existe un numero finito de sitios activos para la adsorción que presentan la misma energía para este proceso, mientras CLc presenta una superficie heterogénea, contando con diferentes tipos de sitios activos para la adsorción del colorante, estas asunciones están apoyadas por los resultados FTIR de ambos materiales. De esta manera, la capacidad máxima de adsorción encontrada para CLp es de 188 mg g^{-1} y de 51 mg g^{-1} para CLc.

Con todo lo anterior, es posible concluir que el proceso de activación química empleando KOH a 700°C permitió el desarrollo de porosidad y el incremento de área superficial de los materiales de partida, lo que tuvo un impacto directo en los resultados obtenidos en la adsorción de azul de metileno, mostrando un mejor ajuste al modelo de Langmuir – Freundlich de acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos y permitiendo la clasificación de CLp como un adsorbente moderado y de CLc como un adsorbente pobre, de acuerdo con sus capacidades de adsorción máxima y las constantes de Langmuir Freundlich encontradas.

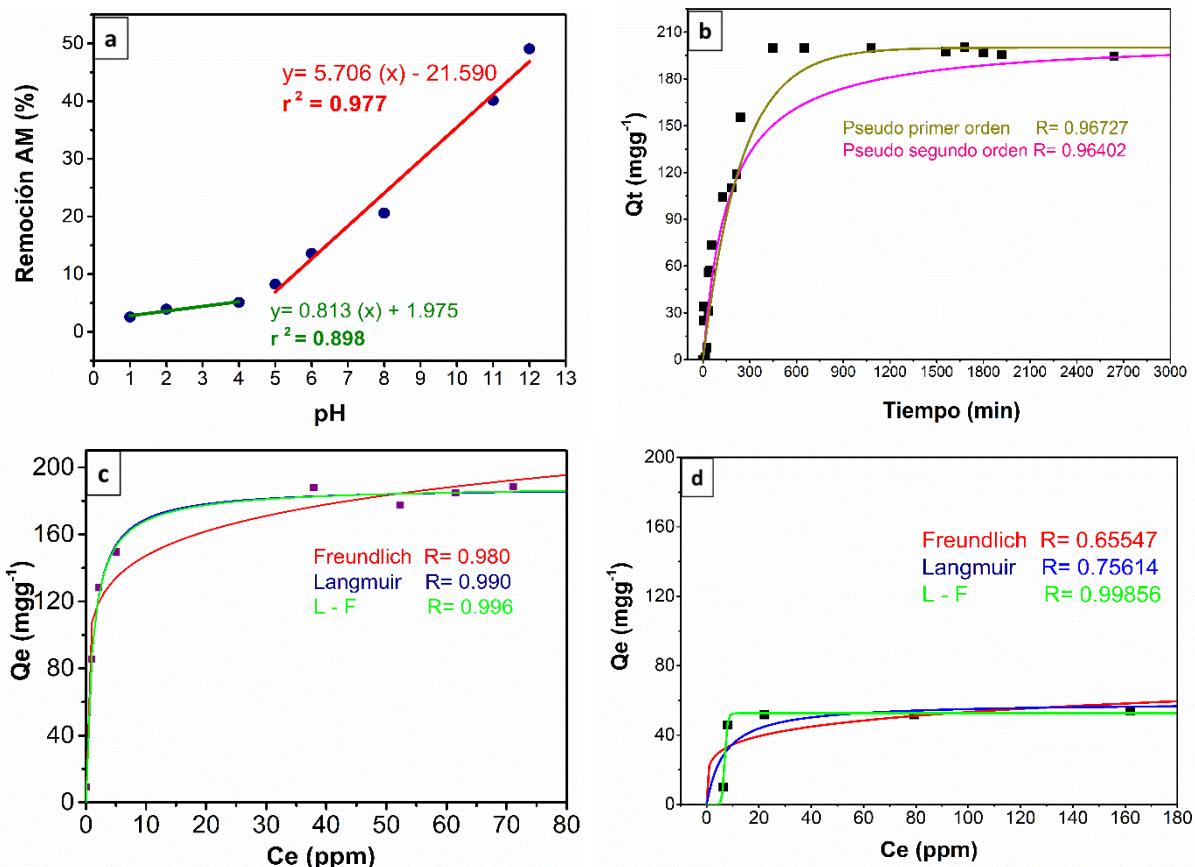


Figura 1. a) Efecto del pH en el porcentaje de remoción del azul de metileno. b) Evaluación de los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Evaluación de los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir Freundlich para c) CLp d) CLc.

Agradecimientos. Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia (UdeA)

Referencias

- [1] Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007;86:1781–8.
- [2] Lei Z, Wang S, Fu H, Gao W, Wang B, Zeng J, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia Oleifera* Shell. *Bioresour Technol* 2019;282:228–35.
- [3] Karaçetin G, Sivrikaya S, İmamoğlu M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;110:270–6.



Adsorción de paracetamol en carbón activado en polvo y granular simulando condiciones de embriaguez. Efecto de la concentración de etanol en la capacidad de adsorción e interacciones adsorbato-adsorbente.

V. Bernal*, P. Rodríguez-Estupiñán*, D. Hernández-Barreto*, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján***

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Carrera 1 N° 18A – 12. Bogotá – Colombia

** Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 N° 45 – 03. Bogotá – Colombia

Palabras Clave: Intoxicación, adsorción, residuos lignocelulósicos.

La intoxicación con agentes xenobióticos como los fármacos y el alcohol se asocia a los daños fisiológicos que pueden causar estas moléculas. Uno de los procedimientos clínicos que se aplica para disminuir la concentración de xenobiótico en el paciente es la administración de carbón activado. En este trabajo se propone el uso de carbón activado, polvo y granular, para evaluar la adsorción de paracetamol a concentraciones consideradas tóxicas. Así mismo, se evalúa el efecto del etanol en la adsorción de paracetamol simulando condiciones de embriaguez moderadas (3 g L^{-1}) y severas (5 g L^{-1}). Los materiales adsorbentes fueron preparados a partir de cáscara de mangostino, activación química con H_3PO_4 y carbonización a $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A los adsorbentes se les determinaron las características físicas y químicas a partir de la adsorción de N_2 a 77 K y espectroscopia Raman e IR. Los parámetros termodinámicos asociados a la adsorción de paracetamol fueron determinados a partir de los datos de equilibrio a tres temperaturas ($14, 36, 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y calorimetrías de inmersión.

Introducción

El paracetamol es un fármaco ampliamente usado en pacientes pediátricos y adultos para tratar el dolor leve a moderado, así como por sus propiedades antipiréticas. Su uso se considera seguro por lo que es de venta libre. Su fácil acceso provoca que los pacientes hagan uso inadecuado del mismo, ya sea tomando dosis inadecuadas o mezclándolo con bebidas alcohólicas. En dosis elevadas ($>200 \text{ mg L}^{-1}$), el paracetamol es hepatotóxico y causante de un gran porcentaje de hospitalizaciones asociadas a fallas hepáticas severas y fulminantes¹. El carbón activado (CA) administrado en una o varias dosis es una alternativa clínica utilizada para disminuir los efectos tóxicos de los xenobióticos, éste disminuye la concentración de los compuestos en el estómago o intestino mediante la adsorción. Esto evita que se metabolice una alta cantidad de fármaco, protegiendo al hígado. Actualmente, el CA se administra por vía oral en forma granular o polvo, disperso en soluciones de NaCl o glucosa².

La adsorción de fármacos es un fenómeno de superficie que depende de dos factores: (i) las propiedades físicas del adsorbente (área superficial y porosidad). Por ejemplo, algunos fármacos pueden presentar restricciones difusivas si su tamaño molecular es más grande que los poros del adsorbente y (ii) las propiedades químicas como el pH de la solución, carga eléctrica superficial y grupos químicos superficiales, las cuales pueden influenciar el comportamiento de adsorción debido a los cambios en las interacciones fármaco-adsorbente.

Para estudiar estos dos factores se evalúa la adsorción de paracetamol en dos adsorbentes que difieren en tamaño de partícula. El efecto del medio en las interacciones adsorbente-fármaco y la capacidad de adsorción se evalúa adicionando etanol al sistema, simulando embriaguez, condición que es frecuente en las intoxicaciones intencionales. Para este fin, se llevarán a cabo estudios de equilibrio (isotermas de adsorción) y calorimétricos (entalpías de inmersión).

Materiales y Métodos: El precursor, cáscara de mangostino (*Garcinia mangostana*), fue lavado, secado (90°C por 48 h), triturado y tamizado a un tamaño de 2,0 mm. Este material se impregnó con una solución de H₃PO₄ 50% en una proporción 1:2 y se dejó por 48h a 90°C. El proceso de activación se realizó en un horno horizontal Carbolite®, en flujo de N₂, hasta 450°C a 2 °C min⁻¹, allí se mantuvo por 2 h. El sólido fue lavado con agua caliente hasta obtener un valor de pH constante. La muestra se nombró AC-MANG. AC-MANG fue triturado en un molino de cizalla de alta energía, esta muestra se designó como PAC-MANG. Las características texturales y químicas fueron estudiadas por fisisorción de N₂ a 77K, en un equipo semiautomático de Anton Paar QuantaTec Inc®, y por espectroscopia Raman (Horiba XploRA™ PLUS) y FTIR (IRTracer-100 Shimadzu®). Para las isotermas de adsorción en soluciones de etanol-agua de 3 g L⁻¹ y 5 g L⁻¹, se pesaron 20 mg del adsorbente en recipientes de vidrio con 10 mL de soluciones de paracetamol (20 mg L⁻¹- 1000 mg L⁻¹). Las isotermas fueron realizadas a tres temperaturas (14, 36, 45 °C). Las concentraciones en equilibrio fueron determinadas mediante espectroscopia UV-Vis. Las calorimetrías de inmersión se llevaron a cabo en un microcalorímetro tipo Tian de conducción de calor con calibración eléctrica usando 20 mg de adsorbente y 10 mL de solución de paracetamol, solución hidroalcohólica y agua.

Resultados y Discusión

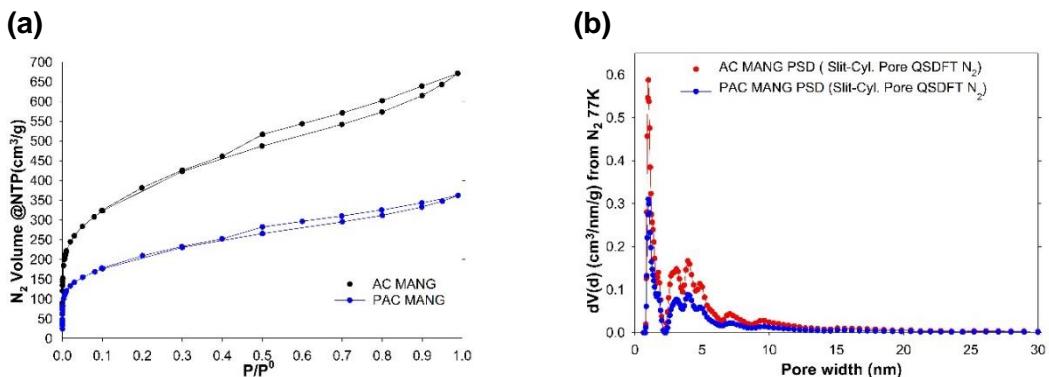


Figura 1. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂ a -196 °C, para las muestras obtenidas a partir de cáscara de mangostino

La **Figura 1(a)**, muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, como se observa mediante la activación de la cáscara de mangostino se ha generado una microporosidad significativa que representa cerca del 50% de la red porosa (**Tabla 1**), las isotermas son tipo II, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC³, este tipo de isoterma se caracteriza por un punto de inflexión abierto, indicando una amplia distribución de tamaño de poro (PSD), lo cual se confirma en la **Figura 1(b)**, la PSD se encuentra entre 2 y 15 nm, y a la presencia de los ciclos de histéresis. El mecanismo de activación del H₃PO₄ sobre el material precursor, está relacionado con la reacción entre agente y matriz durante el tratamiento térmico. El ácido se inserta en las cadenas de celulosa y hemicelulosa e hidroliza los enlaces glucosídicos⁴. La eliminación de compuestos volátiles durante el tratamiento térmico y de compuestos solubles en agua durante el lavado del carbonizado, produce la porosidad.

Tabla 1. Parámetros texturales determinados por el modelo de B.E.T. y D.A., para las muestras obtenidas a partir de cáscara de mangostino

Muestra	BET		DA ($P/P^0 < 0.1$)				QSDFT ($P/P^0 10^{-5.1}$)	
	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	C	V_{mic} $cm^3 \cdot g^{-1}$	Eo $Kj \cdot mol^{-1}$	n	Ancho de Poro/nm	V_p $cm^3 \cdot g^{-1}$	Ancho de Poro/nm
AC MANG	1304	207	0,473	5,375	1,90	1,600	0,964	1,007
PAC MANG	714	212	0,269	5,223	1,80	1,600	0,520	1,007

Se empleó un proceso de molienda de alta energía para obtener la muestra PAC-MANG, en este proceso se producen fracturas de la partícula obteniéndose partículas más pequeñas, un polvo ultrafino. La molienda modifica la morfología de las partículas, aumentando la superficie externa. No obstante, debido a la disminución de la microporosidad, la fusión de pequeños biopolímeros que han sido formados durante el proceso de activación incompleta y al bajo tratamiento térmico, la densidad de la partícula aumenta⁵, explicando así la disminución del área superficial a $714 \text{ m}^2/\text{g}$. El efecto de la molienda sobre la partícula ha sido asociado a su compresibilidad, la distorsión de la microestructura destruyendo la estructura laminar y la orientación microcristalina⁵.

Los resultados de adsorción de paracetamol (1000 mg L^{-1}) se pueden observar en la **Tabla 2**, la capacidad de adsorción es mayor en AC-MANG, su alto volumen de microporo y área superficial favorece su capacidad. Así mismo, al incrementar la concentración de etanol aumenta la capacidad de adsorción de paracetamol, relacionado con un descenso en la afinidad agua-fármaco o agua-CA por un descenso en la polaridad del solvente. Se observa en las calorimetrías de inmersión que la entalpía disminuye con el aumento de etanol, debido al incremento de las interacciones etanol-CA y paracetamol-CA, estas interacciones son procesos exotérmicos donde la formación del complejo fármaco-adsorbente presenta menor energía que los componentes por separado, indicando una alta afinidad adsorbato-adsorbente.

Tabla 2. Capacidades de adsorción ($Q, \text{ mgg}^{-1}$) de Paracetamol a concentraciones a 14°C y Entalpías de inmersión ΔH_{imm} (J g^{-1}) de los carbones activados de estudio en soluciones de paracetamol (1000 mg L^{-1}) en diferentes medios: agua y etanol

Adsorbente	Q_{Agua}	$Q_{\text{EtOH}3 \text{ g L}^{-1}}$	$Q_{\text{EtOH}5 \text{ g L}^{-1}}$
AC-MANG	117.8	121.5	248.1
PAC-MANG	99.4	119.1	147.1
	ΔH_{imm} Agua	ΔH_{imm} EtOH 3g L ⁻¹	ΔH_{imm} EtOH 5 g L ⁻¹
AC-MANG	-40.73	-62.40	-85.16

Referencias

1. Piotrowska, N. (2019) Presentations Related to Acute Paracetamol Intoxication in an Urban Emergency Department in Switzerland. *Emerg. Med. Int.* 2019, 1-8.
2. Zellner, T. (2019) The Use of Activated Charcoal to Treat Intoxications. *Dtsch Arztebl Int.* 116 (18),311-317.
3. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87(9-10): 1051–1069
4. Jagtoyen M., Derbyshire F. (1998) Activated carbons from Yellow Poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon.* 36(7-8), 1085-1097.
5. Chen, Y., Gerald, J.F., Chadderton, L.T., Chaffron, L. (1999) Nanoporous carbon produced by ball milling. *App. Phys. Lett.*, 79(19), 2782-2784.

CAPITULO 5.

OTRAS APLICACIONES BIOMEDICAS Y AMBIENTALES CON MATERIALES DE CARBONO



Elaboración de Películas Compuestas de PLA, Grafito Expandido y Carbonato de Calcio mediante los métodos de NIPS y Solvent Casting con posible aplicación en Ingeniería de Tejidos

F. Jaime-Trinidad^a, A.K. Piñón-Vázquez^a, S.M. Vega-Díaz^a, L.A. Alcaraz-Caracheo^a, D. Meneses-Rodríguez^b, G.J. Labrada-Delgado^c, F. Tristán-López^a

^aInstituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico esq., A. García Cubas S/N, CP 38010, Celaya, Guanajuato, México.

^bCINVESTAV-Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310, Mérida, Yucatán, México.

^c LINAN-IPICYT, Camino a La Presa San José 2055. Col. Lomas 4 Sección. CP 78216, San Luis Potosí, S.L.P, México.

Palabras clave: Grafito expandido, Carbonato de calcio, NIPS-Solvent Casting, películas porosas, pruebas mecánicas

Resumen

Películas híbridas a base de Ácido Poliláctico (PLA) y reforzadas con Grafito Expandido mecánicamente exfoliado (GE) a diferentes concentraciones fueron preparadas a partir del método de Separación de Fases Inducida por No Solventes (NIPS). Adicionalmente, películas de PLA/GE que con Carbonato de Calcio (CaCO_3) como material porógeno, fueron obtenidas mediante el método de *solvent casting*. Ambas películas fueron caracterizadas mediante XRD, espectroscopías Raman y FTIR. En las películas elaboradas por NIPS se evaluaron las propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Finalmente, se realizaron pruebas de caracterización superficial (SEM) para obtener información morfológica de las películas para comparar el efecto de los poros dados por la eliminación del CaCO_3 de la matriz de PLA en los composites.

Introducción

El PLA es un biopolímero que presenta propiedades de gran relevancia como la biodegradabilidad, propiedades de barrera y gran biocompatibilidad. El PLA exhibe buenas propiedades mecánicas, pero al ser un plástico es prácticamente un aislante [1]. Como consecuencia de sus propiedades, se le ha considerado una alternativa para aplicaciones como empaquetado de productos, la industria textil y en aplicaciones biomédicas [2]. No obstante, la nula conductividad eléctrica y las bajas propiedades mecánicas lo limitan en ciertas aplicaciones (por ejemplo en andamios para la ingeniería de tejidos). Una alterativa para el mejoramiento de estas propiedades en matrices de PLA, es la adición de *nanofillers* para mejorar las propiedades según las necesidades específicas de la aplicación. El grafeno o las nanoplaquetas de grafito son un material que consiste en el apilamiento de láminas de grafeno 2D con excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [3]. Por lo tanto, la adición de este material, podría mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas en de las matrices de PLA.

En este trabajo se prepararon películas compuestas por PLA y diferentes concentraciones en peso de GE mediante el método de NIPS así como películas de PLA y diferentes concentraciones de GE y CaCO_3 por el método de *solvent casting*. Ambos métodos se comparan para determinar cuál de ellos permite la obtención de materiales candidatos para la aplicación de ingeniería de tejidos.

Materiales

Filamento de ácido poliláctico (PLA) de 1.75 mm se adquirió de HATCHBOX. El carbonato de calcio (CaCO_3) grado comercial C6763-500 gr se adquirió de Sigma Aldrich. Cloroformo (CHCl_3 , 99.9%) adquirido de Karal. Ácido clorhídrico (HCl, 37.5%) de Fermont, Grafito Intercalado (GIC) comercial de Asbury Carbons y N, N dimetil-formamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 99.8 %) de Sigma Aldrich. Todos los reactivos fueron usados tal cual se recibieron, sin modificar su composición o pureza.

Metodología

El GIC fue sometido a un tratamiento de expansión térmica en una mufla a 500°C por 5 min y posteriormente fue llevado a un tratamiento en baño ultrasónico por 3 horas en cloroformo donde se obtiene GE. El PLA es disuelto en cloroformo con la ayuda de agitación magnética a temperatura ambiente. Las películas elaboradas por el método de NIPS fueron fabricadas a partir del método reportado por *Han et al* [4]. Se obtuvieron películas a concentraciones de 1, 2 y 3% (PEG1, PEG2 y PEG3) en peso de GE y también películas de PLA puro.

La técnica de *solvent casting* consiste en disolver el material polimérico y verter la disolución sobre un molde donde una vez evaporado el solvente se obtiene la película [5]. Se emplearon 4 diferentes concentraciones en peso de partículas de CaCO_3 (1, 2, 3 y 40%) y 3 concentraciones en peso de GE (0.5, 1 y 3 %) para la obtención de películas hibridas compuestas de PLA/GE/ CaCO_3 . Se disolvió PLA en 10 ml de cloroformo, la solución fue agitada hasta alcanzar la homogeneidad, se añadieron las partículas de CaCO_3 , se dejó en agitación 30 minutos. Posteriormente se añadió GE a la solución de PLA/ CaCO_3 y se dejó en sonicación por 20 minutos. Por último, se coloca la solución obtenida sobre una caja Petri en una parrilla a 55 °C, la muestra se retira hasta que el solvente se haya evaporado por completo. Las películas son puestas en una solución de HCl por 5 días para lixivar y eliminar el CaCO_3 . Pasados los días, las películas son lavadas con agua desionizada.

Resultados

En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR de las películas de PLA y PEG1, PEG2 y PEG3. Se observan las bandas características del PLA. No se observa contribución de la estructura del GE debido a la baja concentración del GE.

La Figura 2 muestra los difractogramas de las películas de PLA y PEG1, PEG2 y PEG3. Observándose en el difractograma del GIC la contribución de dos picos, uno en aproximadamente 26.1° en 2Θ que es atribuido a los materiales intercalantes en la estructura del grafito y el otro en 26.6° en 2Θ correspondiente al plano (002) característico del grafito, este pico se muestra bien definido e intenso en la muestra de GE. Las muestras PEG1, PEG2 y PEG3 muestran una disminución de la intensidad del pico, esto se atribuye a la menor concentración de GE empleado, pero también al grado de exfoliación del GE, a menor intensidad, mayor exfoliación.

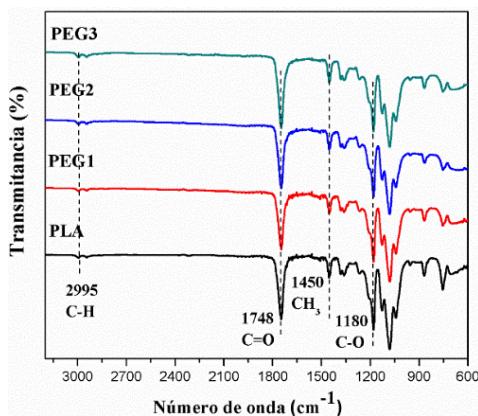


Figura 1. FTIR de películas de PLA y PLA/GE 1, 2 y 3%

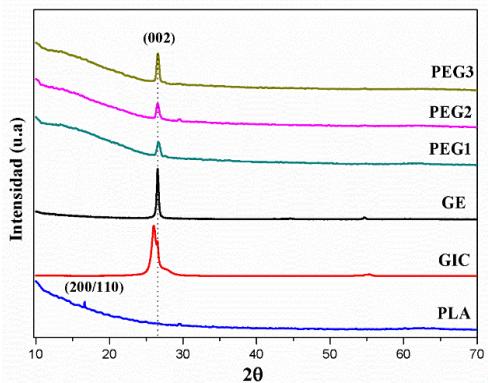


Figura 2. XRD de películas de PLA y PLA/GE 1, 2 y 3%

La Figura 3 muestra el espectro Raman de las películas de PLA donde podemos observar las bandas características del PLA, y observamos que en PEG1, PEG2 y PEG3, se observan 3 bandas adicionales confirmando la presencia de la nanoestructura de carbono: bandas D, G y 2D en aproximadamente 1375 cm^{-1} , es atribuida a hibridaciones sp^3 , es decir, a defectos en el plano grafítico. La banda G localizada en aproximadamente 1590 cm^{-1} atribuida a hibridaciones sp^2 y la banda 2D aproximadamente en 2740 cm^{-1} atribuida al grado de exfoliación del grafito.

En la Figura 4 se muestra la resistencia a la tracción y el porcentaje de alargamiento a la rotura de las películas de PLA y PEG1, PEG2 y PEG3. En donde se observa que la resistencia a la tracción disminuye al incrementarse la concentración de GE, esto puede deberse a la saturación de la matriz o a una baja dispersión del GE a altas temperaturas.

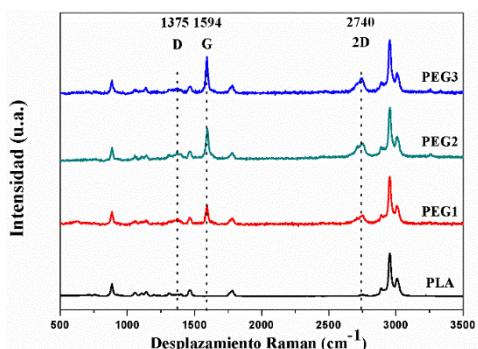


Figura 3. Raman de películas de PLA y PLA/GE 1, 2 y 3%

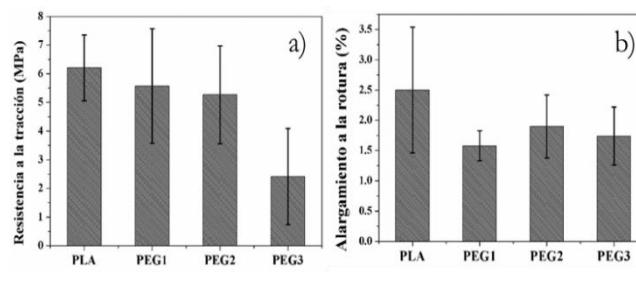


Figura 4. a) Resistencia a la tracción de películas PLA y PLA/GE 1, 2 y 3%, b) alargamiento a la rotura de películas PLA y PLA/GE 1, 2 y 3%

Las micrografías SEM en la Figura 5 muestran la morfología y la estructura porosa que exhiben las películas que contienen CaCO_3 y GE, las cuales fueron elaboradas por solvent casting. Se observa que a una mayor concentración CaCO_3 , se obtienen mayor

cantidad de poros, también se observa un incremento aparente en el tamaño de poros. La adición del GE en cualquier concentración aparentemente no contribuye a la formación de poros. Por lo tanto, los materiales obtenidos a partir de ambos métodos podrían ser candidatos para la aplicación en ingeniería de tejidos, particularmente en aquellos en los que se puede controlar la formación de poros en función del porcentaje de CaCO_3 .

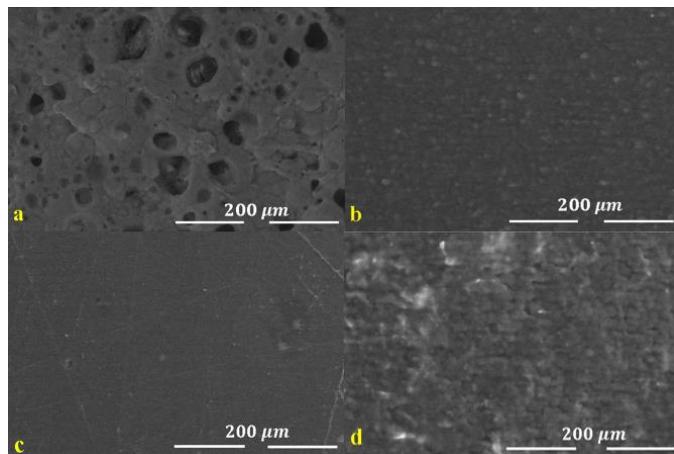


Figura 5. Micrografía SEM de las películas por *Solvent Casting*. a) Película de PLA- CaCO_3 (40%). a 500x, b) PLA/GE (0.5%) / CaCO_3 (1%) a 500x, c) PLA/GE (1%) / CaCO_3 (2%) a 500x, d) PLA/GE (3%) / CaCO_3 (3%) a 500x

Agradecimientos

A CONACyT por las becas otorgadas con números 957917 y 1009592. Al CINVESTAV-Mérida por la caracterización de XRD y Raman.

Referencias

- [1] Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392.
- [2] Saini, P., Arora, M., & Kumar, M. N. V. R. (2016). Poly(lactic acid) blends in biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 47–59.
- [3] Gao, Y., Picot, O. T., Bilotti, E., & Peijs, T. (2017). Influence of filler size on the properties of poly(lactic acid) (PLA)/graphene nanoplatelet (GNP) nanocomposites. *European Polymer Journal*, 86, 117–131.
- [3] Przekop, R. E., Kujawa, M., Pawlak, W., Dobrosielska, M., Sztorch, B., & Wieleba, W. (2020). Graphite modified polylactide (PLA) for 3D printed (FDM/FFF) sliding elements. *Polymers*, 12(6), 1–22.
- [4] Han W, Ren J, Xuan H, Ge L. (2017). Controllable degradation rates, antibacterial, free-standing and highly transparent films based on polylactic acid and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018;541
- [5] Sabino, M. A., Loaiza, M., Dernowsek, J., Rezende, R., & Da Silva, J. V. L. (2017). Técnicas para la fabricación de andamios poliméricos con aplicaciones en ingeniería de tejidos. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 37(2), 120–14.



Respuesta eléctrica y electromecánica de películas de nanotubos de carbono/polipropileno fabricadas por extrusión ante corriente directa y corriente alterna

A. Balam*, R. H. Cruz-Estrada*, Z. Valdez-Nava, F. Gamboa***, C.V. Cupul-Manzano*, M.A. Rivero-Ayala*, A. Castillo-Atoche***, F. Avilés***

* Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Unidad de Materiales, Calle 43 No.130 x 32 y 34, Col. Chuburná de Hidalgo. C.P. 97205, Mérida, Yucatán, México.

** LAPLACE, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, Francia.

*** Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Km. 6 Antigua carretera a Progreso Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yucatán, México.

**** Universidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería, Av. Industrias no Contaminantes por Periférico Norte AP 150 Cordemex, Mérida, Yucatán, México.

Palabras Clave: nanocomuestos, piezorresistencia, piezoimpedancia.

Resumen

Se investigó la conductividad eléctrica y la respuesta eléctrica a la deformación de materiales compuestos a base de nanotubos de carbono de pared múltiple y polipropileno, fabricados en forma de película plana mediante el proceso de extrusión. Se estudiaron los efectos de direccionalidad provocados por la extrusión, investigando la respuesta eléctrica y electromecánica de los nanocomuestos con tres concentraciones de nanotubos en la dirección de la extrusión, la dirección transversal a la extrusión y a través del espesor de las películas. De la misma manera, se investigó la respuesta eléctrica de los nanocomuestos ante corriente alterna, enfocándose en la respuesta a la frecuencia y la respuesta a la deformación.

Introducción

La adición de nanotubos de carbono (CNTs) u otras nanopartículas conductoras a polímeros en concentraciones suficientes, produce nanocomuestos con la capacidad de permitir el flujo electrónico en el material [1,2]. En corriente directa (DC), la conductividad eléctrica es dependiente de la concentración, grado de dispersión y alineación de los CNTs, así como del tipo de polímero, entre otros factores [1-3]. En este sentido, se ha observado que el proceso de manufactura tiene efectos importantes sobre la respuesta eléctrica de los nanocomuestos; particularmente el proceso de extrusión de polímeros puede provocar efectos de anisotropía [4]. Por su parte, en corriente alterna (AC), las propiedades eléctricas de los nanocomuestos poliméricos basados en CNTs han demostrado también dependencia con la frecuencia [5]. En este sentido, el estudio de las propiedades eléctricas de estos nanocomuestos ha demostrado las capacidades multifuncionales y sensoriales de materiales CNT/polímero [2,6]. Entre las capacidades sensoriales de estos nanocomuestos, la respuesta eléctrica a la deformación, conocida como piezorresistividad (en DC), ha sido más ampliamente estudiada [2,7] que la respuesta ante AC, conocida como piezoimpedancia [5,8]. Al comparar la piezoimpedancia con la piezorresistencia, se ha reportado mayor sensibilidad en la respuesta en AC, debido a la acción concurrente de la resistencia y las componentes reactivas como la capacitancia [8]. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se realiza de manera sistemática un estudio sobre los efectos de direccionalidad producidos por la fabricación de películas de nanotubos de carbono de pared múltiple y polipropileno

(MWCNT/PP), sobre su respuesta eléctrica y electromecánica. De igual manera, se estudia la respuesta eléctrica en la frecuencia y la respuesta electromecánica ante AC. Finalmente, se compara directamente la respuesta de piezoresistencia y piezoimpedancia.

Materiales y métodos

Se usaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) de Cheaptubes Inc. (Grafton, VT, USA), producidos por deposición química de vapor. Como matriz polimérica se empleó polipropileno (PP) grado extrusión de Formosa Plastics Co., con índice de fluidez de 4 g/10 min.

Los nanocomuestos fueron fabricados en forma de películas, primeramente, mezclando en fundido tres concentraciones en peso (3 %, 4 % y 5 % p/p, todas superiores al umbral de percolación eléctrica) de MWCNTs con gránulos molidos de PP. Posteriormente los compuestos MWCNT/PP fueron extruidos en forma de película plana, obteniendo películas continuas con espesor homogéneo.

Las mediciones eléctricas se realizaron en especímenes de tipo III de la norma ASTM D638, escalados 3:1, instrumentados en tres configuraciones con alambres de cobre, de manera que la circulación de corriente ocurra en la dirección de la extrusión (D_1), en dirección transversal a la extrusión (D_2) y en dirección a través del espesor (D_z). Las mediciones de resistencia eléctrica (R) se realizaron primeramente a temperatura ambiente y sin carga/deformación mecánica (R_0), para cada dirección y cada concentración de CNTs. Por su parte, las mediciones en AC se realizaron únicamente en especímenes D_1 , en los cuales se midió la impedancia (Z), mediante el módulo de impedancia ($|Z|$) y el ángulo de fase (θ), variando la frecuencia de la corriente circulante desde 100 Hz hasta 1 MHz.

La caracterización electromecánica en los nanocomuestos se realizó aplicando carga a tensión uniaxial hasta la falla, mientras se monitoreó R en DC y Z en AC para cada nivel de deformación (ϵ). En DC, para los especímenes con las configuraciones D_1 y D_2 , la aplicación de la carga/deformación se realizó en el sentido de la circulación de la corriente; para los especímenes en D_z la carga se aplicó en la dirección de la extrusión. Por su parte, la respuesta de piezoimpedancia se caracterizó solamente en especímenes en la configuración D_1 .

Resultados y discusión

En la Figura 1a se presenta la resistividad eléctrica (ρ_0) de los nanocomuestos con las tres concentraciones de MWCNTs, considerando las tres configuraciones investigadas.

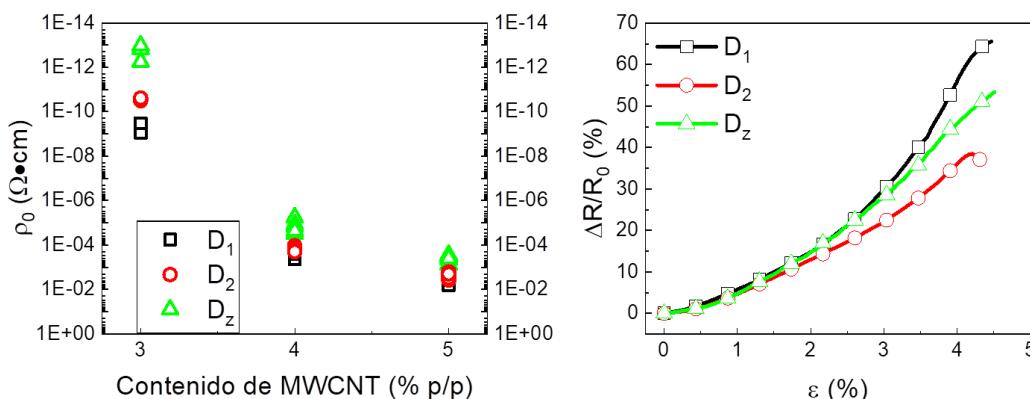


Figura 1. Efectos de direccionalidad en la respuesta eléctrica en corriente directa de las películas de MWCNT/PP. a) Resistividad eléctrica, b) respuesta piezoresistiva.

Se observa que ρ_0 es altamente dependiente del contenido de CNTs, debido a la densidad de caminos conductores formados por los CNTs; la resistividad disminuye conforme aumenta el contenido de CNTs, por lo que los nanocomuestos con menor contenido son los más resistentes [7]. Se presentan efectos de direccionalidad en todas las concentraciones, siendo la dirección D_z la más resistiva y D_1 la menos resistiva; sin embargo, esta anisotropía eléctrica disminuye conforme aumenta el contenido de CNTs. Este comportamiento es atribuido a efectos de alineamiento preferencial de los CNTs en la dirección de la extrusión, causado por el alineamiento de las cadenas poliméricas debido la extrusión [4]. En la Figura 1b se presentan las curvas representativas de la respuesta piezoresistiva de los nanocomuestos en las tres configuraciones. Se observa un comportamiento piezoresistivo aproximadamente lineal dentro de la región asociada al comportamiento elástico del material ($\varepsilon < 1\%$), con ligeras diferencias entre las tres configuraciones; la configuración D_1 es la más sensible (factor de galga de ~ 4.2) debido a la alineación preferencial de los CNTs en esta dirección [4,9], pero las diferencias son pequeñas. Para $1\% \leq \varepsilon \leq 3\%$, se observa un comportamiento piezoresistivo no lineal asociado a deformaciones elástico-plásticas del material que favorecieron mayor sensibilidad piezoresistiva. En esta configuración, los CNTs tienden a rotar en la dirección de la aplicación de la carga/deformación, provocando la desaparición de los caminos conductores en la dirección de la aplicación de la corriente [10].

La respuesta eléctrica en corriente alterna demostró dependencia con la frecuencia a partir de 1 kHz, lo que ha sido atribuido a fenómenos de polarización interfacial entre los CNTs y el PP [11]. La respuesta de piezoimpedancia, demostró un comportamiento no lineal creciente, con el aumento de $|Z|$ y de θ hacia ángulos cada vez más negativos. Este comportamiento demostró una mayor contribución de la componente resistiva de Z ; sin embargo, la tendencia de θ hacia valores más negativos, indica que la contribución capacitiva aumenta con la deformación. Al comparar la respuesta electromecánica en DC y AC, la respuesta de piezoimpedancia demostró mayor sensibilidad al monitorear θ , presentando factores de sensibilidad de ~ 13 para $\varepsilon > 1\%$. La mayor sensibilidad a la deformación, presentada en AC, es atribuida a la acción concurrente de la componente resistiva y la contribución de la reactancia sobre la impedancia total del sistema material.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Oficina de Investigación Naval de los EE. UU. (ONRG) bajo el proyecto N62909-19-1-2119. AB agradece al CONACYT por su beca doctoral. Igualmente, se agradece el apoyo del Ing. Carlos Falla del CINVESTAV, en el desarrollo del software para mediciones de piezoimpedancia.

Referencias

1. Bauhofer, W. and Kovacs, J.Z. (2009) A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, Compos. Sci. Technol. **69**, 1486–1498.
2. Li, C. *et al.* (2008) Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review, Compos. Sci. Technol. **68**, 1227–1249.
3. Tjong, S.C. *et al.* (2007) Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold, Scr. Mater. **57**, 461–464.
4. Nanni, F. *et al.* (2012) Effect of MWCNT alignment on mechanical and self-monitoring properties of extruded PET-MWCNT nanocomposites. Compos Sci Technol **72**, 1140–1146.
5. Kilbride, B.E. *et al.* (2002) Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films, J. Appl. Phys. **92**, 4024–4030.
6. Kausar, A. *et al.* (2016) Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites. Polymer Plast. Tech. Eng. **55**, 1167–1191.
7. Avilés, F. *et al.* (2018), Piezoresistivity, Strain, and Damage Self-Sensing of Polymer Composites Filled with Carbon Nanostructures, Adv. Eng. Mater. **20**, 1701159.



8. Vertuccio, L. *et al.* (2016) Piezoresistive properties of resin reinforced with carbon nanotubes for health-monitoring of aircraft primary structures, *Compos. Part B Eng.* **107**, 192–202.
9. Chazot, C.A.C. and Hart, A.J. (2019) Understanding and control of interactions between carbon nanotubes and polymers for manufacturing of high-performance composite materials. *Compos Sci Technol* **183**, 107795.
10. Downes, R. *et al.* (2015) Strain-Induced Alignment Mechanisms of Carbon Nanotube Networks. *Adv Eng Mater* **17**, 349–358.
11. Liu, S. *et al.* (2016) Tailoring dielectric properties of polymer composites by controlling alignment of carbon nanotubes, *J. Mater. Sci.* **51**, 2616–2626.



Síntesis Nitruro de Carbono Grafítico Dopado por Método Solvotermal para la Extracción Altamente Eficiente de ADN

M. Martínez Cartagena*, A. Rodríguez Hernández**, J. Romero***

*Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

**Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

***Centro de investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140 C.P. 25294 Saltillo, Coahuila México.

*eduardocartaa@gmail.com

Palabras Clave: Extracción ADN, Nitruros de Carbono Grafiticos, PCR

Resumen

Las estructuras de nitruro de carbono dopadas se sintetizaron con éxito mediante un enfoque solvotermal de un solo paso utilizando urea y pentóxido de fósforo como fuente de carbono, nitrógeno y fósforo. Además, el zinc en polvo cataliza el dopado de los productos de nitruro de carbono, las reacciones procedieron con tolueno como disolvente. Se ha utilizado el proceso solvotermal debido a sus ventajas como baja temperatura, sistema simple, reacciones estequiométricas específicas y el fácil control del dopaje de nitruros de carbono grafíticos (g-C_xN_y). Los difractogramas de Rayos X (XRD) así como micrografías obtenidas por microscopía AFM y TEM confirman la morfología laminar del producto. El análisis elemental de los productos muestra un alto contenido de oxígeno, así como fosforo, presencia que se corrobora por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos (XPS). Las nanoplaquetas de nitruro de carbono dopado se han empleado exitosamente como matriz de extracción de ADN de una muestra vegetal de difícil purificación tal como lo es el guayule (*P. argentatum*), una planta desértica rica en bioelastómeros de interés industrial, la evaluación de los contenidos de gADN por espectroscopía ultravioleta reveló un eficiencia de extracción del doble con respecto al kit comercial de alta eficiencia de Qiagen, así mismo las pruebas de Amplificación por PCR confirmaron la viabilidad y pureza del ADN extraído con nitruros de carbono.

Introducción

La extracción de ADN para amplificación por reacción en cadena de polimerasa (PCR) es uno de los pasos cruciales en el análisis, diagnóstico y edición genética, los métodos de separación líquido-líquido convencionales suelen interferir en el proceso de amplificación además de generar residuos tóxicos[1] y demorar de varias horas a días, en este sentido se han evaluado el empleo de nanomateriales para la extracción eficiente, rápida y biocompatible de ADN de diferentes tipos de células, algunos de los materiales investigados incluyen nanopartículas de silice modificadas, nanopartículas magnéticas y óxido de grafeno[2], dentro de esta categoría de nanomateriales existe una variedad de polímeros orgánicos bidimensionales denominado g-C₃N₄ y ha sido objeto de gran atención en la última década. La topología macro identificada en el gC₃N₄, se presume es una poli(tri-s-triazina) con puentes de N, rica en defectos. Como el anillo de la s-heptazina (C₆N₇, tecton unitario) es aromático, un polímero bidimensional conjugado de s-heptazina tiende a formar capas planas π-conjugadas como las del grafito. Es plausible su aplicación como potencial matriz de extracción de ds-DNA debido a que existen publicaciones recientes que describen una fuerte interacción entre ss-ADN y



nanoplaquetas de nitruro de carbono, fenómeno que ha sido aprovechado para la fabricación de biosensores fluorescentes de ss-ADN[3, 4], no obstante, no existe información al respecto de la extracción de ds-ADN, y supondría una prometedora aplicación de esta clase de materiales en la extracción rápida, eficiente y barata de ADN.

Metodología

Síntesis Solvotermal de g-POCN.

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

Protocolo de Extracción de DNA con g-POCN.

A partir de la recuperación del sobrenadante de lisis celular, se centrifuga a 2320 g por 30 min a 4 °C, se adicionan 30 o 50 uL de PGOCN (250 mg/mL) e incuba por 30 min con agitación a 4 °C, se centrifuga a 12000 g por 15 min a 4 °C, se descarta el sobrenadante, se realizan dos lavados sobre el pellet con volúmenes de etanol 75% y se centrifuga a 1200 g por 1 min a 4°C, al pellet recuperado y seco se le añaden 150 µL de Buffer de elución TE (Tris-HCl pH 8.8 10 mM + EDTA 1mM) se incuba el microtubo a 65 °C por 10 min, se agita en vortex, se centrifuga a 12000 g por 3 min a 4°C, se recupera cuidadosamente el sobrenadante.

Amplificación de DNA por PCR.

Los primers específicos amplifican un fragmento de la región ITS1-ITS2 en *P. argentatum* cebadores:

ITS-u1-F GGAAGKARAAGTCGTAACAAGGI

TS-u4-R RGTTTCTTTCTCCGCTTA

La reacción de amplificación se lleva a cabo en un volumen de 25 uL que contienen: 18.125 µL de H₂O ultrapura, 2.5 µL de Buffer PCR (50 mM Tris-HCl, 100 mM NaCl, pH ~8.3), 0.75 µL MgCl₂, 0.5 µL dNTPS, 0.125 µL Taq DNA polymerase, 1 µL DNA extraído, 1 µL primer FW 28 y 1 µL primer RW 29. El programa ciclos de calentamiento de la rección de PCR se desarrolló como sigue: desnaturización inicial 94°C 4 min, desnaturización 94°C 30 s, aneling 55 °C 30 s y extensión 72 °C 60 s, se repite 35 ciclos y finalmente se mantiene 72 °C por 7 min.

Docking Molecular de ADN-gPOCN.

Los análisis de Docking Molecular se llevaron a cabo mediante el software HEX, Hex calcula el acoplamiento proteína-ligando y puede superponer pares de moléculas utilizando solo el conocimiento de sus formas 3D. Utiliza las correlaciones Spherical Polar Fourier (SPF) para acelerar los cálculos. Los parámetros aplicados fueron: Tipo de correlación - Forma + Electro + DARS, Modo FFT -, Postprocesamiento - Minimización de OPLS, Dimensión de cuadrícula - 0.6, Rango de receptor - 180, Rango de ligando - 180, Twist range - 360, Distance Range - 40, el receptor consistió en una secuencia corta de dsDNA descargado de Protein Data Bank (5J3G), el ligando se modelo mediante ChemDraw se optimizo en Chimera y se guardó como .pdb, las interacciones fueron visualizadas en el software Pymol.

Resultados y discusión

En las condiciones descritas la conversión de la urea condujo a la formación de óxido de Nitruro de Carbono Grafítico dopado con P (g-POCN) en un solo paso a 200° C con un rendimiento del 70%. La estructura del g-POCN obtenido (Fig. 1a) presenta dos planos de

difracción, el de mayor intensidad está en $2\theta=28.27^\circ$ ($d=0.315$ nm), y corresponde al plano d002 que señala la distancia de apilamiento entre láminas de tris-triazina oxidada, es importante remarcar que en los nitruros de carbono no oxidados existe un segundo pico en $2\theta=12.40^\circ$ ($d=0.714$ nm) correspondiente al plano 100 alusivo a la distancia entre fragmentos (C6N7) en la lámina C3N4, para el caso del g-POCN dicho pico se ha desplazado a $2\theta=10.79^\circ$ ($d=0.818$ nm), de acuerdo con Kharlamov[5].

El análisis XPS fue desarrollado para examinar la composición y enlaces químicos presentes en la muestra preparada por síntesis solvothermal de urea, confirmando presencia de C, N, O y P. La composición química de la superficie es 43.2% C, 36.2% N, 17.6% O y 3.2% P, lo que supone el contenido más alto de oxígeno reportado en la literatura para un nitruro de carbono oxidado[6–8]. Las micrografías obtenidas por TEM, son mostradas en la Fig. 1b, las reacciones de policondensación conducen a la formación de láminas, el AFM (Fig.1c) permitió obtener el grosor de las partículas sobre un sustrato de mica, demostrando la existencia de plaquetas discales con diferencias importantes de tamaño, de lo micrométrico a lo nanométrico.

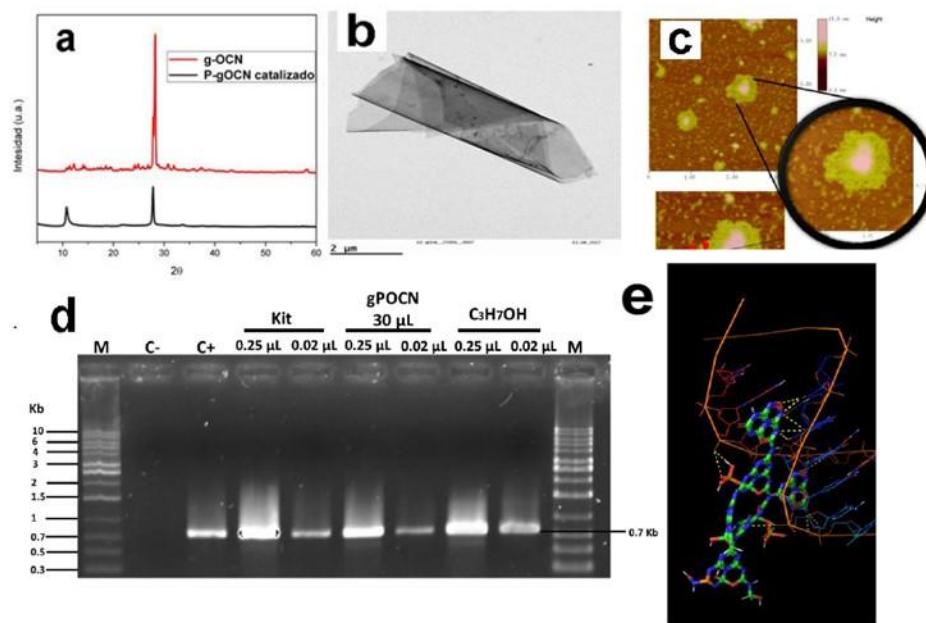


Figura 1. (a) XRD g-OCN, (b) TEM g-OCN, (c) AFM g-OCN, (d) amplificación de ADN extraído por g-POCN, (e) intercalado teórico entre ds-ADN y g-POCN calculado por molecular docking utilizando software HEX.

Finalmente se analizó la calidad e integridad del gADN extraído mediante la amplificación por PCR, se amplificó un fragmento de la región ITS1-ITS2 en *P. argentatum* de aproximadamente 700 pb (Fig. 1d), demostrando fehacientemente la robustez del método de extracción con nitruro de carbono oxidado y dopado con Fosforo para obtener gADN con la calidad suficiente para ser empleado en PCR. La extracción de gADN mediante g-POCN es un método barato, simple, de corto tiempo, sin interferencia en la PCR, escalable y óptimo en situaciones donde solo se pueda extraer pequeñas cantidades de gADN, estas características prominentes están de acuerdo con nuestras caracterizaciones y modelado molecular, lo cual esta relacionado a la planaridad del material, espesores nanométricos de las láminas, grupos funcionales con presencia de oxígeno, nitrógeno y fosforo, lo cual en conjunto generan interacciones electrostáticas,



van der Waals y Puente de hidrogeno así como intercalado lamina-doble hélice que adsorben eficientemente el dsDNA (Fig. 1e).

Referencias

1. Pham X-H, Baek A, Kim TH, et al (2017) Graphene Oxide Conjugated Magnetic Beads for RNA Extraction. *Chem - An Asian J* 12:1883–1888. <https://doi.org/10.1002/asia.201700554>
2. Hashemi E, Akhavan O, Shamsara M, et al (2014) DNA and RNA extractions from eukaryotic and prokaryotic cells by graphene nanoplatelets. *RSC Adv* 4:60720–60728. <https://doi.org/10.1039/c4ra11458b>
3. Wang YM, Liu JW, Adkins GB, et al (2017) Enhancement of the Intrinsic PeroxidaseLike Activity of Graphitic Carbon Nitride Nanosheets by ssDNAs and Its Application for Detection of Exosomes. *Anal Chem* 89:12327–12333. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03335>
4. Wang L, Zhu F, Liao S, et al (2019) Single-stranded DNA modified protonated graphitic carbon nitride nanosheets: A versatile ratiometric fluorescence platform for multiplex detection of various targets. *Talanta* 197:422–430. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.066>
5. Kharlamov A, Bondarenko M, Kharlamova G, Fomenko V (2016) *Journal of Solid State Chemistry* Synthesis of reduced carbon nitride at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide (g-C₃N₄) O. 241:115–120
6. Kharlamova G, Kharlamov O, Bondarenko M, Khyzhun O (2016) *Hetero-Carbon Nanostructures as the Effective Sensors in Security Systems*. Springer, Dordrecht, pp 239–258
7. Kharlamov AI, Bondarenko ME, Kharlamova GA, Fomemko V V (2015) Direct synthesis of O-doped Carbon Nitride and Oxide of Graphite-like Carbon Nitride from Melamine. 4:2–5
8. Kharlamov A, Bondarenko M, Kharlamova G, Gubareni N (2016) Features of the synthesis of carbon nitride oxide (g-C₃N₄)O at urea pyrolysis. *Diam Relat Mater* 66:16– 22. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.03.012>.



Desarrollo de un Microsensor para la Detección Rápida de SARS-CoV-2

Gárate-Vélez, L.*, Quintana-Ruiz, M.* , Comas-García, M*

* Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Centro de Investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina, Av. Sierra Leona 550, Lomas de San Luis, 78210 San Luis, S.L.P.

Palabras Clave: Biosensor, óxido de grafeno, funcionalización.

Resumen

La enfermedad COVID-19 es generada por un tipo de coronavirus identificado como SARS-CoV-2. Las personas infectadas presentan síntomas tardíos de la enfermedad, retrasando así el tiempo de tratamiento y por consiguiente la posibilidad de supervivencia. Por ello son necesarias acciones expeditivas que permitan un diagnóstico eficiente de SARS-CoV-2. Actualmente las pruebas de diagnóstico aceptadas se fundamenten en el diagnóstico molecular y mediante pruebas de antígenos. No obstante, se han evidenciado diversos factores como el tiempo de tratamiento de la muestra en el caso de diagnóstico molecular mientras que las pruebas rápidas de antígenos presentan una sensibilidad disminuida en muestras con baja carga viral así como riesgo de reacción cruzada. Bajo el contexto de prevención, identificación y diagnóstico de manera precisa del SARS-CoV-2 y COVID-19, una estrategia se basa en el uso de biosensores de impedancia que en combinación con nanotecnologías como las nanopartículas de Au (AuNPs), proporcionan una plataforma versátil para ensamblajes nanobiológicos y detección de analitos como SARS-CoV-2. Para el presente proyecto se propuso la síntesis de soportadas en láminas de óxido de grafeno (GO) y su modificación superficial con Ab's específicos (Au-Ab's NPs) para la detección específica de antígenos de SARS-CoV-2.

Introducción

La enfermedad COVID-19 que es generada por SARS-CoV-2, tiene un período de incubación de 2-10 días. En personas consideradas de alto riesgo como mayores de 60 años o con padecimientos de comorbilidad, pueden presentar síntomas severos que comprenden falla multiorgánica, lesión cardiaca aguda así como el desarrollo del síndrome respiratorio agudo severo (SARS), lo que pueden conducir a deceso en cuestión de días (Wu et al. 2020). Retrasando así el tiempo de tratamiento y por consiguiente la posibilidad de supervivencia (Finkel et al. 2020). Ante tal escenario, son necesarias acciones expeditivas que permitan un diagnóstico eficiente de SARS-CoV-2.

Las pruebas aceptadas actualmente por la *U.S. Food and Drug Administration (FDA)* incluyen el diagnóstico molecular y pruebas de antígenos (*In Vitro Diagnostics EUAs | FDA n.d.*). No obstante, la detección molecular puede afectarse por factores como la fuente de la toma de muestra, así como la carga viral (Wang et al. 2020; Zou et al. 2020). Por otra parte, las pruebas de antígenos pueden detectar una o más proteínas provenientes del virus en pacientes expuestos a SARS-CoV-2. Sin embargo presentan baja sensibilidad en muestras con baja carga viral así como la posibilidad de una reacción cruzada (Tate and Ward 2004).

Debido a su simplicidad, velocidad, exactitud, alta sensibilidad de detección sin necesidad de preparación previa de la muestra, bajo costo y facilidad de miniaturización, así como su combinación con nanotecnologías, los biosensores ofrecen la ventaja de incorporar modalidades de detección de viral (Asif et al. 2020; Liu et al. 2018). Las AuNPs son una

opción prometedora por sus propiedades optoelectrónicas relacionadas con el tamaño y la forma, relación superficie-volumen, excelente biocompatibilidad y baja toxicidad (Jianrong et al. 2004). Por otra parte el GO, es un material prometedor para el desarrollo de nuevas aplicaciones biológicas avanzadas, ya que se ha incorporado en materiales compuestos e híbridos (Xu et al. 2016). Además de ser muy soluble en agua, es un material anfifílico que posee excelentes propiedades conductoras de electricidad. En sensores basados en la diferencia de potencial es destacable (Yang et al. 2013). En el presente proyecto se propone la síntesis de AuNPs en hojas de GO (GO-AuNPs) para su funcionalización con Ab's específicos (Au-Ab's NPs) que se unan específicamente a antígenos en la proteína transmembranal Spike de SARS-CoV-2. A su vez, los composites GO-AuNPs actuarán como interfaz conductora en un biosensor basado en impedancia para la detección temprana de SARS-CoV-2 en muestras biológicas.

Metodología experimental

Síntesis de GO-AuNPs

La síntesis de GO se llevó a cabo por el método de Hummer reportado por Marcano(Marcano et al. 2010) Posteriormente la deposición de las AuNPs en el GO se llevó a cabo por la fotoreducción de HAuCl₄ bajo radiación UV reportado por Quintana et al 2010(Quintana et al. 2010).

Conjugación de GO-AuNPs con Ab's

Mediante una modificación del método presentada por Hermanson (Hermanson 1997), se llevó a cabo la conjugación de AuNPs con Ab's purificados de tipo IgG provenientes del suero total de borrego inmunizado con un péptido del dominio RBD de SARS-CoV-2 en una concentración final de [15 µg/ mL]. Posteriormente, se separaron los Ab's no unidos a la superficie de las AuNPs.

Evaluación de reconocimiento de VLPs

Para la evaluación de la reacción de GO-Au-Ab's NPs ante estímulos biológicos se emplearán 3 tipos diferentes de VLPs (No. 6, 11 y 12) no infecciosas. VLPs No. 6 son virus de chikungunya decorados con el RBD del SARS-CoV-2, mientras No. 11 y No.12 poseen proteínas estructurales del SARS-CoV-2 sin material genético.

Caracterización

Para la determinación de la morfología, distribución de tamaño, capacidad de conjugación y efectividad de reacción de reconocimiento antígeno-anticuerpo de GO-Au-Ab's NPs respecto a estímulos biológicos, se caracterizarán tales parámetros primariamente por espectroscopia UV-vis, Raman, DLS, Potencial Z y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estimando a su vez la composición elemental de la muestra por mapeo mediante EDS a 200 KV.

Evaluación de detección

Posterior a la evaluación de la efectividad de reacción, se evaluará la capacidad de GO-Au-Ab's NPs en el reconocimiento de estímulos biológicos, actuando como una interfaz de reconocimiento y transducción de resultados a partir de su evaluación con un sensor basado en impedancia. El cual por el momento se encuentra en desarrollo.

Perspectivas

Se plantea realizar otros procesos que permitan determinar el mecanismo de diagnóstico de GO-Au-Ab's NPs a partir de la mimetización fenomenológica de SARS-CoV-2 en muestras complejas como la saliva, donde pueda evaluarse su efectividad en presencia



de variables de origen biológico que pudieran generar interferencia. De esta manera se podrá validar concretamente que la conjugación y desempeño del sistema son adecuados.

A partir de ensayos *in vivo* con las GO-Au-Ab'sNPs se pretende llevar a cabo la estimación de las posibles interacciones relacionadas con el material actuando como interfaz en el sensor basado en impedancia tanto en muestras de pacientes enfermos de SARS-CoV-2 así como de individuos sanos y su comparación con otra prueba de diagnóstico de alta sensibilidad como lo es la PCR.

Referencias

1. Asif, M. et al. (2020). The Role of Biosensors in Coronavirus Disease-2019 Outbreak. *Curr. Op. Elect.* **23**, 174–84.
2. Finkel, Y. et al. (2020). The Coding Capacity of SARS-CoV-2 1 2. *bioRxiv*: 2020.
3. Hermanson, G. T. (1997). Bioconjugate Techniques By Greg T. Hermanson. *Ac. Press* **40**(4): 631–631.
4. FDA (2020) In Vitro Diagnostics EUAs |<https://www.fda.gov>
5. Nanotechnology and Biosensors. *Biotech. Adv.* **22**(7): 505–18.
6. Liu, J. et al. (2018). An Integrated Impedance Biosensor Platform for Detection of Pathogens in Poultry Products. *Sci. Rep.* **8**: 16109.
7. Marcano, D. C. et al. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* **4**(8): 4806–14.
8. Quintana, M. et al. (2010). Light-Induced Selective Deposition of Au Nanoparticles on Single-Wall Carbon Nanotubes. *ACS. Nano.* **4**(10): 6105–13.
9. Tate, J. and Greg W. (2004). Interferences in Immunoassay. *The Clinic. Biochem. Rev.* **25** 105–20.
10. Wang, W. et al. (2020). Detection of SARS-CoV-2 in Different Types of Clinical Specimens. *J. Amer. Med. Assoc.* **323**(18): 1843–44.
11. Wu, C. et al. (2020). Risk Factors Associated With Acute Respiratory Distress Syndrome and Death in Patients With Coronavirus Disease 2019 Pneumonia in Wuhan, China. *J. Amer. Med. Assoc Inter. Med.* **180**(7): 934.
12. Xu, M. et al. (2016). Improved In Vitro and In Vivo Biocompatibility of Graphene Oxide through Surface Modification: Poly(Acrylic Acid)-Functionalization Is Superior to PEGylation. *ACS Nano* **10**(3): 3267–81.
13. Yang, Y. et al. (2013). Graphene Based Materials for Biomedical Applications. *Mater. Today* **16**(10): 365–73.
14. Zou, L. et al. (2020). SARS-CoV-2 Viral Load in Upper Respiratory Specimens of Infected Patients. *New Eng. J. Medicine.* **382**(12): 1177–79.



Cinética de Materiales Lignocelulósicos

J. J. Alvarado-Flores^{*}, J. G. Rutiaga-Quiñones^{*}, M. L. Ávalos-Rodríguez^{},
J. Espino-Valencia^{***}, J. V. Alcaraz-Vera^{****}**

^{*}Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Santiago Tapia 403, CP 58000, Morelia, Michoacán, México.

^{**}Centro de Investigación en Geografía Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro No. 8701, C.P. 58190, Morelia, Michoacán, México.

^{***}Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Rio, C.P. 58000, Morelia, Michoacán, México.

^{****}Instituto de Investigaciones Económicas y Empresariales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Francisco J. Mújica S/N, Col. Felicitas del Rio, C.P. 58000, Morelia, Michoacán, México.

Autor de correspondencia: doctor.ambientalista@gmail.com

Palabras Clave: bioenergía, modelo matemático, parámetro cinético.

Resumen

Un punto clave en la pirólisis de biomasa es el diseño y operación de reactores eficientes para lo cual se requiere de amplio conocimiento acerca de la cinética de reacción del proceso de pirólisis. En este sentido, el análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG), permiten recolectar cientos y hasta miles de datos para un solo experimento, pero es necesario aplicar modelos cinéticos (diferenciales e integrales) adecuado para su óptimo tratamiento. Por lo tanto, la pirólisis puede representarse con un modelo cinético de reacciones independientes; el cual tiene la posibilidad de ajustarse para modelar y predecir la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y lignina a diferentes tasas de calentamiento y alteraciones en la composición de la biomasa. La cinética de la degradación térmica se puede estudiar y evaluar mediante diferentes métodos. Se pueden aplicar métodos no-isotermos donde a temperatura constante se obtiene la evolución del peso de la muestra. El objetivo principal del presente trabajo, es analizar los modelos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y el de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), para el estudio de los procesos de degradación térmica de materiales lignocelulósicos.

Introducción

En las últimas décadas, se ha prestado especial atención a la explotación de los recursos de energía renovable y también a la minimización y el tratamiento de los residuos. La biomasa, que es rica en celulosa y otros compuestos orgánicos con un alto valor calorífico, ha sido considerada como una fuente inagotable para la producción de energía y productos químicos derivados como metano e hidrógeno. Por otro lado, la explotación forestal produce una gran cantidad de residuos, cuyo tratamiento se ha

convertido últimamente en un tema de interés para muchos países. La madera y los materiales ricos en celulosa son una parte importante de los residuos sólidos generados por las actividades humanas. La madera se utiliza ampliamente en la fabricación de muebles, casas y pellets, que al final de su ciclo de vida se rechazarán y se considerará como material de desecho. Otra fuente de residuos celulósicos es la limpieza y poda de bosques y jardines. En ocasiones, estos residuos se queman en una chimenea o son arrojados en campo abierto. La combustión, de los procesos industriales para los cuales se están desarrollando tecnologías más eficientes y limpias se pueden considerar como formas de recuperar energía de la madera residual y aplicarla en generadores eléctricos como las celdas de combustible [1]. La comprensión del proceso de pirólisis es necesaria, no solo para el diseño del reactor de pirólisis, sino también para el diseño de los gasificadores para madera. Por lo tanto, se requiere encontrar un modelo cinético de pirólisis de biomasa que permita un adecuado modelamiento, diseño, optimización y operación de reactores industriales. En este sentido, el análisis termogravimétrico (TGA), permite hacer caracterizaciones que proporcionan una valiosa información para la selección de la biomasa, la predicción de rendimiento, así como su calidad. Los resultados experimentales permiten desarrollar modelos teóricos de degradación de materiales que pueden ser útiles para predecir el comportamiento térmico del material. Así, es posible conocer los parámetros que caracterizan los procesos de degradación conocido como triplete cinético, es decir, la energía de activación aparente (E_a), el orden de reacción (n) y el factor de frecuencia (A), mediante la aplicación de diferentes modelos matemáticos. De estos parámetros, es de especial interés el valor de la energía de activación debido a que es el umbral de energía que debe superarse antes de que las moléculas puedan acercarse lo suficiente como para reaccionar y formar productos derivados del proceso térmico.

Modelado matemático y parámetros cinéticos

Para la obtención de los parámetros cinéticos a partir de los datos experimentales obtenidos en el análisis TGA, se requiere de algunos métodos matemáticos. Estos métodos se basan en un programa de calentamiento lineal para el cálculo de los parámetros cinéticos. Los métodos se dividen en dos grupos: diferenciales e integrales, dependiendo de si emplean valores de la derivada de la variación de la masa en la muestra, (curva DTG) o valores de la variación de la masa (curva TGA). Se han propuesto una gran cantidad de métodos cinéticos de forma que se puedan obtener los parámetros que caracterizan el proceso de degradación térmica de la biomasa, destacando el método diferencial de Friedman, así como los integrales de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y el de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Los métodos analíticos para calcular los parámetros cinéticos en base a los datos del análisis termogravimétrico, están en función de la ecuación modificada de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-E_a/RT\right) f(\alpha)$$

Donde: E_a , energía de activación aparente [kJ/mol]; A factor pre exponencial [min^{-1}]; R , constante de los gases [8.314 J/(mol·K)]; T , temperatura absoluta [K]; t , tiempo [min]; α , grado de avance; β , velocidad de calentamiento [K/min]; $f(\alpha)$, función del modelo matemático.

Método de Friedman

Es probablemente el más general de las técnicas derivadas. Se basa en la comparación de la velocidad de conversión $d\alpha/dT$ para un grado de conversión α determinado, usando diferentes tasas de calentamiento [2]. Este método utiliza la siguiente expresión diferencial logarítmica:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1-\alpha) - \frac{Ea}{RT}$$

Así, representando $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ para un valor constante de α , es posible obtener una pendiente con un valor de $-Ea/RT$, para las energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores pre exponenciales. En este método es necesario trabajar con un rango de grado de avance α en el que el ajuste lineal sea adecuado.

Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

El método integral propuesto por Ozawa-Flynn-Wall, el cual esencialmente asume que A , $(1-\alpha)$ y Ea son dependientes de la temperatura, donde también A y Ea , son independientes de α . La ecuación resultante será:

$$\ln f(\alpha) \cong \log\left[\frac{AEa}{R(\alpha)}\right] - \log \beta - 2.315 - 0.4567\left[\frac{Ea}{RT}\right]$$

Al graficar este modelo, se representa $\log \beta$ en función de $1/T$, en una ecuación lineal, la Ea de la descomposición térmica es determinada a partir de la pendiente, y es dada por la expresión $-0.4567(Ea/R)$ [3].

Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

El método integral de KAS, es uno de los mejores modelos iso-conversionales utilizado ampliamente en determinación de los parámetros cinéticos [4]. La ecuación de este método se obtiene a partir de la aproximación de Coats-Redfern:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right)\right] - \frac{Ea}{RT}$$

Asumiendo que α tiene un valor fijo y representando el miembro de la izquierda β/T^2 frente a $1/T$, para una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento, se calcula la energía de activación para cada valor de la conversión α .



Conclusión

En todos los casos es posible elegir un método para obtener la energía de activación aparente, mediante el uso de aproximaciones para la integral de Arrhenius, lo cual facilita el ajuste de datos al remplazar la integral por una función. La aproximación exponencial es específicamente aplicable en modelos iso-conversionales como es el caso de los métodos analizados.

Referencias

1. Reina, J., Velo, E., & Puigjaner, L. (1998). Kinetic study of the pyrolysis of waste wood. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(11), 4290-4295.
2. Liu, M. Y., Gao, L. J., Zhao, Q. X., Wang, Y. D., Yang, X. J., & Cao, S. K. (2003). Thermal degradation process and kinetics of poly (dodecamethyleneisophthalamide). *Chem. J. Internet*, 5, 43.
3. Lee, J. Y., Shim, M. J., & Kim, S. W. (2001). Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. *Journal of applied polymer science*, 81(2), 479-485.
4. Kantarelis, E., Yang, W., Blasiak, W., Forsgren, C., & Zabaniotou, A. (2011). Thermochemical treatment of E-waste from small household appliances using highly pre-heated nitrogen-thermogravimetric investigation and pyrolysis kinetics. *Applied Energy*, 88(3), 922-929.



Modificación de nanofibras de carbón con el polímero polipirrol para incrementar la transferencia de electrones para su aplicación en un biosensor de glucosa

RA Escalona Villalpando*, X Uribe Jiménez, LG Arriaga Hurtado**, J Ledesma García*

* División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010, Santiago de Querétaro, México

** Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703, Querétaro, México.

Palabras Clave: Biosensor, glucosa, nanofibras de carbón

Resumen

La diabetes tipo I se ha convertido uno de los problemas de mayor interés en el mundo debido a su prevalencia y complicaciones de salud. Se han investigado diferentes materiales para el desarrollo de sensores de glucosa, pero las nanofibras de carbón (NFC) han demostrado ser un material interesante en su aplicación por las propiedades intrínsecas del material, además, cuando se es modificada con algún polímero conductor, estas propiedades se ven favorecidas. En este trabajo modificamos las NFC con polipirrol (NFC-PPy) y fueron utilizadas como soporte para un biosensor de glucosa construido a base de glucosa oxidasa y fueron comparadas con un material comercial y NFC sin modificar. Los resultados muestran una mayor corriente evaluada por voltamperometría cíclica, mientras que por amperometría se encontró un mayor rango lineal, sensibilidad en comparación a las anteriores. Mostrando la importancia de las NFC modificadas con PPy que pueden ser utilizadas en el biosensor de glucosa incrementando la actividad catalítica de la enzima.

Introducción

Actualmente una de las enfermedades más comunes es la diabetes tipo I, tan solo en México 8.7 millones de personas padecen esta enfermedad y se estima una prevalencia mundial de 382 millones de personas y se estima un aumento de 592 para el 2035. La importancia del estudio y monitoreo constante de la diabetes tipo I es porque son susceptibles a otro tipo de complicaciones como presión alta, niveles altos de colesterol, problemas visuales, pie diabético, entre otros por lo que un diagnóstico, tratamiento y seguimiento oportuno mejoraría la calidad de vida de la persona [1].

Los biosensores electroquímicos de glucosa son de los más investigados y publicados, con interesantes variantes utilizando nanopartículas de óxidos metálicos, metales preciosos, polímeros conductores, polímeros biocompatibles, mediadores redox, polímeros redox y nanopartículas de carbono (NPC) [2]. Estos últimos, han sido de gran utilidad en los sensores de glucosa debido a su conductividad eléctrica, resistencia mecánica, tamaño acoplado a la enzima, biocompatibilidad y diversidad de estructuras utilizadas. Las NPC más utilizadas son los nanotubos de carbono multipared (NTCMP) o de una sola pared, grafeno, nanoesferas, nanocristales, nanobarras y nanofibras. Estas últimas, las nanofibras de carbono (NFC) han cobrado gran interés por ser propiedades únicas como alta área superficial, flexibilidad mecánica, propiedades eléctricas, almacenamiento de energía, por lo que han sido ampliamente utilizadas en dispositivos electrónicos, biomédicos, capacitores/supercapacitores, soporte de materiales, celdas de combustible y sensores.

Principalmente en biosensores se ha utilizado por su conductividad eléctrica, compatibilidad con el enzima, miniaturización [3]. Por otro lado, se ha investigado el anclaje de polímeros conductores, principalmente del polipirrol (PPy) en nanoestructuras de carbón como los NTCMP, para incrementar la auto adhesión, mayor conductividad eléctrica, dirigir selectivamente enzimas para incrementar su actividad catalítica, facilitar la conformación entre el polímero y la estructura de carbón. Es por ello, que en el presente trabajo se utilizaron NFC modificadas con PPy con una síntesis y controlado (NFC-PPy), el material fue utilizado como soporte para la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa (GOx) con el polímero redox compuesto por poli-L-lisina (PLL) y ferroceno (Fc) anclado al polímero (PLL-Fc). GOx/PLL-Fc sobre NFC-PPy fueron evaluados por voltamperometría cíclica y amperometría para establecer su actividad electrocatalítica y fueron comparadas con las NFC sin modificar y un material de carbón comercial (papel de carbón toray®) para la cuantificación de glucosa en un biosensor.

Materiales y métodos

Modificación de NFC con PPy

La modificación de las NFC con PPy consistió en mezclar 0.5 g de NFC en una solución de H₂SO₄/EtOH 1:3 v/v y PBS pH 4 relación 3:1 y se sónico durante 20 min. Posteriormente se pasó a una parrilla de agitación en baño de hielo y se añadió el pirrol (1 y 2 mol) por un tiempo de 20 min auxiliado con una bomba de inyección, inmediatamente se añadieron de 1.5 a 4 mol de H₂O₂ (30 %) en un rango de 10 min. Posteriormente, el sólido resultante fue lavado con agua desionizada (Figura 1).

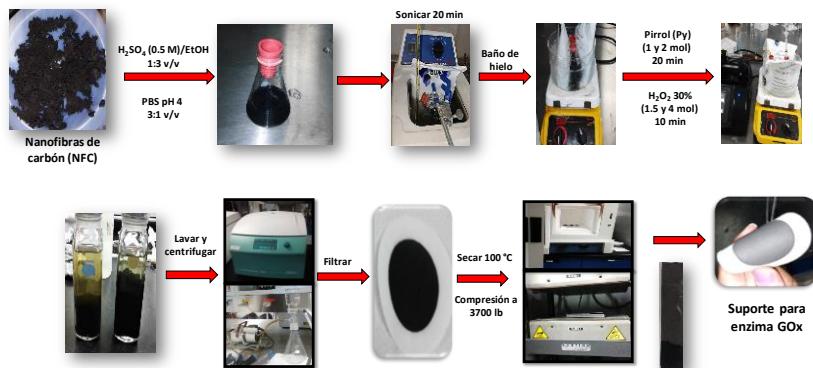


Figura 1. Preparación de las NFC modificadas con PPy.

Preparación de los electrodos para sensor de glucosa

La preparación de la solución de GOx de Aspergillus Niger (100,000-120,000 U/g) tipo X-S se realizó mezclando una concentración de GOx 5 mg mL⁻¹ en PBS pH 7.4 con el polímero redox PLL-Fc y el agente entrecruzante etilenglicol diglicidil éter el 5 % en una proporción 24/56/3 v/v. Se mezclaron durante 3 min en un vortex y se tomaron 25 µL de la solución y fueron depositados sobre las NFC-PPy, NFC sin modificar y papel de carbón toray en un área geométrica de 0.25 cm² y fueron evaluadas por voltamperometría cíclica y crono amperometría para establecer su actividad catalítica de la enzima como biosensor de glucosa.

Resultados y discusión

En la voltamperometría cíclica (VC) de PLL-Fc/GOx se puede observar un par de picos bien definidos en 0.21 y 0.13 V (vs. Ag/AgCl) pertenecientes a la oxidación y reducción del ferroceno respectivamente, similar a lo que han reportado otros autores [4]. En presencia de 50 mM de glucosa la corriente de oxidación incremento en 3.09×10^{-4} , 4×10^{-4} y 9.5×10^{-5} perteneciente a Toray, NFC y NFC-PPy (Figura 2-A) mostrando que la modificación con PPy se obtuvo una mayor corriente. Posteriormente, se realizó amperometrias comparativas aplicando un potencial constante de 0.4 V (vs. Ag/AgCl) mostrando incremento de la corriente en cada adición de glucosa (Figura 2-B). En la Figura 2-C se puede observar la respuesta de la corriente con el aumento de la glucosa hasta 50 mM y se pude observar una linealidad (Figura 2-D) de 0-14 mM para el Toray y NFC, mientras que para las NFC-PPy fue mayor de 0-22 mM. La sensibilidad calculada fue de 10, 20 y $25 \mu\text{A mM}^{-1}$. En los tres casos están dentro de la glucosa encontrada en sangre o suero humano entre 3-6.6 mM. En el trabajo se demostró la importancia de la aplicación de las NFC y su importancia de su modificación con el polímero conductor polipirrol, incrementando la respuesta catalítica enzimática en su aplicación en un biosensor de glucosa, con un resultado igual y superior en comparación a otros trabajos publicados.

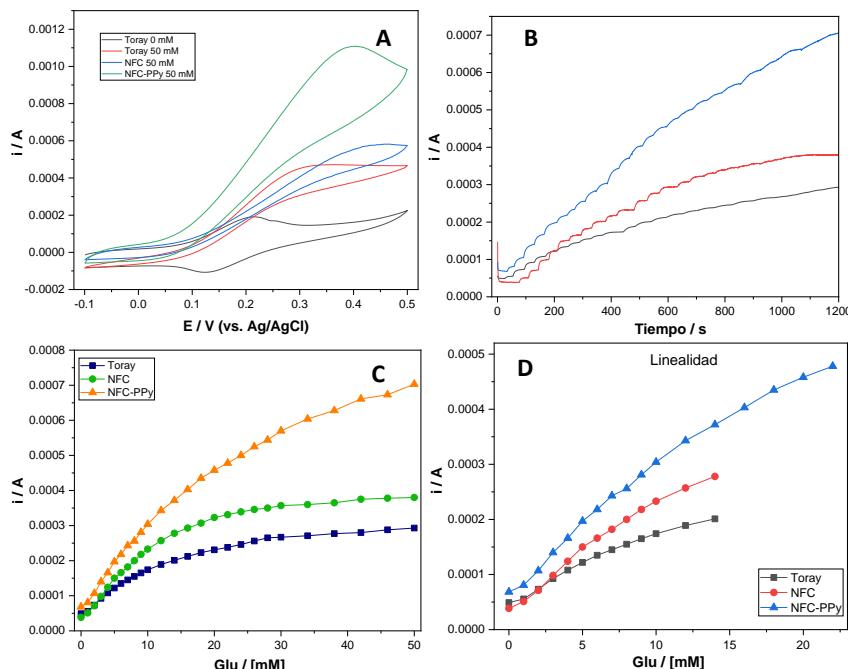


Figura 2. A) Voltamperometría cíclica comparativa de Toray, NFC y NFC-PPy en presencia y ausencia de 50 mM de glucosa en PBS pH 7.4 (0.1 M) a 10 mV s^{-1} . B) Respuesta amperométrica de toray, NFC, NFC-PPy a 0.4 V (vs. Ag/AgCl) en PBS pH 7.4. C) y D).

Referencias

- [1] Manin, A. and cols., (2015) Obstructive sleep apnoea in people with Type 1 diabetes: prevalence and association with micro- and macrovascular complications, *Diabet. Med.* **32**, 90–96.
- [2] Scognamiglio, V. and Arduini, F. (2019) The technology tree in the design of glucose biosensors, *TrAC Trends Anal. Chem.* **120** 115642.
- [3] Huang, Y. and cols., (2019) Scalable manufacturing and applications of nanofibers, *Mater. Today*. **28** 98–113.
- [4] Escalona-Villalpando R.A. and cols. (2017) Improving the performance of lactate/oxygen biofuel cells using a microfluidic design. *J. Power Sources*. **342** 546–552.



Estudio teórico de metanofullerenos quirales derivados de 1,3-oxazolidinas

G. Pesado-Gómez*, M. Sánchez**, M. Arroyo-Carranza*, A. Ramírez-Monroy*

* Centro de Química, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Puebla, México.

** Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. C.P 66628, Alianza norte 202, Parque PIIT, Apodaca, Nuevo León, México.

Palabras Clave: Metanofullerenos, aductos, isómeros

Resumen

El estudio del fullereno C₆₀ y sus derivados es de gran interés científico debido a las propiedades y potenciales aplicaciones en diversas áreas de la ciencia, tales como: catálisis, materiales semiconductores en fotosíntesis artificial o área biológica. El presente trabajo muestra el estudio computacional de una familia de nuevos metanofullerenos quirales derivados de oxazolidinas, que pueden ser obtenidos por una cicloadición [2+1], en conjunto con sistemas donador-aceptor (diadas) y sistemas acceptor-donador-aceptor (triadas) con potenciales propiedades semiconductoras importantes. A todas las estructuras se les ha calculado la energía relativa, brecha de energías HOMO-LUMO (Egap), mapas de potencial electrostático y espectros de RMN teóricos con la finalidad de establecer la estabilidad relativa de estas especies e identificar posibles isómeros estructurales, demostrando que la metodología empleada es adecuada y podría ser utilizada para generar los espectros teóricos de otros aductos de fullereno C₆₀.

Introducción

Los fullerenos son una familia de estructuras alotrópicas del carbono, identificadas primeramente por Harold Kroto y colaboradores [1], con átomos de carbono unidos de manera alternada por enlaces sencillos y dobles que le confieren una geometría cuasi-esférica. El fullereno C₆₀ es el esferoide de mayor estabilidad con 20 caras hexagonales y 12 pentagonales, el cual obedece la regla de los pentágonos aislados [2]. La funcionalización del C₆₀ para generar nuevos fullerenos exohédricos se ha estudiado extensamente en las últimas décadas y se ha encontrado que las cicloadiciones [2+1], usando los métodos de Bingel y Johnson-Corey-Chavcosky, son versátiles y se llevan a cabo en buenos rendimientos [3]. Respecto a las aplicaciones de los derivados exohédricos del C₆₀ se destaca su uso en materiales fotovoltaicos [4,5], siendo el éster metílico del ácido 4-[(fenil)(6,6-C₆₀)metil]- butanoico o PCBM quien resalta en esta área [6], adicionalmente, estudios experimentales y teóricos han demostrado que el uso de sistemas que involucren un donador y un acceptor de electrones por ejemplo: la porfirina y el fullereno (donador-aceptor) disminuye la frontera HOMO-LUMO (Egap) haciendo más eficiente la transferencia electrónica, lo cual hace aún más atractivo éste y otros sistemas similares en el área de materiales fotovoltaicos [7,8]. En el presente trabajo se reporta el estudio computacional, utilizando la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) de una familia de nuevos metanofullerenos quirales derivados de 1,3-oxazolidinas y su empleo como bloques de construcción de sistemas donador-aceptor (diadas) y sistemas acceptor-donador-aceptor (triadas) con potenciales propiedades semiconductoras.



Materiales y métodos

Las estructuras fueron calculadas y validadas con el programa Gaussian 09 [9] empleando primeramente el método HF/3-21G para obtener una geometría optimizada que se empleó posteriormente como archivo de entrada para el cálculo con el método B3LYP/6-31G(d,p). Los valores de las frecuencias en el análisis de estados vibracionales harmónicos fueron positivos, lo cual indica que las energías totales obtenidas en todas las optimizaciones corresponden a un mínimo local verdadero, los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los aductos y TMS fueron calculados con el mismo nivel de teoría empleando cloroformo como disolvente con el modelo de solvatación CPCM. Para el análisis de resultados se empleó Chemcraft v1.8 y Mercury 2020.3.0.

Resultados y discusión

Típicamente los metanofullerenos son obtenidos a partir de la reacción del fullereno C₆₀ con iluros de azufre derivados de oxazolidina que a su vez se obtienen por la reacción de (*R*)-2-fenilglicinol con los aldehídos propanal (**1**), 2-piridinacarboxaldehído (**2**), 2-nitrobenzaldehído (**3**), 4-piridinacarboxaldehído (**4**), 4-nitrobenzaldehído (**5**) y 4-metoxibenzaldehído (**6**), sin embargo, la presencia de un centro quiral en el heterociclo da la posibilidad de obtener dos posibles aductos de *metanofullerenos*, un isómero *cis* (**1-cis** a **6-cis**) y otro isómero *trans* (**1-trans** a **6-trans**), con quiralidad bien definida. En este sentido el empleo de herramientas computacionales para el estudio de todos los isómeros nos permite conocer, entre otras propiedades, cuáles isómeros serían los más estables y obtener su espectro de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para poder establecer posibles racemizaciones de los aductos y facilitar su asignación en RMN inequívocamente. Los cálculos de los 12 diferentes metanofullerenos, **1-cis** - **6-cis** y **1-trans** - **6-trans**, mostraron una muy pequeña diferencia energética entre los isómeros *cis* y *trans* favoreciendo al isómero *cis* en todos los casos como el isómero más estable (por ejemplo: **1-cis** = 0 kcal/mol vs **1-trans** = 0.25 kcal/mol), por lo que existe la posibilidad de obtener una mezcla de isómeros. Adicionalmente, es importante resaltar que los cálculos de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ teóricos mostraron ser muy similares a los espectros experimentales previamente obtenidos para algunos de los aductos, como ejemplo en la figura 1 se muestran los espectros experimental y teórico de RMN del compuesto **1-cis**. Como puede observarse, el método B3LYP/6-31G(d,p) es una excelente opción para generar los espectros teóricos de éste y otros aductos análogos.

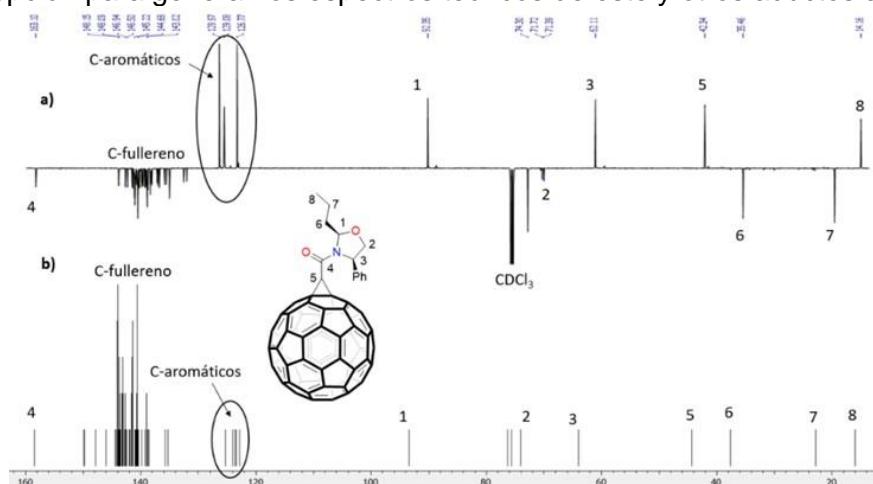


Figura 1. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del isómero **1-cis** a 25 °C en CDCl_3 empleando como referencia TMS, a) Experimental (APT a 125 MHz), b) Teórico.

Por otro lado, los isómeros **4-cis** y **4-trans** fueron de particular interés en el presente proyecto (Figura 2), ya que adicionalmente permiten funcionalizar de manera axial a un sistema donador como Zn-porfirina o a un sistema donador-aceptor como Zn-porfirina de isoxazolina de un aducto exohédrico de C60 para formar la diada (**4-diada**) y la triada (**4-triada**), respectivamente (Figura 2). Individualmente los isómeros **4-cis** y **4-trans** revelaron un valor Egap igual al valor calculado para el PCBM de 2.57 eV empleando el método B3LYP/6-31G(d,p), el cual tiene un valor experimental de 2.4 eV [6]. Por su parte, los sistemas diada y triada mostraron un notable decremento en el valor Egap respecto al PCBM, por ejemplo, para la **4-trans-diada** y para **4-trans-triada** se encontró un valor de 1.70 eV y 1.89 eV, respectivamente. Además, el HOMO se localiza en el sistema Zn-Porfirina y el LUMO en el C60 del metanofullereno en las diadas y triadas, de esta manera la transferencia de carga donador-aceptor ocurre en este sentido. La reducción de la frontera HOMO-LUMO pronostica que estos materiales serán excelentes candidatos a materiales semiconductores.

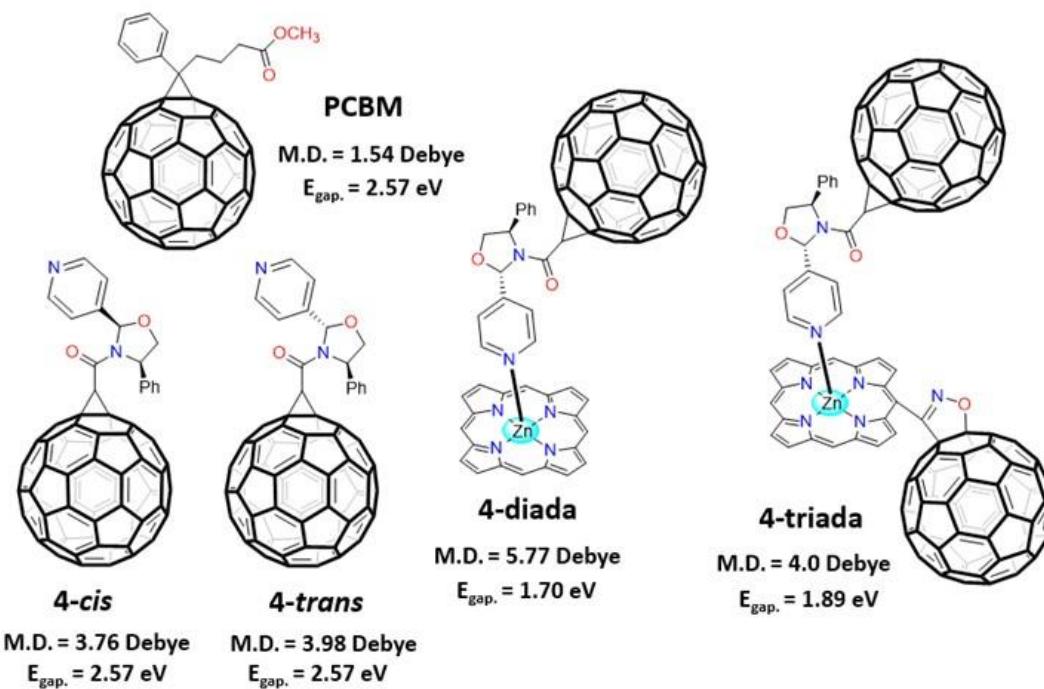


Figura 2. Estructuras optimizadas con B3LYP/6-31G(d,p) y algunas propiedades electrónicas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Alejandro Yañez y al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados, a través del proyecto No. 202101039C. G.P.G. agradece a Berenice Sampayo por los espectros de RMN y a CONACyT por la beca de posgrado (1035582).



Referencias

1. Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.F. (1985) C60: Buckminsterfullerene. *Nature (London)* **318**, 162-163.
2. Swart, M.; Osuna, S.; Gracia-Borras, M.; Luis, J.M.; Sola, M. Billing, A.E. (2013) Regioselectividad de fullerenos, una visión computacional. *An. Quim.* **109**, 12190-12191.
3. Biglova, Y.N.; Mustafin, A.G. Billing, A.E. and Dold, P.L. (2019) Nucleophilic cyclopropanation of [60] fullerene by the addition-elimination mechanism. *RSC Adv.* **9**, 22428-22498.
4. Choi, J.H.; Son, K.; Kim, T.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S. (2010). Thienyl-substituted methanofullerene derivatives for organic photovoltaic cells. *J. Mater. Chem.* **20**, 475-482.
5. Perrin, L.; Nourdine, A.; Planes, E.; Carrot, C.; Alberola N.; Flandin, L. (2013) Fullerene-Based Processable Polymers as Plausible Acceptors in Photovoltaic Applications. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **51**, 291-302.
6. Yen-Ju, C.; Sheng-Hsiung, Y.; Chain-Shu, H. (2009) Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications *Chem. Rev.* **109**, 5868-5923.
7. Follana-Berna, J.; Seetharaman, S.; Martin-Gomis, L.; Charalambidis, G.; Trapali, A.; Karr, P.A.; Coutsolelos, A.G.; Fernandez-Lazaro, F.; D'Souza, F.; Sastre-Santos, A. (2018) Supramolecular complex of a fused zinc phthalocyanine-zinc porphyrin dyad assembled by two imidazole-C-60 units: Ultrafast photoevents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 7798-7807.
8. Seetharaman, S; Follana-Berna, J.; Martin-Gomis, L.; Charalambidis, G.; Trapali, A.; Karr, P.A.; Coutsolelos, A.G.; Fernandez-Lazaro, F.; Sastre-Santos, A.; D'Souza, F. (2019) Sequential, Ultrafast Energy Transfer and Electron Transfer in a Fused Zinc Phthalocyanine-free-base Porphyrin-C-60 Supramolecular Triad. *ChemPhysChem* **20**, 163-172.
9. Frisch M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, R.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kundi, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Liengar, S.S.; Tomasi, T.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M.J.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, J.W.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D., Farkas, O.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. (2009) Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.



Tela no tejida de Nylon-6 y grafeno modificado para filtros de hemodiálisis. Propiedades mecánicas y adsorción de urea.

M. Andrade-Guel*, C. Cabello-Alvarado**, C. Ávila-Orta*, P. Reyes-Rodríguez*, D. Medellín-Banda*, L. Melo-López**, Janett Valdez*, G Alvarado-Tenorio*, E. Higueras-Zamora***.

* Centro de Investigación en Química Aplicada, Depto. De Materiales Avanzados, Saltillo, Coahuila, México.

** CONACYT- Consorcio de Investigación Científica, Tecnológica y de Innovación del Estado de Tlaxcala, Tlaxcala, México.

*** El Colegio de Tlaxcala A. C. San Pablo Apetatitlán, Tlaxcala, México

Palabras Clave: Nanoplaquetas de grafeno, tela no tejida, Adsorción.

Resumen

La tela no tejida como membrana polimérica se ha utilizado como un sistema de separación, en distintas aplicaciones. En el presente trabajo se reporta la obtención y caracterización de tela no tejida de Nylon-6 (Ny) con nanopartículas de grafeno (G) modificadas para su aplicación en hemodiálisis. Las telas no tejidas con las diferentes concentraciones de nanopartículas mostraron buenas propiedades mecánicas de tracción, abrasión y resistencia al rasgado. El porcentaje de remoción de urea con las telas no tejidas Ny/G 0.3 % y Ny/G 0.5% fue del 98 y 100 %.

Introducción

Actualmente, se estima que aproximadamente 850 millones de personas alrededor del mundo sufren de insuficiencia renal crónica. La Insuficiencia renal aparece cuando los riñones pierden la capacidad para filtrar desechos de la sangre de manera eficiente [1].

La hemodiálisis es un tipo de tratamiento que se basa en limpiar y filtrar la sangre, con esto se extrae del cuerpo los desechos o toxinas, además del exceso de sal y líquidos. En este procedimiento el dializador es la parte fundamental del sistema de depuración mediante hemodiálisis. Este mecanismo se compone de una estructura que recubre una membrana semipermeable separada en dos compartimentos bien diferenciados, por donde circulan la sangre y el líquido de diálisis [2]. El objetivo de este trabajo es la fabricación de tela no tejida a partir de un nanocompósito polimérico a base de Nylon-6 y nanoplaquetas de grafeno modificadas.

Materiales y Métodos

El nanocompósito de Nylon-6 y nanoplaquetas de grafeno modificadas con aminas se preparó mediante extrusión asistida por ultrasonido, utilizando tres diferentes concentraciones 0.3, 0.5 y 1 % de partículas adsorbentes. Con el nanocompósito obtenido se preparó la tela no tejida para realizarle pruebas de adsorción.

La tela no tejida se fabricó utilizando una máquina piloto de tecnología de extrusión de fibra (FET-UK), equipada con dos extrusoras de un solo husillo.

Caracterización

Para la resistencia a la tracción, se sometieron los especímenes de no tejido al ensayo de resistencia a la tracción conforme al método de la norma NMX-A-9073/3-INNTEX. Velocidad de 50 mm/min, distancia entre mordazas de 4 pulgadas.

Para medir la resistencia al desgaste por abrasión, las muestras se sometieron a ciclos de abrasión conforme al método NMX-A-172-INNTEX. Los ciclos (vueltas) de repetición a la abrasión se realizaron con abrasivo CS-10.

Rasgado: Las pruebas mecánicas fueron realizadas por la máquina universal CEF-122, de acuerdo a la norma ASTM-D-2261-13.

Las pruebas de adsorción se realizaron siguiendo el método descrito por Andrade y col. [3].

Resultados y Discusión

En la **Figura 1** se presentan los resultados de las pruebas mecánicas resistencia a la tracción. En este análisis se observó que el Nylon-6 sin carga presenta una resistencia a la tracción de 20.3 N, mientras que la tela no tejida Ny/G 0.3 % u Ny/G 0.5 % mostraron valores más altos de 61.2 y 83.5 N respectivamente, en el caso de la tela no tejida Ny/G 1 % presentó 17.4 N.

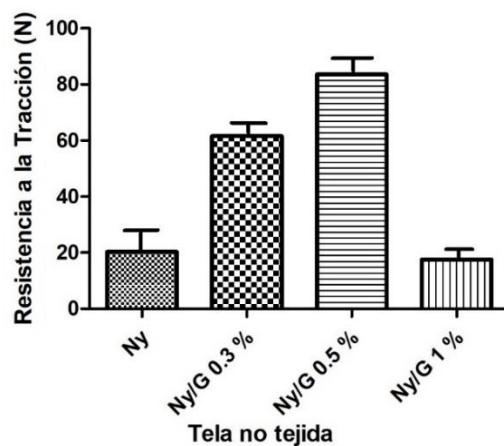


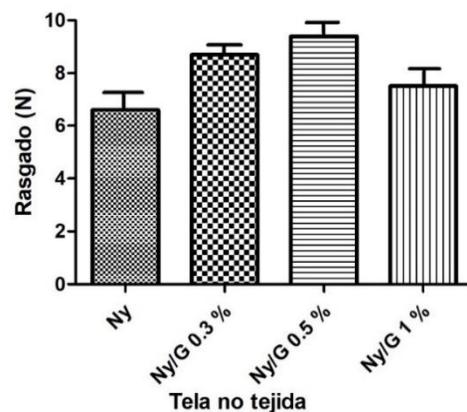
Figura 1. Resistencia a la tracción de la tela no tejida de Ny/G.

Las telas no tejidas con grafeno modificado se caracterizaron mediante el método de desgaste por abrasión, debido a que el filtro de hemodiálisis se utiliza hasta 7 veces y requiere de lavados, este método está relacionado con el rendimiento del material, resistencia y apariencia de este [4]. En la **Tabla 1** se presentan los resultados de las telas; en todas se obtuvo que es mayor a 1000 ciclos, esto quiere decir que las telas pueden resistir varios ciclos de limpieza o uso. Li y col. recubrieron la superficie de telas no tejidas de Nylon mediante un método de química húmeda para producir superficies, superampifóbicas resistentes a la abrasión. Las telas revestidas tienen una excelente repelencia al agua y líquidos de baja tensión superficial con ángulos de contacto estáticos mayores de 150 ° y presenta mayor resistencia a la abrasión [5]. En el caso de las telas Ny/G no se le realizó ningún recubrimiento a la tela no tejida, esta resistencia a la abrasión se pude deber al espesor de la tela y el entrecruzamiento de las fibras, así como la presencia de las nanopartículas.

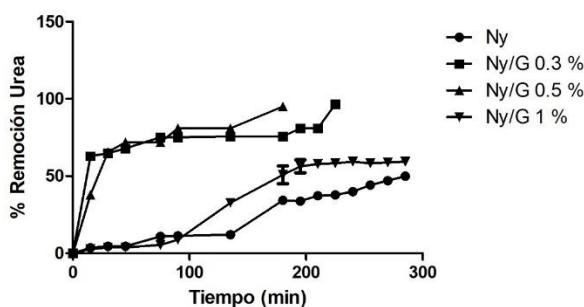
Tabla 1. Ciclos de abrasión de la tela no tejida.

Muestra	Ciclos de abrasión
Ny	Mayor a 1000 ciclos
Ny/G 0.3 %	Mayor a 1000 ciclos
Ny/G 0.5 %	Mayor a 1000 ciclos
Ny/G 1 %	Mayor a 1000 ciclos

En la **Figura 2** se presentan los resultados del ensayo de rasgado, sirve para medir la resistencia del tejido al ser rasgado. El Nylon-6 presenta 6.4 N, en cambio en el caso de las telas con nanopartículas aumenta a 8.3 N para Ny/G 0.3 % y el mejor comportamiento lo tiene la tela no tejida con 0.5 % de grafeno modificado a 9.6 N. Esto se debe a la resistencia de las fibras, y a la forma en que están interconectadas las mismas.


Figura 2. Rasgado de la tela no tejida de Ny/G.

Se realizaron las pruebas de adsorción en flujo continuo utilizando un dispositivo de filtro. A continuación se presentan los resultados de adsorción de las telas no tejidas de Nylon-6 con nanopartículas de grafeno modificado. Para la remoción de urea con las telas no tejidas Ny/G 0.3 % y Ny/G 0.5% presentaron el 98 y 100 % de eliminación de urea, (**Figura 3**).


Figura 3. Porcentaje de eliminación de urea para las telas no tejidas Nylon con grafeno modificado.



Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvieron telas no tejidas de Nylon-6 con nanopartículas de grafeno modificadas para su aplicación en hemodiálisis. Las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción, abrasión y resistencia al rasgado se vieron afectadas positivamente por la presencia de las partículas modificadas. Se obtuvo un 98 y 100 % de eliminación de urea con las telas no tejidas Ny/G 0.3 % y Ny/G 0.5% respectivamente.

Referencias

1. www.who.int
2. T. A. Himmelfarb, J., & Ikizler, "Review Article," *Hemodialysis. New Engl. J. Med.*, vol. 363, no. 19, pp. 1833-1845., 2010, doi: 10.1080/714891067.
3. Andrade-Guel, M., Ávila-Orta, C. A., Cadenas-Pliego, G., Cabello-Alvarado, C. J., Pérez-Alvarez, M., Reyes-Rodríguez, P., ... & Quiñones-Jurado, Z. V. (2020). Synthesis of Nylon 6/Modified Carbon Black Nanocomposites for Application in Uric Acid Adsorption. *Materials*, 13(22), 5173.
4. Jahan, I. (2017). Effect of fabric structure on the mechanical properties of woven fabrics. *Advance Research in Textile Engineering*, 2(2), 1018-2.
5. Li, G., Lee, H. J., & Michielsen, S. (2017). Design of abrasion resistant super-antiwetting nylon surfaces. *New Journal of Chemistry*, 41(22), 13593-13599.



H₂ DENTRO DE SWNTs

Eduardo Ariel Crespo^{1,2}, Juan Manuel Gonzalez¹, Eduardo Marcial Bringa^{3,4,5}.

¹ UTN-FRN. Avenida Rotter s/n, 8318, Plaza Huincul, Neuquén, Argentina.

² Departamento de Física FAIN UNCo. Buenos Aires 1400, 8300, Neuquén, Argentina.

³ Facultad de Ingeniería, Universidad de Mendoza, 5500 Mendoza, Argentina.

⁴ CONICET, Argentina.

⁵ Centro de Nanotecnología Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Mayor. Chile.

Palabras Claves: Nanotubo, SWNT, almacenamiento de H₂, Dinámica molecular LAMMPS.

Resumen: Empleando dinámica molecular se estudia el comportamiento de un nanotubo de C de pared simple (SWNT) de diámetro 2 nm con H₂ en su interior. Para varias densidades de H₂ (de 11.6 a 36.5 Kg/m³) y temperaturas (de 200 a 1000 K), se estudia la estabilidad y comportamiento del sistema. Se calculan distribuciones de energías cinéticas atómicas. Se calculan velocidades cuadráticas medias de las moléculas de H₂. Se estiman las presiones de H₂ dentro del SWNT.

Introducción y objetivos

Se denomina SWNT (Single Walled Nano Tube) a un tubo de diámetro del orden del nanómetro construido de una sola lámina de grafeno. En futuras aplicaciones podría empleárselos para transportar H₂ a altas presiones a escala nanométrica.

La interacción de los SWNTs con moléculas de H₂ puede abordarse por medio de simulaciones atomísticas. En particular la dinámica molecular (MD) es muy útil debido a que permite que átomos y moléculas interactúen por un período de tiempo, permitiendo una visualización del movimiento de las partículas.

En este trabajo se estudia, empleando MD en código LAMMPS [1], el comportamiento de un SWNT de diámetro 2 nm con H₂ en su interior. Para varias densidades de H₂ (de 11.6 a 36.5 Kg/m³) y temperaturas (de 200 a 1000 K), se estudia la estabilidad y comportamiento del sistema. Se calculan distribuciones de energías cinéticas atómicas. Se calculan velocidades cuadráticas medias de las moléculas de H₂. Se estiman las presiones de H₂ dentro del SWNT.

Metodología

Para describir la interacción entre H y C se empleó el potencial AIREBO [3]. Se generaron coordenadas de inicio de un SWNT n=15 m=n (sillón) compuesto de 1800 C, con un radio muy próximo a 2 nm y una longitud de 7.35 nm. Se extendieron condiciones periódicas en el eje del SWNT, esto es que los átomos de un extremo interactúan con los del extremo opuesto volviéndolo virtualmente infinito. Dentro del SWNT se generan coordenadas de 60, 120, y 180 H₂. Para las velocidades a tiempo cero se emplea una distribución Maxwell Boltzmann (MB) a la temperatura (T) del ensamble. El time step empleado es un fs=1x10⁻¹⁵ s, las corridas son de dos millones de steps (2 ns). Se utiliza un ensamble NPT donde se mantienen constantes el número átomos presión (P) y T.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra en un instante representativo de la simulación el SWNT con 180 H₂ en su interior a 300 K [3]. La densidad de H₂ (ρ) es 35.30 Kg/m³. Los C son ilustrados en color rojo y los H₂ en azul. Las moléculas de H₂ permanecen estables durante la simulación colisionando entre sí y con las paredes internas del SWNT sin

nunca escapar. Por las condiciones periódicas impuestas a lo largo del eje del SWNT los H₂ que salen por un extremo reingresan por el extremo opuesto, volviéndolo al SWNT virtualmente infinito.

En la Figura 1 se muestran también las energías potenciales de cada H y C a lo largo del eje en ese instante. Se obtiene un valor medio para el H de -2.245±0.012 eV, así la energía de enlace del H₂ es 4.49 eV muy próxima al valor experimental. La energía potencial promedio de los C es -7.39±0.04 eV, que resulta razonable siendo que la energía de formación de una vacancia simple calculada por DFT toma valores entre 7.3 y 8 eV [4].

Se calcula además la distancia interatómica para cada H₂ (d). En la Figura 1 se muestra superpuesta en una gráfica este resultado, siendo el valor medio 0.7536 Å muy próximo valor experimental.

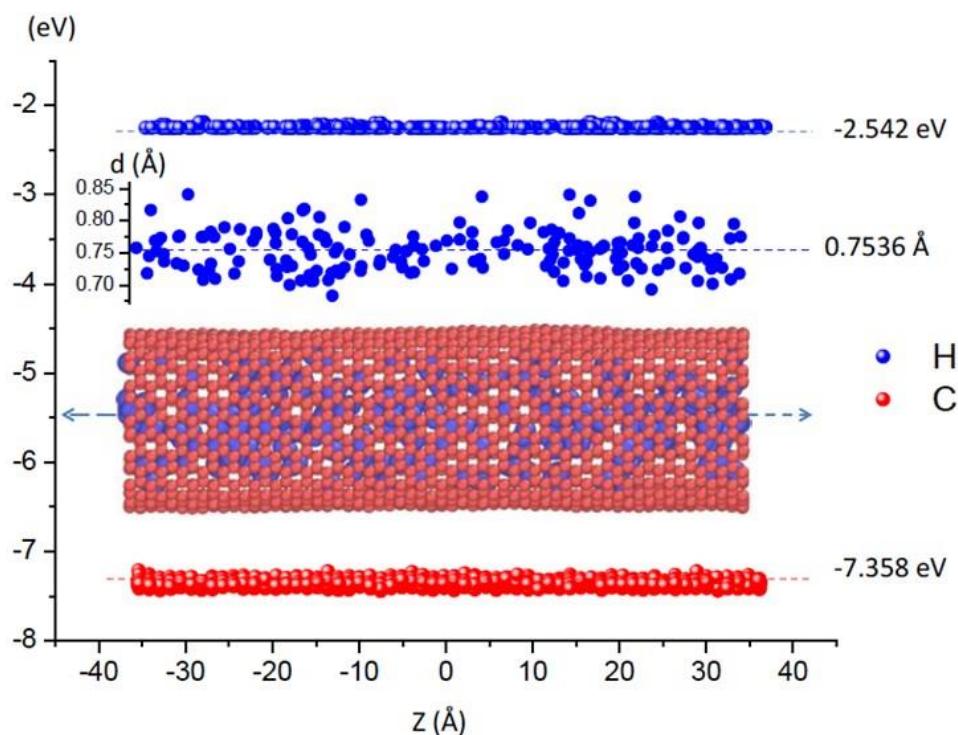


Figura 1: Energía potencial de cada átomo de H (azul) y C (rojo) a lo largo del eje del SWNT. “d” distancia interatómica de cada H₂.

Se estudió las distribuciones de energías cinéticas atómicas y si resultan cercanas a las predichas por MB. Promediando en dos mil instantes se observa que lo son, como se muestra en la Figura 2 (a). Con puntos valores calculados y con líneas MB. Cada T con un color diferente. En la Figura 2 (b) se muestran las energías medias E_m, E_{rms}, más probable E_p, y $\Delta E = (E_{rms2} - E_{m2})^{0.5}$ en función de T. Con puntos valores calculados y con línea continua los valores predichos por MB.

En cada instante resulta posible computar las velocidades de los centros de masa de los H₂. En la Figura 3 (a) se muestran sus distribuciones cuando dentro del SWNT hay 180 H₂, con puntos valores calculados y con línea continua MB, cada color indica una T. En la Figura 3 (b) se grafica en función de T las velocidades v_{rms}, v_m, $\Delta v = (v_{rms2} - v_{m2})^{0.5}$, y más probable v_p. Con puntos valores calculados y con línea la predicción de MB.

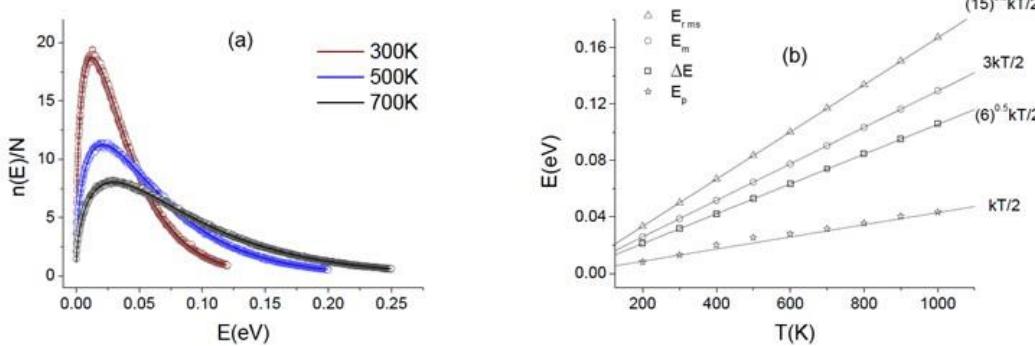


Figura 2: (a) Distribuciones de las energías cinéticas atómicas. (d) Energías: media E_m , E_{rms} , ΔE , y más probable E_p .

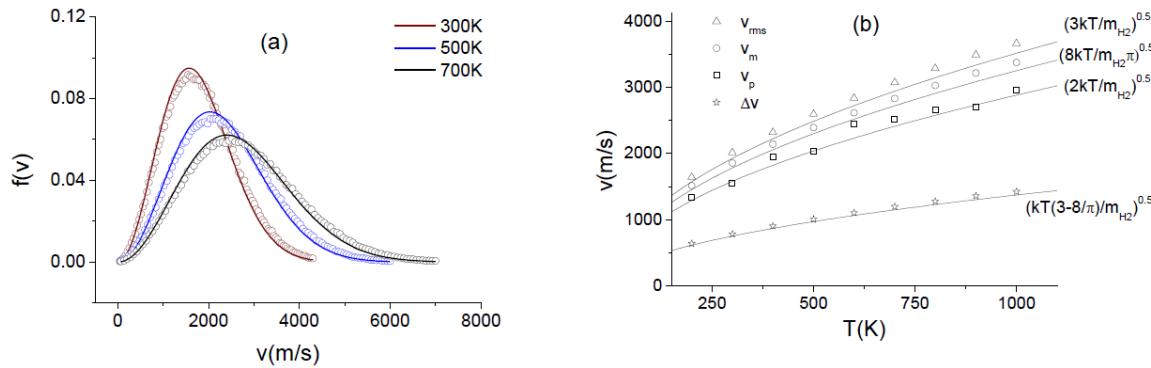


Figura 3: (a), (b) y (c) distribución de velocidades de los CM de los H₂. (d) velocidades: v_{rms} , v_m , Δv y v_p .

En la Figura 4 se muestra $\rho(T)$ cuando dentro del SWNT hay 60, 120, y 180H₂. En la Figura 4 (b) se estima la presión de gas a través de la relación $P(T)=\rho(v_{rms})^{2/3}$. Con cruces se muestran isocoras de hidrógeno (con estos datos) empleando la página de la NIST (National Institute of Standards and Technology) nist.gov.

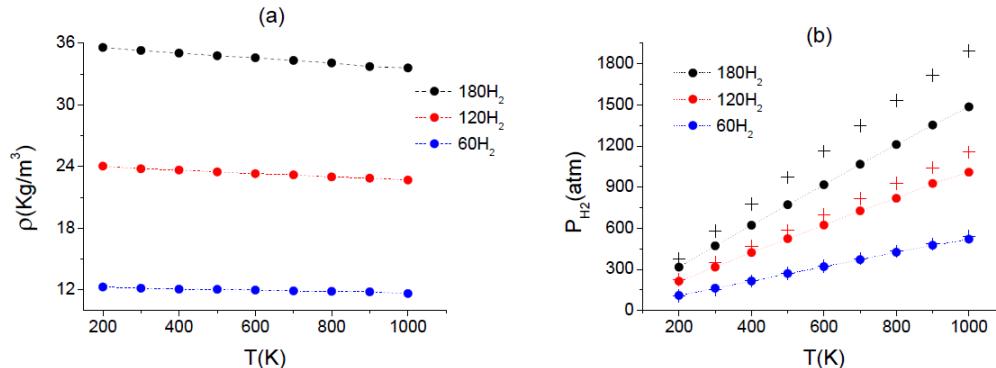


Figura 4: Densidad de H₂ (a) y Presión (b) en función de T cuando dentro del SWNT hay 60, 120, y 180 H₂. Con cruces isocoras con estos datos de la NYST.



Conclusiones

De este estudio empleando MD surge que los SWNT tienen sobradas condiciones para contener moléculas de H₂ en forma estable y segura para aplicaciones en nanotecnología. La MD resulta particularmente útil para vincular parámetros macroscópicos como la densidad presión del gas (en función de la temperatura) con parámetros miscroscópicos como coordenadas y velocidades cuadráticas medias de los H₂.

Referencias

1. Plimpton S.J., (1995). "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics". *Comp Phys* (1995) 117 1-19.
2. Stuart S. "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions". *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6472-6486.
3. Stukowsky A., (2010). "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool". *Model Simul Mater Sci Eng* (2010) 18 15012.
4. Latham C. D. (2013). "The contribution made by lattice vacancies to the Wigner effect in radiation damage graphite". *J. Phys.: Condens. Matter*, 25, 135403 (2013).



Estudio del contenido de sustancias húmicas presentes en lixiviados derivados de lombricompostas

J. A. Ticante Roldán¹, A. Arriaga Romano², M. A. Valera Pérez¹, R del C. Almiray Pinzon³, M. A. Marín Castro¹

¹. Departamento de Investigación en Ciencias Agrícolas, BUAP

². Instituto Superior de la Montaña, Tlapa de Comonfort, Guerrero Gro.

³. Departamento de Microbiología. BUAP

Palabras Clave: Lombricompostas, Carbono orgánico, Sustancias húmicas.

Resumen

Las sustancias húmicas se originan por medio de procesos abióticos y bioquímicos en la degradación de materia orgánica por actividad microbiana, se encuentran en ambientes naturales, como sedimentos y bosques, y en ambientes artificiales, como compost o lombricompostas; Debido a su complejidad estructural y actividad redox funcionan como ser transportadoras y aceptores de electrones permitiéndoles desempeñar un papel importante a nivel medio ambiental como degradación de contaminantes en suelo y regulación de la emisión de gases de efecto invernadero, así también importancia a nivel industrial y biomédico.

En muestras de lixiviados de lombricompostas secos se determinó el porcentaje de materia orgánica y de carbono orgánico, posteriormente se realizó la extracción del extracto húmico total (sustancias húmicas), cuantificando fotométricamente el porcentaje de carbono presente, realizado lo anterior se procedió a separar la fracción de ácidos húmicos de la de ácidos fulvicos por precipitación del extracto inicial y se cuantificó fotométricamente el porcentaje de carbono contenido en ambas fracciones respectivamente, finalmente se realizó la determinación de nitrógeno total y se calculó la relación C/N de ambas fracciones.

Introducción

La NMX-FF-109-SCFI-2008, denomina a la Lombricomposta (Humus de Lombriz) como el producto resultante de la transformación digestiva y metabólica de la materia orgánica, mediante la crianza sistemática de lombrices de tierra, denominada Lombricultura. En la normatividad no mencionan otro de los subproductos de la lombricultura denominado Lixiviados (humus de lombriz en presentación líquida), no se tiene un referente normativo que especifique la calidad que debe cumplir este subproducto líquido que se produce o se comercializa en territorio nacional.

La lombricultura es una actividad zootécnica y a su vez es una biotecnología. Los lixiviados de lombricompost se obtienen adicionando agua al compost aeróbico maduro resultando un líquido oscuro e inodoro que posee nutrientes solubles y microorganismos benéficos. Este se diferencia de los extractos de compost, provenientes de la mezcla fermentada al colocar en un saco el material y este a su vez en un recipiente de agua durante una a dos semanas; su primer beneficio es utilizarlo como fertilizante líquido.

El término Sustancias Húmicas (SH) suele utilizarse genéricamente para describir al material coloreado del suelo (humus del suelo) o a las fracciones que se obtienen en base a sus características de solubilidad: ácidos Húmicos (AH), ácidos Fульvicos (AF) y huminas.

Los ácidos Húmicos y Fульvicos son compuestos no bien definidos químicamente, constituyen la parte más calificada de la materia orgánica siendo la parte responsable por su fertilidad. En el suelo, mejoran la estructura de los sustratos, incrementan la capacidad de intercambio y movilizan micronutrientes. Las sustancias húmicas se usan para descontaminar suelos, tanto de agentes orgánicos como de metales pesados. En general las sustancias húmicas presentes en lixiviados son un campo de estudio que tiene mucho por descubrir, ya que no se conoce mucho acerca de ellas a pesar de su importancia.

Objetivo general

Cuantificar el contenido de Sustancias Húmicas presentes en los lixiviados de lombricompostas.

Materiales

Muestras secas de lixiviados de lombricompostas. Determinación de materia orgánica y Carbono orgánico por el método de Walkley y Black. Extracción del extracto Húmico total por el método de DTPA.y valoración espectrofotométrica del porcentaje de Carbono orgánico. Separación de las fracciones de ácidos Húmicos y ácidos fulvicos, nuevamente valoración del porcentaje de carbono en ambas fracciones, Adicionalmente se determinó el porcentaje de nitrógeno total por el método de Kjeldahl.

Tabla 1: Resultados de Materia Orgánica y Carbono Orgánico

Muestra	% Materia orgánica	%Carbono orgánico
aB1	9.47	5.49
aB2	9.98	5.78
bB	19.26	11.17
Co"b" 1	22.02	12.77
Co"b" 2	18.72	10.85
CBb	26.47	15.35
CbB	14.25	8.26
aO 1	23.29	13.51
aO2	11.36	6.59
Co"a"	12.80	7.45
CBa	8.01	4.64
Adrian	32.17	18.70
Gro 1	34.61	20.12
Gro 2	24.63	14.20
Gro 3	33.26	19.33
Gro 4	24.43	14.20



Resultados

En la tabla se muestran valores de los contenidos del porcentaje de materia orgánica y de carbono orgánico que nos permite inferir que estos son adecuados y por lo tanto los contenidos en porcentaje de ácidos húmicos y ácidos fulvicos del extracto húmico total que junto con los resultados del porcentaje de nitrógeno total encontrado y el cálculo de la relación C/N los hace adecuados para su uso potencial como fertilizantes líquidos.

Conclusiones

El humus aporta elementos minerales en bajas cantidades, y es una fuente importante de carbono. Cualquier aportación en este campo es relevante para su mejor entendimiento, ya que ayudara a comprender la forma en que estas sustancias actúan en el medio ambiente y en los ecosistemas en que se encuentren. Se recomienda qué durante el desarrollo de la determinación de la materia orgánica en lixiviados, verifiquemos que tanto los reactivos, como los productos estén en perfectas condiciones de funcionamiento para evitar tener errores, en caso de los reactivos ampliamente se recomienda que la cantidad que se vaya a utilizar sea preparada el mismo día de su utilización.

Para estudios posteriores se recomienda que los procedimientos sean ajustados tanto a los equipos y reactivos que se tengan disponibles, el procedimiento para la determinación de materia orgánica es ampliamente recomendada debido a que el margen de error es muy bajo, así como también el procedimiento para determinación de sustancias húmicas.

Referencias

- RAMOS, R. 2000. Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulante. Efectos frente al estrés salino. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.
- CESCO, S., RÖMHELD, V., VARANINI, Z., PINTON, R. 2000. Solubilization of iron by a water extractable humic substances fraction. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*
- Martinez, C. M., Alvarez, L. H., Celis, L. B., & Cervantes, F. J. (2013). Humus-reducing microorganisms and their valuable contribution in environmental processes. *Applied microbiology and biotechnology*, 97(24), 10293-10
- Peña-Méndez, E. M., Havel, J., & Patočka, J. (2005). Humic substances—compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed.*, 3(1), 13-24.
- Graetz, H. A. 2002. *Suelos y Fertilización*. México, Editorial Trillas, México.
- STEVENSON, F. J. 1994. *Humus chemistry. Genesis, composition, reaction*. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Sutton, R., & Sposito, G. (2005). Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science & Technology*, 39(23), 9009-9.



Biocarbones obtenidos de residuos agroindustriales: una alternativa ambiental para enmienda de suelos

J. C. Rivera*, Y. Y. Agámez-Pertuz**, M. J. Martínez-Cordón**

* Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Colombia. jucrivera@unal.edu.co

** Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. yyagamezp@unal.edu.co, mjmrtinezc@unal.edu.co

Palabras Clave: Pirólisis lenta, residuos agrícolas, biocarbones.

Resumen

Se estudiaron 5 biocarbones obtenidos, por pirólisis lenta, a partir de raquis de palma (BRP), cuesco de palma (BCP), pulpa de café (BC), tallos de rosas (BTR) y residuos de podas de árboles (BP) para determinar su potencial uso como enmienda de suelos. A los materiales se les determinó análisis elemental, densidad aparente y real, porosidad, capacidad de intercambio catiónico (CIC), pH y conductividad eléctrica (CE). Finalmente, se validaron los resultados con un ensayo agronómico en materas para la producción de lechuga (*Lactuca sativa*). BP mostró el mayor contenido de carbono (71.3%). BRP y BC presentaron una alta CIC (~43 cmol (+) kg⁻¹) sugiriendo gran potencial para enmendar suelos de baja fertilidad. Todos los biocarbones excepto el BCP son fuertemente alcalinos y adecuados para enmendar suelos ácidos. Se concluye que los biocarbones de BTR, BC y BRP presentan potencial para uso agrícola, por su pH básico y valor de CIC. En los ensayos agronómicos se encontró que la aplicación de BC mostró el mayor incremento en el peso fresco desde 238 hasta 323%.

Introducción

El biocarbón en la última década ha sido ampliamente estudiado por ser un material poroso rico en carbono, con propiedades fisicoquímicas que han permitido su uso como enmienda de suelos ya que puede contribuir a la mejora en las propiedades físicas y químicas de los suelos que conllevan a una mayor productividad de los cultivos y otros efectos positivos en la agricultura [1,2]. Por otra parte, actualmente los desechos agroindustriales son de difícil manejo y disposición final, por lo que generan problemas ambientales en el aire, cuando son quemados en incineradores, y en el agua, donde fomentan la eutrofificación por lixiviación, cuando son abandonados sobre el suelo. En este trabajo se usaron 5 biommasas para producir y caracterizar biocarbones con el fin de determinar su potencial para su uso como enmienda en suelos.

Materiales y métodos

Se utilizaron 5 biommasas de residuos agroindustriales de palma, café, rosas y residuos de podas para la producción de los biocarbones por pirólisis lenta a 450 °C. La densidad aparente del biocarbón se determinó por el método del cilindro, la densidad real de acuerdo con la ASTM D854/2000, la porosidad según la norma ASTM F1815-11 y la capacidad de retención de humedad siguiendo el procedimiento descrito en [3]. Las propiedades químicas se determinaron a partir del análisis último, CIC, pH y conductividad eléctrica. Se realizó un ensayo agronómico en condiciones de invernadero con plantas de lechuga (*Lactuca sativa*) para explorar su potencial uso como enmiendas de suelos.



Resultados y discusión

La Tabla 1-1 muestra que BP, BCP y RRP tienen los mayores rendimientos en la obtención de los biocarbonos, por la influencia del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina asociados a los materiales de producción [4]. La Tabla 1 muestra que BP tiene el mayor %C con un 71.3%, mientras que los demás biocarbonos no superaron el 59% de carbono. El mayor % N se encontró en BC (3.4%), seguido BRP (2.2 %) y BTR (1.9%); mientras que, BCP y BP presentaron cantidades similares de nitrógeno con un 1.1%. Para todos los sólidos se encontró una relación C/N > 30 lo cual se ha reportado permite la disminución de emisiones de N_2O en su uso como enmienda de suelo [5]. La relación molar H/C < 0.7 refleja el grado de carbonización y estabilidad los cuales son indicadores importantes para la aplicación de estos materiales.

Tabla 1. Rendimiento, análisis último y relación molar H/C de los biocarbonos obtenidos.

Fuente de biomasa	Raquís de palma (BRP)	Cuesco de palma (BCP)	Tallos de rosas (BTR)	Residuos de poda (BP)	Pulpa de café (BC)
Rendimiento	8.9%	24.0%	16.7%	20.0%	n.d.
N	2.2%	1.1%	1.9%	1.1%	3.4%
C	58.3 %	55.3%	43.3%	71.3%	58.1 %
H	2.5%	3.1%	0.4%	3.1%	3.8%
O	36.9 %	40.5%	54.4%	24.5%	34.7 %
Relación molar H/C	0.50	0.49	0.05	0.59	0.61

^aCalculado por diferencia.

Los biocarbonos mostraron (Tabla 2) un pH alcalino adecuado para enmendar suelos ácidos a excepción de BCP. En estudios previos en suelos arenosos ácidos, se encontró que después de 21 h de aplicación se alcanza el óptimo pH para la fertilización de plantas a una distancia de 1 a 1.3 veces el diámetro de la partícula de un biocarbón básico ($pH=9.7$) [6]. La conductividad eléctrica más alta (0.65 dS m^{-1}) se encontró en BTR, por lo que se debe tener precaución con la aplicación y manejo de este biocarbonizado ya que un aumento en la salinidad de suelo, puede afectar negativamente crecimiento de las plantas [7]. La CIC que presentan BC, BRP y BTR es favorable para la aplicación en suelos, ya que aumenta la retención de nutrientes [8].

Tabla 2. Propiedades químicas y físicas de los biocarbonos obtenidos.

Fuente de biomasa	Raquís de palma (BRP)	Cuesco de palma (BCP)	Tallos de rosas (BTR)	Residuos de poda (BP)	Pulpa de café (BC)
CIC ($\text{cmol} (+) \text{ kg}^{-1}$)	43.34	19.13	32.45	17.47	43.45
pH	10.2	7.6	10.4	8.6	9.7
CE (dS m^{-1})	0.56	0.63	0.65	0.1	0.39
Porosidad (%)	80.4	52.5	81.6	73.5	73.4
Densidad aparente g cm^{-3}	0.19	0.42	0.18	0.23	0.25
Densidad real g cm^{-3}	0.97	0.89	0.99	0.85	0.92

Se encontró una alta porosidad (Tabla 1-2) en los biocarbones BTR y BRP. Los poros en la superficie de los biocarbones, se forman debido a la descomposición térmica de las macromoléculas orgánicas internas en pequeñas moléculas de gas, como H_2O , CO_2 , CO y CH_4 en el proceso de pirólisis. La alta porosidad de los biocarbones proporciona espacios para el desarrollo de microorganismos benéficos en la rizosfera de las plantas [9].

El ensayo agronómico con lechuga (*Lactuca sativa*) mostró los mejores resultados con BC (figura 1) frente a los tratamientos control y fertilización convencional, incrementando el peso fresco desde un 238 % a dosis de 3 ton ha^{-1} hasta un 323% a dosis de 12 ton ha^{-1} .



Figura 1. Diferencias en el crecimiento de plantas de lechuga con biocarbón de pulpa de café.

Importancia e impacto

Se encontró que los biocarbones BC, BTR, y BRP tienen un alto potencial de interés agronómico por su alcalinidad, su CIC entre 32.45 - 43.34 cmol (+) kg^{-1} . La alta capacidad de retención de humedad de BRP (85.8%), es ideal para suelos áridos con problemas de déficit hídrico.

Agradecimientos

Parte de este proyecto fue financiado por el Centro de Investigación y Extensión Rural de la Facultad de Ciencias Agrarias, CIER, el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía, LICE y el Laboratorio de Química Agrícola del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia.

Referencias

1. Rajkovich S., Enders A., Hanley K., Hyland C., Zimmerman A. R., and Lehmann J. (2012) Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil, *Biol. Fertil. Soils*, **48**, 3, 271–284.
2. Chintala R., Mollinedo J., Schumacher T. E., Malo D. D., and Julson J. L. (2014) Effect of biochar on chemical properties of acidic soil, *Arch. Agron. Soil Sci.*, **60**, 3, 393–404.
3. Yargicoglu, E.N., Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., Spokas, K., (2015) Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Manag.* **36**, 256–268.
4. Tripathi M., Sahu J. N., and Ganesan P. (2016) Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **55**, 467–481.
5. Brassard P., Godbout S., and Raghavan V., (2016) Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved *J. Environ. Manage.*,**181**, 484–497.
6. Buss W., Shepherd J. G. and Heal K. V. (2018) Geoderma Spatial and temporal microscale pH change at the soil-biochar interface, **331**, June, 50–52.
7. Brockhoff S. R., Christians N. E., Killorn R. J., Horton R., and Davis D. D. (2010) Physical and mineral-nutrition properties of sand-based turfgrass root zones amended with biochar *Agron. J.*, **102** (6) 1627–1631.
8. El-Naggar A. et al., (2019) Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects, *Geoderma*, **337**, October, 536–554. Han G., Meng J., Zhang W. and Chen W. (2013) Effect of biochar on microorganisms quantity and soil physicochemical property in rhizosphere of spinach (*Spinacia oleracea* L.) *Appl. Mech. Mater.*, **295–298**, 210–219.

ISBN: 978-607-96994-8-2



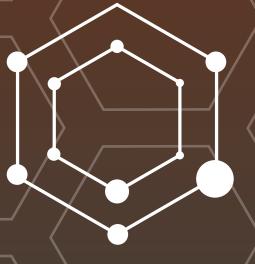
A standard linear barcode representing the ISBN number 978-607-96994-8-2. The barcode is composed of vertical black bars of varying widths on a white background.

9 786079 699482



IPICYT

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



Asociación
Mexicana de
Carbono, A.C.



FLC

Federación
Latinoamericana
de Carbono



ISBN: 978-607-96994-8-2

9 786079 699482