



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Obtención de nanocompositos carbón Black@TiO₂ para su posible uso en
reducción/detección de metales pesados en agua**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Areli Pamela González Delgadillo 222470134

Dirigida por:

Dr. José Joaquín Alvarado Pulido
Director

Dr. Salvador Alcántara Iniеста
Co-Director

Dra. Yesmin Panecatí Bernal
Co-Director Externo

©BUAP, Marzo 2024.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 1110853

AGRADECIMIENTOS

Al CONAHCyT por brindarme el apoyo de la beca n°1110853, la cual me permitió dedicarme por completo a la investigación de este trabajo.

Quiero agradecer a mis asesores de tesis el Dr. Joaquín Alvarado, a la Dra. Yesmin Panecatí y al Dr. Salvador Alcántara, por compartir sus conocimientos conmigo, siempre aportar grandes ideas, por escuchar lo que tengo que decir. Gracias por brindarme las herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo y guiarme en este proceso que es tan importante para mi formación académica.

Agradezco a los Doctores del CIDS-BUAP que me dieron clase, y a aquellos que estuvieron involucrados en la aportación y corrección de ideas. Gracias al Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas de la UDLAP, por facilitarme las caracterizaciones de mis muestras. Gracias a la Dra. Anabel Romero López del IFUAP, por ayudarme y enseñarme acerca de algunas caracterizaciones hechas en el presente trabajo.

Gracias al equipo de trabajo de Eco Campus, que me apoyaron siempre y me dieron consejos e ideas para el desarrollo de este trabajo, así como a los familiares y amigos que me han apoyado en este proceso.

Gracias a mis padres, por darme las herramientas necesarias para llegar a este punto de mi formación académica y apoyarme en las buenas y malas decisiones. Les agradezco siempre estar dispuestos a escucharme, motivarme en el ámbito académico y personal, así como el brindarme buenas ideas.

Gracias a mis hermanos, Manuel y Luis, por el apoyo moral que me brindan siempre y también son una parte fundamental en mi desarrollo personal y académico.

Contenido

AGRADECIMIENTOS.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
CAPITULO I	8
INTRODUCCIÓN.....	8
Antecedentes.....	9
Justificación	11
Objetivo General.....	12
Objetivos específicos.....	12
CAPITULO II.....	13
MARCO TEÓRICO	13
Contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua	13
Contaminación en el agua por metales pesados	14
Métodos para eliminar metales pesados del agua.....	15
Precipitación química	16
Adsorción	16
Cementación	17
Intercambio iónico.....	17
Biorremediación	18
Fitorremediación.....	18
Filtración por Membrana	19
Clasificación de membranas.....	20
Detalles del mecanismo de separación de membranas	21
Materiales de los que están hechas las membranas	22
Propiedades de los materiales para la membrana	22
Propiedades del Carbon Black (CB).....	24
Propiedades del Dióxido de Titanio	26
Nanocomposito.....	28
Química Verde.....	29
Técnicas de caracterización	30
Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	30

Espectroscopía Raman.....	31
Dispersión dinámica de la luz (DLS)	33
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	34
CAPITULO III	35
DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
Síntesis de Carbon Black.....	36
Carbon Black con diferentes grados de oxidación	36
Síntesis verde de nanopartículas de dióxido de titanio	38
Sílica de bambú	40
Síntesis de material composite CB@TiO ₂ NPs.....	41
Elaboración de membranas.....	43
Prueba de filtración.....	44
CAPITULO III	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
Caracterizaciones de Carbon Black con diferentes grados de oxidación	45
SEM.....	45
ESPECTROSCOPIA RAMAN	48
EDS.....	62
Caracterizaciones de NPs de TiO ₂ con diferentes grados de oxidación	66
SEM.....	66
ESPECTROSCOPIA RAMAN	67
EDS.....	67
DLS.....	68
FTIR	69
UV-VIS.....	69
Caracterizaciones de material composite CB@TiO ₂	70
SEM.....	71
ESPECTROSCOPIA RAMAN	72
EDS.....	73
FTIR	74
Caracterización de pruebas preliminares de filtración	75
CONCLUSIONES.....	78

TRABAJO FUTURO	80
Referencias	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de membranas clasificadas con respecto al tamaño de poro [11].	10
Figura 2. Esquema que muestra nanotecnologías usadas para la eliminación de metales pesados en el agua [17].....	16
Figura 3. Términos básicos del proceso de adsorción [20]	17
Figura 4. Partícula de Carbon Black vista desde una sección transversal [27]	24
Figura 5. Estructuras cristalinas del dióxido de Titanio [35]	27
Figura 6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [41].....	31
Figura 7. Tipos de dispersión que pueden ocurrir cuando un haz de luz interactúa con una molécula [44].....	32
Figura 8. Relación entre el tamaño de partícula y la velocidad a la que se mueven [45].....	33
Figura 9. Esquema general del desarrollo experimental para la obtención de una membrana que remueva arsénico en agua	35
Figura 10. Esquema gráfico del proceso para la obtención de Carbon Black	36
Figura 11. Esquema gráfico del proceso para la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio	40
Figura 12. Esquema gráfico del proceso para la obtención de sílica de bambú	41
Figura 13. Esquema gráfico del proceso para la obtención del material composite	42
Figura 14. Esquema gráfico del proceso para la elaboración de las membranas	43
Figura 15. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a)CB.400°C.30min.N ₂ (b)CB.400°C.1hr.N ₂ (c)CB.400°C.30m.O ₂ (d)CB.400°C.1hr.O ₂	45
Figura 16. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a) CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100 (b) CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 200	46
Figura 17. Imágenes SEM de los diferentes tratamientos térmicos (a) CB- Café.400°C.30min.N ₂ _H ₂ (a') CB-Café.500°C.30min.N ₂ _H ₂ (b) CB- Brócoli.400°C.30min.N ₂ _H ₂ (b') CB-Brócoli.500°C.30min.N ₂ _H ₂ (c) CB- Berro.400°C.30min.N ₂ _H ₂ (c') CB-Berro.500°C.30min.N ₂ _H ₂	47
Figura 18. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a)V.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (b)V.CB- Café.600°C.N ₂ _H ₂ (c) V.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂	47

Figura 19. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a) L.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (b) L.CB-Café.600°C.N ₂ _H ₂ (c) L.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂	48
Figura 20. Bandas Raman encontradas en materiales carbonosos en la región espectral de 150 a 3400 cm ⁻¹ [57].....	49
Figura 21. Espectros Raman obtenidos de CB con tratamientos térmicos bajo diferentes condiciones de las muestras CB.400°C.30min.N ₂ , CB.400°C.1hr.N ₂ , CB.400°C.30m.O ₂ , CB.400°C.1hr.O ₂	51
Figura 22. Espectros Raman deconvolucionados de diferentes muestras (h) reportado para el Carbon Black [59]. (a) CB.400°C.30min.N ₂ (b) CB.400°C.1hr.N ₂ (c) CB.400°C.30m.O ₂ (d) CB.400°C.1hr.O ₂	52
Figura 23. Espectros Raman obtenidos de CB con tratamientos térmicos con diferentes combinaciones de gas de las muestras CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100 y CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 200	53
Figura 24. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100 (b) CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 200	54
Figura 25. Comparación de espectros Raman de tratamientos térmicos con diferentes gases	55
Figura 26. Espectros Raman obtenidos de CB-Biomasa variando su temperatura	56
Figura 27. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (a') CB-Café.500°C.N ₂ _H ₂ (b) CB-Brócoli.400°C.30min.N ₂ _H ₂ (b') CB-Brócoli.500°C.30min.N ₂ _H ₂ (c) CB-Berro.400°C.30min.N ₂ _H ₂ (c') CB-Berro.500°C.30min.N ₂ _H ₂	58
Figura 28. Espectros Raman de los tratamientos térmicos realizados al material compuesto CB-Café	60
Figura 29. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) V.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (b) V.CB-Café.600°C.N ₂ _H ₂ (c) V.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂ (d) L.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (e) L.CB-Café.600°C.N ₂ _H ₂ (f) L.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂	62
Figura 30. Contenido de C, O y N de las muestras (a) CB.400°C.30min.N ₂ (b) CB.400°C.1hr.N ₂ (c) CB.400°C.30min.O ₂ (d) CB.400°C.1hr.O ₂	63
Figura 31. Contenido de C, O y N (e) CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100 (f) CB.400°C.1hr.N ₂ 400_H ₂ 200	63
Figura 32. Contenido de nitrógeno, carbono y oxígeno de las diferentes biomásas calcinadas	64
Figura 33. Composición de las muestras (g) CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂ (h) CB-Café.500°C.N ₂ _H ₂ (i) CB-Brócoli.400°C.N ₂ _H ₂ (j) CB-Brócoli.500°C.N ₂ _H ₂ (k) CB-Berro.400°C.N ₂ _H ₂ (l) CB-Berro.500°C.N ₂ _H ₂	65

Figura 34. Contenido de Carbono, Nitrógeno y Oxígeno de muestras CB-Café con tratamiento ácido a diferentes temperaturas	65
Figura 35. Imágenes SEM de la muestra 5.NPsTiO ₂ a diferentes escalas (a) 2 µm (b) 1 µm (c) 500 nm.....	66
Figura 36. Espectro Raman de NPs TiO ₂	67
Figura 37. Contenido de O y Ti en diferentes muestras de NPs de TiO ₂	68
Figura 38. Medición DLS tamaño promedio de partícula 5.NPs TiO ₂	68
Figura 39. FTIR NPs TiO ₂	69
Figura 40. a) UV-Vis espectro de absorbancia de NPs de TiO ₂ obtenidas con síntesis verde b) Gráfica Tauc con línea tangente para calcular el band gap del material	70
Figura 41. Imágenes SEM de (A) Carbon Black [47] (B) TiO ₂ NPs (a) CB-TiO ₂ NPs (b) CB-Berro.400°C.TiO ₂ NPs	71
Figura 42. Espectro Raman de las muestras (a) CB-TiO ₂ NPs (b) CB-Berro.400°C.TiO ₂ NPs	72
Figura 43. Comparación de los espectros Raman de las muestras CB-TiO ₂ NPs y CB-Berro.400°C.TiO ₂ NPs con TiO ₂ NPs y CB-Berro.400°C.N ₂ H ₂	73
Figura 44. EDS de las muestras (a) CB-TiO ₂ NPs (b) CB-Berro.400°C.TiO ₂ NPs	73
Figura 45. Espectro FTIR de composites obtenidos	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permitidos (mg/l).....	15
Tabla 2. Clasificación de membranas por diferentes factores	20
Tabla 3. Propiedades de los materiales utilizados en las membranas y sus impactos en el funcionamiento de las mismas	22
Tabla 4. Condiciones utilizadas para los primeros tratamientos térmicos al CB	37
Tabla 5. Parámetros utilizados para una segunda etapa de tratamientos térmicos a CB	37
Tabla 6. Parámetros utilizados en los tratamientos térmicos a las muestras CB-Biomasa	37
Tabla 7. Tratamientos térmicos realizado al compuesto CB-Café con tratamientos ácidos	38
Tabla 8. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 13	50
Tabla 9. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 15	54
Tabla 10. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 18	57
Tabla 11. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 20	61

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

El agua es un líquido imprescindible para plantas, animales y humanos. Este recurso no solo es un sustento de vida, sino que es crucial para todo desarrollo social y económico, así como la producción de energía y la adaptación al cambio climático. Este recurso se ha visto afectado en los últimos años, una de las causas es el crecimiento acelerado de la población, la cual provoca su sobreexplotación, impactando de manera negativa, provocando sequías de mayor duración y más intensas en diversas partes del mundo, como es el caso de México de acuerdo con una investigación realizada por el IMCO [1].

Actualmente, además de enfrentarnos a la escasez del agua, también tenemos como desafío la contaminación de mares, ríos, canales, lagos y embalses. Según lo indicado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua contaminada ha llegado a un punto crítico de ser inutilizable, ya que contiene diferentes compuestos que la vuelven tóxica, en consecuencia, ésta no puede ser utilizada para fines esenciales como la agricultura o para el consumo humano, además provoca enfermedades como diarrea, cólera, disentería, fiebre tifoidea y poliomielitis, que matan a más de 500 mil personas en todo el mundo cada año. Los principales contaminantes del agua incluyen bacterias, virus, parásitos, fertilizantes, pesticidas, productos farmacéuticos, nitratos, fosfatos, plásticos, desechos fecales e incluso metales pesados y sustancias radiactivas [2].

Existen contaminantes más peligrosos que otros, tal es el caso de los metales pesados (ej. arsénico, cadmio, níquel, mercurio, etc.), los cuales se han convertido en un problema de salud pública, debido a que la exposición prolongada puede causar daños graves a la salud. La principal dificultad, es que muchos de estos son elementos encontrados en la naturaleza, por ejemplo, el arsénico, el cual se encuentra en la corteza terrestre teniendo presencia en las aguas subterráneas, así que las personas se enfrentan a niveles de arsénico altos por medio de su consumo directo o el consumo de alimentos regados con agua contaminada, además los procesos industriales contribuyen al incremento de estos niveles, provocando a las personas daños a su salud, desde mareos y vómitos hasta diferentes tipos de cáncer [3] [4].

En su mayoría, estos contaminantes no pueden identificarse simplemente por el color del agua, por lo que se deben analizar pequeñas cantidades de agua para determinar su composición y la calidad de esta. Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, cada vez cobra mayor importancia contar con dispositivos que permitan la detección y/o eliminación de los metales pesados de una forma fácil y que también sean eco-amigables, para así evitar más contaminación de la que se tiene.

Antecedentes

Existen dos tipos de tratamientos utilizados para la eliminación o disminución de metales pesados en agua, estas técnicas se pueden clasificar en químicas y físicas. Las técnicas químicas se concentran en la remoción de iones metálicos mostrando una gran eficiencia, teniendo como principales desventajas los altos costos de operación y la generación de subproductos tóxicos de desinfección como SPD, trihalometanos-THM y ácidos haloacéticos-AHA, entre otros [5]. Estos subproductos son formados debido a la interacción del cloro con materia orgánica superficial presente en el agua, donde existen diversos factores que son críticos para la formación de los SPD, tales como el pH, dosis de cloro, temperatura y tiempo de exposición con el desinfectante [6, 7, 8].

Por otra parte, las técnicas físicas utilizadas para la eliminación de metales pesados en agua pueden dividirse principalmente en filtración y adsorción. En el primer caso, la principal desventaja que presenta es que tiene un tiempo de vida corto, ya que los medios filtrantes en algún momento se saturan, mientras que, en el método de adsorción, se requiere de áreas muy grandes para su instalación [5] [9].

Cada método disponible para esta aplicación cuenta con diferentes características que permiten ser un método apto en el entorno en el que se quiera implementar. En el caso de filtración por membrana, se habla de un proceso físico-químico, el cual consiste en separar los compuestos del agua contaminada mediante la presión de un flujo a través de un material poroso, por consiguiente la clasificación de las membranas puede darse a partir del diámetro de poro, dividiéndose en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración ((NF) y ósmosis inversa (RO), teniendo un diámetro aproximado de 0.1 μm , 0.01 μm , 0.001 μm y sin porosidad, respectivamente.

Dependiendo del tipo de técnica, se pueden retener partículas disueltas y/o suspendidas en el agua como iones metálicos, algas, virus, protozoos y sólidos disueltos como se muestra en la Figura 1 [10].

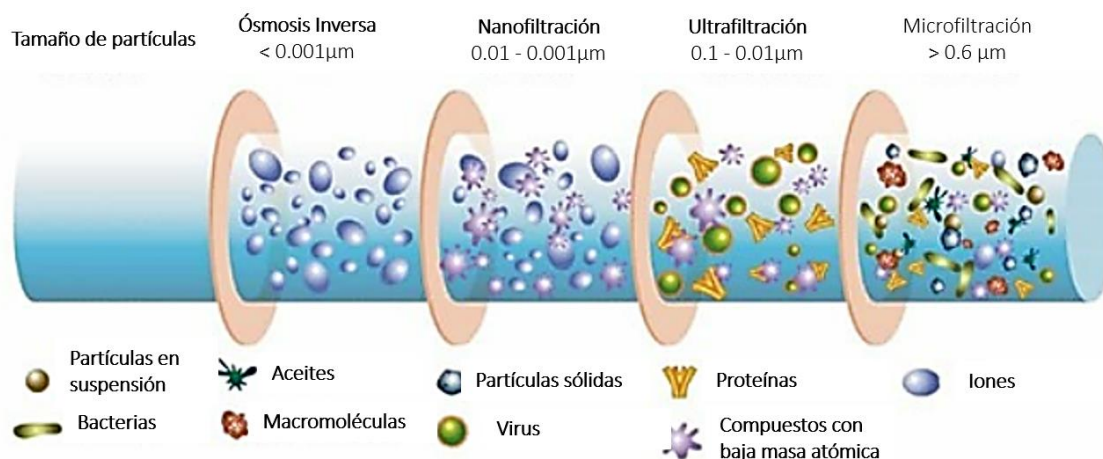


Figura 1. Tipos de membranas clasificadas con respecto al tamaño de poro [11].

Considerando solamente la nanofiltración, se puede decir que es un método utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales con el que se busca remover sustancias orgánicas e inorgánicas como los metales pesados. Este proceso puede estar influenciado por la composición química de la solución, las condiciones de filtración y la membrana, tales como pH, fuerza iónica, concentración de solutos, presión, velocidad de flujo, si la membrana es hidrofóbica/hidrofílica, rugosidad, entre otros factores. Algunas de estas condiciones como la alta concentración de materia orgánica disuelta en el agua representan un obstáculo importante limitando la eficiencia de las membranas y provocando una reducción de vida útil; por ello, en la actualidad, estas limitantes han sido investigadas en diversos estudios. Por lo tanto, es de gran interés contribuir a estas investigaciones mediante la utilización de diversos materiales que permitan aumentar el tiempo de vida de las membranas, así como contar con una alta eficiencia en la remoción de metales pesados en agua [12].

Tomando en cuenta este contexto, en este trabajo se obtuvieron nanopartículas de dióxido de titanio (NPs TiO_2), la síntesis de las nanopartículas fue realizada con extracto natural de brócoli, el cual actúa como agente reductor y estabilizador. Así también, se obtuvo Carbon

Black (CB) el cual fue obtenido a partir de llantas usadas, lo anterior con el objetivo de obtener materiales mediante procesos que reduzcan el impacto ambiental. Además, se realizaron diversos tratamientos térmicos al CB y se añadieron materiales de carbono obtenidos a partir de biomásas, esto con el fin de observar los cambios morfológicos y estructurales que los tratamientos pueden provocar. Con estos materiales se hizo un nanocomposito para realizar una membrana que permita la posible eliminación o reducción de arsénico en el agua.

Justificación

En México solo el 60% del agua potable es proveniente de los cuerpos de agua superficiales, sin embargo, la distribución de estos cuerpos de agua no es favorable para algunas zonas del país, por lo que, al no disponer de suficiente agua superficial, existen muchas regiones que son dependientes del agua subterránea. Esta necesidad representa un riesgo, debido a que la sobreexplotación de estos mantos acuíferos se ha incrementado, por lo que la probabilidad de encontrar fuentes de agua potable contaminada con As también aumenta [1] [13]. Existen concentraciones máximas de As en agua establecidas por la OMS para no tener consecuencias en la salud, 13 estados de la República Mexicana tienen pozos con concentraciones mayores a las permitidas, lo cual muestra el impacto que este problema tiene a nivel nacional. La adsorción, es una técnica prometedora por su capacidad de eliminación de diversos contaminantes en sistemas acuosos, no obstante, la necesidad de utilizar pH básicos o ácidos, y la saturación de su superficie, hace necesario desarrollar materiales adsorbentes que logren remover metales pesados, preferentemente a pH neutro. Materiales basados en carbono como el grafeno y el Carbon Black (CB) poseen características que pueden abordar la problemática, tales como un área superficial que contiene grupos funcionales del tipo hidroxilo, epoxi y carboxílicos, los cuales son sitios activos que amplían las posibilidades de una remoción eficiente. Es reportado en la literatura que nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de dióxido de titanio eliminan partículas de arsénico [14]. Tomando en cuenta esto, un material compuesto por Carbon Black y nanopartículas de TiO_2 puede tener resultados favorables para la eliminación o reducción de As en agua debido a las propiedades físicas y químicas que ambos poseen.

Objetivo General

Obtener una membrana del nanocomposito de Carbon Black (CB) con nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por química verde para estudiar su capacidad de adsorción de As.

Objetivos específicos

- Sintetizar Carbon Black con diferentes grados de oxidación.
- Obtener materiales compuestos de Carbon Black con carbones obtenidos a partir de biomásas.
- Obtener las nanopartículas de TiO_2 por química verde.
- Obtener el nanocomposito de CB@TiO_2 .
- Caracterizar los diferentes tipos de CB para conocer cómo las variaciones en la síntesis del material afectan el grado de oxidación.
- Caracterizar las nanopartículas de TiO_2 realizadas por química verde.
- Caracterizar el nanocomposito de CB@TiO_2 .
- Obtener una membrana de CB@TiO_2 .
- Llevar a cabo pruebas de adsorción de As (III) y As (V) con CB con diferente grado de oxidación, estudiando el efecto del tiempo y la concentración de As a pH neutro.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

En la actualidad, la contaminación ambiental es uno de los problemas más comunes en la sociedad, esto debido a diferentes actividades humanas que impactan de manera negativa el entorno como el suelo, aire y agua, tal como el crecimiento de áreas urbanas, industrialización, generación de energía eléctrica, así como un manejo inadecuado de desechos industriales, domésticos y agrícolas [15]. De manera general, se pueden clasificar los contaminantes en 3 grupos:

- Contaminantes orgánicos.
- Contaminantes inorgánicos.
- Contaminantes biológicos.

Contaminantes orgánicos e inorgánicos en el agua

Este tipo de contaminantes son una parte fundamental de la contaminación ambiental, ya que pueden tener efectos adversos en organismos acuáticos aún a niveles de exposición bajos. Estos se pueden originar en fuentes como aguas residuales del ámbito doméstico, agrícola e industrial.

En el caso de las aguas residuales domésticas derivan de las actividades diarias de las personas en sus hogares, escuelas, oficinas, centros comerciales y centros de salud; clasificándose en aguas grises, amarillas, marrones y negras. Las aguas grises, contienen cantidades pequeñas de nutrientes, patógenos, jabones, y lo que pueda derivar de lavar ropa, trastes, manos y duchas, incluyendo productos para el cuidado personal. El agua residual originada a partir de desechos humanos son el caso del agua amarilla, marrón y negra, el primer caso, contiene orina humana y el segundo heces humanas, por lo cual estos desechos pueden contener nitrógeno, fósforo, potasio, materia orgánica, agentes infecciosos, residuos farmacéuticos según sea la situación, mientras que el caso de las aguas negras, es una combinación de las anteriores.

Otra fuente de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales proviene del sector agrícola, tales como microorganismos, sedimentos, nutrientes, fertilizantes, estiércol animal, pesticidas o herbicidas, los cuales son descargados en cuerpos de agua naturales más cercanas, que en algún momento se adentran en aguas subterráneas [16]. En el ámbito industrial se tienen contaminantes inorgánicos químicos como en el caso de algunos textiles, alimentos procesados, productos farmacéuticos, refinación de petróleo, jabones, pesticidas y diferentes minerales, sales y metales provenientes de procesos metalúrgicos, drenaje de minas o metales presentes en la naturaleza.

Contaminación en el agua por metales pesados

El incremento acelerado de la población ha sido uno de los causantes de la sobreexplotación de recursos, entre ellos el recurso hídrico, esto provoca una degradación en los acuíferos debido a la liberación de químicos contenidos en los estratos rocosos, así como la penetración de metales pesados derivados de actividades mineras, agrícolas e industriales, tiene como consecuencia la contaminación de agua con metales pesados comprometiendo la salud pública, como ejemplo se puede mencionar que estos son solubles en agua, lo que significa que puede ser absorbido por organismos vivos con facilidad por lo que representa un grave peligro su acumulación en el agua llegando a niveles tóxicos. Entre los metales más estudiados se encuentran el Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Níquel (Ni), Plomo (Pb), Zinc (Zn) y Arsénico (As) [5] .

En el caso del As en estado de oxidación III y V, se encuentra principalmente en el agua y es considerado un metal pesado muy tóxico, puede ser liberado a partir de la fabricación de productos químicos y vidrios. Se encuentra en pinturas, al igual que en veneno para ratas que puede contaminar el suelo, ya que éste se utiliza para almacenamiento de grano en algunos casos. Los efectos perjudiciales que pueden llegar a tener en la salud humana varían de acuerdo con la concentración que se llegue a ingerir, ya que en caso de que sean mayores a las permitidas puede debilitar la función nerviosa, dañar órganos vitales y puede afectar procesos físicos, musculares y neurológicos que pueden resultar en algunas enfermedades como Parkinson o esclerosis múltiple, entre otros ejemplos [17].

Debido al riesgo que representa la presencia de metales pesados en el agua para el bienestar de los seres vivos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) define los valores máximos recomendados antes de ser considerados riesgosos para la salud. En la Tabla 1 se presentan los parámetros establecidos por la OMS comparados con los límites adoptados en México por la Secretaría de Salud.

Tabla 1. Límites máximos permitidos (mg/l)

METAL	OMS	MÉXICO
As	0.01	0.025
Al	0.2-0.1	0.200
Cd	0.030	1.000
Cu	2.000	1.000
Cr	0.050	0.300
Zn	3.000	5.000
Hg	0.006	0.001
Pb	0.010	0.010

Métodos para eliminar metales pesados del agua

Existen diferentes tratamientos para remover metales pesados en el agua que se han investigado a lo largo de los años, algunos pueden ser basados en la nanotecnología como se muestra en la Figura 2. La limpieza de aguas subterráneas se puede lograr por medio de la eliminación directa del suelo subterráneo, y también puede aplicar a través del tratamiento *in situ*, donde a pesar de que los contaminantes se mantienen en el suelo, se reduce la concentración a niveles recomendados para la salud y el medio ambiente.

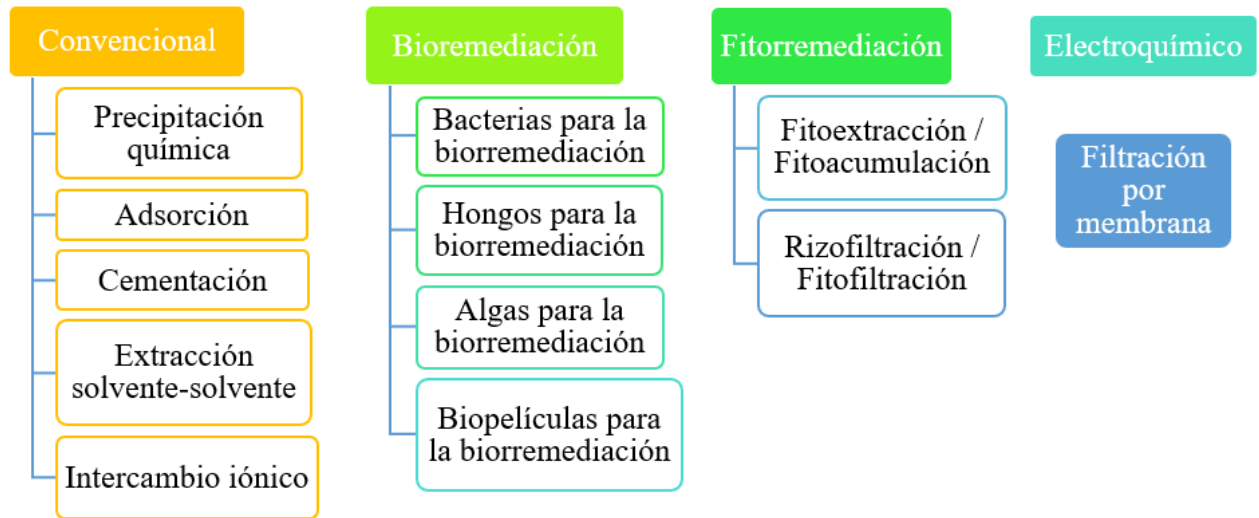


Figura 2. Esquema que muestra nanotecnologías usadas para la eliminación de metales pesados en el agua [17].

Precipitación química

Es un método de remediación común utilizado para eliminar iones metálicos de soluciones, por ejemplo, aguas residuales las cuales pueden contener metales que son tóxicos para los seres vivos. Para ello los iones metálicos se separan, convirtiéndose en partículas insolubles mediante la reacción química entre los compuestos metálicos solubles y el reactivo precipitante, entonces se separan de la solución sedimentándose y así pueden filtrarse después. Se pueden dividir en dos tipos: precipitación de hidróxido y precipitación de sulfuro [18] [17].

Adsorción

Este es un método eficaz para remover metales pesados en agua, de manera general, consiste en la unión de moléculas a una superficie. Una sustancia en fase líquida o gaseosa es transferida a la superficie de un sólido mediante interacciones físicas o químicas. Tiene ventajas como bajo costo, capacidad de regeneración, efectividad, y ausencia de generación de lodos tóxicos. Los materiales utilizados como adsorbentes deben tener ciertas propiedades deseables, tales como una gran área superficial específica, alta resistencia mecánica,

estabilidad térmica y morfología controlable. Algunos adsorbentes que se han estudiado son carbón activado, nanotubos de carbono, zeolita, quitosano y arcillas [17] [19].

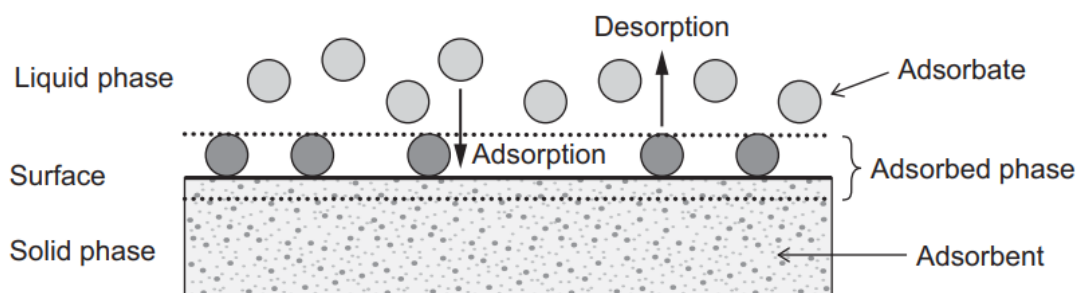


Figura 3. Términos básicos del proceso de adsorción [20]

En la Figura 3, se puede ver un esquema ilustrativo del proceso de adsorción utilizando términos básicos. En el caso del material sólido, es aquel que proporciona la superficie para la adsorción, el cual es denominado como adsorbente; las sustancias que serán adsorbidas, son llamadas adsorbato. Las propiedades de la fase líquida como concentración, temperatura o pH pueden cambiar, por lo cual, las especies adsorbidas pueden ser liberadas de la superficie y transferirse nuevamente a la fase líquida, a este proceso se le conoce como desorción [20].

Cementación

Es un proceso hidrometalúrgico efectivo y económico que se utiliza para recuperar metales tóxicos de soluciones y para purificar aguas residuales en la industria. Consiste en precipitar un metal desde una solución salina mediante la reducción electroquímica espontánea con otro metal electropositivo. El polvo de zinc es un precipitante usado comúnmente en la cementación para recuperar metales como cadmio, mercurio y plomo, incluso en pequeñas cantidades.

Intercambio iónico

Es utilizado para eliminar metales pesados de aguas residuales debido a su eficiencia de remoción y velocidad de reacción. Se emplea una resina de intercambio iónico que puede

intercambiar sus cationes con los metales pesados presentes en el agua contaminada. Este proceso se utiliza para suavizar el agua eliminando los iones de calcio y magnesio, y para eliminar otros iones metálicos pesados disueltos. Algunos factores como el pH, temperatura, concentración inicial de metal y el tiempo de contacto, afectan la eficacia de la captación de los metales pesados por la resina de intercambio iónico. Las resinas de intercambio catiónico pueden contener grupos ácidos sulfónicos o carboxílicos, que interactúan con los metales pesados a través de intercambios iónicos.

Biorremediación

Es un proceso natural que requiere menos energía en comparación con otras tecnologías. Es útil para la destrucción de una variedad de contaminantes y puede transformar sustancias peligrosas en productos inofensivos. Además, no transfiere contaminantes de un medio ambiental a otro, por ejemplo, de la tierra al agua o al aire, sino que proporciona una posible destrucción completa de los contaminantes objetivo. Los métodos biológicos para la eliminación y desintoxicación de metales pesados de aguas incluyen varios procesos, como volatilización, biosorción, lixiviación, precipitación, fitorremediación, oxidación/reducción, degradación y bioacumulación.

Fitorremediación

Se han empleado diferentes métodos convencionales con enfoques físicos y químicos para remediar el ambiente debido a la contaminación, sin embargo, muchas veces las aplicaciones pueden ser limitadas a causa de los costos elevados, peligros para la seguridad o riesgos para los ecosistemas. La fitorremediación es una técnica alternativa la cual utiliza plantas para remediar agua y suelos contaminados, siendo favorable en el sentido económico y ambiental. La fitorremediación utiliza diversos mecanismos, como la degradación, acumulación, disipación e inmovilización. Dependiendo de los contaminantes, las plantas pueden utilizar uno o más de estos mecanismos para reducir sus concentraciones en medios como el suelo y agua. Por ejemplo, algunas plantas cuentan con características que les permiten eliminar metales pesados en agua, los contaminantes del área como el As, son recogidos por las raíces

de las plantas, transportados a sus partes aéreas y luego eliminados junto con los cultivos (fitoestabilización, fitoextracción y fitovolatilización) [21] [22].

Filtración por Membrana

Esta tecnología es altamente efectiva para eliminar metales pesados y metaloides de aguas residuales con altas concentraciones de contaminantes. Los métodos de filtración por membrana tienen como objetivo separar compuestos disueltos o suspendidos en el agua mediante la presión de un flujo a través de un material poroso en su mayoría de veces. Se utilizan membranas semipermeables que actúan como tamices moleculares, permitiendo el paso de sustancias solubles de menor tamaño y reteniendo moléculas más grandes, estas membranas se clasifican conforme su diámetro de poro, en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [5] [23].

- Microfiltración

Es un método utilizado para remover agentes contaminantes en el agua, principalmente partículas y bacterias, empleando para ello un material poroso con un diámetro entre 10 a 0.1 μm y la aplicación de presiones negativas que faciliten el tránsito del agua a través de dicho material.

- Ultrafiltración

Estas membranas se caracterizan por tener un diámetro de poro entre 0.1 y 0.01 μm , y poseen la capacidad de retener proteínas, compuestos orgánicos disueltos, bacterias y virus. Debido a su porosidad, tiene baja capacidad para detener iones metálicos, por ello, actualmente se trabaja en compuestos alternativos para la estructuración de membranas capaces de adaptarse a los sistemas existentes en las plantas de tratamiento, tomando formas laminares y/o tubulares

- Nanofiltración

Esta técnica tiene ventajas como facilidad de operación, confiabilidad, eficiencia energética y una mayor eliminación de contaminantes. Se utiliza para la remediación de iones de metales pesados, como el níquel, cobre, cromo y arsénico, de las aguas residuales. Influyen tres principales características. Por lo regular, la porosidad de la membrana se ha relacionado con

la capacidad de remoción de contaminantes y las condiciones como la carga superficial y el caudal que transita a través de esta en la capacidad de retención de metales pesados.

- Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es un proceso en el cual el fluido que se está purificando, pasa a través de una membrana semipermeable en dirección opuesta a la ósmosis natural cuando la presión hidrostática es mayor que la presión osmótica. Su mecanismo de remoción de contaminantes consta de tres etapas: primero se adsorben las moléculas disueltas en la membrana, se desplazan al perímetro de la membrana para que finalmente ocurra la desorción de las sustancias desplazadas.

Clasificación de membranas

Una membrana puede ser definida como una capa o lámina delgada que actúa como una barrera selectiva entre dos fases permitiendo el paso de algunas mientras retiene otras, tal como moléculas, iones y otras partículas pequeñas.

Las membranas pueden clasificarse por distintos factores, pueden ser sólidas, líquidas o en gel, también pueden ser utilizadas para la separación de soluto-solvente, soluto-soluto, partícula- soluto y partícula-solvente. Otra característica con la que se pueden diferenciar es que algunas membranas pueden ser porosas y otras no porosas. Según su naturaleza iónica se pueden clasificar en membranas neutras o cargadas [24]. Una clasificación general se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de membranas por diferentes factores

<i>Clasificación basada en la naturaleza.</i>	Membranas naturales y membranas sintéticas.
<i>Clasificación basada en el material.</i>	Membranas compuestas: inorgánicas-orgánicas. Membranas inorgánicas. Membranas orgánicas.
<i>Clasificación basada en la estructura.</i>	Membranas porosas. Membranas no porosas. Membranas cristalinas. Membranas líquidas.
<i>Clasificación basada en el propósito.</i>	Membranas para sistemas de fase gaseosa.

	Membranas para sistemas líquido-líquido. Membranas para sistemas líquido-sólido. Membranas para sistemas gas-sólido. Membranas para sistemas líquido-sólido. Membranas para sistemas de solidificación.
<i>Clasificación según el mecanismo de reacción.</i>	Membranas de adsorción. Membranas de intercambio iónico. Membranas de difusión. Membranas reactivas.

Detalles del mecanismo de separación de membranas

La tecnología de membranas se utiliza con éxito en el tratamiento de aguas residuales debido a su rechazo efectivo de los contaminantes. La selección de materiales adecuados permite tener determinado control de la naturaleza de la membrana, influyendo en factores como el mecanismo de transporte, estabilidad y rendimiento de la membrana [24]. En la siguiente lista se describen los procesos de separación por membrana para la remoción de metales pesados en agua.

(1) **Mecanismo de tamizado o exclusión por tamaño.** Es un mecanismo de exclusión por tamaño, la solución, los tamaños relativos de los poros o los componentes de la mezcla, determinan la permeación de algunos componentes y la retención de otros.

(2) **Mecanismo de adsorción.** Los grupos o modificadores de la membrana polimérica combinados con iones de metales pesados permanecen en la membrana y se eliminan de la solución.

(3) **Mecanismo de intercambio de iones.** El intercambio iónico consiste principalmente en intercambio aniónico e intercambio catiónico. La membrana de intercambio catiónico está formada por cadenas poliméricas reticuladas con éster carboxílico, sulfónico, monosulfato y fosfónico. Los iones de metales pesados pueden intercambiarse con cationes de hidrógeno de los grupos carboxílicos o sulfónicos en las soluciones acuosas.

(4) **Repulsión electrostática.** La repulsión electrostática se debe al mismo tipo de carga del soluto y la superficie de la membrana, lo que da como resultado el rechazo de los solutos [25].

Materiales de los que están hechas las membranas

La función de la membrana depende de su método de preparación, estructura química y las características de los materiales de los que esté hecha. El rendimiento de separación de la membrana puede ser diferente al utilizar diferentes métodos para sintetizar el material sin importar que se trabaje con el mismo. Los métodos para fabricar una membrana pueden ser físicos, químicos o ambos.

Existe una amplia gama de materiales con las que pueden fabricarse las membranas, ya sea materiales poliméricos o inorgánicos. La nanotecnología se combina con las membranas para obtener un rendimiento más avanzado y nuevas funcionalidades al tratar metales pesados en aguas residuales, tales como alta permeabilidad, eficiencia de rechazo, flujo de agua y resistencia a la obstrucción.

Propiedades de los materiales para la membrana

Es importante tomar en cuenta esto, ya que las propiedades de los materiales que contenga la membrana influirán de manera significativa en su rendimiento. En la siguiente tabla, se muestran las propiedades de los materiales de la membrana y su impacto en el rendimiento de la misma [26].

Tabla 3. Propiedades de los materiales utilizados en las membranas y sus impactos en el funcionamiento de las mismas

Propiedad	Impacto en el rendimiento de la membrana
Hidrofobicidad	Refleja la tensión interfacial entre el agua y el material de la membrana. Los componentes del agua se acumulan en la interfaz líquido-sólido para minimizar la tensión interfacial entre el agua y la membrana. En

	general, los materiales hidrofóbicos serán más propensos a la obstrucción que los materiales hidrofílicos
Clasificación de retención (tamaño de poro o corte de peso molecular)	Controla el tamaño del material retenido por la membrana. También afecta la pérdida de carga.
Química de la superficie	Afecta la obstrucción y la limpieza al influir en las interacciones químicas entre las superficies de la membrana y los componentes del agua contaminada.
Porosidad (superficial y en volumen)	Afecta la pérdida de carga a través de la membrana; una mayor porosidad resulta en una menor pérdida de carga.
Rugosidad de la superficie	Afecta la obstrucción de la membrana. Los materiales rugosos se obstruyen más que los materiales lisos
Espesor	Afecta la pérdida de carga a través de la membrana; las membranas más delgadas tienen una menor pérdida de carga.
Estabilidad química y térmica	Afecta la longevidad de la membrana; una mayor tolerancia química y térmica permite regímenes de limpieza más agresivos con una degradación menor del material.
Estabilidad biológica	Afecta la longevidad de la membrana; una baja estabilidad biológica puede resultar en la colonización y degradación física del material de la membrana por microorganismos.
Tolerancia al cloro/oxidantes	Afecta la capacidad para desinfectar el equipo de membrana. La desinfección rutinaria previene el crecimiento microbiano en la membrana. Exposición al cloro/oxidantes.

Propiedades del Carbon Black (CB)

El Carbon Black es una forma de carbono con una relación superficie-volumen extremadamente alta, conformada por partículas esféricas con un centro amorfo y agrupaciones gráficas con orientación concéntrica, siendo más ordenado en la superficie tal como se muestra en la Figura 4. Este material se produce a través de la combustión incompleta de combustibles fósiles, biocombustibles y biomasa.

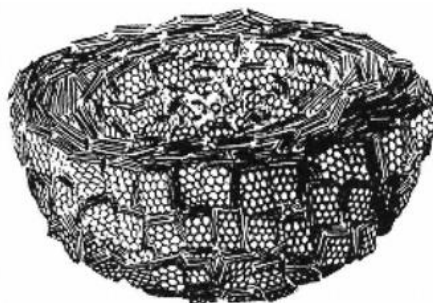


Figura 4. Partícula de Carbon Black vista desde una sección transversal [27]

El CB es un material ampliamente utilizado en diversas aplicaciones, entre ellas, la eliminación de metales pesados en el agua. Algunas de las propiedades para esta aplicación son las siguientes [27]:

1. Alta área superficial

El CB tiene una estructura porosa que le confiere un área superficial significativamente alta. Esta característica proporciona sitios donde pueda ocurrir adsorción abundante que contribuyen a la captura de metales pesados disueltos en el agua [28].

El área superficial se puede medir mediante la adsorción de nitrógeno con la técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) y es expresada en m^2/g . Por lo general, el Carbon Black puede tener un área superficial entre 20 y $150 \text{ m}^2/\text{g}$ la cual se puede modificar hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ con métodos como la activación química, tratamientos térmicos o modificación de materiales utilizados para su síntesis [29].

2. Capacidad de adsorción

Este material tiene una estructura porosa la cual está directamente relacionada con su área superficial, por lo consiguiente el CB presenta una alta capacidad para adsorber metales pesados, ya que contiene una gran cantidad de sitios de adsorción para los iones metálicos. Los iones metálicos se adhieren a la superficie a través de interacciones químicas, ya que el CB es rico en grupos funcionales polares, como los grupos carbonilo ($C=O$) y los grupos carboxilo ($COOH$) [30].

3. Propiedades electroquímicas

El CB puede actuar como un electrodo y participar en procesos de intercambio iónico y reducción química [31]. Una de las propiedades electroquímicas es su alta conductividad eléctrica que permite que los iones metálicos se adsorban en la superficie del material por fuerzas electrostáticas.

4. Estabilidad química

Este material es químicamente estable y resistente a la degradación en condiciones ambientales y en presencia de metales pesados, esto garantiza una larga vida útil. Al ser un material inerte y no reactivo, significa que no reacciona con los metales pesados en el agua, lo que permite que sean adsorbidos en la superficie sin alterar la estructura del CB.

5. Baja toxicidad

El Carbon Black presenta una baja toxicidad. Esto es importante para garantizar que la eliminación de metales pesados no genere efectos adversos en la calidad del agua tratada [32].

Además de la capacidad del Carbon Black para ser utilizado en la eliminación de metales pesados en agua, este material ya es utilizado en una variedad de aplicaciones [27], incluyendo:

- Neumáticos: El CB se utiliza en neumáticos para proporcionar resistencia, durabilidad y agarre. Estos neumáticos son más resistentes a la abrasión y al desgaste, lo que los hace durar más tiempo. También proporcionan un mejor agarre en condiciones húmedas y secas.

- **Plásticos:** El CB se utiliza en plásticos para mejorar la resistencia, el rendimiento y la apariencia. Puede mejorar la resistencia a la tracción, compresión, impacto y a la corrosión de los plásticos. También puede mejorar la apariencia de los plásticos, haciéndolos más negros y opacos.
- **Tintas:** Este material se utiliza en tintas para proporcionar color y opacidad. El CB es un pigmento negro natural que se puede utilizar en diversas tintas, incluyendo tintas de impresión, tintas de escritura y tintas de impresión digital.
- **Cátodos:** El CB se utiliza en cátodos para baterías, puede aumentar la capacidad de almacenamiento de energía de las baterías y mejorar su eficiencia.

Propiedades del Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio (TiO_2), es un compuesto químico blanco que se encuentra de forma natural en minerales. Es el pigmento más empleado a nivel global, ya que otorga blancura, opacidad y protección a los productos.

El dióxido de titanio puede manifestarse en tres formas cristalinas principales (Figura 5):

1. **Rutilo:** Esta es la forma más prevalente de dióxido de titanio y se utiliza en la mayoría de las aplicaciones. El rutilo presenta una estructura cristalina tetragonal, con un átomo de titanio en cada esquina de la celda unitaria y seis átomos de oxígeno en la base.
2. **Anatasa:** Aunque esta fase es menos común que el rutilo, la anatasa es más activa fotocatalíticamente. Posee una estructura cristalina octaédrica, indicando que tiene un átomo de titanio en el centro de la celda unitaria y seis átomos de oxígeno en las esquinas.
3. **Brookita:** Esta forma es la menos frecuente además de ser la menos estable. La brookita exhibe una estructura cristalina ortorrómbica, con un átomo de titanio en cada esquina de la celda unitaria y cuatro átomos de oxígeno en la base.

Las propiedades físicas y químicas del dióxido de titanio varían según su estructura cristalina. El TiO_2 en fase rutilo es el más estable y tiene el índice de refracción más alto. Aunque la fase anatasa es la más activa fotocatalíticamente, también es la más vulnerable a la degradación por la luz. Mientras que la fase brookita es la menos estable y tiene el índice de refracción más bajo.

La estructura cristalina del dióxido de titanio puede modificarse mediante el tratamiento térmico, por ejemplo, la anatasa puede transformarse en rutilo mediante el tratamiento térmico a temperaturas de 800-900 °C [33] [34].

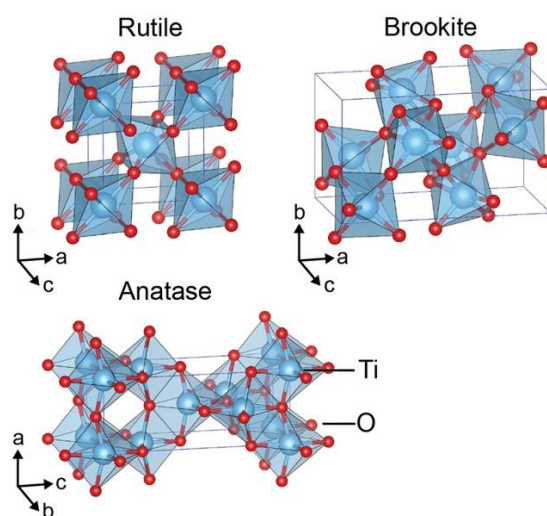


Figura 5. Estructuras cristalinas del dióxido de Titanio [35]

Además, el TiO_2 tiene diversas propiedades que lo hacen efectivo en la eliminación de metales pesados en el agua [36]. Algunas de estas propiedades son:

1. Actividad fotocatalítica

El TiO_2 es un semiconductor que por lo general tiene una banda prohibida de 3.2 eV. Cuando se expone a la luz ultravioleta (UV), los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Estos electrones y huecos pueden reaccionar con moléculas de agua y oxígeno para producir radicales hidroxilo y oxígeno atómico. Los radicales hidroxilos son muy reactivos y pueden oxidar una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos, incluidos los metales pesados [37].

2. Alta área superficial

Puede tener una estructura porosa y una alta área superficial específica, lo que aumenta la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de metales pesados por la formación de enlaces químicos. Esto facilita la interacción entre el TiO_2 y los contaminantes del agua [38].

3. Capacidad de adsorción

En el caso del TiO_2 , los metales pesados pueden adsorberse a la superficie debido a fuerzas electrostáticas, intercambio iónico o por la formación de enlaces químicos. Esto va directamente relacionado con la porosidad del material determinada por su área superficial, la cual puede mejorar la actividad fotocatalítica [39].

4. Estabilidad química

Este material es químicamente estable y resistente a la degradación, lo que lo hace adecuado para su uso en sistemas de tratamiento de agua a largo plazo.

5. Baja toxicidad

El TiO_2 es un material no tóxico y seguro para su uso en aplicaciones de tratamiento de agua potable y residual.

Nanocomposito

También llamado nanocompuestos, son materiales compuestos en los que al menos una fase tiene una morfología a escala nanométrica, como en el caso de nanopartículas, o nanotubos. Puede considerarse como tal si una de sus fases cuenta con dimensiones en el rango de 10 a 100 nanómetros. En algunos casos, los nanocompuestos exhiben propiedades que no están presentes en los materiales constituyentes originales, lo que destaca el potencial para crear nuevos materiales con una flexibilidad sin precedentes y mejoras en sus propiedades físicas.

Los materiales compuestos están formados por dos fases principales: el refuerzo y la matriz. El refuerzo es la fase dispersa, que se encuentra en menor cantidad, y mejora las propiedades del material. La matriz es la fase continua, que se encuentra en mayor cantidad, y proporciona soporte y protección al refuerzo.

La matriz puede ser de diferentes materiales, como metal, polímero o cerámica. El tipo de matriz determina las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas del material compuesto.

El refuerzo también puede ser de diferentes materiales, como partículas, fibras o láminas. Las partículas son el tipo de refuerzo más común, y pueden ser de tamaño macro o micro. Las fibras proporcionan una mayor resistencia mecánica, y pueden ser de origen natural o sintético. Las láminas proporcionan una mayor resistencia térmica y mecánica, pero son más difíciles de fabricar e implican altos costos.

Los materiales compuestos tienen una amplia gama de aplicaciones, como en la industria aeroespacial, la automoción, la construcción y la electrónica [40] [41].

Química Verde

Este término fue ofrecido por la comunidad científica en 1991, con el objetivo de eliminar o disminuir sustancias peligrosas, tratando de reducir la exposición de los humanos y el medio ambiente a productos químicos que pueden ser tóxicos [42]. Esta rama de la química opera bajo 12 principios:

1. Prevenir la creación de residuos. Resulta más útil evitar o reducir la producción de desechos que tratarlos o limpiarlos tras su formación.
2. Maximizar la economía atómica. Los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de cada material utilizado en el proceso.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa.
4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos. Los productos químicos se deben diseñar con una toxicidad mínima.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción.
6. Diseñar para la eficiencia energética. Debe minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.

7. Utilizar materias primas renovables. Los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.
8. Evitar derivados químicos. La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Utilizar catalizadores. Debe emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.
10. Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil. Los productos químicos deben ser diseñados de tal manera que al culminar su función no persistan en el ambiente y puedan degradarse a derivados inertes o biodegradables.
11. Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación. Debe crearse sistemas de control y monitorización continuos para prevenir la producción de sustancias peligrosas durante los procesos.
12. Prevenir accidentes. Diseñar los procesos químicos, utilizando métodos y sustancias que reduzcan los accidentes (emisiones, explosiones, incendios, entre otros), y minimizar los daños cuando se produzca un accidente.

Técnicas de caracterización

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido, es un instrumento que se emplea para observar distintos fenómenos superficiales en los materiales. El uso de esta técnica proporcionará información acerca de las características de la superficie como su forma, tamaño y disposición de las partículas. Por otra parte, se pueden obtener detalles de los elementos que componen una muestra. Es importante mencionar que no proporciona ninguna información interna, pero puede ser utilizado para determinar si ocurre un cambio morfológico en las partículas de un material después de modificarlo de cualquier manera [43] [44].

Principio de funcionamiento

En términos generales, el funcionamiento del SEM, consta de la generación de un haz de electrones primarios que son acelerados con un voltaje específico (1keV-30keV), las lentes

del condensador reducen el diámetro del haz, pasa por el lente objetivo el cual, mediante campos magnéticos enfoca el haz en la superficie de la muestra que se encuentra en vacío. Se escanea la superficie en el plano X-Y, controlando la posición del haz mediante las bobinas que se observan en la Figura 6. Los electrones primarios acelerados hacia la superficie del material, tienen cantidades sustanciales de energía cinética, pierden su energía dentro de la muestra al generar distintas señales a partir de las interacciones de los electrones con la muestra, se dispersan tanto elástica como inelásticamente, generando una variedad de señales, como electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, los cuales van a proporcionar información sobre la topografía, morfología o composición de un material. Estas señales son detectadas y codificadas mediante un software especializado que permite ver una imagen en escala de grises [43] [44].

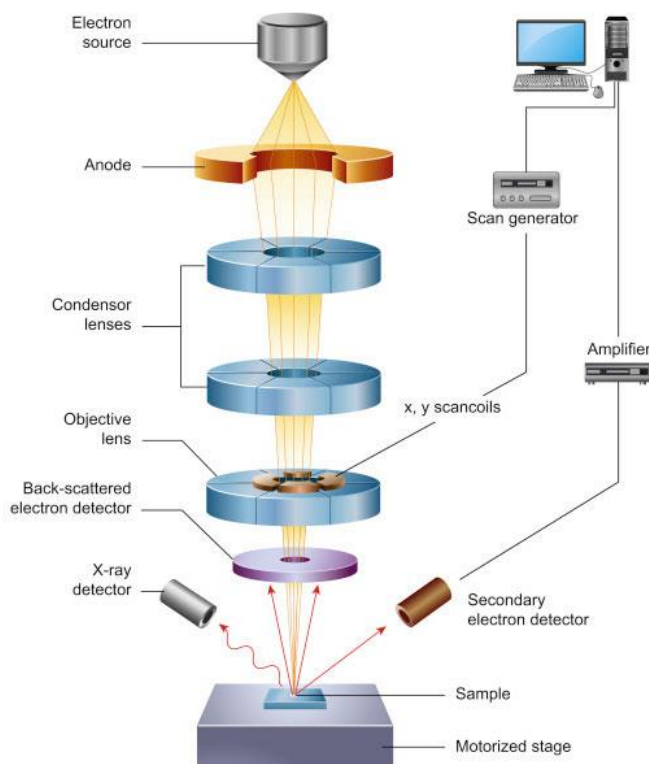


Figura 6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [43]

Espectroscopía Raman

El mecanismo fundamental de la espectroscopía Raman es la dispersión inelástica de un fotón, la cual resulta en la emisión de un fotón desplazado en frecuencia, con la diferencia de

energía igual a una energía vibracional o rotacional molecular. Esta técnica permite hacer un análisis químico acerca de la estructura, fase o interacciones moleculares de un material [44].

Principio de funcionamiento

Se incide un haz de luz en una muestra por lo que puede reflejarse, absorberse o dispersarse. La frecuencia de los fotones cambia al interactuar con las moléculas de la muestra, esta frecuencia puede desplazarse hacia arriba o hacia abajo en comparación a la frecuencia inicial proporcionando información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales en las moléculas.

En otros términos, cuando el haz de luz es dispersado por la molécula, el campo electromagnético oscilante de un fotón induce una polarización de la nube de electrones que deja a la molécula en un estado de mayor energía. En muchas ocasiones, la energía de la molécula no cambia después de su interacción con el fotón, por tanto, la longitud de onda del fotón dispersado es igual a la del fotón incidente, a esto se le llama dispersión elástica o dispersión de Rayleigh. Algunas veces, la molécula gana energía del fotón durante la dispersión, entonces el fotón dispersado pierde energía incrementando su longitud de onda, a esto se le denomina dispersión Stokes. De manera inversa, cuando la molécula pierde energía pasando a un nivel vibratorio más bajo, el fotón dispersado gana energía y su longitud de onda disminuye, lo que se conoce como dispersión Raman Anti-Stokes (Figura 7). La espectroscopía Raman mide la dispersión Raman Stokes, ya que casi siempre es más intensa que la dispersión anti-Stokes [45] [46].

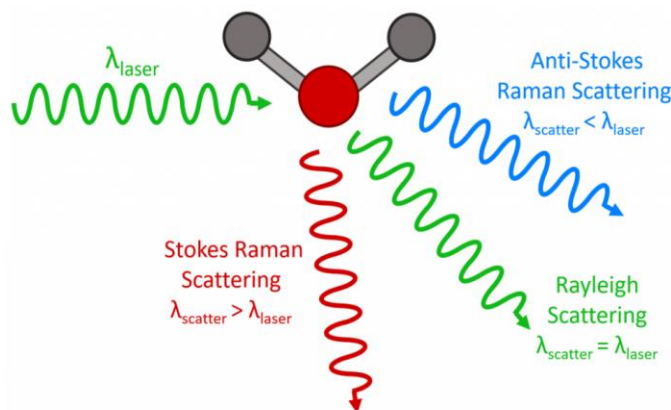


Figura 7. Tipos de dispersión que pueden ocurrir cuando un haz de luz interactúa con una molécula [46]

Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) es útil para cuantificar el tamaño hidrodinámico de partículas en suspensión, esto puede ser obtenido mediante equipos que solo requieren colocar la muestra dispersada en agua o etanol, el equipo incide un haz de luz e interpretará la interacción con las partículas, arrojando resultados que indican el tamaño aproximado de partícula y qué tan uniforme es el mismo [44].

Principio de funcionamiento

La dispersión dinámica de la luz, mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. Esto lo hace iluminando las partículas con un láser, analizando las fluctuaciones de intensidad en la luz dispersada.

El movimiento browniano es el movimiento de las partículas debido a la colisión aleatoria con las moléculas del líquido del cual está rodeado la partícula. En el caso de las partículas pequeñas, se mueven de manera rápida, mientras que las partículas grandes se mueven lentamente como se ve representado en la Figura 8. La relación entre el tamaño de una partícula y su velocidad debido al movimiento browniano se define con la ecuación de Stokes-Einstein, esto es lo que analizan con la técnica DLS para así obtener un tamaño promedio de partícula [47].

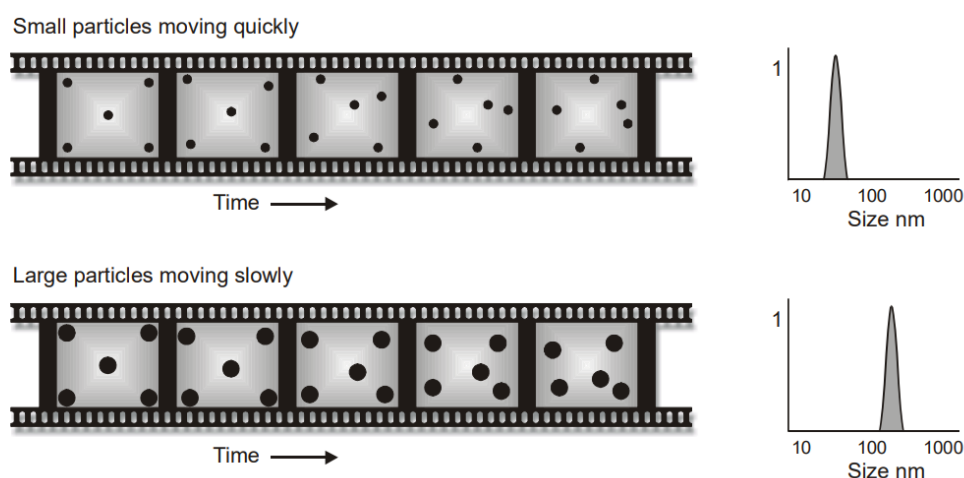


Figura 8. Relación entre el tamaño de partícula y la velocidad a la que se mueven [47]

Por otro lado, se puede mencionar que la mayoría de los líquidos contienen iones; estos son átomos cargados negativa y positivamente. Cuando una partícula cargada se encuentra suspendida en un líquido, los iones de carga opuesta serán atraídos a la superficie de la partícula suspendida. Los iones cercanos a la superficie de la partícula estarán fuertemente ligados, mientras que los iones que se encuentren más lejos estarán débilmente unidos, formando lo que se conoce como capa difusa. Dentro de esta capa hay un cierto límite teórico, y cualquier ion que se encuentre dentro de este límite se moverá junto con la partícula cuando esta sea mueva en el líquido dispersante, por lo que el tamaño de partícula dado mediante esta técnica mostrará solo una aproximación, ya que además de la partícula suspendida, se estará midiendo esta capa de iones que se mueve junto a ella [44] [47].

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica utilizada para el análisis de la composición química de los materiales, identificando sus grupos funcionales, mediante el uso de haces de radiaciones infrarrojas. Esta espectroscopía mide la absorción de radiación infrarroja de cada enlace en la molécula, proporcionando un espectro de % de transmitancia vs número de onda (cm^{-1}).

Un átomo individual no absorbe radiación infrarroja ya que no tiene enlace químico, las moléculas orgánicas generalmente contienen enlaces covalentes entre los átomos, los cuales pueden comportarse como una especie de resortes que se agitan de manera constante a temperatura ambiente. Este movimiento da lugar a varios modos de vibración como estiramiento y flexión, además de vibraciones simétricas y asimétricas.

Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de esta técnica se puede basar en dos partes: la interferencia y la Transformada de Fourier. Inicialmente, se emite un haz de luz infrarroja que pasa a través de un interferómetro, este divide el haz de luz en dos los cuales se recombinan después creando un patrón de interferencia. Posteriormente el patrón de interferencia se detecta y se convierte en un interferograma, el cual es procesado mediante una transformada de Fourier para finalmente obtener el espectro de absorción de la muestra.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se muestran las diferentes etapas realizadas para la obtención de una membrana hecha con un material compuesto por CB y NPs de TiO_2 que permita estudiar su capacidad de adsorción de As en el agua. Con este propósito, primero se realizó el proceso de obtención del CB, después, se hicieron diferentes tratamientos térmicos variando condiciones de temperatura, flujo de gas y tiempo de tratamiento con el objetivo de tener CB con diferentes grados de oxidación. Lo siguiente fue la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 usando extracto natural de brócoli. Posteriormente, se decidió utilizar sílica producida a partir de bambú, ya que se ha reportado que es un material con capacidad para remover arsénico en agua [48]. Una vez teniendo los 3 materiales, se eligieron las mejores muestras y con ellos, se hizo un material compuesto que forma parte de la membrana final con la que se realizaron pruebas goteando una solución de As_2O_3 a través de ella, para así evaluar la capacidad de eliminación de arsénico de nuestros materiales, como se ilustra en la Figura 9.



Figura 9. Esquema general del desarrollo experimental para la obtención de una membrana que remueva arsénico en agua

Síntesis de Carbon Black

Para conseguir la síntesis de este material, se siguió una metodología ya reportada, en la Figura 10 se muestra un esquema gráfico del proceso donde a partir de un pedazo de neumático, se hace un pulverizado hasta conseguir los pedazos más pequeños posibles, retirando de manera cuidadosa el alambre metálico que tienen las llantas. Posteriormente, se hace un lavado y finalmente un tratamiento térmico de 1000°C durante 4h [49].

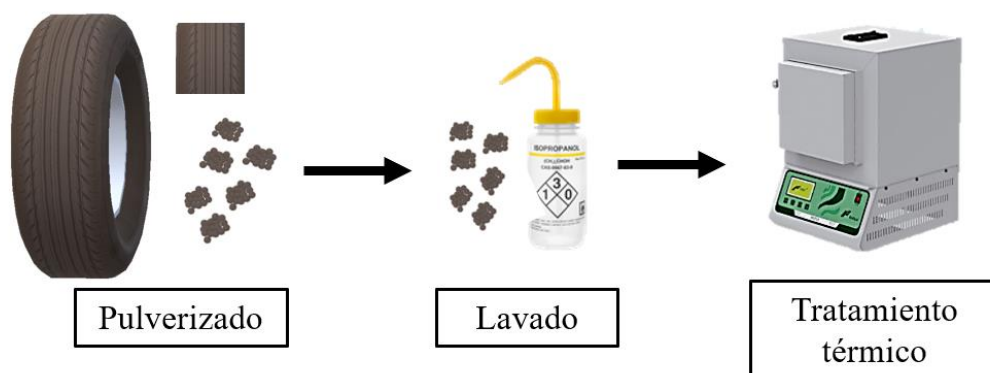


Figura 10. Esquema gráfico del proceso para la obtención de Carbon Black

El Carbon Black (CB) en polvo resultante del proceso se muestra en la Imagen 1.



Imagen 1. Carbon Black en polvo obtenido

Carbon Black con diferentes grados de oxidación

De acuerdo con lo reportado en la literatura, es posible modificar el área superficial del Carbon Black aplicando ciertos tratamientos térmicos, lo cual sería un beneficio para la

aplicación de este trabajo. Se realizaron diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura, el flujo de gas y el tiempo.

Se inició con cuatro tratamientos con una temperatura de 400°C variando el tiempo y el gas, los parámetros propuestos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones utilizadas para los primeros tratamientos térmicos al CB

Material	Temperatura [°C]	Tiempo	Gas	Muestra
CB	400	30 min	N ₂	CB.400°C.30min.N ₂
	400	1 hr	N ₂	CB.400°C.1hr.N ₂
	400	30 min	O ₂	CB.400°C.30min.O ₂
	400	1 hr	O ₂	CB.400°C.1hr.O ₂

Con base en los resultados de las caracterizaciones SEM y espectroscopía Raman, de las muestras anteriores, se determinó mantener los tratamientos con una temperatura de 400°C, un tiempo de 30 minutos y un flujo de nitrógeno e hidrógeno, modificando la cantidad de flujo suministrad como se puede ver en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros utilizados para una segunda etapa de tratamientos térmicos a CB

Material	Temperatura [°C]	Tiempo	Gas [sccm]	Muestra
CB	400	30 min	N ₂ 400 H ₂ 100	CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100
	400	30 min	N ₂ 400 H ₂ 200	CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 200

Después se continuó con un tiempo de 30 minutos para cada tratamiento térmico, además de la misma combinación y cantidad de flujo. Se evaluó el contenido de nitrógeno de carbones de fuentes de biomasa que se tenían disponibles y se hicieron compuestos de Carbon Black con café, brócoli y berro. A cada compuesto se le hicieron dos tratamientos térmicos diferentes como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros utilizados en los tratamientos térmicos a las muestras CB-Biomasa

Material	Temperatura [°C]	Tiempo	Gas [sccm]	Muestra
CB - Café	400	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂
	500	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Café.500°C.N ₂ _H ₂
CB - Brócoli	400	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Brócoli.400°C.N ₂ _H ₂

	500	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Brócoli.500°C.N ₂ _H ₂
CB - Berro	400	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Berro.400°C.N ₂ _H ₂
	500	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	CB-Berro.500°C.N ₂ _H ₂

Debido a las caracterizaciones Raman, SEM y EDS de las muestras de la Tabla 6 mostradas en el Capítulo III, se consideró que la muestra de CB-Café tiene características que resultan favorables para su uso en tratamientos de agua contaminada con arsénico, puesto que su morfología es porosa, conservó Nitrógeno en su composición y sus bandas presentes en el espectro Raman tienen una mayor intensidad con respecto a las demás, sin embargo, se tiene cierta cantidad de materia orgánica proveniente del café, por este motivo, se tomó una muestra de CB-Café y se le realizó un tratamiento ácido, el cual fue poco invasivo, ya que se utilizó ácido cítrico y ácido acético usando como fuentes el limón y vinagre, respectivamente. Aunado a esto, se hicieron diferentes tratamientos térmicos tal y como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Tratamientos térmicos realizado al compuesto CB-Café con tratamientos ácidos

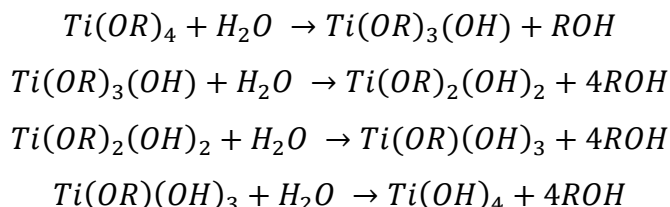
Material	Temperatura [°C]	Tiempo	Gas [sccm]	Muestra
Limón. CB - Café	400	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	L.CB-Café.400°C.N ₂ H ₂
	600	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	L.CB-Café.600°C.N ₂ H ₂
	800	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	L.CB-Café.800°C.N ₂ H ₂
Vinagre. CB - Café	400	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	V.CB-Café.400°C.N ₂ H ₂
	600	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	V.CB-Café.600°C.N ₂ H ₂
	800	30 min	N ₂ 400 - H ₂ 100	V.CB-Café.800°C.N ₂ H ₂

Síntesis verde de nanopartículas de dióxido de titanio

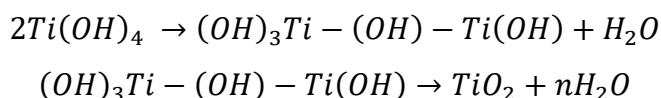
Se inició obteniendo una solución precursora de isopropóxido de Titanio IV en etanol con una relación 1:9. Además se realizó extracto natural de *Brassica oleracea* var (*brócoli*) en etanol, el cual actúa como agente reductor y estabilizador debido a diferentes fitoquímicos [50].

Después, se realizó una solución con agua desionizada añadiendo el precursor y el extracto de brócoli con una relación 1:1, posteriormente, se colocó en agitación magnética. El mecanismo de reacción para la formación de dióxido de titanio se divide en dos principales pasos: la hidrólisis y la condensación. A continuación, se describen los mecanismos de reacción.

Hidrólisis:



Condensación y disociación:



Donde R es la porción isopropoxido, los alcóxidos son hidrolizados con la presencia del agua, en cada paso un grupo isopropoxido del Ti es reemplazado por un grupo hidroxilo (OH) liberando una molécula de alcohol. Una vez que el titanio tiene 4 grupos hidroxilo, ocurre la condensación, donde dos moléculas de $Ti(OH)_4$ reaccionan liberando una molécula de agua y formando un polímero de hidróxido de titanio con una estructura similar a una cadena, finalmente este polímero se descompone formando partículas de dióxido de titanio (TiO_2) [51].

Por otro lado, de manera general el brócoli está compuesto principalmente por Vitamina C, glucosinolatos y compuestos fenólicos. Los fitoquímicos más importantes que actuarán como agente reductor y estabilizador en el proceso de obtención de nanopartículas son la Quercetina y el Kaempferol [52] [53]. Después de los procesos anteriores, la muestra se precipita con una centrifuga obteniendo la fase sólida de la muestra, se realizan lavados con agua y etanol, por último, se consigue la muestra final después de un tratamiento térmico (Figura 11) para su secado y la eliminación de materia orgánica.

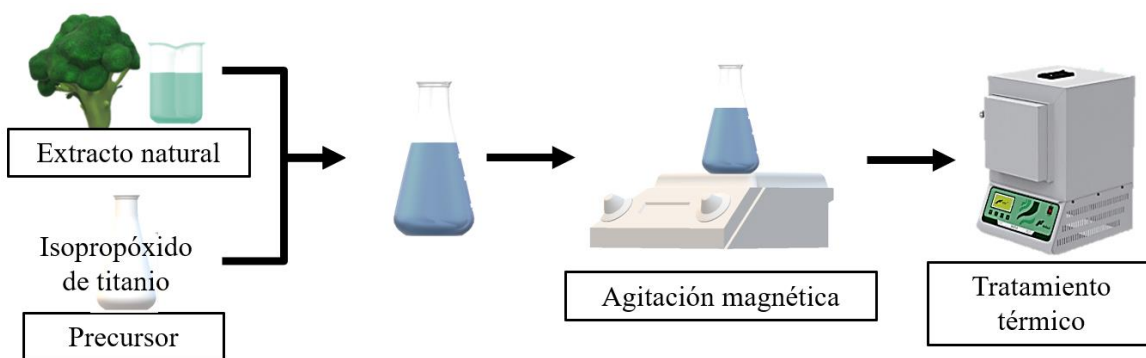


Figura 11. Esquema gráfico del proceso para la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio

La Imagen 2 corresponde a fotografías tomadas a la muestra de nanopartículas de dióxido de titanio antes y después del tratamiento térmico, teniendo como resultado final una muestra en polvo del color blanco característico de este material.



Imagen 2. Muestra de NPs de TiO_2 . Antes y después del tratamiento térmico

Sílica de bambú

El bambú (*Bambusa vulgaris*), cuenta con diferentes componentes activos como la celulosa, hemicelulosa, lignina, clorofila, y diversos fitoquímicos, además de tener un gran contenido de sílice [54] [55]. Algunos de estos compuestos pueden contribuir para la eliminación de contaminantes en el agua, en específico los fitoquímicos y la sílice, por lo tanto, se buscó la obtención de sílica de bambú.

Inicialmente se lavaron las hojas para evitar contaminación de las muestras, después se realizó un proceso de secado, el cual solo consistía en dejar las hojas a temperatura ambiente, esto va a ayudar con la reducción a la clorofila. Por último, como se puede observar en el esquema gráfico de la Figura 12, se dio un tratamiento térmico a altas temperaturas para eliminar algunos compuestos orgánicos y que de esta manera prevalezca la sílica.

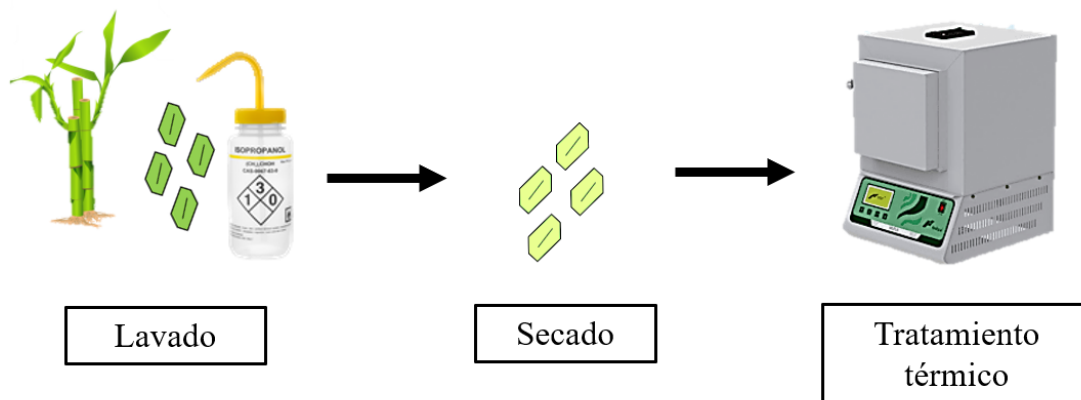


Figura 12. Esquema gráfico del proceso para la obtención de sílica de bambú

En la Imagen 3, se puede apreciar el material antes y después del tratamiento térmico al bambú, donde se puede apreciar el cambio que se tuvo en el tamaño y color de las hojas. La sílica de bambú corresponde al material de color blanco.



Imagen 3. Sílica de bambú antes y después del tratamiento térmico

Síntesis de material composite CB@TiO₂ NPs

El material composite se realizó mediante un método *in situ*, con el objetivo de tener como material matriz el Carbon Black y como material de refuerzo las nanopartículas de TiO₂. Este método implica solo combinar ambos materiales, colocando el material matriz y posteriormente se hace el crecimiento del material de refuerzo [56]. Por lo tanto, se siguió la metodología de síntesis de nanopartículas como se presentó anteriormente, modificando el hecho de añadir CB al inicio de la síntesis como se puede ver en la Figura 13.

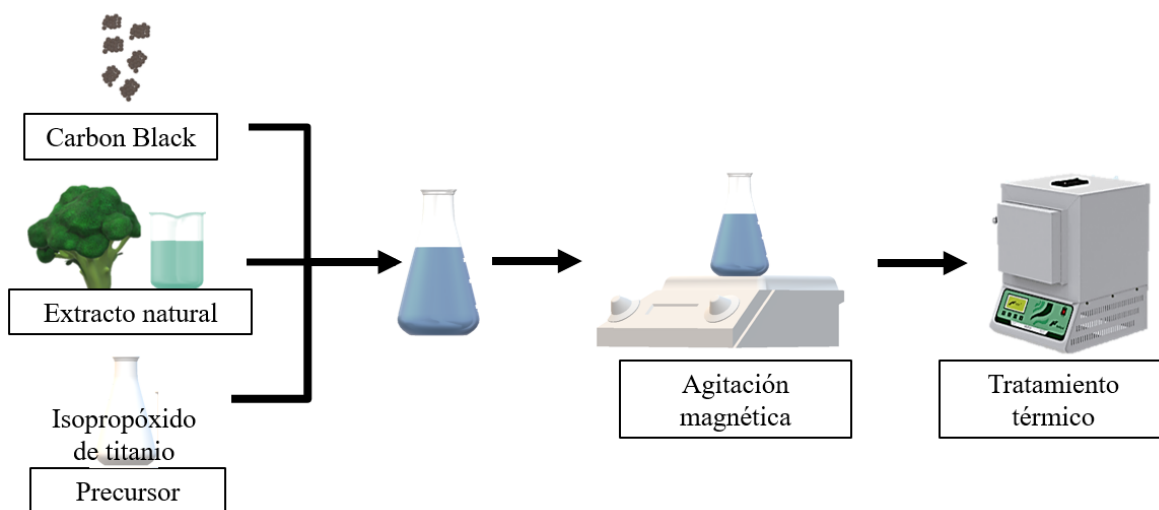


Figura 13. Esquema gráfico del proceso para la obtención del material composite

Se inició agregando a un matraz Carbon Black en polvo, después se hizo una solución en medio acuoso añadiendo como precursor el isopropóxido e Titanio (IV) y el extracto natural de *Brassica oleracea* var (*brócoli*), después se colocó la solución en agitación magnética, al finalizar la incorporación de los materiales, se realizó la separación de la fase sólida de la solución con una centrífuga, se realizaron lavados con agua y etanol, para después hacer un tratamiento térmico que permita eliminar la materia orgánica presente en el material.

En la Imagen 4 se pueden observar fotografías de la solución obtenida, posteriormente se observa el material precipitado y finalmente el composite después del tratamiento térmico.



Imagen 4. Fotografías del proceso de síntesis del composite CB@TiO₂

Además de hacer el composite de CB con nanopartículas de TiO₂, se realizaron dos composites con este procedimiento, uno con la muestra de CB-Berro.400°C.N₂/H₂ debido a

la presencia del Berro, tiene un mayor contenido de nitrógeno con respecto a las demás. El otro composite realizado, fue con la muestra L.CB-Café.400°C.N₂H₂, ya que al caracterizarlo, mostró una morfología porosa y ordenada, de acuerdo a lo antes mencionado, existe la posibilidad de que esto pueda favorecer a la adsorción de arsénico en el agua en ambos casos.

Elaboración de membranas

Para la elaboración de una membrana se utilizó, goma arábica (GA), alcohol polivinílico (PVA), sílica de bambú y el material composite obtenido, ya que cada uno cuenta con propiedades que pueden contribuir a la aplicación de este trabajo, por ejemplo, en el caso de la GA, es un polímero biodegradable y el PVA es un polímero sintético el cual no es tóxico, ambos materiales cuentan con excelentes propiedades mecánicas y antibacterianas [48] [57] [58].

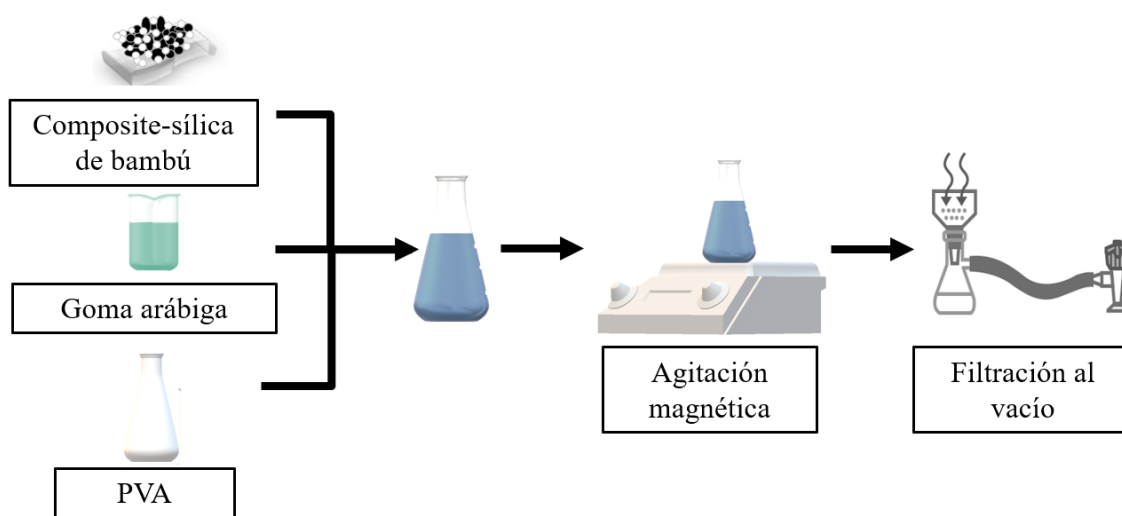


Figura 14. Esquema gráfico del proceso para la elaboración de las membranas

Como se observa en la Figura 14, con cada material, se realizó una solución con agua desionizada, posteriormente, se añadieron las soluciones en partes iguales a un matraz y se agitaron magnéticamente. Al tener una solución de color homogéneo, se procedió a secarla sobre un papel filtro mediante la técnica de filtración al vacío, las membranas elaboradas se muestran en la Imagen 5.



Imagen 5. Fotografías de las membranas obtenidas

Prueba de filtración

Como prueba final para determinar si las membranas funcionan en la remoción de metales pesados en agua se hizo una solución de óxido de Arsénico (III) también conocido como trióxido de arsénico (As_2O_3) diluyendo 4.6 mg de este reactivo con 50 mL de agua desionizada obteniendo una solución saturada. Con esta solución se permearon las membranas con ayuda de una jeringa como se puede apreciar en la Imagen 6.



Imagen 6. Fotografías del proceso para realizar la prueba de remoción de arsénico en agua mediante la membrana conseguida

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo son mostradas las caracterizaciones morfológicas, estructurales y composicionales que fueron realizadas a las muestras de Carbon Black con diferentes grados de oxidación, las nanopartículas de dióxido de titanio y el material composite.

Caracterizaciones de Carbon Black con diferentes grados de oxidación

SEM

En la Figura 15 se puede observar la morfología del CB con diferentes tratamientos térmicos a 400°C durante 30 minutos y 1 hora, con diferentes flujos, nitrógeno y oxígeno, a una escala de 500 nm. Se logra notar un material ordenado y compuesto por granos que se ven definidos, manteniendo algunas características del CB, ya que está conformado por partículas esféricas aglomeradas y cada partícula esférica contiene partes amorfas que se encuentran principalmente en el núcleo y alrededor tiene capas gráficas ordenadas orientadas de manera concéntrica con una estructura similar a la de una cebolla [27]. En el caso de las Figuras 15(c) y (d) correspondientes al tratamiento con oxígeno se ve solo un aumento aparente en el tamaño de los granos, pero manteniendo el orden que ha sido reportado [49]. Mientras que las Figuras 15(a) y (b) presentan aglomeraciones de los granos y en algunos casos la ruptura de estos granos.

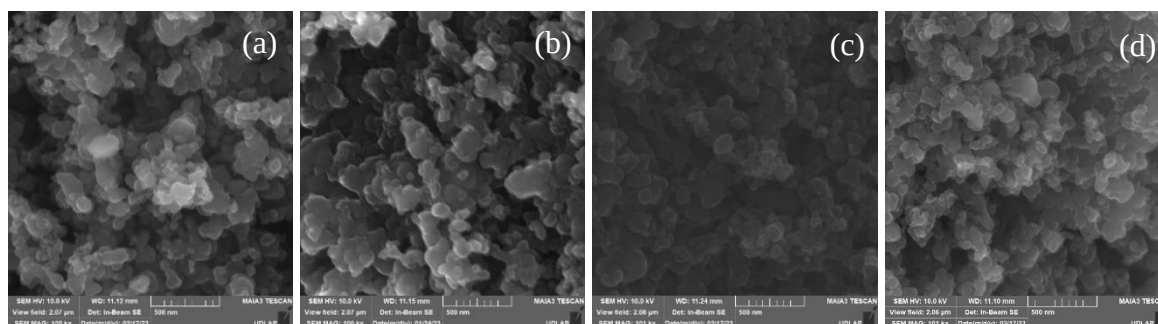


Figura 15. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a)CB,400°C,30min.N₂ (b)CB,400°C,1hr.N₂ (c)CB,400°C,30m.O₂ (d)CB,400°C,1hr.O₂

Las imágenes SEM que se ven en la Figura 16 corresponden a las muestras donde se agregó un flujo de hidrógeno de 100 y 200 sccm con el objetivo de mejorar las características del CB al proporcionarle mayor energía. Si se comparan con los tratamientos de la Figura 15, se puede notar que las esferas o granos tienen una forma más definida, incluso partículas de tamaño más pequeño. Comparando las siguientes imágenes SEM entre sí, aparentemente, en el caso (b) se abrieron algunas esferas ya que en algunas partes del fondo se pierde la forma gradualmente.

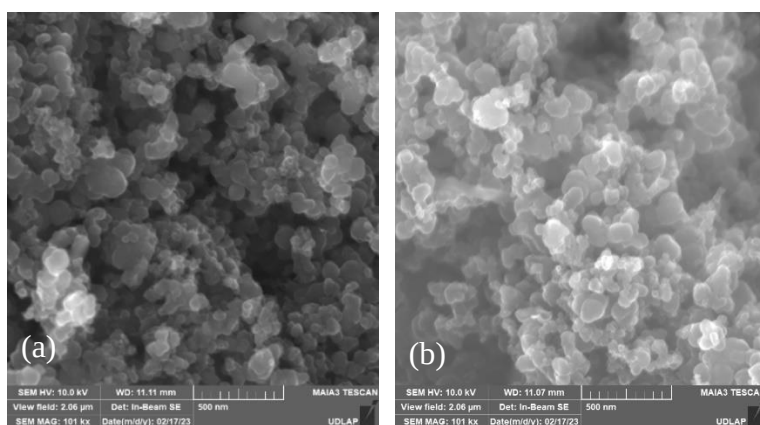
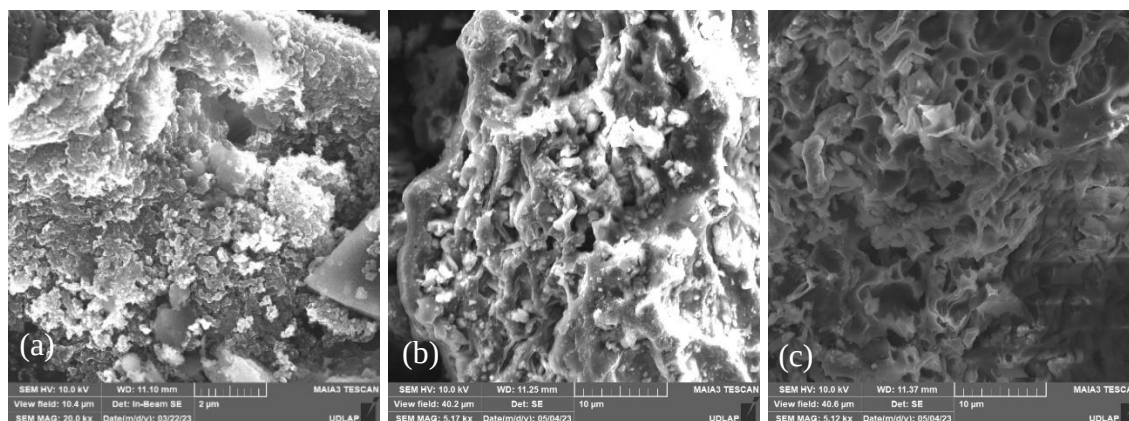


Figura 16. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a) CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 (b) CB.400°C.30min.N₂400_H₂200

En la Figura 17 se aprecian las imágenes realizadas con la técnica SEM y se puede ver la diferencia en la morfología de las muestras de acuerdo a la temperatura y la biomasa con la que se hizo el tratamiento.



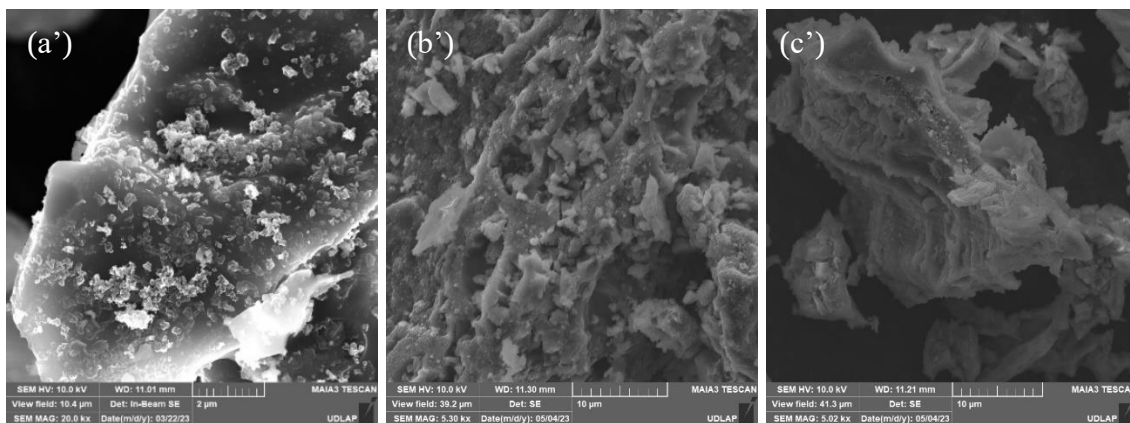


Figura 17. Imágenes SEM de los diferentes tratamientos térmicos (a) CB-Café.400°C.30min.N₂_H₂ (a') CB-Café.500°C.30min.N₂_H₂ (b) CB-Brócoli.400°C.30min.N₂_H₂ (b') CB-Brócoli.500°C.30min.N₂_H₂ (c) CB-Berro.400°C.30min.N₂_H₂ (c') CB-Berro.500°C.30min.N₂_H₂

En la siguiente Figura se presentan las imágenes SEM de las muestras CB-Café tratadas con ácido acético (vinagre) y diferentes tratamientos térmicos que fueron dados, se puede observar un cambio en la morfología del CB, pasando de ser un material conformado por partículas esféricas a un material con una morfología que no se encuentra definida, sin embargo, en el caso de la Figura 18(a) y 18(b) se nota una partícula mayor a 100 µm con poros definidos y semiordenados, mientras que en la Figura 18(c) se puede ver que las partículas no están definidas ni ordenadas.

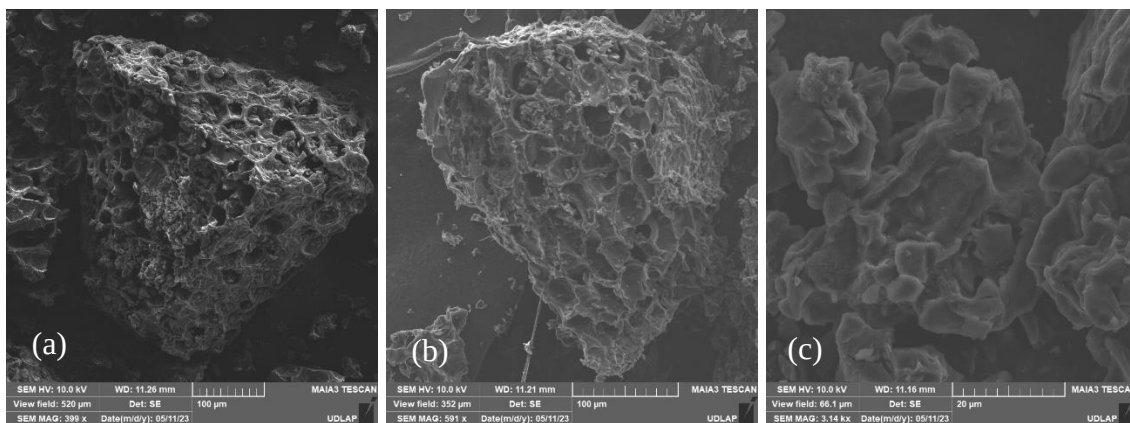


Figura 18. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a)V.CB-Café.400°C.N₂_H₂ (b)V.CB-Café.600°C.N₂_H₂ (c) V.CB-Café.800°C.N₂_H₂

Las muestras tratadas con ácido cítrico (limón) se pueden apreciar en la Figura 19, donde podemos observar que en el caso del CB-Café tratado a 400°C la partícula es similar a las Figuras 18(a) y 18(b), la cual está conformada por poros definidos que conforme incrementa la temperatura a 600°C y 800°C, aparentemente, no se ven tan profundos ni ordenados. En la Figura 18 (b) se puede ver que el material está conformado por diferentes capas lo cual se comprueba con la presencia de la banda 2D en el espectro Raman que se muestra en la Figura 28.

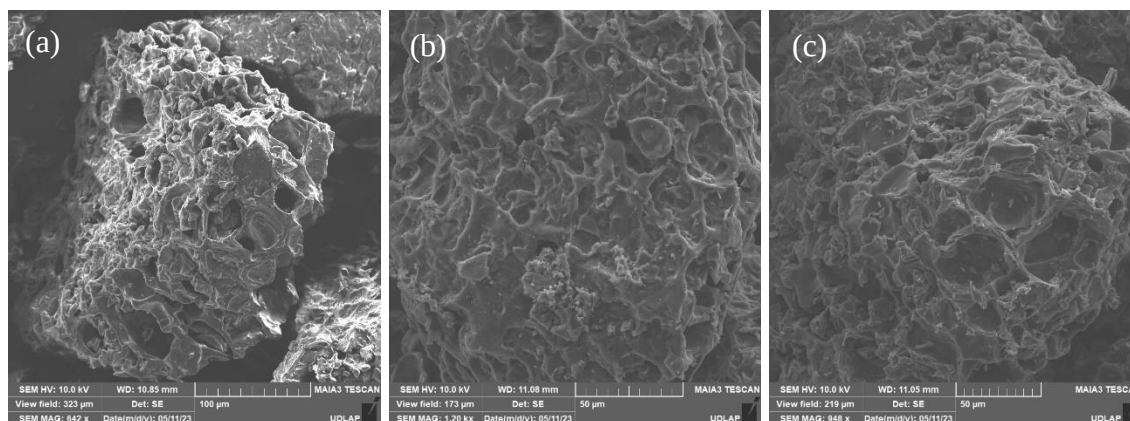


Figura 19. Imágenes SEM de tratamientos térmicos (a) L.CB-Café.400°C.N₂_H₂ (b) L.CB-Café.600°C.N₂_H₂ (c) L.CB-Café.800°C.N₂_H₂

ESPECTROSCOPÍA RAMAN

Los espectros Raman obtenidos de las diferentes muestras de Carbon Black con diferentes tratamientos térmicos se presentan a continuación. En la Figura 21, se pueden ver los espectros Raman correspondientes a las muestras de CB que se obtuvieron a una temperatura de 400°C, con diferentes tiempos (30 min, 1hr) y variando el gas utilizado en el proceso (N₂, O₂), donde se observan 3 bandas principales, las cuales coinciden con las bandas reportadas para materiales de carbono (Figura 20). La banda que se encuentra alrededor de 1350 cm⁻¹ se identifica como banda D, mientras que la que se encuentra entre los 1580 cm⁻¹ es designada como la banda G y en el rango de los 2600-2900 cm⁻¹ se encuentran las bandas de segundo orden, comúnmente denominadas como bandas 2D.

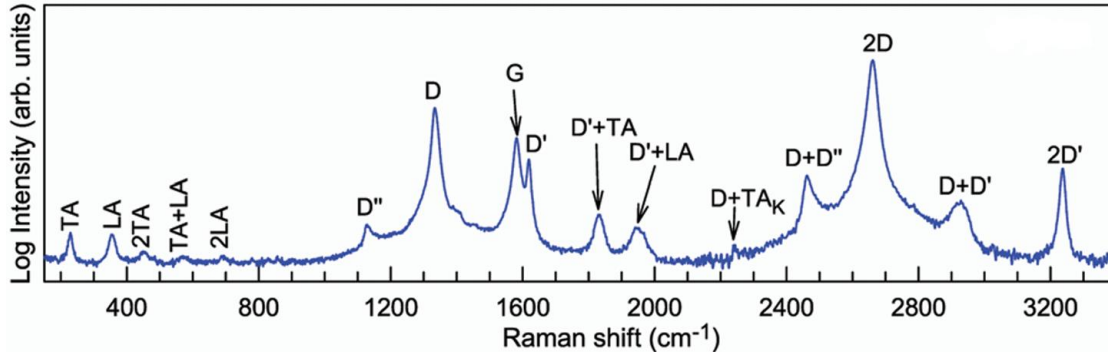


Figura 20. Bandas Raman encontradas en materiales carbonosos en la región espectral de 150 a 3400 cm^{-1} [59]

La banda D se debe a presencia de defectos en la estructura reticular C-C de los materiales de carbono. La banda G está asociada con la estructura del carbono grafitico donde los átomos de C tienen hibridación sp^2 . En el caso de la banda 2D, se asocia con un proceso de dispersión de doble resonancia que involucra fonones con simetría E_{2g} , esta banda puede resultar como consecuencia de algunos defectos de orientación y apilamiento, además se ha reportado que el incremento en la intensidad de esta banda indica la presencia de multicapas de grafeno [60] [61] [62] [63]. Estas bandas están presentes en los espectros Raman obtenidos de las muestras de la Figura 21, las cuales corresponden a las bandas características del Carbon Black, lo que indica que se conserva el material inicial, teniendo como única diferencia el cambio en la intensidad de las bandas, en los casos de los tratamientos térmicos que se hicieron durante 30 minutos, se tiene una mayor intensidad comparado con el tratamiento térmico de 1hr con O_2 , mientras que la mayor intensidad se da en el tratamiento con O_2 de 1hr, no obstante, en todos los espectros se puede apreciar a simple vista una proporción entre las bandas G y D, indicando que el contenido grafitico y los defectos del material incrementan de manera proporcional [64]. Las intensidades relativas de estas bandas se pueden relacionar para tener datos un poco más precisos del grado de grafitización del carbono. Esta relación fue calculada con la siguiente fórmula:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{\text{Intensidad de la banda D}}{\text{Intensidad de la banda G}} \quad (1)$$

Un resultado menor a uno, indica menos defectos por ende una estructura de carbón más ordenada, ya que se tendrá mayor cantidad de carbón en forma de grafito. Por el contrario, una relación mayor a uno, revela que la muestra está compuesta por estructuras de carbón amorfo, sugiriendo la presencia de más defectos en la estructura [64] [65].

En la Tabla 8 se muestra esta relación de intensidades obtenidas a partir de los espectros Raman de las muestras de CB a 400°C de la Figura 21. En el caso de las cuatro muestras se tiene una relación I_D/I_G menor a 1.

Tabla 8. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 13

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
CB.400°C.30min.N₂	138.119	145.545	0.948
CB.400°C.1hr.N₂	88.391	93.515	0.945
CB.400°C.30min.O₂	145.167	150.966	0.961
CB.400°C.1hr.O₂	221.690	227.101	0.976

En general, la relación I_D/I_G para el Carbon Black se encuentra entre 0.8 y 2.5, por lo que las muestras se sitúan dentro del rango, lo que sugiere que los tratamientos térmicos dados no modificaron la morfología del material, lo cual coincide con las imágenes SEM de la Figura 15, donde se puede apreciar partículas con la morfología esférica reportada para el Carbon Black [66]. Por otra parte, el hecho de que la relación de I_D con I_G de un valor cercano a 1, sugiere que las muestras tienen menos defectos, pero no se habla de una estructura carbonosa tan ordenada, esto se debe a que las partículas de Carbon Black tienen un centro amorfo con agrupaciones gráficas como se ve en la Figura 4.

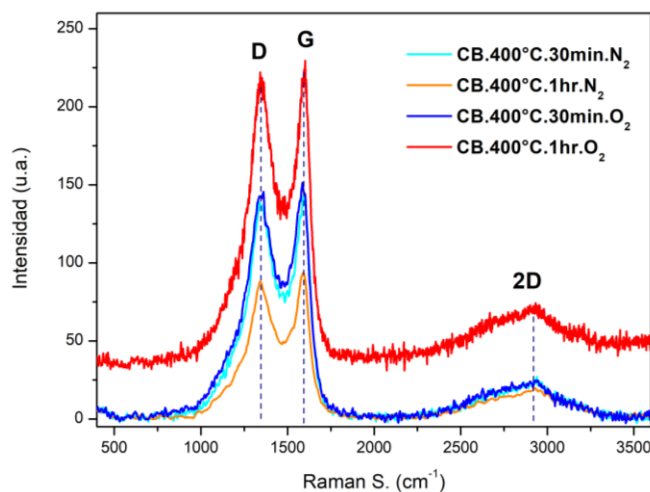
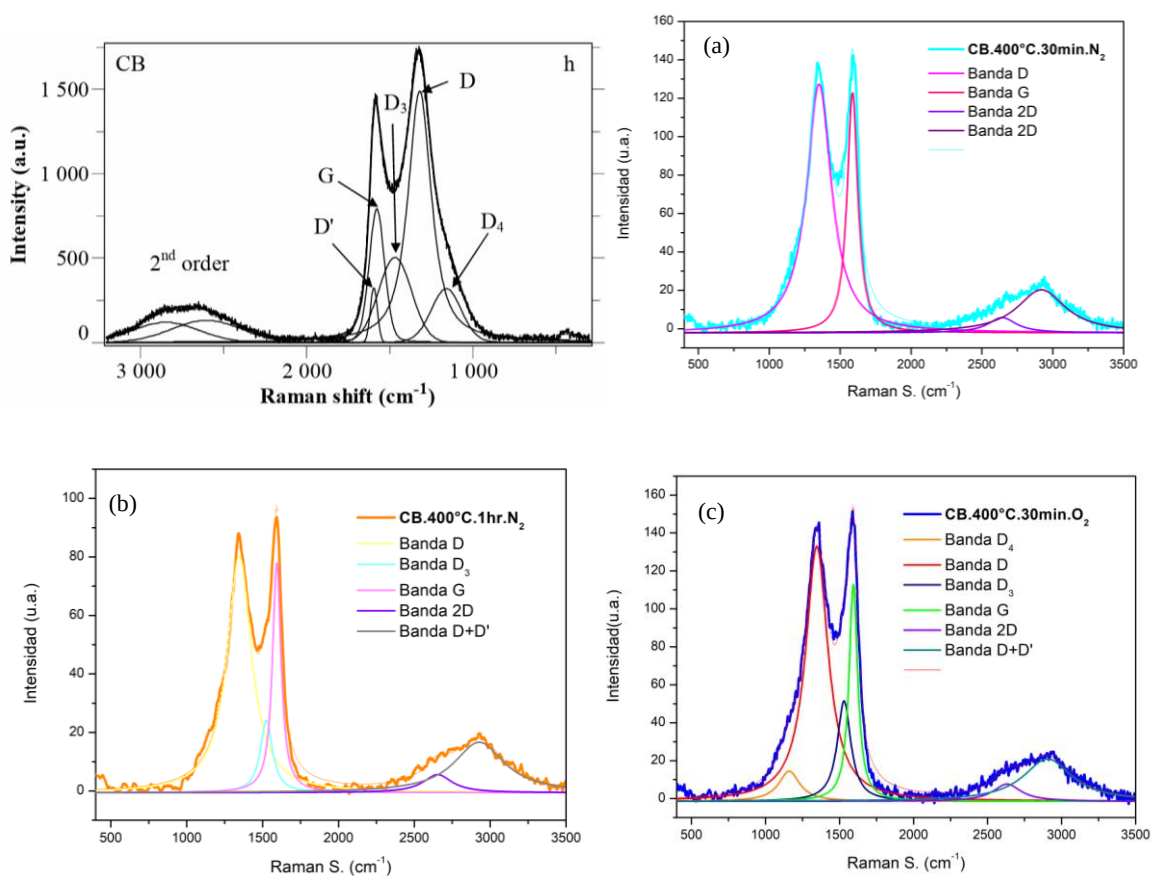


Figura 21. Espectros Raman obtenidos de CB con tratamientos térmicos bajo diferentes condiciones de las muestras CB.400°C.30min.N₂, CB.400°C.1hr.N₂, CB.400°C.30min.O₂, CB.400°C.1hr.O₂

De acuerdo a la literatura, los espectros Raman del Carbon Black tienen 3 bandas principales (D, G y 2D) que pueden estar compuestas por más bandas, por lo tanto, en la Figura 22 se presentan los espectros Raman de las muestras anteriores con la deconvolución de sus respectivas bandas.



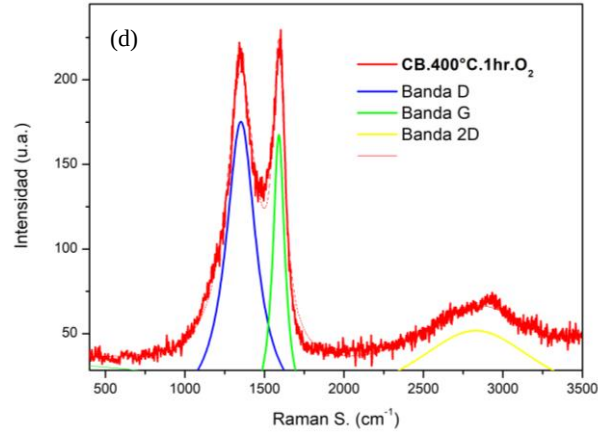


Figura 22. Espectros Raman deconvolucionados de diferentes muestras (h) reportado para el Carbon Black [61].
(a)CB.400°C.30min.N₂ (b)CB.400°C.1hr.N₂ (c)CB.400°C.30m.O₂ (d)CB.400°C.1hr.O₂

Los espectros Raman de la Figura 22(a-d) cuentan con diferentes bandas que han sido reportadas (Figura 22(h)). En el espectro de la muestra CB.400°C.30min.N₂ solo se observan las bandas D y G, correspondientes a los defectos y el contenido grafitico, respectivamente, y la banda de segundo orden se compone por la banda 2D y la banda D+D', esta última se encuentra alrededor de los 2900 cm⁻¹ y se asocia con defectos presentes en la estructura del grafito, como sustitución de átomos de carbono, además se asocia con un proceso de dispersión de doble resonancia que involucra fonones iTO [65]. La muestra de la Figura 22(b) también presenta la composición de estas bandas de segundo orden, a su vez, cuenta con la banda D₃ que se relaciona con carbones altamente amorfos, esta vibración se manifiesta a causa de los defectos del material como vacantes, átomos de sustitución o bordes [61], esto también causa la vibración de la banda D₄ la cual se encuentra en el espectro del material de la Figura 22(c), que de igual manera cuenta con la banda D₃ y D+D'. Finalmente, el espectro del CB tratado a 400°C con O₂ durante 1 hr solo está compuesto por las bandas D, G y 2D, por lo que se puede decir que las muestras de la Figura 22(b) y (c) tienen más tipos de defectos en sus estructuras comparadas con las muestras de la Figura 14 (a) y (d).

Tomando en cuenta la relación I_D/I_G calculada, las muestras que se hicieron con atmosfera de nitrógeno son las que tienen menor valor con respecto a las muestras realizadas con atmosfera de oxígeno, esto indica que las primeras tienen una estructura más ordenada, teniendo un valor de 0.948 para el tratamiento a 30 minutos y 0.945 para el de 1 hora, sin embargo, el tratamiento de 1 hora con atmósfera de nitrógeno mostró las bandas D₃ y D+D' que están asociadas a diferentes tipos de defectos, y en el espectro Raman del tratamiento de

30 minutos con atmósfera de nitrógeno solo está presente la banda D+D', por lo cual se determinó que las condiciones con las que se debía seguir trabajando eran a 400°C durante 30 min con atmósfera de N₂, agregando un flujo de hidrógeno con el propósito de proporcionarle mayor energía al CB y mejorar sus características, para ello se varió el flujo a 100 y 200 sccm.

En la Figura 23 se presenta una comparación de los espectros Raman de las muestras mencionadas con anterioridad, en estos casos siguen presentes las tres principales bandas características del CB, es notoria la diferencia entre ambos tratamientos térmicos, teniendo mayor intensidad en las bandas en el caso de la combinación nitrógeno 400 sccm e hidrógeno 100 sccm, en cuanto a las bandas D y G, cambia la proporcionalidad teniendo un ligero incremento en el caso del contenido grafitico, también se observa un aumento en la banda 2D indicando multicapas en el material [61].

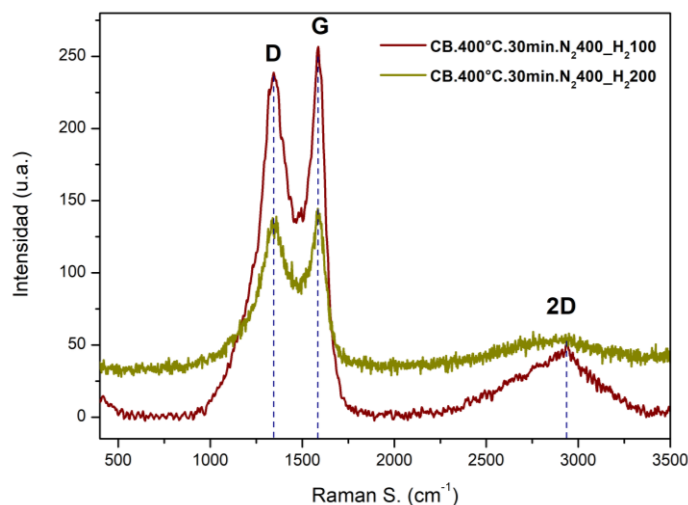


Figura 23. Espectros Raman obtenidos de CB con tratamientos térmicos con diferentes combinaciones de gas de las muestras CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 y CB.400°C.30min.N₂400_H₂200

La siguiente Tabla muestra la relación entre las intensidades relativas de las bandas D y G de las muestras anteriores, en el caso del material que se obtuvo con un tratamiento térmico con un flujo de H₂ de 200 sccm., dio un resultado mayor que el de la muestra realizada con un flujo de 100 sccm, esto indica un mayor ordenamiento en el material, además, esta última muestra tiene una relación I_D/I_G menor que las muestras de la Tabla 8, por lo tanto, la energía proporcionada por el flujo de H₂ contribuyó a ese resultado.

Tabla 9. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 15

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 100	237.571	254.363	0.933
CB.400°C.30min.N ₂ 400_H ₂ 200	138.220	141.986	0.973

A continuación se presentan las deconvoluciones de las muestras CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 y CB.400°C.30min.N₂400_H₂200. Se puede observar que en ambos casos se tienen las bandas D, D₃, G, 2D y D+D', variando la intensidad de las mismas. En el caso de la banda D₃, está presente en espectros de carbones amorfos, la muestra CB.400°C.30min.N₂400_H₂200 presenta una intensidad mayor con respecto a la intensidad de su banda G, esto puede relacionarse con la imagen SEM de la Figura 16(b) donde se observa la ruptura de algunas esferas, por ende la parte amorfa de las partículas de CB puede quedar expuesta y provocar la presencia de esta banda, además, la relación I_D/I_G (Tabla 9) de esta muestra es más cercana a 1, lo que sugiere una estructura de carbono más desordenada comparando con los resultados de la muestra CB.400°C.30min.N₂400_H₂100.

La muestra CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 tiene un valor de 0.933 en la relación I_D/I_G , el cual es menor que los valores de las muestras de la Tabla 8, lo cual es conveniente para la aplicación de eliminación de metales pesados en agua, ya que mientras se tiene un valor menor en la relación I_D/I_G el área superficial del material es mayor [67].

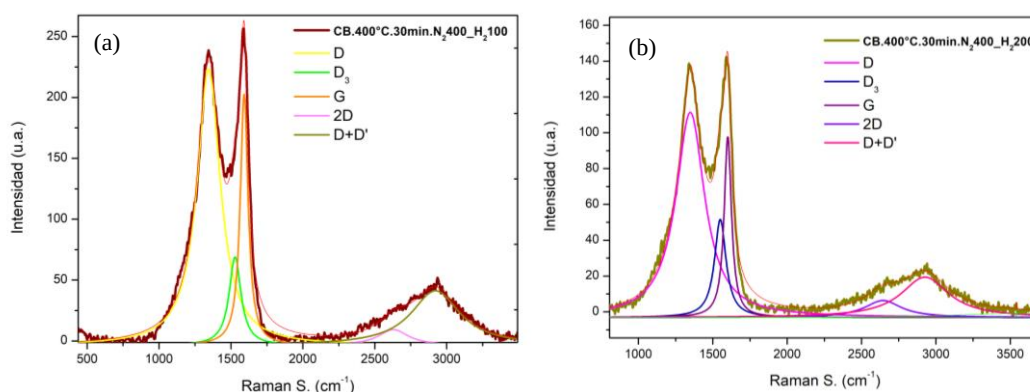


Figura 24. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 (b) CB.400°C.30min.N₂400_H₂200

En la Figura 25 se compara el espectro Raman del tratamiento térmico al CB por 30 minutos con un flujo de 200 sccm de Nitrógeno, comparado con el de la muestra que se realizó con

un flujo de Nitrógeno 400 sccm-Hidrógeno 100 sccm, donde se puede notar un aumento en la intensidad de las bandas G, D y 2D en el caso de la combinación de gases (N_2 - H_2), tomando en cuenta esto y lo expuesto acerca de la relación I_D/I_G , se optó por continuar con una temperatura de 400°C por un tiempo de 30 minutos, con un flujo de H_2 y N_2 .

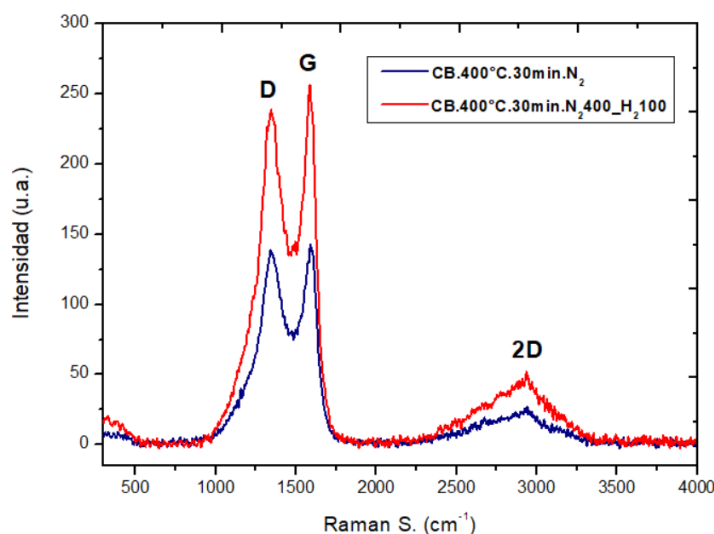


Figura 25. Comparación de espectros Raman de tratamientos térmicos con diferentes gases

De acuerdo a lo reportado, el nitrógeno mejora la actividad fotocatalítica de materiales carbonosos, lo cual ayuda a eliminar contaminantes del agua [68], por lo que se busca dopar el CB con nitrógeno. Con respecto a la caracterización EDS de las muestras anteriores, se notó que ninguna tiene como compuesto nitrógeno, y para evitar obtener el dopado de las muestras por medio de tratamientos a temperaturas muy altas, se decidió ocupar una fuente adicional de nitrógeno, en este caso, carbones obtenidos a partir de biomasa. Se realizó un análisis EDS (Figura 32) para, a partir de las biomásas disponibles, elegir las que tuvieran un mayor contenido de nitrógeno.

Se hicieron 3 diferentes materiales compuestos por CB y carbones provenientes de biomásas, (café, brócoli, berro), en la Figura 26 se pueden ver los espectros Raman de los diferentes tratamientos térmicos realizados a estos compuestos, por cada muestra se hizo un tratamiento a 400°C y otro a 500°C, cada uno durante 30 minutos con una combinación de flujos de H₂ y N₂; es notorio que hubo un incremento en la intensidad de las bandas D, G y 2D, principalmente en la 2D, teniendo las bandas con mayor intensidad en el caso de la muestra CB-Café.400°C.N₂H₂, esto indica que se tiene un material con multicapas pero además puede deberse a los defectos.

Lo anterior, es coincidente con las imágenes SEM de la Figura 17(a), donde se pueden apreciar distintas capas de un CB poco uniforme en algunas zonas. Por otro lado, la relación proporcional entre la banda G y D cambia drásticamente con respecto a las muestras presentadas previamente, ya que la banda que indica el contenido grafítico es mayor que la banda correspondiente a los defectos, respectivamente, este cambio se da en todos los casos en mayor o menor medida.

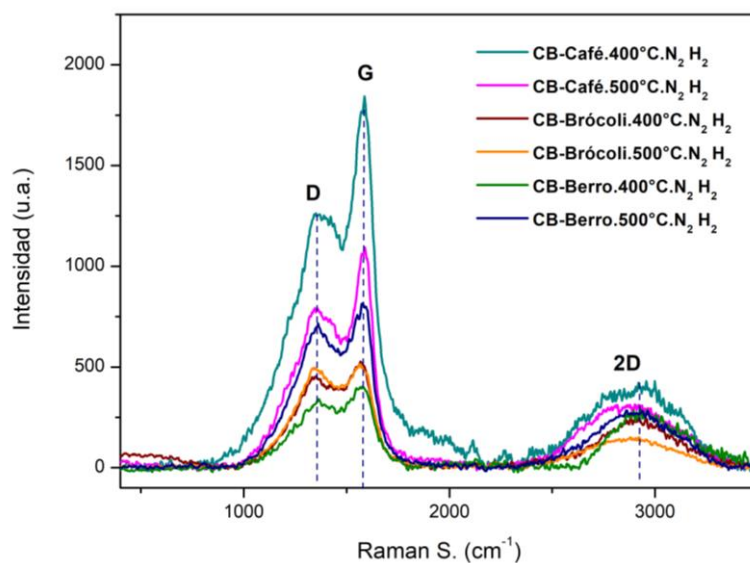


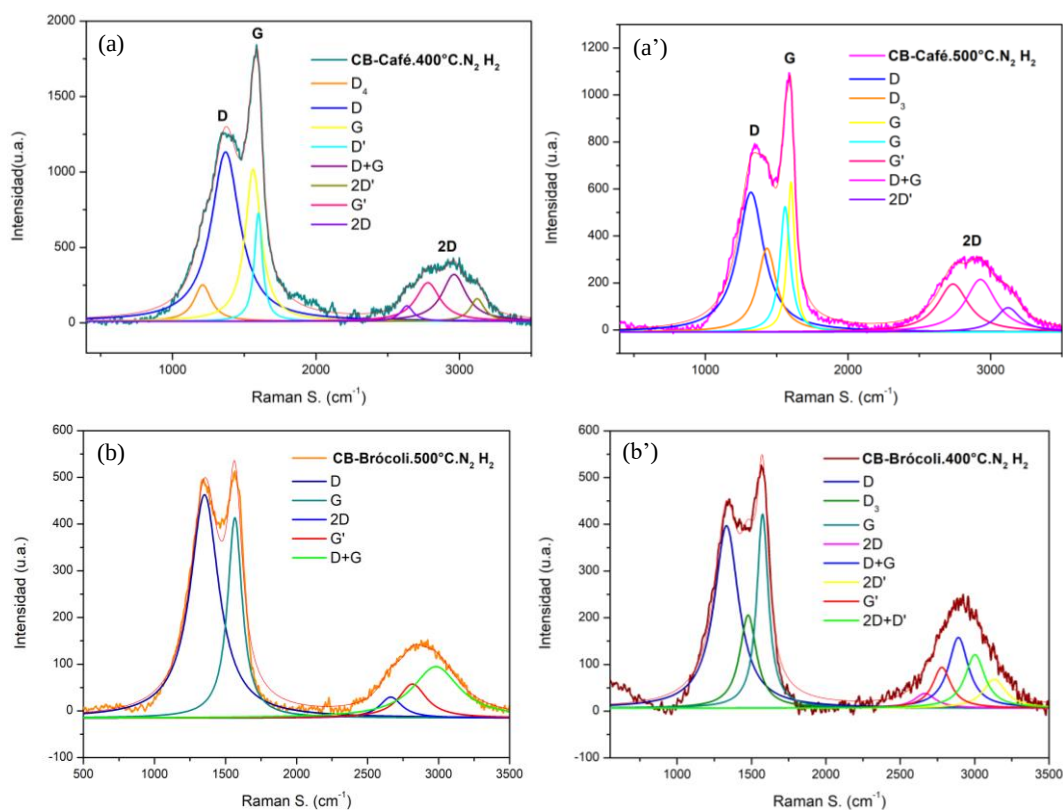
Figura 26. Espectros Raman obtenidos de CB-Biomasa variando su temperatura

Los resultados de la proporción I_D/I_G se encuentran detallados en la Tabla 10, donde se puede observar que la muestra CB-Café con un tratamiento térmico a 400°C fue la que resultó con un valor menor en esta proporción indicando que tiene un mayor contenido grafítico, siendo la más ordenada con respecto al resto.

Tabla 10. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 18

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂	1252.065	1822.683	0.686
CB-Café.500°C.N ₂ _H ₂	788.218	1082.365	0.728
CB-Brócoli.400°C.N ₂ _H ₂	454.019	524.075	0.866
CB-Brócoli.500°C.N ₂ _H ₂	493.452	511.490	0.964
CB-Berro.400°C.N ₂ _H ₂	337.734	398.276	0.847
CB-Berro.500°C.N ₂ _H ₂	708.679	814.369	0.870

Además, se puede ver la relación entre este factor de proporción y la temperatura a la que se hicieron los tratamientos térmicos, ya que, en todos los casos, a 400°C la relación I_D/I_G es menor que en los tratamientos hechos a 500°C. Otro aspecto que influye en esta relación es el tipo de biomasa que se utilizó teniendo mayor grafitización en las muestras con café y menor grafitización en las muestras con brócoli, mientras que las muestras con berro quedan entre ambas.



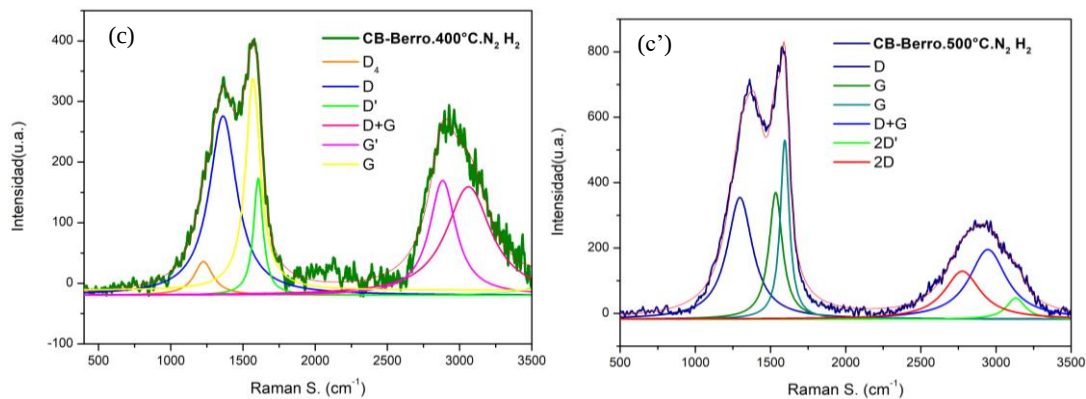


Figura 27. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) CB-Café.400°C.N₂_H₂ (a') CB-Café.500°C.N₂_H₂ (b) CB-Brócoli.400°C.30min.N₂_H₂ (b') CB-Brócoli.500°C.30min.N₂_H₂ (c) CB-Berro.400°C.30min.N₂_H₂ (c') CB-Berro.500°C.30min.N₂_H₂

La Figura 27 muestra los espectros Raman de las muestras del material compuesto por CB con diferentes biomásas con sus respectivas deconvoluciones. En general, en la deconvolución de todos los espectros se observa la banda G y D a diferentes intensidades, específicamente en los casos de las muestras con CB-Berro, tienen una banda G con una mayor intensidad que la banda D, esto puede deberse al tipo de estructura que se formó, como se puede ver en la Figura 17(c), el CB-Berro a 400°C presenta una morfología porosa y en algunas partes de la zona analizada se ve ordenada. Por otro lado, en todos los espectros es notorio el aumento en la aparición de bandas que corresponden a los defectos, como es el caso de las bandas D₃ y D₄ las cuales aparecen en carbonos amorfos, esto puede ser a causa del CB y la biomasa con alto contenido de carbono.

Las bandas D', 2D' y G' se asocian a defectos tipo sp³ en la estructura del grafito como lo son impurezas que se pueden deber a la presencia de átomos de oxígeno, nitrógeno o hidrógeno en la estructura, la ausencia de átomos de carbono o bordes planos de grafeno, se ha reportado la descomposición de la banda de segundo orden en distintas bandas de defectos de este tipo en muestras de grafeno con multicapas [59].

Las bandas 2D+D' y D+G surgen de la superposición de 2 bandas diferentes, la primera, que está compuesta por la banda 2D y D' puede dar información acerca del grado de defectos tipo sp³ con respecto a su intensidad, esta banda solo se encuentra presente en la muestra CB-Brócoli.400°C.N₂_H₂. La segunda banda mencionada, está compuesta por las bandas D y G, y su intensidad puede relacionarse con el grado de desorden en la estructura del CB en sus zonas gráficas. Esta banda se encuentra en todos los espectros, si se comparan las intensidades entre sí, los materiales compuestos con más desorden en su estructura son las de CB-Café, seguido de CB-Berro y finalmente las de CB-Brócoli, aunque esto puede sonar contradictorio con respecto a lo dicho en la Tabla 10 que las muestra de CB-Café tienen mayor grafítización y por ende mayor orden en su estructura, una cosa no desmiente a otra. Visto desde otra perspectiva, es lógico que esto suceda, ya que al tener mayor contenido gráfítico habrá mayores lugares donde surjan defectos, en cambio en las estructuras de CB-Brócoli y CB-Berro al tener menos zonas gráficas, habrá un menor número de defectos característicos de la banda D+G. Tomando a consideración el grado de grafítización de la muestra de CB-Café.400°C.N₂_H₂, las características de su espectro Raman y su composición (Figura 33), se decidió continuar con esta muestra variando su temperatura para ver si esto mejoraba la estructura del material y por lo consiguiente tener condiciones favorables para la eliminación de metales pesados en el agua.

Como se mencionó en el Capítulo II, al material compuesto por CB-Café, se dieron tratamientos con ácido acético (vinagre) y ácido cítrico (limón), esto con el objetivo de ver si se pueden eliminar los elementos orgánicos presentes en el material. Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a 400°C, 600°C y 800°C. Los espectros Raman obtenidos se presentan en la Figura 28, donde se puede observar que en todos los casos se mantienen las bandas G, D y 2D, la muestra L.CB-Café.400°C.30min.N₂ H₂ tiene una mayor intensidad en las tres bandas con respecto a las otras muestras, además, la banda G es más intensa con respecto a la banda D, lo que sugiere que el material tiene mayor contenido gráfítico y menos defectos, por otra parte, la intensidad de la banda 2D indica que el material está conformado por múltiples capas [64]. Sucede algo similar con la muestra V.CB-Café.400°C.30min.N₂ H₂ donde la banda G es mayor a la banda D, pero en este caso la banda 2D es más intensa.

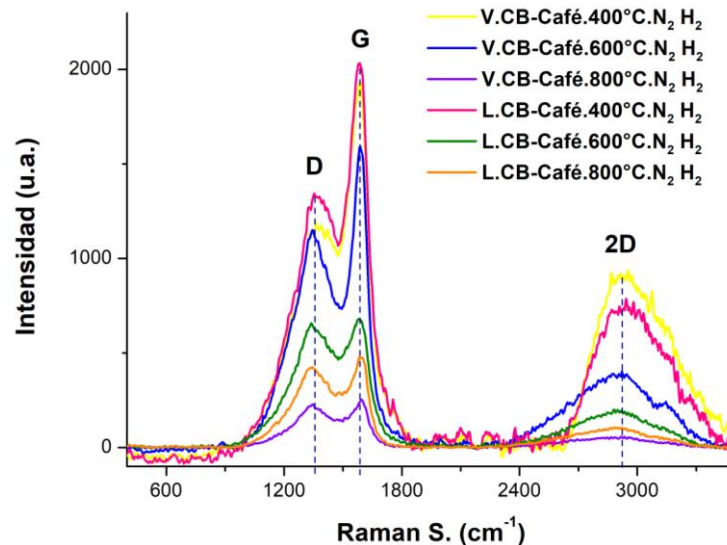


Figura 28. Espectros Raman de los tratamientos térmicos realizados al material compuesto CB-Café

Se puede apreciar que, al incrementar la temperatura, la intensidad de las bandas disminuye., tanto en los tratamientos hechos con ácido acético (vinagre) como en los tratamientos con ácido cítrico (limón). En el primer caso, las muestras realizadas a 400°C y 600°C mantienen una relación similar entre la banda G y D, solo varía su intensidad, mientras que en los tratamientos realizados con ácido cítrico, existe una diferencia significativa en la un intensidad y relación de las bandas G y D, ya que en los térmicos de 600°C y 800°C se observa que ambas bandas son proporcionales, por el contrario del tratamiento a 400°C, donde el contenido grafítico indicado por la banda G es mayor a los defectos del material representados por la banda D [64].

Lo anterior es consistente con las imagenes SEM mostradas, ya que en los casos donde el material tiene mayor contenido grafítico que defectos se puede observar una morfología porosa y ordenada en la partícula, como lo muestran las Figuras 18(a), 18(b) y 19(a), correspondientes a las muestras V.CB-Café.400°C.N₂ H₂, V.CB-Café.600°C.N₂ H₂ y L.CB-Café.400°C.N₂ H₂. Esto se puede ver con mayor claridad en la Tabla 11, donde las muestras que se mencionan, tienen un valor de I_D/I_G de 0.607, 0.713 y 0.652, esto significa que hubo una mejora significativa con respecto a las muestras analizadas anteriormente en el caso de los tratamientos con limón y vinagre a 400°C, ya que los resultados de esta relación son cercanos a valores reportados para muestras con alto contenido de grafeno [69].

Tabla 11. Relación entre la intensidad de la banda D y la banda G de los espectros Raman de la Figura 20

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
V.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂	1170.249	1926.776	0.607
V.CB-Café.600°C.N ₂ _H ₂	1134.682	1589.654	0.713
V.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂	226.516	252.753	0.869
L.CB-Café.400°C.N ₂ _H ₂	1330.160	2039.174	0.652
L.CB-Café.600°C.N ₂ _H ₂	660.878	685.365	0.964
L.CB-Café.800°C.N ₂ _H ₂	425.914	478.387	0.890

Las deconvoluciones de los espectros de las muestras anteriores se presentan en la Figura 29, en todos los casos se encuentran presentes las bandas D y G a diferentes intensidades, una vez más se confirma que las muestras con mayor grafitización son las de 400°C, ya que es visible que la banda G tiene una mayor intensidad que la banda D, al contrario de las muestras de 600°C y 800°C. La banda D₃ se encuentra en todos los espectros a excepción de la muestra V.CB-Café.600°C, esta banda es causada por defectos contenidos en el CB.

En estos casos ya no aparece la banda D', como en los espectros de la Figura 27, sin embargo la banda 2D' se mantiene presente en todas las muestras, debido a que son defectos en la estructura del grafito o bordes planos de grafeno, mientras que la banda G' solo se encuentra en la muestra L.CB-Café.400°C. La banda compuesta, 2D+D' solo se encuentra ausente en el caso de la muestra L.CB-Café.800°C, esta banda también puede dar indicios acerca de la presencia de enlaces carbono-oxígeno, y de acuerdo a la Figura 26, esta muestra es la que menor contenido de oxígeno tiene, lo que puede ser una de las causas por las que no se tiene este modo vibracional [70].

La intensidad de la banda D+G varía entre las muestras V.CB-Café.400°C, V.CB-Café.800°C, L.CB-Café.400°C y L.CB-Café.800°C, en los casos de las primeras muestras la intensidad es menor que la de las últimas mencionadas. También, se puede mencionar el efecto de la temperatura, conforme esta se incrementa, los defectos asociados a la banda decremantan, reflejándose en su intensidad, por otro lado, a 600°C la banda D+G no está presente.

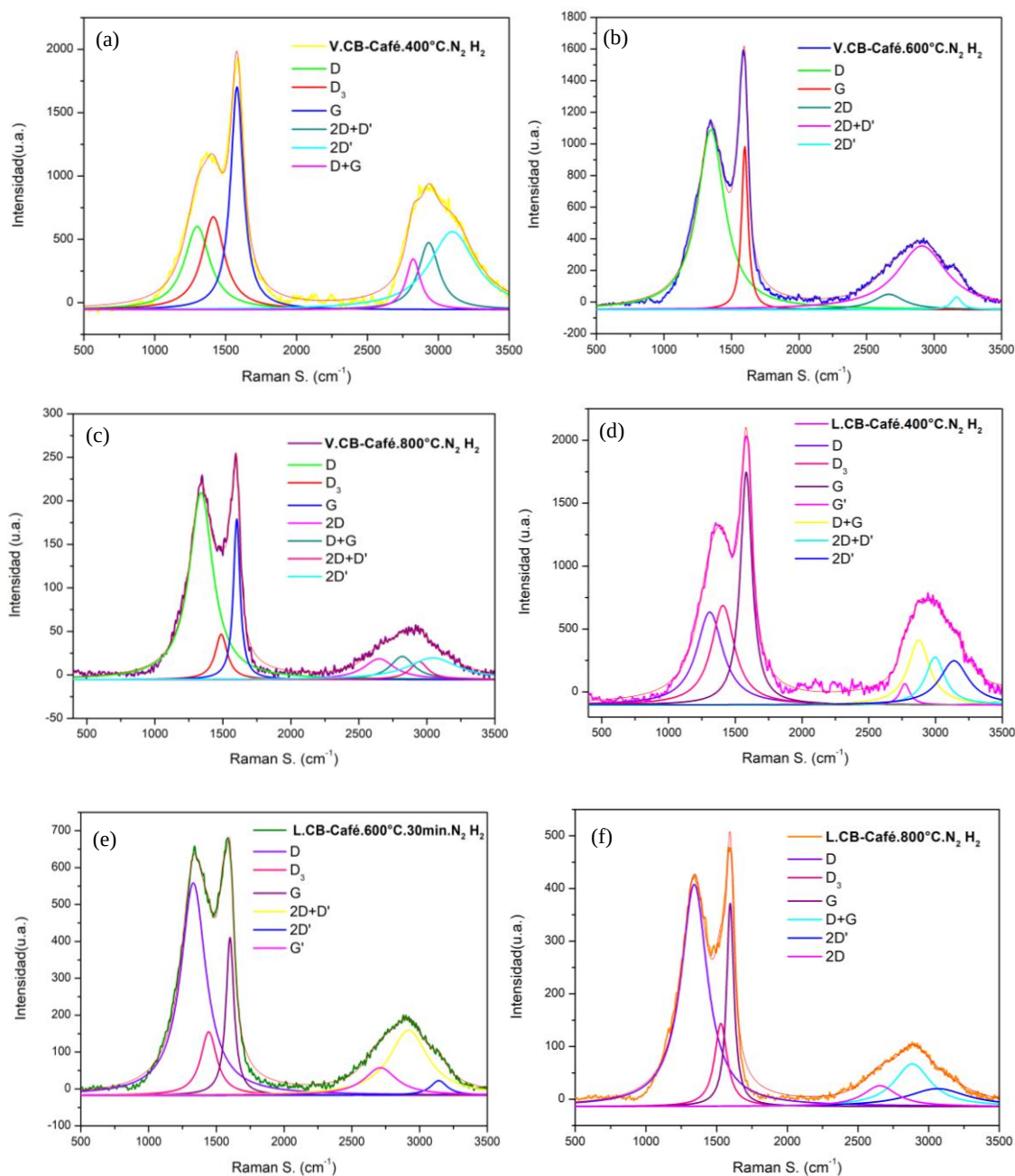


Figura 29. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras (a) V.CB-Café.400°C.N₂ H₂ (b) V.CB-Café.600°C.N₂ H₂ (c) V.CB-Café.800°C.N₂ H₂ (d) L.CB-Café.400°C.N₂ H₂ (e) L.CB-Café.600°C.N₂ H₂ (f) L.CB-Café.800°C.N₂ H₂

EDS

Los resultados de esta caracterización para las muestras anteriores, se comparan en la Figura 30 con respecto a su contenido de C, O y N. En la mayoría de los casos se tiene un alto contenido de Carbono, pero en el EDS se observó que también todas las muestras tienen un

cierto porcentaje de Azufre, el cual proviene del caucho de las llantas de donde se obtiene el CB [66] pero no se conserva nada de nitrógeno en la muestra.

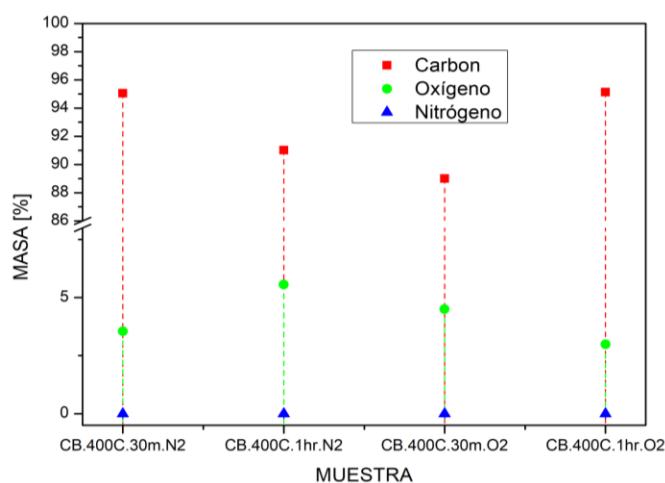


Figura 30. Contenido de C, O y N de las muestras (a) CB.400°C.30min.N₂ (b) CB.400°C.1hr.N₂ (c) CB.400°C.30min.O₂ (d) CB.400°C.1hr.O₂

A pesar de que la morfología y el ordenamiento de ambas muestras son diferentes, su composición es bastante similar, con los mismos elementos y porcentajes similares en contenido de C y O, sin presencia de nitrógeno en la muestra, como se puede ver en la Figura 31.

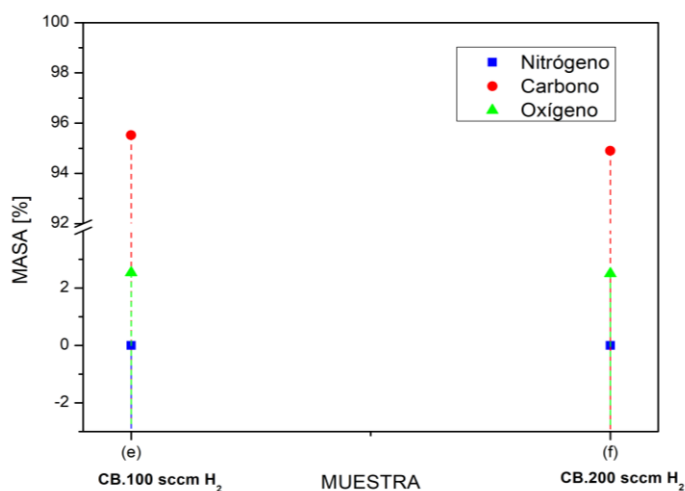


Figura 31. Contenido de C, O y N (e) CB.400°C.30min.N₂400_H₂100 (f) CB.400°C.1hr.N₂400_H₂200

Biomosas calcinadas

De acuerdo a las caracterizaciones EDS de perejil, berro, apio, café y brócoli, se tiene en la Figura 32 un gráfico que refleja el contenido de nitrógeno, carbono y oxígeno en cada muestra, haciendo notar que las más apropiadas son el berro, brócoli y café.

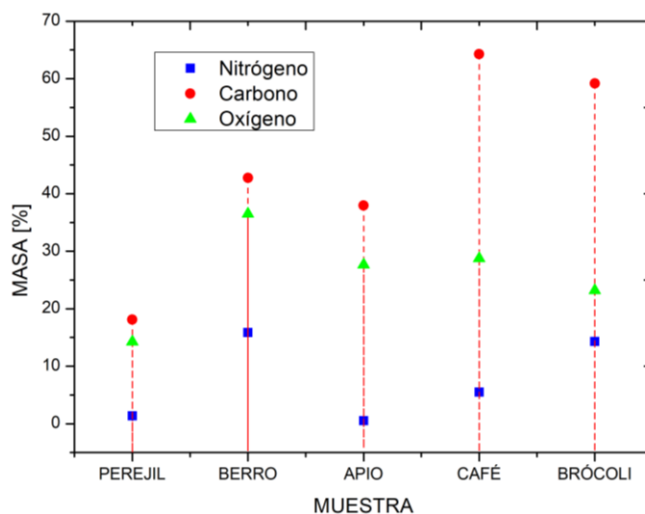


Figura 32. Contenido de nitrógeno, carbono y oxígeno de las diferentes biomosas calcinadas

Así que se trabajó con estas 3 biomosas, juntándolas con CB para realizar las muestras siguientes y evaluar si mejoran las propiedades del material inicial, que tendrán tratamientos térmicos de 400 y 500 °C para cada muestra.

En la Figura 33 se muestra un gráfico basado en la caracterización EDS obtenidas para las muestras de CB-Biomasa, considerando únicamente los elementos C, N y O, donde se puede observar que las muestras de CB-Brócoli son las que contienen un mayor porcentaje de Nitrógeno después del tratamiento térmico. Por otro lado, el mayor contenido de carbono lo conservó la muestra CB-Café a 400°C.

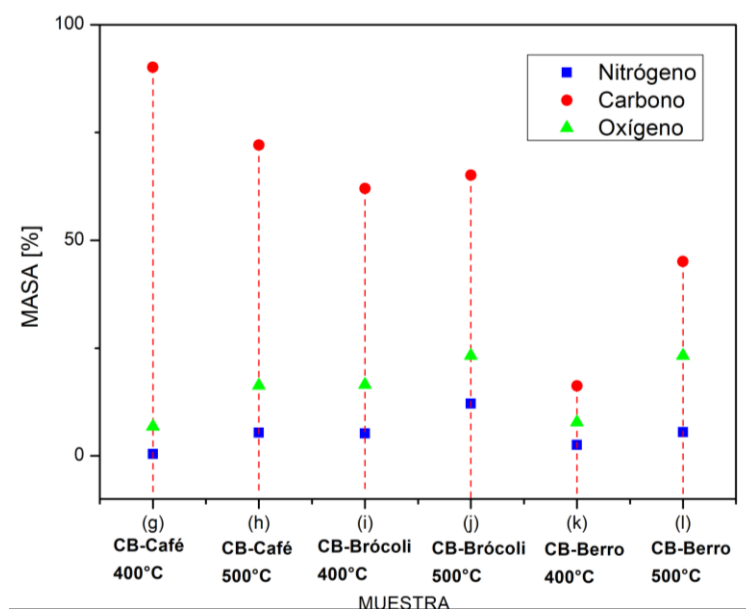


Figura 33. Composición de las muestras (g) CB-Café.400°C.N₂_H₂ (h) CB-Café.500°C.N₂_H₂ (i) CB-Brócoli.400°C.N₂_H₂ (j) CB-Brócoli.500°C.N₂_H₂ (k) CB-Berro.400°C.N₂_H₂ (l) CB-Berro.500°C.N₂_H₂

En la Figura 34 se compara al contenido de C, N y O de las muestras CB-Café, donde las muestras de L.CB-Café a 400°C y 600°C son las que tienen un mayor contenido de nitrógeno con respecto a las demás muestras, esto ayuda a que el material tenga mejor actividad fotocatalítica favoreciendo la eliminación de contaminantes en el agua [68]. Además, ésta muestra cuenta con un mayor contenido de oxígeno lo cual también ayuda a la reducción de contaminantes en el agua [71].

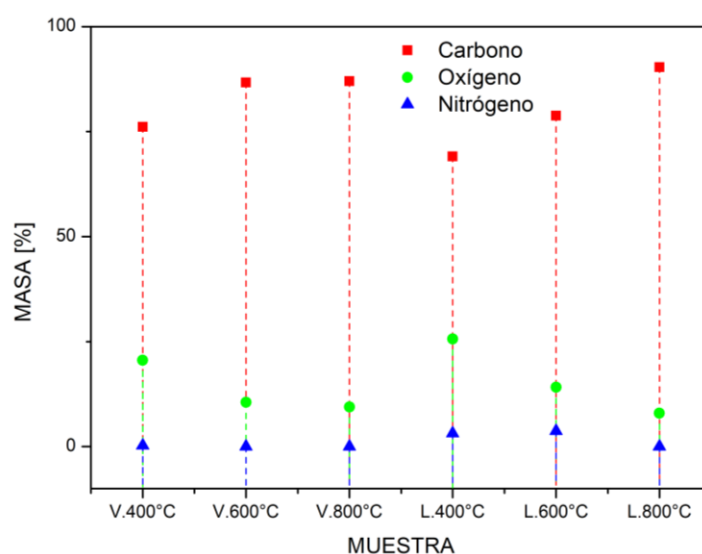


Figura 34. Contenido de Carbono, Nitrógeno y Oxígeno de muestras CB-Café con tratamiento ácido a diferentes temperaturas

Caracterizaciones de NPs de TiO_2 con diferentes grados de oxidación

Para ello se realizaron diferentes síntesis, variando el extracto natural o su concentración, en algunos casos la síntesis se hizo con un extracto natural recién filtrado y en otros casos con un extracto que tenía días de reposo con materia orgánica visible; así como el tipo de extracto, se hicieron síntesis con extracto hecho con etanol y otras con extracto realizado con agua. Este tipo de variaciones en la síntesis se hicieron para ver si tenían algún efecto con el resultado, se logró determinar que esto afecta en el tamaño de partícula obtenido mediante la técnica DLS. De todas las pruebas realizadas, se obtuvieron tamaños de partícula desde los 50-60 nm hasta las 28-30nm. A continuación, se muestran las caracterizaciones realizadas a la mejor muestra que resultó, hablando en términos de tamaño, resultaron las más pequeñas. Se tomó en cuenta ese parámetro para la elección, debido a que a menor tamaño su área superficial es mayor.

SEM

En estas imágenes, específicamente en la Figura 35(b) y (c) la morfología de las NPs de TiO_2 se ve muy ordenada, en el caso (c) las partículas se ven de tamaños diferentes, pero a su vez en algunas zonas puede parecer que solo se encuentran aglomeradas, estas partículas presentan una morfología esférica.

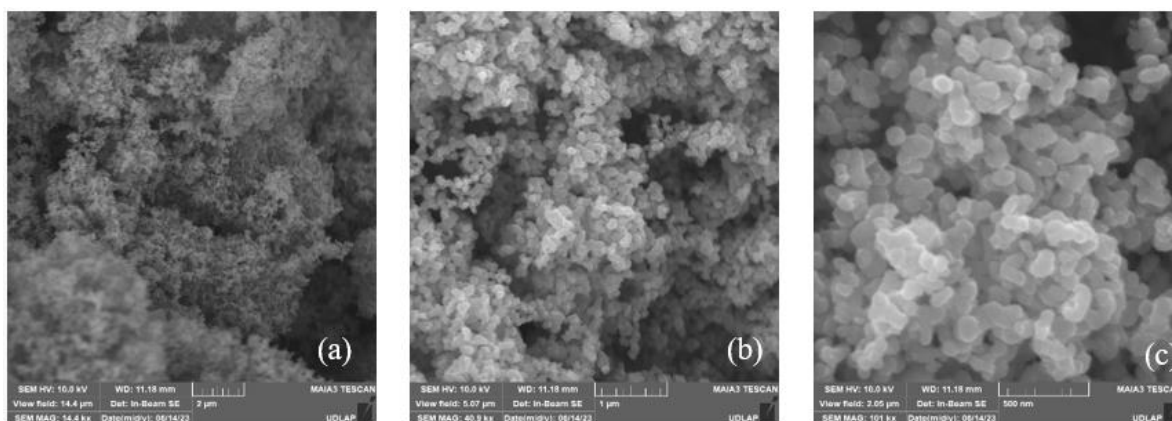


Figura 35. Imágenes SEM de la muestra 5. NPs TiO_2 a diferentes escalas (a) 2 μm (b) 1 μm (c) 500 nm

ESPECTROSCOPIA RAMAN

El espectro obtenido de la Figura 36 corresponde a la muestra 5.NPs TiO₂ el cual, concuerda con las bandas características típicas de la fase anatasa del TiO₂ ya que son coincidentes en 144 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 519 (B_{1g}), y 639 cm⁻¹ (E_g) [72].

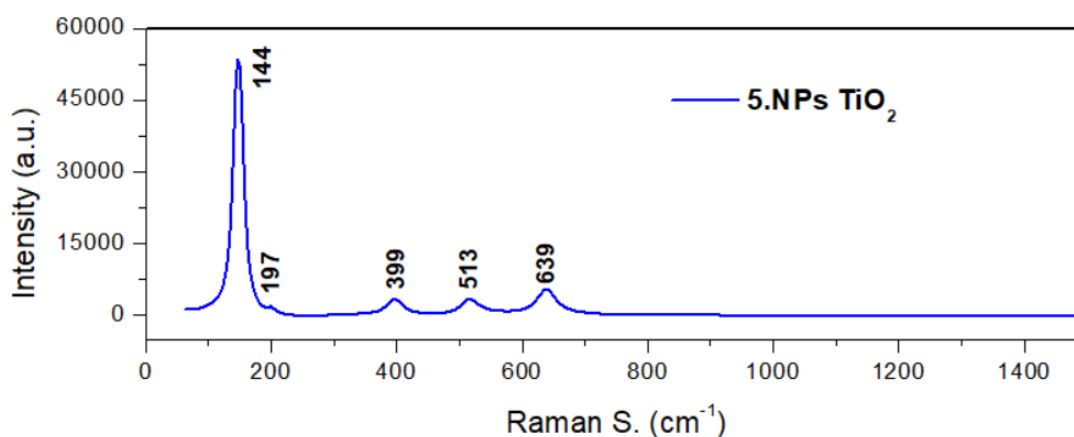


Figura 36. Espectro Raman de NPs TiO₂

EDS

En la Figura 37 se puede observar una comparación de la composición de las primeras nanopartículas obtenidas (1.NPsTiO₂), unas nanopartículas sintetizadas con extracto acuoso (2.NPsTiO₂) y la muestra realizada con extracto de etanol que tienen un menor tamaño (5.NPsTiO₂). Se puede notar que la primera cuenta con un 61.58% de Titanio y 32.63% de oxígeno, se tiene un porcentaje ligeramente menor de contenido de Ti y O, en la muestra 2.NPsTiO₂, con tan solo un 55.10% y 43.56%, correspondientemente, mientras que la muestra 5. NPsTiO₂ esta compuesta mayormente por Titanio y Oxígeno, sumando el 97.48% de su total de % en masa, donde la mayoría corresponde al Titanio.

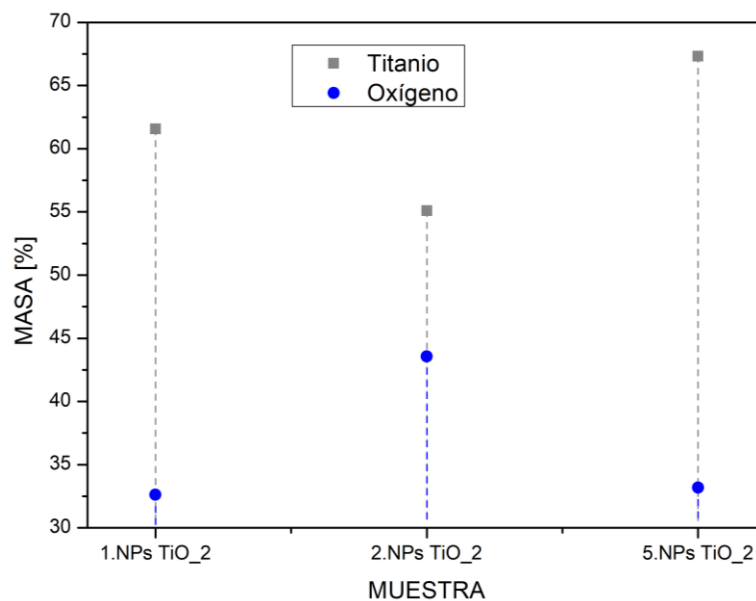


Figura 37. Contenido de O y Ti en diferentes muestras de NPs de TiO₂

DLS

Una de las características de la muestra 5.NPs TiO₂, es que se hizo extracto de brócoli agregando 40 mL de etanol, inmediatamente después de que se filtró, se utilizó para la síntesis de las nanopartículas, también fue medido el tamaño de partícula al terminar los lavados, lo cual ayudó a evitar aglomeraciones en la muestra, obteniendo un tamaño de partícula promedio de **31.42 nm**, como se puede ver en la Figura 38.

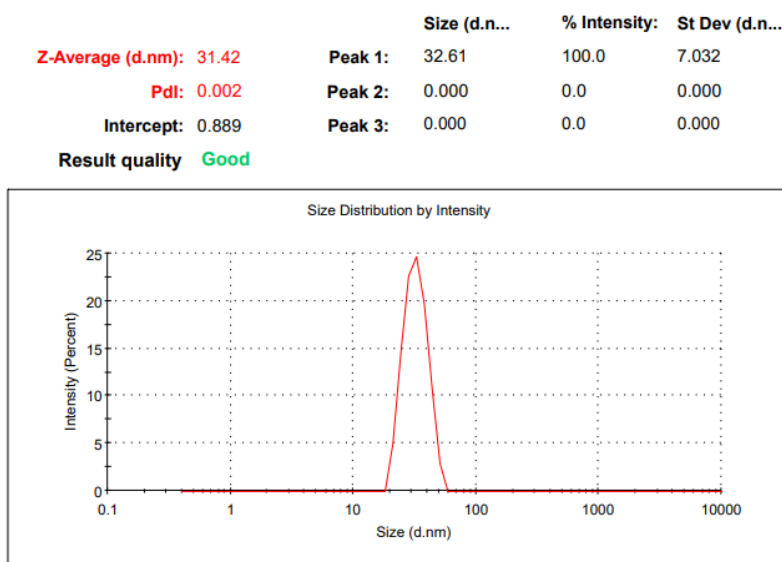


Figura 38. Medición DLS tamaño promedio de partícula 5.NPs TiO₂

FTIR

En la Figura 39 se muestra el espectro FTIR obtenido para la muestra de nanopartículas de TiO_2 en un rango de 850 a 4000 cm^{-1} . Se marcaron las bandas más notorias del espectro, la información que podemos obtener a partir de esto, es que la posición de los picos coincide con las bandas de adsorción características del dióxido de titanio, por lo que se confirma que el material obtenido es TiO_2 .

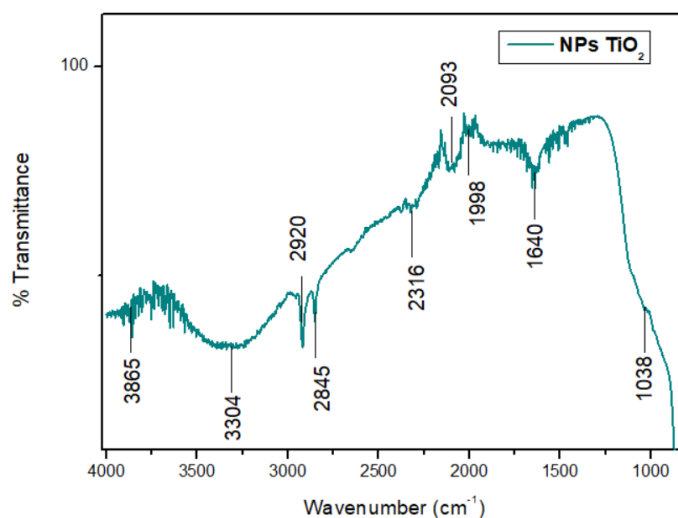


Figura 39. FTIR NPs TiO_2

Las bandas de 1200 a 1600 cm^{-1} son vibraciones correspondientes al enlace Ti-O del titanio en fase anatasa, mientras que las vibraciones de los grupos OH se encuentran en el rango de 3200 a 3600 cm^{-1} .

UV-VIS

Para analizar las propiedades ópticas de las nanopartículas, como la absorbancia y el band gap, se utilizó la técnica UV-Vis. En la Figura 40 a) se muestra la absorbancia de la muestra en el rango de 300 a 800 nm . Se pueden observar dos picos en la región de 250 a 400 nm , el primer pico se encuentra en una longitud de onda de 270 nm con una absorbancia de 0.51 , mientras que el pico de 354 nm es ligeramente más intenso con una absorbancia de 0.57 lo que significa que la absorbancia en la región UV es mejor.

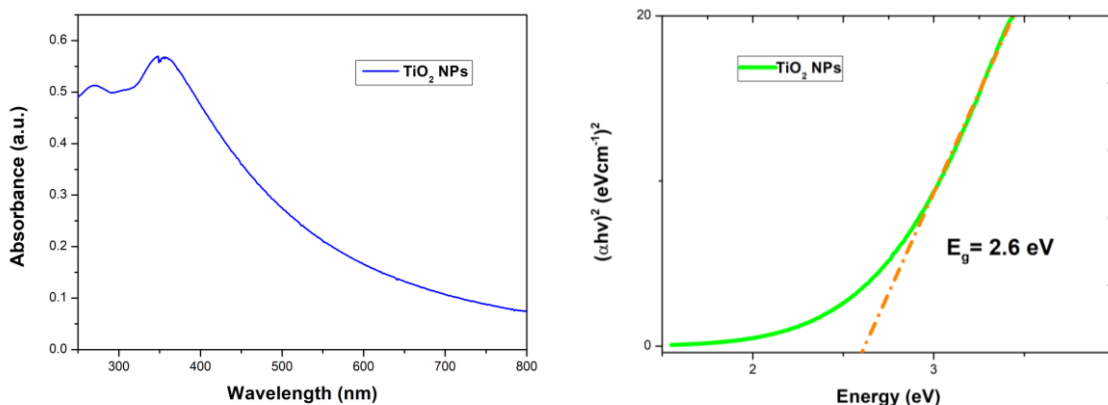


Figura 40. a) UV-Vis espectro de absorción de NPs de TiO₂ obtenidas con síntesis verde b) Gráfica Tauc con línea tangente para calcular el band gap del material

Por otro lado, en la Figura 40 b) se puede observar la gráfica Tauc junto con la línea tangente trazada para obtener la energía de banda prohibida del semiconductor (E_g) el cual es de 2.6 eV. De acuerdo a lo reportado, el TiO₂ es un semiconductor de banda indirecta con un ancho de banda de energía prohibida de 3.2 a 3.5, por lo que existe la posibilidad que el cambio del E_g que se tuvo en el material, puede ser debido a defectos del material presentes resultantes del método utilizado para hacer la síntesis, además, se debe tomar en cuenta que al reducir el tamaño del TiO₂ a rangos nanométricos, esto puede tener efecto en la banda prohibida [73] [74].

Caracterizaciones de material composite CB@TiO₂

Se hicieron tres diferentes composites de acuerdo a los resultados de las muestras que podrían cumplir con el objetivo principal propuesto en este trabajo. Se decidió hacer un nanocomposito de Carbon Black con nanopartículas de dióxido de titanio (CB-TiO₂ NPs) para tener valores de referencia y observar si los tratamientos dados a las muestras de CB mejoran los resultados de adsorción de arsénico en el agua. Se tomaron dos muestras más para hacer un nanocomposito considerando las características obtenidas de estos materiales, como su contenido en nitrógeno, oxígeno y porosidad, ocupando la muestra de Carbon Black con berro tratado a 400°C (CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs) y Carbon Black con café tratado con ácido cítrico (limón) con un tratamiento térmico de 400°C (L.CB-Café.400°C. TiO₂ NPs).

Por el momento solo se cuentan con las caracterizaciones SEM, Raman, DLS, FTIR de las muestras CB-TiO₂ NPs y CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs, las cuales se muestran a continuación.

SEM

En la Figura 41 se muestran las imágenes SEM de los nanocompositos obtenidos, como se puede ver, en ambos casos se tiene una morfología esférica, para el caso de la muestra CB-TiO₂ NPs es algo que se esperaría tener, ya que tanto el Carbon Black como las nanopartículas presentan morfología esférica, como se observa en la Figura 41(A) y 41(B), incluso con las imágenes mostradas en estas figuras, se podría especular donde está localizado cada material debido al contraste de colores, ya que la tonalidad gris correspondiente al CB es más oscura que la de las nanopartículas, y en la Figura 41(a) algunas partículas son más oscuras que otras. Por otro lado, esto no es algo que se esperaría en el caso de la muestra que contiene CB-Berro, ya que la imagen SEM de este material muestra una estructura porosa, por lo que se esperaría que las nanopartículas se situaran dentro de estos poros, sin embargo, también se observa una combinación de partículas de las dos tonalidades, aunque predominan las de un gris claro asociado a las nanopartículas de TiO₂ simplemente con estas imágenes no se puede tener la certeza que se tenga el material compuesto, para ello se realizaron otras caracterizaciones.

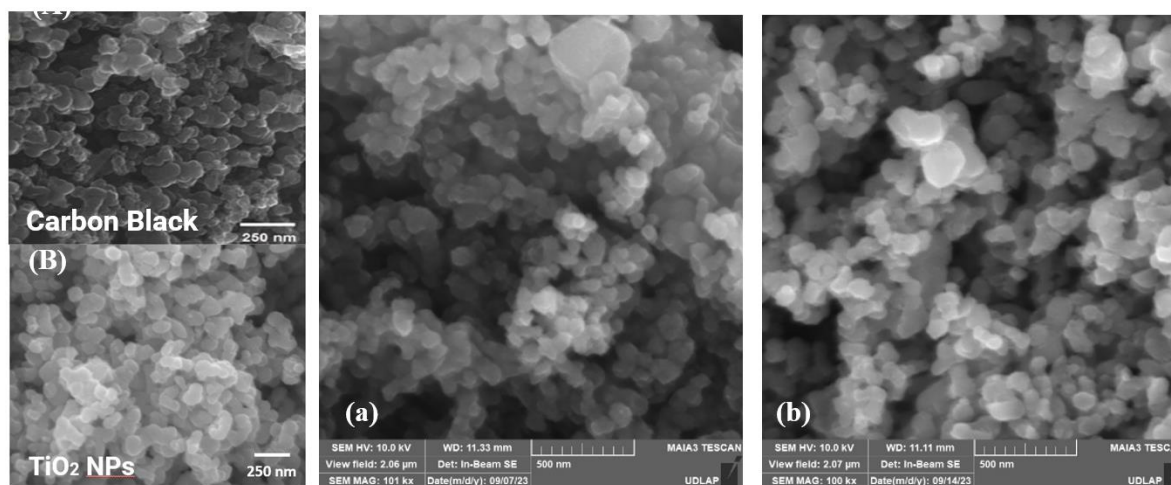


Figura 41. Imágenes SEM de (A) Carbon Black [49] (B) TiO₂ NPs (a) CB-TiO₂ NPs (b)CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros obtenidos de la Figura 42 corresponden a las muestras CB-TiO₂ NPs y CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs los cuales, concuerda con las bandas características reportadas para la fase anatasa del TiO₂ ya que tiene bandas coincidentes en 144 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 519 (B_{1g}), y 639 cm⁻¹ (E_g) [72], a pesar de ser un material que contiene Carbon Black, sus bandas características no se encuentran en el espectro.

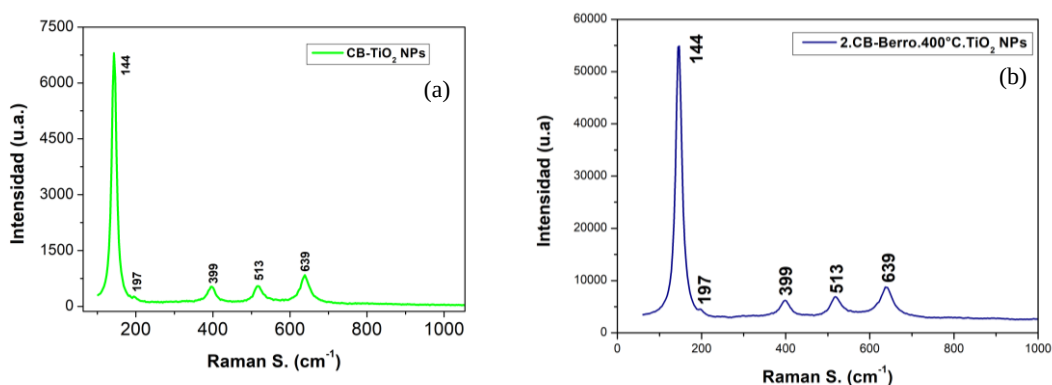


Figura 42. Espectro Raman de las muestras (a) CB-TiO₂ NPs (b)CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs

En la Figura 43 se hace una comparación de los espectros Raman de las muestras CB-TiO₂ NPs y CB-Berro.400°C.TiO₂ NPs con el espectro de una muestra de TiO₂ NPs, se observa que las bandas características coinciden en los tres casos, solo tienen como diferencia su intensidad ya que se tiene una interacción en los materiales el caso de la muestra con CB-Berro es mayor, esto puede significar que el TiO₂ cubrió el CB ya que la principal vibración correspondiente al enlace O-Ti-O en 144 cm⁻¹ presenta una intensidad como la de las nanopartículas solas.

A la derecha se puede observar una comparación de los espectros de las muestras mencionadas anteriormente comparadas con el espectro de la muestra CB-Berro.400°C.N₂H₂ en el rango de 1000 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ donde se aprecia que el compuesto conformado por CB-TiO₂ NPs y las nanopartículas de TiO₂ se ven como una línea recta, mientras que la muestra que tiene CB-Berro.TiO₂ NPs presenta una banda en el rango correspondiente a la banda 2D con una menor intensidad, lo cual indica la presencia del CB-Berro. Esto se puede observar mejor en la Figura 43(b), con la deconvolución del espectro del composite con CB-Berro, son notorias las bandas D, G, 2D y 2D', las cuales se recorrieron ligeramente debido

a defectos en el material. También se pueden ver otras bandas, las que pueden atribuirse a defectos del CB o a vibraciones de carbonilos o enlaces C-H, C-N [75].

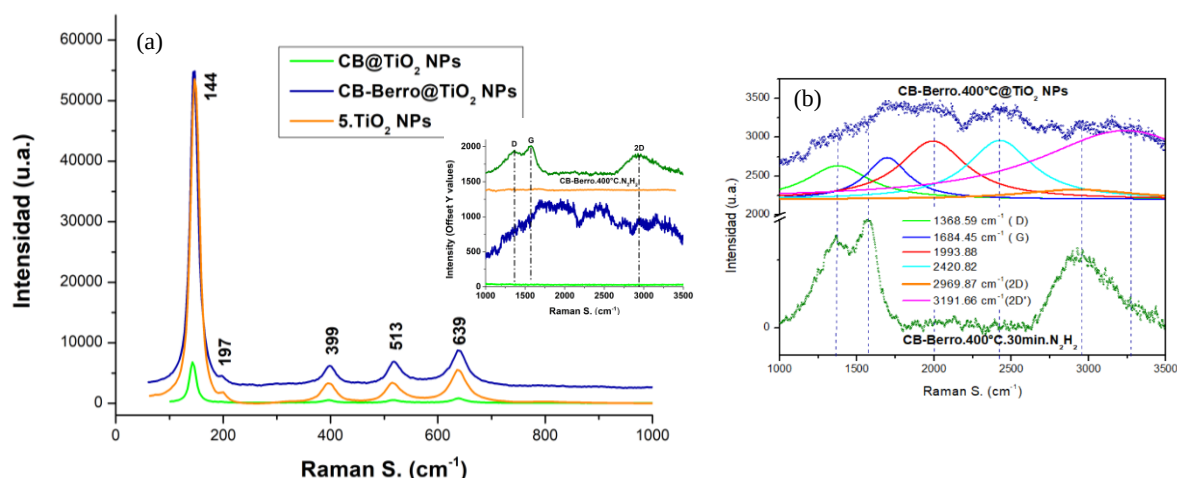


Figura 43. (a) Comparación de los espectros Raman de las muestras CB@TiO₂ NPs, CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs, TiO₂ NPs y CB-Berro.400°C.N₂H₂ (b) Deconvolución del espectro Raman de CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs en el rango de 1000 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ comparado con el espectro de la muestra CB-Berro.400°C.N₂H₂

EDS

En la siguiente Figura se presenta la composición de ambas muestras, donde podemos ver que en el caso del composite CB@TiO₂ NPs predominan el oxígeno y el titanio, teniendo un porcentaje bajo de carbono y el composite CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs también está compuesto por titanio y oxígeno en su mayoría, aquí la cantidad de carbono aumenta en comparación del caso anterior, además que se mantienen elementos provenientes del berro como potasio, calcio, fósforo y magnesio.

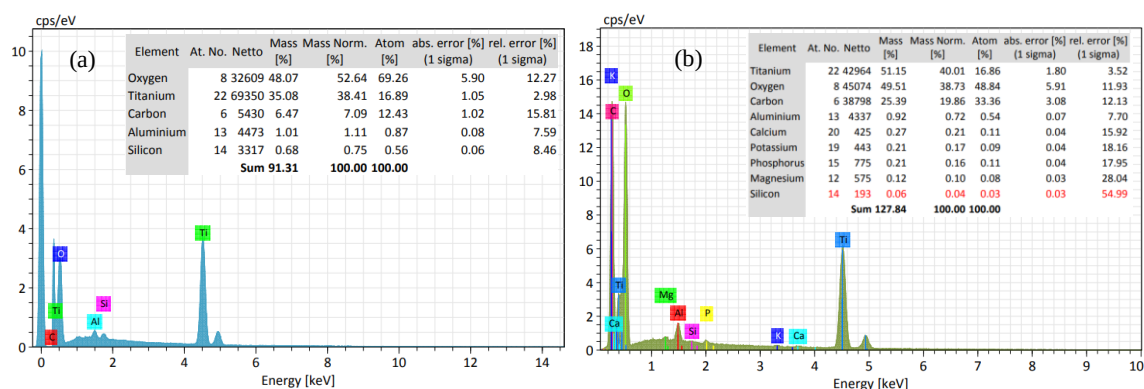


Figura 44. EDS de las muestras (a) CB@TiO₂ NPs (b) CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs

Con los resultados de la Figura 44, se puede corroborar que se tiene un material composite debido a que los elementos por los que se encuentra conformado el material pertenecen ambos materiales utilizados, a pesar que en el espectro Raman no es clara la presencia de las bandas características del Carbon Black.

FTIR

En la Figura 45 se muestra el espectro FTIR, donde se presentan vibraciones correspondientes al CB y al dióxido de titanio. En el caso del nanocomposito CB@TiO₂ NPs se ven claras las bandas en 1056 cm⁻¹ y 1126 cm⁻¹, la primera banda se asigna a una vibración de estiramiento C-O, mientras que la segunda banda se debe a una vibración de estiramiento del grupo Ti-O-Ti que se da en el TiO₂ en fase anatasa; la intensidad de las bandas disminuye en el caso del nanocomposito de CB-Berro@TiO₂ NPs. En la región de 1646 cm⁻¹ se puede asignar a una vibración de estiramiento antisimétrica (C=O), amida (C=N) o (COOH), también puede indicar un mayor porcentaje de absorbancia en la región infrarroja [76] [51].

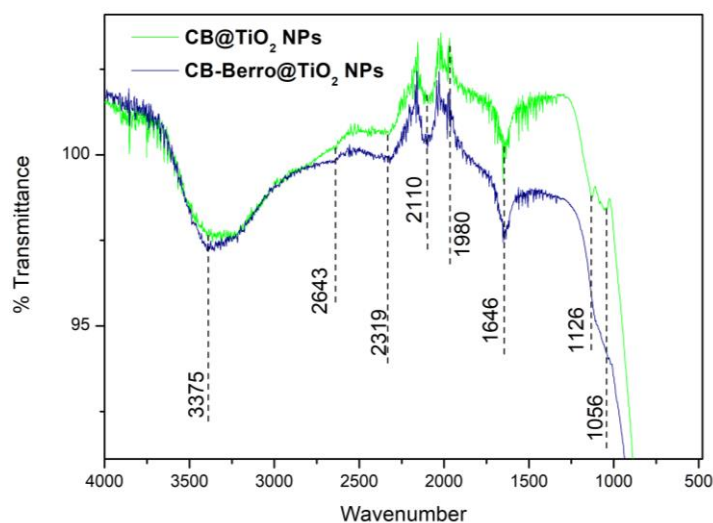


Figura 45. Espectro FTIR de composites obtenidos

Las bandas de 1980 cm⁻¹ a 2110 cm⁻¹ corresponde a las típicas vibraciones de estiramiento asimétrico del CO₂ presentes en el CB. En este material también se presenta una banda débil entre 3000 - 3200 cm⁻¹ la cual, se puede ver que se intensifica en el caso de ambos nanocompositos debido a que en el TiO₂ se presentan las vibraciones asimétricas de estiramiento del grupo hidroxilo, O-H [66] [51]. Considerando las caracterizaciones SEM,

Raman, EDS y que en el espectro FTIR se presentan vibraciones características tanto del CB como del TiO_2 , se puede confirmar que se obtuvieron materiales compósitos.

Caracterización de pruebas preliminares de filtración

Para analizar la concentración de Arsénico antes y después de ser filtrada por las membranas, se utiliza la técnica de Emisión Atómica de Plasma, sin embargo, por problemas técnicos, se está en espera de que se realicen estas pruebas. Debido a esto, se optó por realizar una prueba con un test visual que permite un análisis semicuantitativo de la concentración de As en agua.

El método del test realizado, consiste en la adición de zinc y un ácido sólido a la solución de Arsénico, esto provoca la liberación de hidruro de As, lo cual da lugar a una reacción en la zona de la tira de ensayo que contiene mercurio (II), esto forma halogenuros pardo-amarillos mixtos de arsénico y mercurio. Finalmente se hace la comparación visual de la zona de reacción de la tira de ensayo con una escala colorimétrica establecida que va a indicar la concentración en mg/l de As.

Se analizaron 3 muestras, la solución de óxido de Arsénico (III), y las soluciones filtradas por las membranas realizadas con los nanocompositos CB-Berro@ TiO_2 NPs y L.CB-Café.400°C@ TiO_2 NPs. Cabe mencionar que la solución solo se filtró una vez en el caso de las pruebas con ambas membranas.

En la siguiente Imagen se pueden ver fotografías del test utilizado, la escala colorimétrica de referencia para saber la concentración de As de las soluciones y el análisis de estas muestras, la primera es la muestra de referencia, se refiere a la solución de óxido de Arsénico (III). En el caso de M1, corresponde a la muestra filtrada por la membrana de CB-Berro.400°C@ TiO_2 NPs y la muestra M2, es la solución filtrada por la membrana de L.CB-Café.400°C@ TiO_2 NPs.

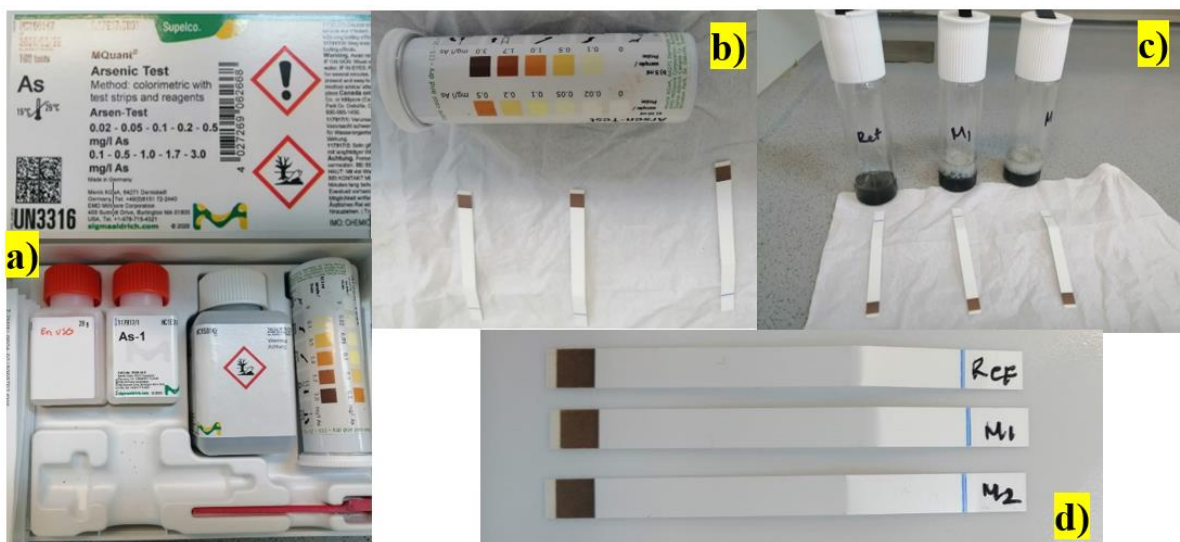


Imagen 7. Fotografías de test de Arsénico realizado a tres muestras a) Test de As b) Comparación visual de colorimetría c) y d) Tiras reactivas de las muestras analizadas

En las fotografías de la Imagen 7 se pueden apreciar las tiras reactivas resultantes asociadas a las diferentes muestras. En el caso de la Imagen 7 d) no se observa una diferencia notable en el color de las tiras en la zona que reaccionaron, indicando que las 3 soluciones analizadas tienen una concentración de 3 mg/L si se compara con la colorimetría de referencia mostrada por el test (Imagen 7 a)). Por otro lado, en la Imagen 7 b) y c) se observa una ligera diferencia en la tonalidad del café, teniendo un color oscuro en la tira de referencia, y un color café un poco más claro en el caso de las tiras asociadas a las muestras M1 y M2, lo cual puede indicar que en realidad la concentración de As podría encontrarse en un valor entre 1.7 y 3 mg/l, dependiendo que tan claro sea el color ante la percepción del observador. Al ser una prueba semicuantitativa, no se pueden extraer valores exactos de la concentración de As en las muestras, sin embargo, puede ser una manera rápida para saber si las membranas están cumpliendo con el objetivo de eliminar el contaminante.

Por otro lado, en la Imagen 8 se presenta una fotografía de las membranas utilizadas para las pruebas de filtración, tomada a contra luz, donde es notoria una diferencia en el color de ciertas zonas de cada membrana, teniendo una mayor área oscura en el caso de M1, mientras que en M2 se pueden apreciar pocas áreas oscuras, lo cual se puede relacionar con la adsorción de As por la membrana. Esto sería coincidente con el test realizado a las muestras, ya que en la Imagen 7 c) la tira reactiva correspondiente a M1 manifiesta un color ligeramente

más claro que la tira reactiva asociada a M2, por lo que se podría considerar que sí hubo una eliminación de arsénico por parte de las membranas, no obstante, puede que la concentración de la solución utilizada para estas pruebas fue demasiado alta comparada con el área de las membranas, lo que pudo provocar una saturación del material impidiendo una mayor filtración del contaminante.

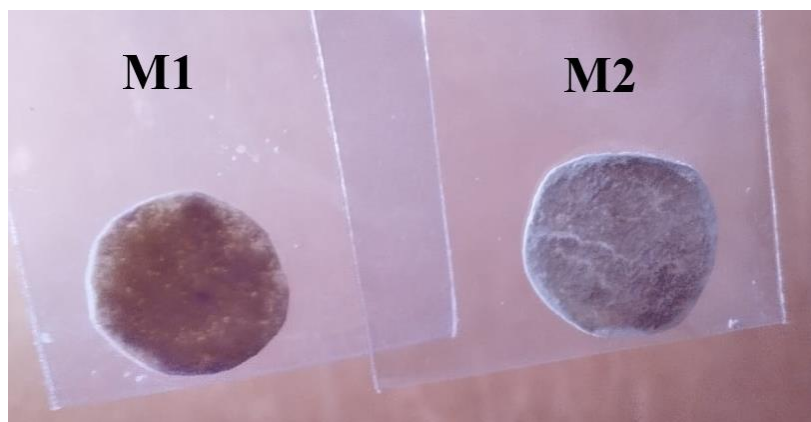


Imagen 8. Fotografía a contra luz de membranas utilizadas para pruebas de filtración de As

Con base en los resultados anteriores, se puede inferir que la membrana hecha con el material CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs (M1) fue más efectiva en la eliminación de arsénico en agua comparada con la membrana que se realizó con el material L.CB-Café.400°C@TiO₂ NPs (M2). Si esto es relacionado con el factor I_D/I_G de cada material, la muestra L.CB-Café.400°C resultó con un valor de 0.652 lo que puede indicar una mayor porosidad que la muestra de CB-Berro, la cual tuvo un valor de 0.847, a pesar de eso, la segunda tuvo una mayor reducción aparente de As.

Esto puede deberse a factores como la profundidad del poro, ya que es posible que un material con un área superficial grande tenga poros poco profundos mientras que un material con área superficial menor puede tener poros más profundos. Este puede ser el caso del CB-Berro, al tener poros más profundos, favorece la adsorción de contaminantes [77] [78].

CONCLUSIONES

Se lograron obtener dos membranas con las muestras CB-Berro.400°C.N₂ H₂ y L.CB-Café.400°C.N₂ H₂ con nanopartículas de dióxido de titanio mediante química verde, y se realizaron pruebas preliminares de adsorción, a partir de una solución de óxido de As(III) en agua con una concentración de 3mg/l.

Las pruebas preliminares para determinar si hubo un cambio de concentración de As en la solución filtrada por las membranas, es una prueba visual para análisis semicuantitativos, por lo tanto, para tener resultados más precisos, se debe hacer un análisis con la técnica de espectrometría de emisión atómica de plasma.

En el caso de la membrana realizada con CB-Berro@TiO₂ NPs, se obtuvo un ligero cambio en la concentración de As con un valor entre 1.7- 3 mg/l.

La membrana realizada con el composite L.CB-Café @TiO₂ NPs, no mostró un cambio perceptible en la prueba preliminar de adsorción de As.

Se obtuvieron diversas muestras de Carbon Black con diferentes grados de oxidación, mediante tratamientos térmicos variando la temperatura, el flujo de gas y el tiempo.

Se logró la obtención de materiales compuestos por Carbon Black con carbones obtenidos a partir de biomásas con el objetivo de dopar las muestras con nitrógeno, consiguiendo muestras de CB-Café, CB-Brócoli y CB-Berro.

Se lograron distintas muestras de nanopartículas de TiO₂ mediante síntesis verde, utilizando extracto natural de brócoli como agente reductor e isopropóxido de titanio como precursor, obteniendo tamaños de 28 a 75 nanómetros.

Se obtuvieron tres nanocompositos: CB@TiO₂ NPs, CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs y L.CB-Café.400°C@TiO₂ NPs.

Con el fin de caracterizar las muestras de los diferentes tipos de CB, las nanopartículas de TiO₂ y los nanocompositos CB-Berro.400°C@TiO₂ NPs, L.CB-Café.400°C@TiO₂ NPs, se implementaron técnicas SEM, Raman y EDS.

En las imágenes SEM del CB se logró observar el cambio en el material dependiendo las condiciones del tratamiento térmico dado; sus partículas con estructura esférica comienzan a romperse debido a la energía proporcionada por la temperatura y el flujo de gases.

Cuando al CB se le agregó carbón obtenido a partir de biomasa, se notó un cambio drástico en la morfología del material, pasando de partículas esféricas a estructuras complejas con zonas porosas y formación de paredes de carbono.

Los espectros Raman de las muestras de CB presentaron la banda G, D y 2D en todos los casos, sin embargo, en la deconvolución de los espectros, se puede observar que cada muestra está compuesta por diferentes bandas, en su mayoría correspondientes a defectos encontrados en estructuras gráficas.

La muestra L.CB-Café.400°C.N₂ H₂ tuvo el mayor contenido de carbono gráfico con un valor de 0.652 en la relación I_D/I_G, el cual se encuentra cercano a valores reportados para carbones con una estructura ordenada como el caso del grafeno con pocos defectos.

El cambio del tamaño de partícula, obtenido mediante la técnica DLS, en las diferentes muestras de nanopartículas de TiO₂ se debe a diferentes factores como la dispersión de la muestra, el tipo de extracto utilizado (agua o etanol), y la concentración del mismo.

En las imágenes SEM de las NPs de TiO₂ muestran un tamaño aparentemente mayor que el obtenido por DLS, esto puede deberse a la aglomeración de las nanopartículas ya que en el primer caso se caracterizan en polvo, mientras que en DLS se analiza la muestra líquida y dispersa.

Las caracterizaciones realizadas a los nanocompositos, destacan características del TiO₂, sugiriendo un recubrimiento de las nanopartículas sobre el Carbon Black.

El espectro Raman del composite CB-Berro con TiO₂ NPs muestran bandas en 1368 cm⁻¹, 1684 cm⁻¹ y 2918 cm⁻¹. Estas pueden corresponder a las bandas D, G y 2D, las cuales probablemente se recorrieron debido a defectos en las estructuras de carbono.

En el caso de las muestras CB@TiO₂ NPs y CB-Berro@ TiO₂ NPs, el espectro FTIR muestra vibraciones de enlaces correspondientes al TiO₂ y al CB, además, en el análisis EDS se

encuentran componentes de ambos materiales, por lo que se puede comprobar que el material resultante en ambos casos, sí es un composite.

En general, a pesar de que los materiales utilizados para hacer la membrana muestran características que pueden favorecer la eliminación de metales pesados en agua, las pruebas preliminares pudieron mostrar lo contrario por diferentes factores, como lo es la concentración de la solución de óxido de As (III), ya que, si es muy alta y el área de la membrana es pequeña, se puede saturar con rapidez y deja de adsorber el contaminante.

Para obtener mejores resultados en las pruebas de concentración de As, se puede hacer más de una filtración a la solución inicial o hacer un dispositivo que permita que el agua contaminada pase a través de más de una membrana.

TRABAJO FUTURO

El presente trabajo cumplió con todos los objetivos planteados, a excepción del estudio del efecto del tiempo y la concentración de As a pH neutro en las pruebas de adsorción de As(III), ya que solo se hicieron pruebas preliminares, sin embargo, esto da la oportunidad de realizar diferentes pruebas en un futuro, como lo son la variación de la concentración de la solución de óxido de As(III) o la variación en el número de veces que se puede filtrar la solución, para poder evaluar cómo impacta en la concentración final de As, estos resultados se pueden evaluar mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma para conocer valores específicos en la concentración.

Además, se puede profundizar el análisis de las muestras de CB con diferentes grados de oxidación, ya que presentaron morfologías porosas que pueden ser caracterizadas mediante la técnica BET y obtener el área superficial de las muestras. Esta caracterización también se puede hacer para el caso de las nanopartículas de TiO_2 ya que, al disminuir su tamaño, el área superficial incrementa. Por otro lado, no solo se pueden analizar fenómenos de adsorción, sino también se podrían hacer pruebas de fotocatalisis, para ver cómo impacta en el funcionamiento de la membrana, así como analizar con mayor profundidad el fenómeno del cambio en el valor del band-gap del material.

Finalmente, se podría hacer un dispositivo con membranas del mismo o diferentes diámetros de poro, para optimizar la eliminación de metales pesados en agua.

Referencias

- [1] IMCO, «Aguas en México: ¿escasez o mala gestión?,» Ciudad de México, 2023.
- [2] UN-Water, « Summary Progress Update 2021 – SDG 6 – water and sanitation for all,» Geneva, 2021.
- [3] J. Podgorski y M. Berg, «Global threat of arsenic in groundwater,» *Science*, vol. 368, pp. 845-850, 2020.
- [4] M. Tolins, M. Ruchirawar y P. Landrigan, «The developmental neurotoxicity of arsenic: cognitive and behavioral consequences of early life exposure,» *Ann Glob Health*, vol. 80, n° 4, p. 303, 2014.
- [5] S. Zuñiga Martínez, Ó. F. Ibáñez Hernández y J. Plata Mendoza , «Métodos de remoción de metales en aguas para consumo humano: Una revisión,» *CULCYT. Cultura Científica y Tecnológica*, vol. 19, n° 2, pp. 12-27, 2022.
- [6] M. Rodríguez, G. Rodríguez, J. Serodes y R. Sadiq, «SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN DEL AGUA POTABLE: FORMACIÓN, ASPECTOS SANITARIOS Y REGLAMENTACIÓN,» *Interciencia*, vol. 32, n° 11, 2007.
- [7] Y. Jiménez Prieto y G. Esperanza Pérez, «EVALUACIÓN DE LA CLORACIÓN ALCALINA CON HIPOCLORITO DE SODIO COMERCIAL EN EL TRATAMIENTO DE CIANUROS ALCALINOS ALTAMENTE PELIGROSOS,» *REVISTA CUBANA DE QUÍMICA*, vol. XVII, n° 3, p. 85, 2005.
- [8] J. Lluís Berdonces, «La problemática del tratamiento del agua potable,» *MEDICINA NATURISTA*, vol. 2, n° 2, pp. 69-75, 2008.
- [9] M. Shaaban, H. Ibrahim y K. El-Moselhy, «Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Multi-Metals and Antibiotics Resistant Bacterium Isolated from the Red Sea, Egypt,» *American Journal of Microbiological Research*, vol. 3, n° 3, pp. 93-106, 2015.
- [10] Y. Liao, C.-H. Loh y F. Anthony, «Review: Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications,» *Progress in Polymer Science*, vol. 77, pp. 69-94, 2018.

- [11] Bluegold, «Bluegold,» Mayo 2020. [En línea]. Available: <https://www.bluegold.es/es/comparativa-de-membranas-para-el-tratamiento-de-aguas/>. [Último acceso: 12 Septiembre 2023].
- [12] M. Khayet, M. N. Abu Seman y N. Hilal, «Response surface modeling and optimization of composite nanofiltration modified membranes,» *Journal of Membrane Science*, pp. 113-122, 2010.
- [13] F. Nava Alonso, *¿Arsénico en agua potable?*, CDMX: CIENCIA Y DESARROLLO. CONACYT, 2019.
- [14] S. Ashraf, A. Siddiqi y S. Qaisar, «Titanium-based nanocomposite materials for arsenic removal from water: A review,» *Heliyon*, 2019.
- [15] S. Abubakar, H. Muktar y M. Suleiman, «A Review on Heavy Metals Contamination in Water and Soil: Effects, Sources and Phytoremediation Techniques,» *Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 2, n° 2, pp. 21-27, 2017.
- [16] M. Liess y R. Schulz, «A qualitative sampling method for monitoring water quality in temporary channels or point sources and its application to pesticide contamination,» *Chemosphere*, vol. 51, n° 6, pp. 509-513, 2003.
- [17] Inamuddin, M. Ahamed y E. Lichtfouse, «Water Pollution and Remediation: Heavy Metals,» de *Environmental Chemistry for a Sustainable*, Springer Nature, 2021, p. 200.
- [18] A. Pohl , «Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents,» *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 231, 2020.
- [19] C. Zamora Ledezma, D. Negrete-Bolaay, F. Figueroa y V. H. Guerrero, «Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 22, pp. 2352-1864, 2021.
- [20] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*, Berlin/Boston: De Gruyter, 2021.
- [21] R. Zakhar y J. Derco, «An overview of main arsenic removal technologies,» *Acta Chimica Slovaca*, vol. 11, n° 2, pp. 107-113, 2018.
- [22] A. Kafle, A. Timilsina y A. Bhattarai, «Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents,» *Environmental Advances*, vol. 8, pp. 2666-7657, 2022.
- [23] P. A. Tintya Alvizuri y E. M. Villena Martínez, «REVIEW OF MEMBRANE TECHNOLOGIES IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS IN SURFACE

WATERS FOR HUMAN CONSUMPTION,» de *24th International Congress on Project Management and Engineering* , Alcoy, 2020.

- [24] T. Saleh Abdo y V. Kumar Gupta, «An Overview of Membrane Science and Technology,» de *Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, 2016, pp. 1-23.
- [25] L. Liu, X. Biao y S. Luo , «APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY IN THE REMOVAL OF HEAVY METAL,» Elsevier, 2019.
- [26] C. M., Ultrafiltration handbook, Technomic Publishing Co. Inc, 1986.
- [27] J. B. Donnet, Carbon Black : Science and Technology, MARCEL DEKKER INC., 1993.
- [28] O. Salhi y M. El Rhazi, «Cysteine combined with carbon black as support for electrodeposition of poly (1,8-Diaminonaphthalene): Application as sensing material for efficient determination of nitrite ions,» *Arabian Journal of Chemistry*.
- [29] S. Khodabakhshi , . P. F. Fulvio y E. Andreoli, «Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing,» *Carbon*, vol. 162, pp. 604-649, 2020.
- [30] C. G. Robertson y N. J. Hardman , «Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber: Perspective on the Original Polymer Nanocomposite,» *Polymers*, vol. 13, nº 4, p. 538, 2021.
- [31] W. Young Choi y C.-Y. Jung, «Ionomer immobilized onto nitrogen-doped carbon black as efficient and durable electrode binder and electrolyte for polymer electrolyte fuel cells,» *Electrochimica Acta* , 2022.
- [32] K. Amornwachirabodee, T. Sukmanee y o. Ramasoota, «Oxidized Carbon Black: Preparation, Characterization and Application in Antibody Delivery across Cell Membrane,» *Nature*, vol. 8, 2018.
- [33] A. Kusior, J. Banas y A. Trenczek-Zajac , «Structural properties of TiO₂ nanomaterials,» *Journal of Molecular Structure*, pp. 327-336, 2018.
- [34] K. Hemalatha y S. k. Balasingam, «Dye-Sensitized Solar Cells: History, Components, Configuration, and Working Principle,» de *Interfacial Engineering in Functional Materials for Dye-Sensitized Solar Cells*, WILEY, 2019, pp. 1-16.
- [35] J. E. S. Haggerty, L. T. Schelhas y D. A. Kitchaev, «High-fraction brookite films from amorphous precursors,» *Nature Scientific Reports volume*, vol. 7, nº 15232, 2017.
- [36] F. Parrino y L. Palmisano, «Titanium Dioxide (TiO₂),» de *Metal Oxides Series*, ELSEVIER, 2021.

- [37] M. Waghmode, A. Gunjal y N. Nawani, «Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation,» *Springer Nature*, vol. 1, n° 310, 2019.
- [38] N. Saqib y . M. Rahim, «Glass beads immobilized doped TiO₂ NPs with enhanced adsorption efficiency for arsenic(III) from aqueous solution,» *Springer Nature*, vol. 2, n° 619, 2020.
- [39] A. Farhan, M. Zulfiqar y S. Samiah, «Removal of Toxic Metals from Water by Nanocomposites/Monohybrids through Advanced Remediation Processes and Photocatalytic Oxidation,» *Current Pollution Reports*, vol. 9, n° 3, 2023.
- [40] A. K. Mishra, C. M. Hussain y S. B. Mishra, *Emerging Carbon-Based Nanocomposites for Environmental Applications*, WILEY, 2020.
- [41] A. Öchsner, L. F. da Silva y H. Altenbach, «New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials,» de *Advanced Structured Materials Vol. 4*, Springer, 2013, pp. 171-233.
- [42] O. Kharissova, B. Kharisov y C. González, «Greener synthesis of chemical compounds and materials,» *The Royal Society of Chemistry*, vol. 6, 2019.
- [43] A. Salman, «Application of Nanomaterials in Environmental Improvement,» de *Nanotechnology and the Environment.*, IntechOpen, 2020, pp. 1-16.
- [44] S. Sharma, D. Verma y S. Khan, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018.
- [45] P. Raja y A. Barron, «Chemical Speciation,» de *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, LibreTexts, pp. 4.3.1-4.3.12.
- [46] EDINBURGH INSTRUMENTS, [En línea]. Available: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>. [Último acceso: 29 Febrero 2024].
- [47] Malvern Instruments, *Zetasizer nano series, user manual: Size theory*, United Kingdom, 2013.
- [48] O. Valdés, A. Marican y Y. Maribal, «Selective and Efficient Arsenic Recovery from Water through Quaternary Amino-Functionalized Silica,» *Polymers*, vol. 10, n° 6, p. 626, 2018.
- [49] R. Gómez Hernández, Y. Panecatí-Bernal y M. Á. Méndez-Rojas, « High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires,» *Heliyon*, vol. 5, pp. 2405-8440, 2019.

- [50] U. Shanker, C. Hussain y M. Rani, *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, Elsevier, 2021.
- [51] R. A. Rodríguez Jiménez, Y. Panecatí Bernal y J. Alvarado, «Influence of Ethanolic Plant Extracts on Morphology and Size Distribution of Sol-Gel Prepared TiO₂ Nanoparticles,» *ChemistrySelect*, vol. 6, nº 16, pp. 3958-3968, 2021.
- [52] S. J. Rochfort y R. Jones, «Chapter 30 - Glucosinolate Phytochemicals from Broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L.) Seeds and Their Potential Health Effects,» de *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*, Science Direct, 2011, pp. 253-261.
- [53] M. Kapur, K. Soni y K. Kohli, «Green Synthesis of Selenium Nanoparticles from Broccoli, Characterization, Application and Toxicity,» *Advanced Techniques in Biology & Medicine*, vol. 5, nº 1, 2017.
- [54] C. Nirmala, M. Bisht y O. Santosh, «Bamboo: A rich source of natural antioxidants and its applications in the food and pharmaceutical industry,» *Trends in Food Science & Technology*, vol. 77, pp. 91-99, 2018.
- [55] N. Chongtham y S. Haorongbam, «Nutritional Properties of Bamboo Shoots: Potential and Prospects for Utilization as a Health Food,» *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 10, nº 3, pp. 153-168, 2011.
- [56] J. Ju y W. Chen, «In situ growth of surfactant-free gold nanoparticles on nitrogen-doped graphene quantum dots for electrochemical detection of hydrogen peroxide in biological environments,» *Analytical Chemistry*, vol. 87, nº 3, 2015.
- [57] S. Hindi, M. Albureikan y A. Al-Ghamdi, «Synthesis, Characterization and Biodegradation of Gum Arabic-based Bioplastic Membranes,» *Nanoscience and Nanotechnology Research*, vol. 4, nº 2, pp. 32-42, 2017.
- [58] D. Picón, N. Torasso, J. R. Vega Baudrit, S. Cervent y S. Goyanes, «Bio-inspired membranes for adsorption of arsenic via immobilized electrospun nanofibers,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 185, pp. 108-118, 2022.
- [59] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong y P.-H. Tan, «Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices,» *Chemical Society Reviews*, vol. 47, pp. 1822-1873, 2018.
- [60] M. Youssry, F. Kamand, M. Magzoub y M. Nasser, «Aqueous dispersions of carbon black and its hybrid with carbon nanofibers,» *RSCAdvances*, vol. 8, p. 32119, 2018.

- [61] L. Bokobza, J. L. Bruneel y M. Couzi, «Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites,» *Journal of Carbon Research*, vol. 1, nº 1, pp. 77-94, 2015.
- [62] P. H. Tan, W. P. Han, A. Lombardo y A. C. Ferrari, «The shear mode of multilayer graphene,» *nature materials*, vol. 11, pp. 294-300, 2012.
- [63] A. Sadezky, H. Muckenhuber y U. Pöschl, «Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information,» *Carbon*, vol. 48, nº 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [64] M. Pawlyta, J. N. Rouzaud y S. Duber, «Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: spectral analysis,» *Carbon*, vol. 84, pp. 479-490, 2015.
- [65] Z. Li, L. Deng, I. A. Kinloch y R. J. Young, «Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres,» *Progress in Materials Science* , vol. 135, 2023.
- [66] R. Gómez Hernández, Y. Panecatl Bernal y M. Á. Méndez Rojas, «High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires,» *Heliyon*, vol. 5, nº 7, 2019.
- [67] Y. Zhang, L. Liu y S. Deng, «Ultra-high surface area and nitrogen-rich porous carbons prepared by a low-temperature activation method with superior gas selective adsorption and outstanding supercapacitance performance,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 355, pp. 309-319, 2019.
- [68] M. Inagaki, T. Masahiro, Y. Soneda y Takahiro Morishita, «Nitrogen-doped carbon materials,» *Carbon*, vol. 132, pp. 104-140, 2018.
- [69] D. B. Schuepfer, F. Badaczewski y P. J. Kla, «Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy,» *Carbon*, vol. 161, pp. 359-372, 2020.
- [70] L. Zheng, E. Birch y P. Kulkarni, «Correlation between Graphitic Carbon and Elemental Carbon in Diesel Particulate Matter in Workplace Atmospheres,» *Analytical Chemistry*, vol. 95, nº 6, pp. 3283-3290, 2023.
- [71] V. Nascimento, C. Schnorr y S. Lütke, «Adsorptive Features of Magnetic Activated Carbons Prepared by a One-Step Process towards Brilliant Blue Dye,» *Molecules*, vol. 28, nº 4, 2023.
- [72] A. Hashem, A. Abdel y S. Indris, «Anatase TiO₂ nanoparticles for lithium-ion batteries,» *Ionics*, vol. 24, pp. 2225-2934, 2018.

- [73] B. Avinash, V. Chaturmukha y A. Lamani, «Effect of particle size on band gap and DC electrical conductivity of TiO₂ nanomaterial,» de *INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS* , 2016.
- [74] M. Rafique, J. Jahangir, G. Nabi y I. Sadaf, «Investigation of Photocatalytic and Seed Germination Effects of TiO₂ Nanoparticles Synthesized by Melia azedarach L. Leaf Extract,» *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 29, pp. 2133-2144, 2019.
- [75] N. Pervez, M. Balakrishnan, S. Hasan y V. Naddeo, «A critical review on nanomaterials membrane bioreactor (NMs-MBR) for wastewater treatment,» *npj Clean Water*, vol. 3, nº 43, 2020.
- [76] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam y M. Muneer, «Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation,» *Materials Research Express*, vol. 4, 2017.
- [77] Y. Zhu, W. Wang, H. Yu y A. Wang, «Preparation of porous adsorbent via Pickering emulsion template for water treatment: A review,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 88, pp. 217-236, 2020.
- [78] M. Mariana, M. Danish y M. Amayreh, «Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption,» *Journal of Water Process Engineering*, vol. 43, 2021.