



**Universidad Michoacana de San Nicolás de
Hidalgo**



Facultad de Ingeniería Química

**Síntesis de nanopartículas de hierro depositadas sobre nanotubos
de carbono y su aplicación en la remoción de arsénico**

Tesis para obtener el grado de Ingeniero Químico

P.I.Q. José Anthony Castro Delgado

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-Director de Tesis: Dr. Julián López Tinoco

Morelia, Michoacán; Abril del 2021

Contenido

Resumen.....	3
1. Introducción.....	6
2. Antecedentes	8
3. Justificación.....	10
4. Objetivos	11
5 Hipótesis	12
6 Marco teórico.....	13
7 Metodología.....	39
8 Resultados.....	45
9 Conclusiones.....	56
10 Recomendaciones.....	57
11 Bibliografía.....	58

Resumen

Síntesis de nanopartículas de hierro depositadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la remoción de arsénico

Por:

José Anthony Castro Delgado

Marzo del 2021

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

El arsénico es un elemento con alto nivel de toxicidad, la concentración de éste en el agua potable provoca problemas severos a la salud humana. La presencia de arsénico en el medio ambiente ha sido una de las principales causas de contaminación en aguas superficiales y subterráneas. Por lo anterior, es importante proponer el uso de nuevas tecnologías para la remediación del agua contaminada con arsénico. La adsorción de arsénico requiere de adsorbentes eficientes y económicos, por lo cual los óxidos de hierro son los adsorbentes más utilizados para eliminar arsénico del medio acuoso, debido a su alta capacidad de adsorción, accesibilidad y bajo costo.

Para la síntesis de las nanopartículas de hierro se utilizaron como precursor el nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como agente tensoactivo y borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) fueron sintetizados por el método de rocío pirolítico utilizando alfa-pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. Los NTC se purificaron y funcionalizaron mediante un tratamiento ácido convencional. Los materiales producidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).

Para realizar la evaluación de la remoción de arsénico de las soluciones acuosas se utilizó espectrofotometría de absorción atómica (AA) haciendo variar el tiempo de retención. Se encontró que los nanotubos de carbono con nanopartículas de hierro presentan una mayor capacidad de remoción en comparación con los NTC funcionalizados.

Palabras clave: Nanopartículas de hierro, nanotubos de carbono, arsénico, adsorción, nanotubos de carbono de pared múltiple.

Abstract

Synthesis of iron nanoparticles deposited on carbon nanotubes and their application in arsenic removal.

By:

José Anthony Castro Delgado

March 2021

Supervisor: Dr. Rafael Huirache Acuña

Arsenic is a highly toxic element, and its concentration in drinking water causes severe human health problems. Arsenic in the environment has been a major cause of contamination in both surface and groundwater. It is therefore important to propose the use of new technologies for the remediation of arsenic-contaminated water. Arsenic adsorption requires efficient and economical adsorbents, so iron oxides are the most commonly used adsorbents to remove arsenic from the aqueous environment, due to their high adsorption capacity, accessibility and low cost.

For the synthesis of the iron nanoparticles, the precursor used was Iron (III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT) as a surfactant and sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent. Multi-wall carbon nanotubes (CNTs) were synthesized by the pyrolytic dew method using alpha-pinene as a carbon source and ferrocene as a catalyst. CNT was purified and functionalized by conventional acid treatment. The materials produced were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD).

Atomic absorption spectrophotometry (AA) was used to perform the arsenic removal assessment of aqueous solutions, varying retention time. Carbon nanotubes with iron nanoparticles were found to have a higher removal capacity compared to functionalized CNTs.

Keywords: Iron nanoparticles, carbon nanotubes, arsenic, adsorption, multi-walled carbon nanotubes.

1. Introducción

Generalmente, el prefijo nano se aplica a la escala comprendida entre 1-1000 nm, acotándose a 100 nm debido a ciertas funciones, debido a que a partir de este valor se observan cambios significativos en las propiedades del material. Según la "National Nanotechnology Initiative" de los Estados Unidos, la nanotecnología se refiere a la investigación y desarrollo tecnológico a nivel atómico, molecular o macromolecular, en el rango de 1 a 100 nm, para proporcionar una comprensión fundamental de los fenómenos y materiales en la nanoescala, y, por otra parte, crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas con propiedades y funciones novedosas debido a sus tamaños (Del Rio Clar, 2013).

La nanotecnología puede ser aplicada en la resolución o mejoramiento de problemas relacionados con la calidad del agua, siendo la síntesis de nanopartículas una alternativa a estudiar. Es posible proveer soluciones a problemas del agua mediante la remoción de contaminantes tales como: bacterias, virus, metales pesados o plaguicidas (Starbird-pérez, Montero-campos, & De, 2015). Es una alternativa económica, eficiente y menos contaminante respecto a otros métodos más tradicionales en el tratamiento del agua.

Los nanotubos de carbono (NTC) son alótropos del carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos. Fueron descubiertos accidentalmente por S, Iijima. ya que en un principio se pensó que eran fulerenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original. muestran distinto diámetro y geometría interna (Andrade Guel, López López, & Sáenz Galindo, 2012). Estos materiales presentan atractivas propiedades físicas como son su densidad, resistencia y conductividad térmica. Entre las aplicaciones descritas para los NTC están su uso como biosensores, agentes con propiedades antibacterianas y como material adsorbente.

Los nanotubos de carbono poseen una elevada área superficial, su estructura en capas es ideal para almacenar diversos elementos y sustancias químicas. En

estudios recientes los nanotubos han sido adsorbentes de: nicotina y alquitrán del humo de los cigarrillos, tintas reactivas, compuestos orgánicos volátiles (n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-ciclohexano, benceno, tricloroetileno), microcistinas, iones metálicos divalentes y trihalometanos del agua ($CHCl_3$, $CHBrCl_2$ y $CHBr_3$). Entre los adsorbentes de iones metálicos tóxicos (carbón activado, zeolitas, biomateriales, resinas, entre otros) los investigadores están interesándose por los NTC debido a su alta capacidad de adsorción. Este proceso se ha estudiado con algunos iones divalentes como: Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} .

En los estudios, los nanotubos han mostrado gran potencial en la adsorción, sus futuras aplicaciones se proyectan en el cuidado del medio ambiente; en la remoción de iones tóxicos de las aguas residuales de procesos industriales (Mart, Carri, Berm, & Cartagena, 2012).

Con ayuda de surfactantes, los NTC pueden soportar otros compuestos nanoparticulados en su superficie. Los surfactantes son agentes químicos "activos en superficie" (su nombre es un acrónimo inglés: "surfactant", de **surface**, superficie; **active**, activo, y **-ant**, -ante); cuando los surfactantes se disuelven en agua se concentran en interfases, como agua-aire o agua-aceite, y ejercen diversas funciones: humedecen, emulsifican, dispersan y solubilizan; favorecen o impiden la formación de espuma; son antiestáticos y lubricantes; también dan brillo y afectan a ciertas propiedades reológicas.

En este trabajo se empleó el método de microondas, para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple, y así, determinar la compatibilidad de ambos compuestos y su evaluación en la remoción de arsénico del agua.

2. Antecedentes

Las partículas de óxido de hierro tienen un enorme potencial en varios campos por sus propiedades físico-químicas, además de su posibilidad de ser recubiertas o recubrir otros materiales, y agregado a eso, las ventajas ya conocidas de las nanopartículas, han adquirido gran relevancia en los campos de la nanociencia y nanotecnología. Los óxidos presentan especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, como agentes anticorrosivos, en procesos de tratamiento de aguas residuales y como adsorbentes de metales pesados (Corredor & Echeverría, 2007).

Hasta el momento, muchas tecnologías para remover arsénico de un sistema acuoso han sido desarrolladas, y la técnica de adsorción se está volviendo cada vez más popular por su simplicidad, potencial de regeneración y operación libre de lodos. En estudios anteriores, algunos carbonos activados se desarrollaron utilizando aguas lodosas residuales orgánicas y se analizaron para la eliminación de As (III) y As (V) del agua. Sin embargo, se descubrió que el carbón activado fue mucho menos efectivo para eliminar el arsénico, pero eficiente para eliminar el mercurio de la solución acuosa. Según estudios previos, óxidos de hierro, incluidos oxihidróxidos e hidróxidos tal como el óxido férrico hidratado amorfo (FeOOH), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), y hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), son prometedores materiales adsorbentes efectivos para remover del agua ambos As (III) y As (V) (Zhang & Itoh, 2005).

La adsorción está evolucionando como primera línea de defensa. La adsorción selectiva utilizando materiales biológicos, óxidos minerales, los carbonos activados o resinas poliméricas ha generado una gran motivación en el tema. Uno de los adsorbentes de bajo costo para la remoción de arsénico es el óxido de hierro, tanto con recubrimiento de arena o sin ese recubrimiento; este último en agua para beber con un pH de 7.5, con un rango de concentración de 100-800 mg/L y una temperatura de $27 \pm 2^\circ\text{C}$, presenta una capacidad de 0.006 mg/g de As (III). (Mohan & Pittman, 2007).

La síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) por el proceso de rocío pirolítico (Spray Pyrolysis) de una materia prima biorenovable como lo es el aceite de trementina, mezcla natural de terpenos obtenidos de la destilación de la resina de la goma extraída de los árboles vivos de pino y cuyos componentes principales son el α -pineno y β -pineno a concentraciones de $\sim 65\%$ y 30% respectivamente. En donde la temperatura óptima encontrada para producir un alto rendimiento ($\sim 193\%$) de MWCNT es de 800°C y donde se descubrió que el α -pineno puro es más activo en la producción de MWCNT cristalinos que el β -pineno puro. (Lara-Romero et al., 2011)

Para el proceso, brevemente, un tubo vycor con dimensiones de 0.9 cm de diámetro interno y 23 cm de longitud, unido a un dispositivo neumático utilizado como atomizador de solución y un horno cilíndrico (thermolyne 1200) equipado con un controlador de temperatura de alta precisión (± 1 K) fue usado para lograr la temperatura de reacción deseada (Lara-Romero et al., 2011).

El ferroceno como catalizador produjo altas cristalinidades en MWCNT. Mezclas de ferroceno/ α -pineno a una concentración de 37 mg/ml y 5000 sccm de flujo fueron las condiciones óptimas para obtener el mayor rendimiento de NTC cristalinos a un nivel fijo (Lara-Romero et al., 2017).

3. Justificación

El arsénico es un metal tóxico común en los ecosistemas naturales, su presencia en agua puede generar reacciones geoquímicas; en descargas de residuos industriales, en el uso de pesticidas en agricultura, está presente este metal, puede desarrollar cáncer en la piel, también se ha observado que ingerir arsénico aumenta el riesgo de desarrollar cáncer del hígado, la vejiga y los pulmones. Es por esto que es importante proponer el uso de nuevas tecnologías para la remediación del agua contaminada con arsénico. La adsorción de arsénico requiere de adsorbentes eficientes y económicos, siendo los óxidos de hierro y los nanotubos de carbono adsorbentes útiles para eliminar arsénico del medio acuoso.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro sobre nanotubos de carbono de pared múltiple mediante síntesis asistida por microondas para la remoción de arsénico de soluciones acuosas.

4.2 Objetivos específicos

1. Determinar los parámetros que permitan lograr el mayor control de tamaño y dispersión durante la depositación de nanopartículas de hierro sobre los nanotubos de carbono (NTC) mediante la síntesis asistida por microondas variando el uso de reductor.
2. Caracterizar las nanopartículas depositadas sobre los NTC mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).
3. Evaluar la capacidad de remoción de arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica. Las variables de estudio son: tipo de adsorbente y el tiempo de residencia.

5 Hipótesis

El control de los parámetros de síntesis en el método asistido por microondas permitirá la formación de nanopartículas de óxido de hierro sobre los nanotubos de carbono de pared múltiple, con una gran dispersión de las nanopartículas sobre esta superficie. Esta dispersión, otorgará una mayor área de contacto con el agua que contiene arsénico. Lo anterior permitiría la remoción de arsénico del agua por medio de adsorción.

6 Marco teórico

6.2 Arsénico

El arsénico (As) es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como procesos antropogénicos (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, y uso como aditivos de piensos).

El arsénico es un elemento extremadamente tóxico para el organismo humano y no solo en concentraciones altas, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de arsénico (por ejemplo, por ingestión de agua) tiene efectos negativos crónicos para la salud. Por eso, el arsénico en las aguas superficiales (ríos, lagos, embalses) y subterráneas (acuíferos) susceptibles de ser utilizadas para consumo, constituye una gran amenaza para la salud. Ello es así, que ha llevado a organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (Directiva 98/83) o la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) a establecer la reducción del límite del contenido de arsénico en agua de consumo.

Hasta hace pocos años, el arsénico no estaba entre los constituyentes que son analizados rutinariamente en las aguas de consumo, por lo que la información sobre su distribución no es tan bien conocida como para otros constituyentes. Sin embargo, los datos de los últimos años son concluyentes: en muchos casos la concentración de arsénico en las aguas destinadas a consumo excede los límites establecidos. (Lillo, 2008)

Estudios recientes permitieron determinar que el arsénico produce alteraciones en la proliferación de los linfocitos en individuos que ingieren agua contaminada con este mineral, actuando como un agente inmunosupresor, así como se han observado efectos genotóxicos, lo cual hace suponer que el efecto de este mineral concuerda con su carácter tóxico acumulativo, que condiciona su toxicidad crónica (Osicka, Giménez, Garro, & a, 2000).

Se han citado contenidos altos de arsénico en aguas naturales en diversos ambientes, aunque se encuentran las mayores concentraciones en las aguas subterráneas. Las concentraciones altas en estas últimas no se restringen a determinadas condiciones o ámbitos, apareciendo en acuíferos en condiciones oxidantes y de pH alto, acuíferos en condiciones reductoras, acuíferos con circulación geotermal, acuíferos afectados por procesos ligados a la actividad minera o relacionados con depósitos minerales, y acuíferos ligados a otros procesos antropogénicos (actividad industrial, asentamientos urbanos, actividad agropecuaria, etc.). Sin embargo, la mayor parte de los acuíferos con contenidos altos de arsénico tienen un origen ligado a procesos geoquímicos naturales. A diferencia de la contaminación antropogénica, la cual genera una afección de carácter más local, la ocurrencia de concentraciones altas de arsénico de origen natural afecta a grandes áreas. Los numerosos casos de “contaminación” natural de aguas subterráneas por arsénico que existen en el mundo están relacionados con ambientes geológicos muy diferentes: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas, formaciones volcano-sedimentarias, distritos mineros, sistemas hidrotermales actuales, cuencas aluviales terciarias y cuaternarias, etc. (Lillo, 2008).

Su presencia es un tema de gran interés en países como Argentina, Chile, Brasil, Perú, Bolivia, México, Tailandia, Bangladesh, China, India y Estados Unidos de América, en los cuales se han producido serios casos de contaminación. En diversas regiones del mundo se han descrito enfermedades hídricas asociadas a la presencia de arsénico: en Antofagasta (Chile), Minas Gerais (Brasil), Salvador de Arriba y

Coahuila (México), en Taiwan, Formosa y posiblemente Perú y Bolivia en la Puna de Atacama (Lillo, 2008).

En México, el agua subterránea representa la única fuente permanentemente disponible para muchas zonas áridas y semiáridas, dado que más de la mitad del territorio del país se encuentra dominado por condiciones climáticas secas. En tanto que en las regiones húmedas el recurso ayuda a compensar la variación temporal de la precipitación. Los acuíferos de México contienen una considerable reserva de agua: muchas cuencas hidrológicas incluyen acuíferos regionales cuyas áreas van de algunos cientos a miles de kilómetros cuadrados con un espesor de varios miles de metros. En términos generales los acuíferos están compuestos, en los primeros cientos de metros de profundidad, de material clástico no consolidado de textura variable que sobre yace rocas consolidadas (ígneas o sedimentarias). Los acuíferos carbonatados con ambientes kársticos también son importantes, especialmente en la Península de Yucatán.

Se ha estimado que durante los últimos 40 años alrededor de 60,000 hectómetros cúbicos por año ($\text{hm}^3/\text{año}$) de agua han sido minados de los acuíferos a nivel nacional. La mayor parte de la reserva de agua útil se encuentra o ha estado almacenada dentro de los primeros cien metros de profundidad en los acuíferos más permeables, siendo ésta la más económicamente disponible y la que tiene mejor calidad. Se ha considerado también que existen grandes cantidades de agua almacenada hasta una profundidad de 400 metros. A pesar de que la reserva de agua subterránea es enorme, es importante señalar que ésta constituye en gran parte un recurso no renovable y que su uso presenta diferentes tipos de limitantes; por lo tanto, no debe ser considerada como una fuente inagotable.

Actualmente, se está extrayendo de los acuíferos de México un volumen total de 28,000 $\text{hm}^3/\text{año}$ para los usos siguientes: aproximadamente 71% para agricultura, 20% para abastecimiento público urbano (satisfaciendo en este caso las necesidades de 55 millones de habitantes), 6% para uso industrial y 3% para uso doméstico y

abrevadero. Como resultado de una excesiva extracción de agua subterránea aproximadamente 100 acuíferos se encuentran sobreexplotados.

La calidad del agua es otro asunto importante, pues está íntimamente relacionada con el tipo de ambiente hidrogeológico. Por ejemplo, en acuíferos de varios cientos de metros de espesor, especialmente en medios fracturados, la porosidad y la permeabilidad disminuyen con la profundidad debido a la carga litoestática de manera que la recarga de los acuíferos profundos es tan lenta que el agua subterránea se considera como "fósil". En este caso, las interacciones agua-roca a largo plazo resultan en un incremento de la salinidad del agua subterránea, no siendo recomendable esta última para la mayoría de los usos más comunes.

Las autoridades mexicanas del agua y de salud han detectado contaminantes naturales tales como fluoruros, hierro, manganeso y arsénico en algunos acuíferos, especialmente en las cuencas áridas del norte y centro del país. La presencia de altos niveles de arsénico en las aguas subterráneas para uso potable tiene importantes consecuencias para la salud humana.

México ha reducido sus límites máximos permisibles para agua potable de acuerdo con las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud. La normatividad mexicana establece una reducción de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ por año, comenzando desde un valor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta alcanzar un límite permisible de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ durante el periodo 2000-2005 (Secretaría de Salud, 2000). La norma actual de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ está siendo revisada y se planea que sea reducida a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ próximamente. Sin embargo, esto no es un asunto trivial ya que tiene implicaciones logísticas y económicas con un alto grado de complejidad. Aunque un estudio económico sobre las consecuencias que tendría reducir la norma a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ no ha sido instrumentado por el gobierno federal, es claro que los gastos resultantes de dicha reducción tienen que ser asumidos por la sociedad mexicana en su totalidad. Antes de realizar cualquier intento a fin de definir un nuevo límite permisible de arsénico en agua potable, es necesario primero determinar la magnitud de los problemas por la presencia de arsénico en las aguas

subterráneas de México (Arreguín Cortés, Chávez Guillén, Soto Navarro, & Smedley, 2010)



Figura 1 Localidades más documentadas con presencia de arsénico.

Tomada de (Arreguín Cortés et al., 2010)

6.3 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) son alótropos del carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos, fueron descubiertos accidentalmente por S. Iijima, ya que en un principio se pensó que eran fulerenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna. Dependiendo de este grado de enrollamiento, reciben el nombre de nanotubos de carbono de pared simple o nanotubos de carbono de pared múltiple. Estos últimos debido a su gran porosidad, son excelentes adsorbentes.

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés Single Wall Carbon Nanotubes) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito o grafeno (figura 6.2 b). Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar

abiertos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés Multiwall Carbon Nanotubes) tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros (figura 2 b). En ambos casos su principal característica, que daría lugar a un buen número de propiedades excepcionales, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros.

Las propiedades son diferentes en los SWCNT y los MWCNT. Dependen, además, fuertemente de sus dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo (vacantes o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones, inclinaciones, etc.). Pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir de cómo se enrollaría la hipotética lámina de grafito que daría lugar a nuestro nanotubo.(Iijima, n.d.).

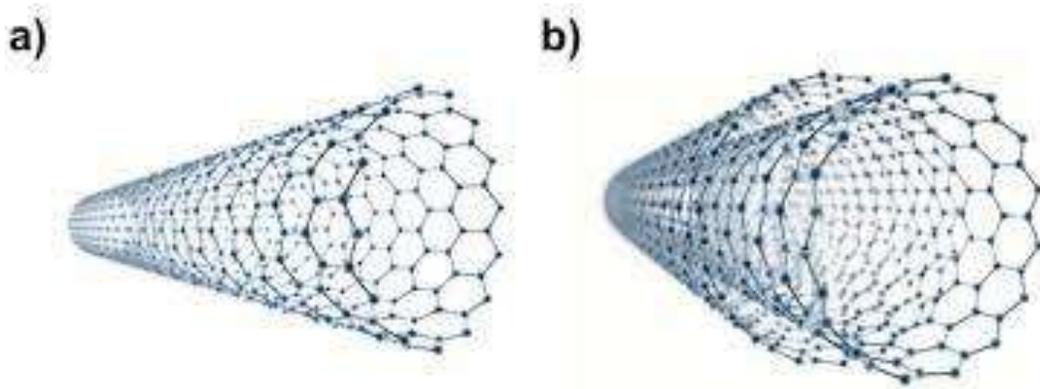


Fig. 2 Estructura de NTC de a) pared simple, y, b) pared múltiple.

Tomado de (Bernal-Ortega Pilar, Bernal M. Mar, Navarro Rodrigo, & López Valentín Juan, 2019)

Así como las nanofibras de carbono (CNF por sus siglas en inglés) que representan una forma más desordenada de los MWCNT, manteniendo su estructura tubular. Estos nanomateriales presentan atractivas propiedades físicas como son su densidad, resistencia y conductividad térmica, que resultan interesantes en la

formación de nuevos nanomateriales, por ejemplo, se han preparado materiales a base de MWCNT y polímeros con aplicaciones muy diversas.

Entre las aplicaciones descritas para los NTC están su uso como biosensores, como transportadores de fármacos, adsorbentes y agentes con propiedades antibacterianas (Andrade Guel et al., 2012)

El mayor problema que presenta este tipo de materiales a base de carbono es la pobre dispersión y solubilidad de los mismos. Gracias a la modificación superficial de los NTC, se puede modificar propiedades físicas de la superficie de esta nanopartícula, como lo son: la solubilidad y la dispersión, entre otras.

Se han modificado químicamente MWNTC empleando diferentes mezclas de ácidos orgánicos como H_2SO_4/HNO_3 entre otras rutas de funcionalización y/o modificación. Así también se han desarrollado diferentes metodologías para la alteración química de la superficie de los MWNTC. En la actualidad existen diversos reportes donde se han estudiados diversas modificaciones superficiales de NTC empleando distintos ácidos como oxidantes: mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico utilizando ultrasonido y trabajando a elevadas temperaturas para desarrollar pruebas de dispersión, además se cuenta con información donde se han utilizado diferentes tipos de oxidantes como ácido esteárico, mezclas ácidas como del H_2SO_4 y $KMnO_4$ asistido por ultrasonido; también se ha utilizado mezcla de $KMnO_4$ -ácido acético y modificaciones de MWNTC utilizando algunos peróxidos, entre otras modificaciones (Cabello & Barajas, 2014).

Muchas son las aplicaciones que pueden obtener importantes beneficios al incorporar nanotubos de carbono. Los materiales compuestos reforzados con nanotubos, las pantallas planas que utilizan los nanotubos como emisores de campo, los sensores biológicos y químicos para detectar sustancias contaminantes, la administración de fármacos o las pilas de combustible son sólo algunas de ellas. En general, sectores como electrónica, materiales, sensores, biotecnología, química,

energía, mecánica, instrumentación científica y fotónica podrían verse favorecidos por la introducción de nanotubos de carbono en muchos de sus productos.

La evolución de las publicaciones que tratan sobre aplicaciones de nanotubos de carbono presenta una tendencia ascendente en los últimos años, lo cual es una muestra del gran interés que suscitan. EE.UU. es el líder mundial en cuanto a número de publicaciones, pero también Asia es una región importante, debido en parte a la presencia en ella de importantes empresas electrónicas que pueden obtener grandes beneficios al incorporar nanotubos de carbono en sus productos. No hay que olvidarse tampoco de Europa, que también apuesta por estas nuevas tecnologías.

El mercado de las aplicaciones de los nanotubos de carbono es todavía muy incipiente. Sólo los materiales compuestos reforzados con nanotubos aparecen en accesorios deportivos como raquetas de tenis o bicicletas. Las aplicaciones electrónicas son muy prometedoras ya que en ellas los nanotubos de carbono permitirán continuar con la miniaturización progresiva que afecta a esta área y que se encuentra amenazada por los límites físicos de funcionamiento del silicio, a punto de ser alcanzados. Sin embargo, sólo hay prototipos electrónicos que incorporan nanotubos de carbono, todavía no hay productos comerciales debido a la falta de procesos industriales adecuados para su elaboración. Las tecnologías restantes que incorporan nanotubos de carbono muestran distintos grados de madurez para su acceso al mercado, pero ninguna se comercializa aún. Los nanotubos de carbono se presentan como una interesante alternativa para los fabricantes de multitud de productos que pretendan innovar, ya que prometen conseguir prestaciones inimaginables hasta ahora y revolucionar el mercado cuando irruman en él (Rivas Martínez, Ganzer, & Cosme Huertas, 2010).

Propiedad	Aplicación
Metálicos ($n-m=3i$).	Nanocircuitos: interconectores.
Semiconductores ($n-m \neq 3i$)	Nanocircuitos: diodos, transistores
Emisión de campo.	Pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopios electrónicos de barrido y nanotriodos.
Resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente (por fuerzas de Coulomb).	Filtros de radio frecuencia.
Comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.	Filtros de radio frecuencia.
Se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas.	Memorias.
Transforman la luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga.	Dispositivos optoelectrónicos.

Tabla 1 Aplicaciones electrónicas de los NTC.

Propiedad	Tipo de sensor
Cambio en la resistencia y capacidad al reaccionar químicamente con ciertas sustancias.	Sensores químicos.
Cambio en la resistencia provocado por fuerzas electrostáticas procedentes del	Sensores químicos de sustancias cargadas.

exterior.	
Cambio en la resistencia al ser sometidos a fuerzas mecánicas (presión, curvado, torsión): piezoresistividad.	Sensores mecánicos.
Cambio en la frecuencia de vibración al ser sometidos a una fuerza.	Sensores mecánicos resonantes.
Aumenta la resistencia con la temperatura.	Sensores térmicos.
Producen corriente eléctrica al ser calentados con determinadas longitudes de onda del espectro infrarrojo: piroelectricidad.	Sensores térmicos.
Producen corriente eléctrica al ser iluminados.	Sensores electromagnéticos.
Presentan fotoluminiscencia.	Sensores electromagnéticos.
Absorben luz visible e infrarroja.	Sensores electromagnéticos.
Emiten electrones cuando se estimulan con microondas.	Sensores electromagnéticos.
La corriente de electrones emitida (emisión de campo) depende de la presión de la cámara.	Sensores de presión por emisión de campo.

Tabla 2 Aplicaciones de los NTC como sensores.

6.4 Nanopartículas de hierro

El premio Nobel de Física Richard Feynman, fue el primero en vislumbrar la posibilidad de la manipulación de “átomo por átomo” (en el célebre discurso realizado en CALTECH), con el objetivo de manipular la materia a nivel atómico, y de comprender de mejor forma las leyes físicas que rigen al universo. Esta novedosa idea abrió nuevas fronteras del pensamiento, demostrándose en la actualidad que dichas hipótesis eran correctas, por estas razones se le considera a Feynman el padre de la nanotecnología moderna. Sin embargo, el mismo físico expresaba los límites tecnológicos existentes en esa época, para permitir el desarrollo de estas prometedoras técnicas, dado que no existían equipos especializados que acompañen las teorías que se estaban desplegando. En la actualidad existen dos combinaciones atómicas que son consideradas como nanopartículas de hierro, y se trata de la magnetita (Fe_3O_4) y de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Mineralógicamente la magnetita es una mena (mineral del que se puede extraer un elemento, un metal generalmente) común de hierro, estas conformaciones poseen 25 % de hierro en forma de magnetita.

La magnetita Fe_3O_4 , es un óxido de hierro, donde el 27.6 % de los átomos corresponden al elemento oxígeno (O_2) y el 72.4 % pertenecen a átomos de hierro (Fe). La proporción de los cationes puede expresarse de la siguiente manera: $\text{Fe}^{3+} (\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}) \text{O}_4$, los mismos que al cristalizarse forman un sistema cúbico centrado en la cara (FCC de oxígenos, $a = 8,40 \text{ \AA}$), donde se tiene un punto de red definido en las caras de los vértices y un punto definido en el centro geométrico de la cara. La estructura atómica molecular consta de 56 átomos en total, de los cuales 32 son de O y 24 son cationes (ion con carga eléctrica positiva, es decir, que ha perdido electrones) de Fe, de estos últimos 16 se encuentran en forma férrica (Fe^{3+}) y 8 están en su forma ferrosa (Fe^{2+}). Todas estas distribuciones atómicas permiten capas octaédricas y tetraédricas de hierro.

La estructura de magnetita (Fe_3O_4) se caracteriza por un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos (o estructura cristalina de espinela),

donde los espacios tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh) están parcialmente ocupados. En esta organización, los cationes de Fe^{2+} . Se colocan en los espacios Oh, mientras que los cationes Fe^{3+} lo hacen en los espacios Td y Oh, de la siguiente manera: $Fe_3O_4: [Fe^{3+}] Td [Fe^{3+}Fe^{2+}] OhO_4$.

Existe un creciente interés en la síntesis de las nanopartículas de hierro, debido a las propiedades físico-químicas que presentan las mismas, cuyas particularidades dependerá del tamaño (efecto cuántico y alta superficie específica), morfología (esféricas, cilíndricas, elípticas, etc.) y forma ingenieril (película, nanocristales autoensamblados, ferrofluidos, etc.).

Existen varias técnicas para sintetizar las nanopartículas, entre las principales se encuentran: co-precipitación, hidrotérmico, sol-gel, microemulsión, inyección de flujo, microondas, entre otras.

Las nanopartículas de óxido de hierro se pueden utilizar para eliminar residuos tóxicos, ya que el óxido de hierro a granel puede actuar como agente reductor y descomponer varios productos químicos tóxicos y compuestos en soluciones acuosas. Debido a la gran área de superficie, las nanopartículas son más eficientes en los tratamientos de aguas residuales.

La adsorción es el mecanismo que las nanopartículas utilizan para eliminar una sustancia (adsorbato), que se encuentre presente en un determinado compuesto líquido (de manera preferencial), esto se produce por el efecto de adhesión superficial del adsorbente (o sustrato), el cual, es el producto de las interacciones débiles de Van der Waals (fisorción) o de la formación de enlaces químicos (quimisorción) entre dos compuestos presentes (adsorbato y adsorbente).

La adsorción no debe confundirse con la absorción, ya que la segunda produce la asimilación de la sustancia en el interior de la fase absorbente, mientras que, en la adsorción, el adsorbato se fija únicamente en la superficie del adsorbente o sustrato, estableciéndose un equilibrio adsorción-desorción, de la siguiente manera:



El uso de nanopartículas para la eliminación de elementos contaminantes presentes en medios acuosos mediante la adsorción, es de marcado interés en los últimos años, dado que estas partículas a nanoescalas, presentan una mayor superficie específica y un aumento de las características magnéticas, por lo tanto, la eficacia para capturar elementos indeseados es relativamente mayor. Otras características también se ven afectadas por el aumento de la superficie específica, como, por ejemplo, la transformación de iones de alta toxicidad por reducción, dado que existe mayor área de contacto para los iones suspendidos

Las nanopartículas basadas en óxidos o hidróxidos de hierro, utilizan predominantemente el mecanismo de adsorción para atrapar a otras moléculas dentro de un soluto estable, ya que los cationes metálicos son adsorbidos por la sustitución de los metales o por complejación o complejación (reacciones en las que un metal o ión del mismo, se asocia o compleja con sustancias denominadas ligandos, formando complejos o compuestos de coordinación), también es posible la interacción del adsorbato con los grupos hidroxilos que se encuentran en la disolución. Por otro lado, la adsorción de los grupos químicos aniónicos, es realizada por el reemplazo de los grupos hidroxilos y la complejación de los grupos aniónicos con los metales presentes en la solución. En los medios acidificados, los compuestos aniónicos se fijan electrostáticamente a la superficie positiva del $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Hidróxido de Hierro II), esta adsorción está relacionada con el equilibrio presente entre el potencial de hidrogeno (pH) y la fuerza de las moléculas al disociarse (pKa), el cual se modifica entre los compuestos químicos.

Los compuestos a base de nanopartículas de hierro, son ampliamente utilizados para la remediación de compuestos contaminantes en los ecosistemas, por su baja toxicidad, relativa facilidad de obtención y abundancia en todo el planeta. (Mantuano, Jiménez, Fiallo, Rosado, & Robles, 2020)

En los últimos años la molienda y la aleación mecánicas han surgido como técnicas de síntesis alternativas. Éstas pueden ser consideradas como técnicas pulvimetalúrgicas. El método mediante el cual se elaboran las nanopartículas consiste en mezclar los polvos, aprovechando la energía mecánica del molino para

efectuar ya sea una aleación, una reacción química en estado sólido o bien únicamente la reducción del tamaño de la partícula. El proceso se lleva a cabo colocando una mezcla de polvos elementales (o pre-aleados) junto con una o varias bolas (el material puede ser acero de alta dureza, acero inoxidable o cerámica) en un recipiente (fabricado con ágata para prevenir la contaminación proveniente de la molienda). El recipiente es sometido a agitación, consiguiendo que el polvo de las partículas quede atrapado entre las bolas que chocan entre sí, logrando la trituration de estos materiales.

El proceso de molienda puede realizarse en seco o en húmedo, dependiendo de lo que se pretende obtener. La molienda en seco permite alear mecánicamente, así como el refinamiento de la partícula. La molienda en húmedo permite solo refinar el tamaño de la partícula.

La técnica de condensación de gas inerte permite preparar nanopartículas magnéticas de hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). En esta técnica el metal es evaporado a temperaturas muy altas (~ 1500 °C) hacia un gas no reaccionante de alta pureza (por ejemplo, helio). Al colisionar con el gas inerte los átomos metálicos pierden su energía cinética y se condensan sobre una punta fría en forma de un polvo ultrafino. La condensación y evaporación del material respectivo se llevan a cabo en una cámara al vacío llenada con helio a baja presión.

Generalmente las nanopartículas sintetizadas de esta forma son amorfas y presentan cierta cantidad de óxido en su superficie. La ventaja de este método es la posibilidad de controlar el tamaño final de los agregados modificando los parámetros del proceso como la temperatura, el tipo de gas y la velocidad de evaporación, lo cual permite la obtención de nanopartículas con bajo contenido de impurezas.

Los métodos químicos son posiblemente los más usados para el desarrollo de nanopartículas. En general estos métodos se basan en la precipitación de un núcleo constituido por unos pocos átomos metálicos y su posterior crecimiento. Si el proceso de crecimiento logra controlarse de manera adecuada, es posible obtener una distribución monodispersa del tamaño de las nanopartículas. El procedimiento general se realiza mediante la solución de sales que contienen el metal específico.

En presencia de un líquido con un pH adecuado las sales se descomponen liberando los iones metálicos. Estos iones tienden a unirse formando partículas, y si el crecimiento de dichas partículas se bloquea cuando son pequeñas (en el rango de los nanómetros) se obtienen las nanopartículas. Con el fin de bloquear el crecimiento de la partícula estos métodos pueden incluir agentes de recubrimiento (surfactantes) que se adhieren a los átomos metálicos o a la superficie del núcleo, evitando que se unan más átomos, controlando así el crecimiento de las nanopartículas. En otros casos estos agentes interactúan fuertemente con los átomos de la superficie de las nanopartículas, modificando la estructura electrónica y por tanto sus propiedades. El producto final suele ser del orden de miligramos, sin embargo, hay algunos métodos que permiten preparar grandes cantidades de nanopartículas.

En el método de síntesis por óxido-reducción se pueden obtener nanopartículas mediante la pérdida de los electrones de un átomo y su ganancia por otro átomo. La ganancia de electrones recibe el nombre de reducción y la pérdida de electrones es conocida como oxidación, el proceso global es conocido como reacción de óxido reducción (redox). La especie que suministra los electrones es el agente reductor y la que elimina electrones es el agente oxidante. Esto muestra que las reacciones redox son semejantes a la transferencia de protones, pero en vez de transferirse un protón ahora se transfieren uno o más electrones desde el agente reductor al agente oxidante, formando las nanopartículas (Chamé, 2013).

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logra un control preciso en la morfología. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas, haciendo que pierdan energía. Las sustancias utilizadas deben absorber la irradiación y ser capaces de transformar la energía electromagnética en calórica, dando por resultado productos de tamaño nanométrico. Éste es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Existen varias formas de irradiación como pueden ser por microondas y por láser, entre otras.



Figura 3 Equipo de microondas Synthos 3000 de Anton Paar.

Una de las ventajas de utilizar la síntesis vía microondas, deriva del fenómeno de "gradiente invertido de temperatura", como se muestra en la figura 4, con lo cual el calentamiento de la mezcla reaccionante se lleva a cabo del centro de la solución hacia las paredes del recipiente que la contiene.

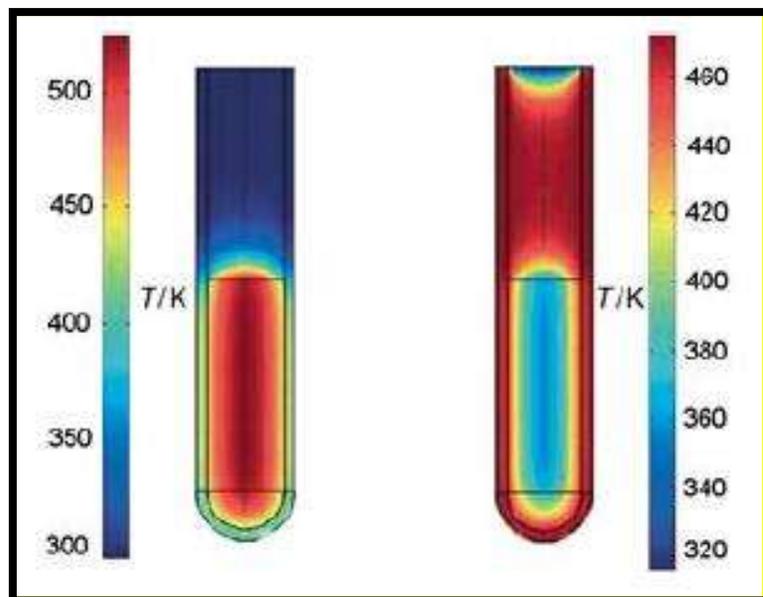


Figura 4. Efecto del gradiente invertido de temperatura.

Dicho fenómeno es generado por la interacción de la componente eléctrica de las microondas con la materia de la mezcla reaccionante mediante dos mecanismos; uno de ellos es la "rotación dipolar", en donde las moléculas con una estructura dipolar (p. ej. agua) tratan de alinearse con el campo fluctuante de las microondas lo que provoca movimiento y fricción molecular elevando la temperatura del sistema y el otro es la "conductancia iónica" que, oscilando los constituyentes iónicos, colisionan entre moléculas y átomos, generando movimiento, fricción y por tanto calor. (C. Kappe, 2004. *Angewandte chemie International*. Edition 43, 6250-6284.)

El calentamiento interno eficiente, como consecuencia de la irradiación directa de la energía de microondas con las moléculas (solventes, reactivos y catalizadores) permite disminuir los tiempos de síntesis, obtener mayores rendimientos y materiales con propiedades específicas. (A. Loupy, 2002. *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim.)

6.5 Técnicas de caracterización

6.5.1 Microscopia electrónica de transmisión (MET).

La microscopia electrónica de transmisión (MET) es una técnica usada para observar las características de especímenes muy pequeños. La tecnología utiliza un haz de electrones acelerado, que pasa a través de un espécimen muy fino para habilitar a un científico las características de la observación tales como estructura y morfología. La tecnología fue desarrollada en 1931 y ha evolucionado a lo largo de los años para convertirse en una técnica común que se utiliza globalmente en ciencia e ingeniería.

Se puede utilizar para observar partículas en un aumento y una resolución mucho más alta que la que puede lograrse con un microscopio liviano. También ofrece imágenes de alta resolución, a diferencia de un microscopio electrónico de barrido, que se puede utilizar solamente para analizar la superficie de una muestra. Usando MET, los científicos pueden ver especímenes al nivel atómico menor que 1 nm. Esta tecnología puede informarnos sobre la estructura, la cristalinidad, la morfología y la tensión de una sustancia.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador.
- El microscopio electrónico de transmisión emite un **haz de electrones** dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

La dispersión o desvío de los electrones por la materia es necesaria para el funcionamiento de un microscopio electrónico, de la misma manera que nuestros ojos no pueden ver a menos que interactúen de alguna manera con la luz visible, si la luz siguiera de frente, sin desviarse después de atravesar nuestros ojos, seríamos ciegos. Los microscopios modernos están equipados con sistemas de análisis que les permiten por ejemplo examinar la composición elemental de una zona particular. (De Jong, la microscopía electrónica).

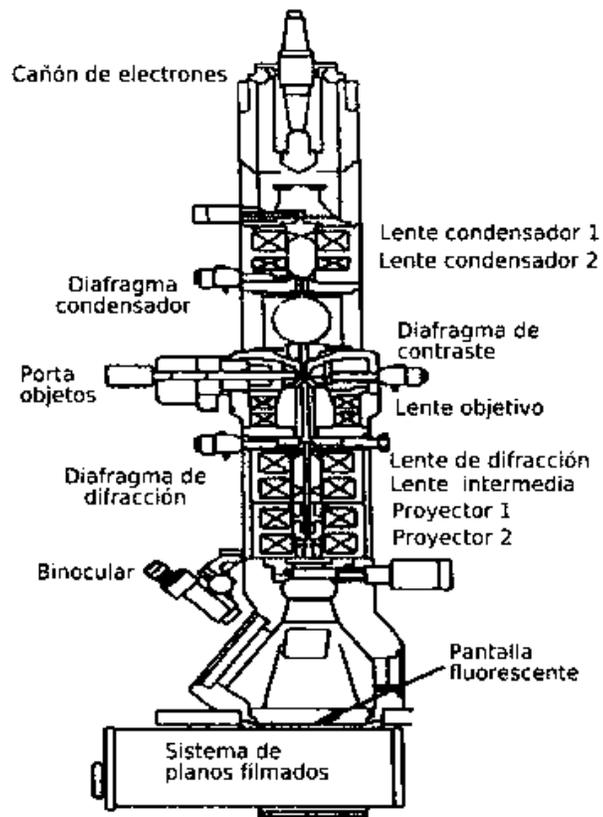


Figura 5. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Tomado de https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Esquema-de-un-microscopio-electronico-de-transmision_fig26_291350809



Fig. 6. Microscopio electrónico de transmisión JEM-2010F.

Tomado de <http://www.upv.es/entidades/SME/info/755565normalc.html>

6.5.2 Difracción de rayos X (XRD).

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los R-X es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como *tubo de rayos X*. Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda.

El espectro característico. Cuando el voltaje de un tubo de R-X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. La interacción de los R-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de d-I además de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases cristalinas de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc.

El proceso de determinación de una estructura mediante DRX comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de 2θ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos, así como métodos basados en el espacio directo. Por último, se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente (Perez, 2012).

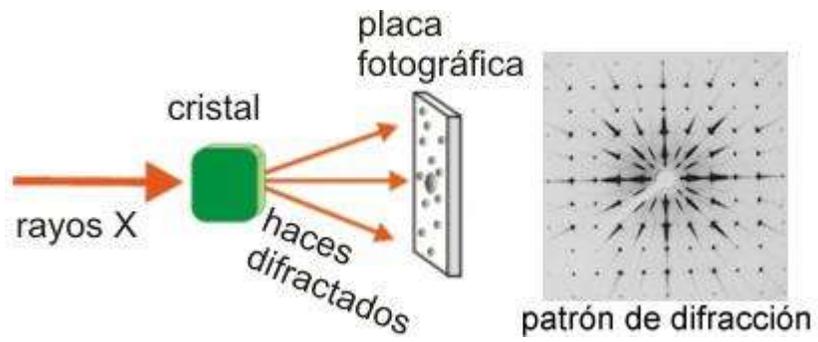


Figura 7. Difracción de rayos X en la identificación mineralógica.

Tomado de https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_02.html

6.5.3 Espectroscopia de absorción atómica (AA)

La espectrofotometría se basa en la interacción entre la materia y la energía. El tipo de espectrometría depende de la cantidad física medida tras dicha interacción, normalmente la cantidad que se mide es una intensidad de energía absorbida o producida. Así pues, tenemos los siguientes tipos de espectrofotometría o espectrometría: absorción atómica, fluorescencia, Ultravioleta visible, Infrarroja, emisión de rayos X, Raman, Resonancia Magnético Nuclear. Estos tipos de espectrometría utilizan energía en distintas regiones del espectro electromagnético. El espectro electromagnético ordena y clasifica las ondas electromagnéticas de acuerdo a sus longitudes de onda (λ) y frecuencias (ν).

El átomo está formado por un núcleo rodeado de electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones asociados al núcleo atómico en una estructura orbital que es única para cada elemento. Los electrones ocupan posiciones orbitales de manera ordenada y previsible. La configuración electrónica más estable de un átomo, que además es la de menor energía, se define como “estado fundamental”. Si se aplica energía con una determinada longitud de onda (λ) a un átomo en estado fundamental, esta energía será absorbida por el átomo y un electrón será promovido a un orbital de mayor energía, alcanzando el átomo una configuración menos estable (estado excitado). Este proceso es llamado como absorción atómica. Basándose en la capacidad de un átomo para absorber luz a longitudes de onda específicas, se desarrolla la técnica analítica instrumental llamada Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para realizar las medidas con esta técnica el analito debe ser transformado en átomos gaseosos aplicando calor. Estos átomos en forma gaseosa absorben la radiación electromagnética a una longitud de onda que es específica para cada elemento, produciendo una señal medible (Martínez, 2020).

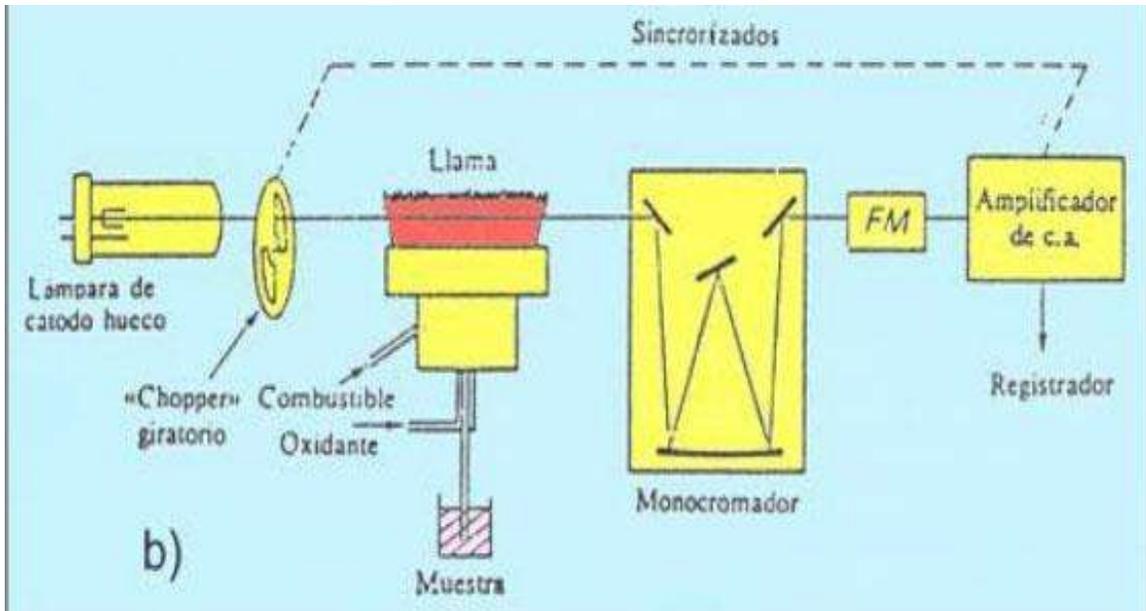


Figura 8. Esquema de espectroscopía de absorción atómica.

Tomado de <https://es.slideshare.net/alexamorincardenas/exposicion-espectrofotometra>

7 Metodología

En la figura 7.1 se muestra un esquema de la metodología desarrollada en este proyecto. Se inicia con la purificación y funcionalización para incorporar los grupos funcionales que permitan la dispersión de los NTC en agua. Las nanopartículas de hierro se depositaron sobre los NTC mediante el método de síntesis asistida por microondas con y sin reductor. Se evaluaron los materiales obtenidos en la adsorción de arsénico de soluciones acuosas mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AA).

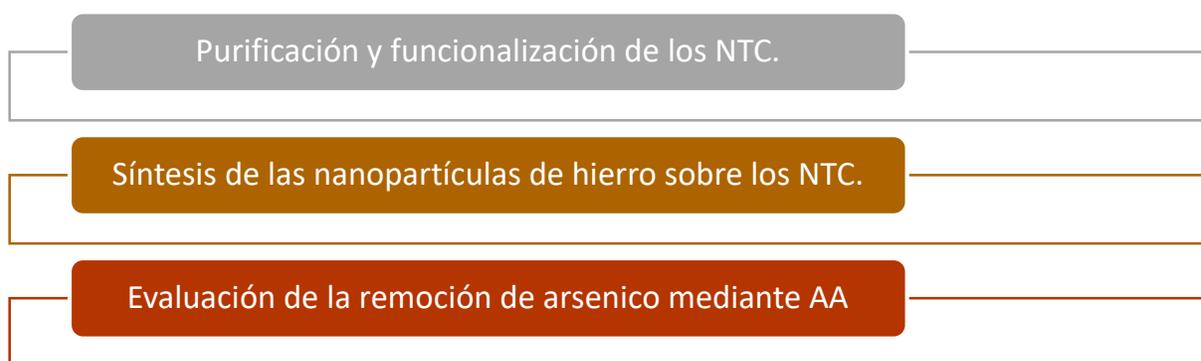


Fig. 9. Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.

7.2.1 Funcionalización de los NTC

Los NTC de pared múltiple se sintetizaron mediante el método de rocío pirolítico utilizando alfa-pineno como fuente de carbono, ferroceno como catalizador y argón como gas de arrastre. Los parámetros de síntesis fueron los siguientes: temperatura de reacción de 800°C, concentración de ferroceno / alfa-pineno de 37 mg/ml y un flujo de argón de 5 litros por minuto. (Lara-Romero et al., 2017).

Los NTC se purificaron y funcionalizaron mediante lixiviación en medio ácido con el propósito de eliminar las partículas excesivas del catalizador y carbón amorfo presentes en las capas externas de los NTC. Las etapas de purificación se describen a continuación:

Paso 1. Primero se dispersan mediante agitación magnética (figura 7.2 a) seguida de agitación ultrasónica 0.5 gr de NTC de pared múltiple en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 4 horas (figura 7.2 b), manteniendo una temperatura constante por debajo del punto de ebullición del ácido clorhídrico, los NTC se filtran y lavan con agua desionizada.

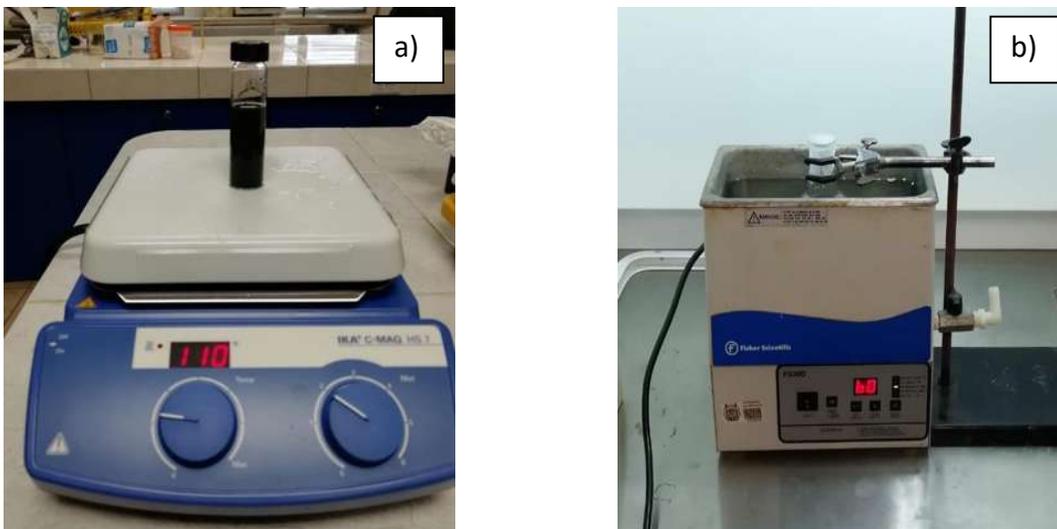


Figura 10. Etapas de purificación de los NTC: a) agitación magnética y b) agitación ultrasónica.

Paso 2. Los NTC del paso anterior se llevan a reflujo constante por 8 horas a 80° C con 100 ml de ácido nítrico concentrado en un matraz de bola de 250 ml unido a un refrigerante con un flujo mínimo de agua, los NTC resultantes se filtran y lavan con agua desionizada.

Paso 3. Los NTC del paso anterior se llevan a reflujo con una mezcla de 50:50 de ácido sulfúrico y ácido nítrico en un matraz de bola de 250 ml con un flujo mínimo de agua, a 80 °C, los NTC se filtran y se lavan con agua desionizada y posteriormente se secan en un horno a 60 ° C durante 24 horas.

7.2.2 Síntesis de nanopartículas de óxido hierro sobre nanotubos de carbono.

Se realizó la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro sobre nanotubos de carbono por el método de síntesis asistida por microondas. Para esto, se comenzó elaborando la mezcla, que posteriormente se llevaría al equipo de microondas, se utilizó un Synthos 3000 de Anton Paar. La metodología experimental se describe a continuación:

1. Se preparó una mezcla en un vial de 0.025 g de NTC funcionalizados con 20 ml de agua destilada. Se sometió a agitación en una plancha de calentamiento con agitación magnética y en un baño ultrasónico.
2. Posteriormente se prepararon 10 ml de una solución 0.036 M de Nitrato de hierro III nona hidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). En otro vial se preparó una solución al 8% en peso de di(2-etilhexil) sulfosuccinato (AOT).
3. A los viales que contienen la solución de los NTC se le agregó el contenido del vial con la solución de la sal de hierro y la solución del surfactante. Posteriormente a esta mezcla se le agregó gota por gota una solución de Borohidruro de sodio ($NaBH_4$), con una concentración de 0.4 M.
4. Una vez que se ha realizado la mezcla de los NTC con el surfactante y el agente reductor, se procede a introducir en el horno de microondas con las siguientes condiciones de operación: una rampa de calentamiento de 10 °C/minutso para alcanzar 120 °C, 10 minutos de reacción y 15 minutos de enfriamiento y 600 Watts de potencia.



Figura 11. Síntesis de nanopartículas de hierro depositadas sobre nanotubos de carbono mediante el método asistido por microondas.

7.2.3 Lavado de las nanopartículas preparadas

Finalizada la síntesis en microondas, se procede a realizar lavados para retirar las impurezas de la solución que reaccionó en el microondas. Para este procedimiento se utiliza una centrífuga, en la cual se efectuarán 3 etapas o lavados con etanol, cada etapa a 6000 rpm durante 10 minutos. Entre cada etapa se procede a retirar la espuma con impurezas (algunas visibles) generada en la solución, se retira con una pipeta; esta espuma se encuentra en la superficie, separada de nuestra muestra debido a la fuerza centrífuga ejercida.

Después de los 3 lavados, la muestra se sometió al secado para eliminar el agua que contiene con la finalidad de poder almacenar los materiales sintetizados. Este secado consiste en colocar la muestra en vidrios de reloj y colocarlas sobre planchas de calentamiento a 120°C durante 24 horas hasta que las muestras queden completamente secas.

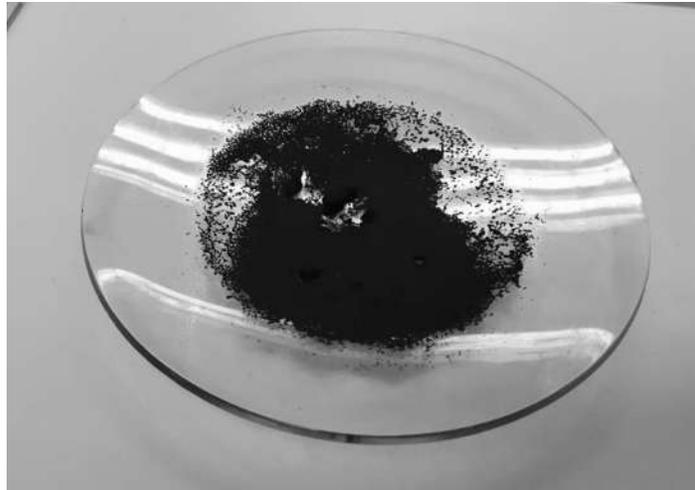


Figura 12. Nanopartículas de hierro depositadas sobre NTC lavados y secos.

7.3 Adsorción de arsénico

Para realizar la evaluación de la remoción de Arsénico de una solución acuosa se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica, equipo AA-6200 de la marca SHIMADZU (figura 6.6) para determinar la concentración de Arsénico en las muestras.



Figura 13. Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA).

Se llevaron a cabo cuatro experimentos evaluando los siguientes parámetros:

- Tiempo de retención: 1 y 8 horas.
- Variación del adsorbente: NTC y Nanopartículas de hierro/NTC.

Pasos:

1. Se realizó una curva de calibración en un rango de 0 a 10 ppm utilizando un estándar de Arsénico (As) de 1000 ppm (CPI Internacional) para encontrar una correlación entre la absorción y la concentración de una muestra en particular.
2. Se preparó una solución de trabajo de 100 ppm de As^{+3} a partir de metaarsenito de sodio (Sigma-Aldrich).
3. Se mezcló 0.032 g de NTC funcionalizados con 100 ml de la solución de trabajo de 100 ppm de As^{+3} , se deja en agitación magnética a temperatura ambiente durante cada tiempo de retención evaluado, posteriormente se filtra la solución obtenida (figura 4a) utilizando un filtro Fisherbrand de 0.22 μm .
4. Se mezcló 0.032 g de FeO/NTC con 100 ml de la solución de trabajo de 100 ppm de As^{+3} , se deja en agitación magnética a temperatura ambiente durante cada tiempo de retención evaluado, posteriormente se filtra la solución obtenida (figura 4a) utilizando un filtro Fisherbrand de 0.22 μm .
5. Evaluar la concentración de las soluciones obtenidas en los pasos 3 y 4 mediante espectroscopia de absorción atómica.

La remoción del arsénico de las muestras se obtendrá a partir de la ecuación (x):

$$\%Remoción = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100$$

Donde:

C_o = Concentración inicial = 100 ppm

C_f = Concentración final (después de la adsorción).

8 Resultados

Para la obtención de las micrografías de microscopía electrónica de transmisión (MET) se utilizó un Microscopio de la marca Jeol, modelo JEM-2010F, con un cañón de emisión de campo de 200 kV, un corrector de aberración esférica en modo STEM y un detector HAADF para imágenes de contraste Z.

8.2 Microscopia electrónica de transmisión

Se llevaron a cabo dos síntesis de nanopartículas de hierro sobre nanotubos de carbono, una con NaBH_4 como reductor y la otra en ausencia de este.

8.2.1 Síntesis asistida por microondas sin reductor

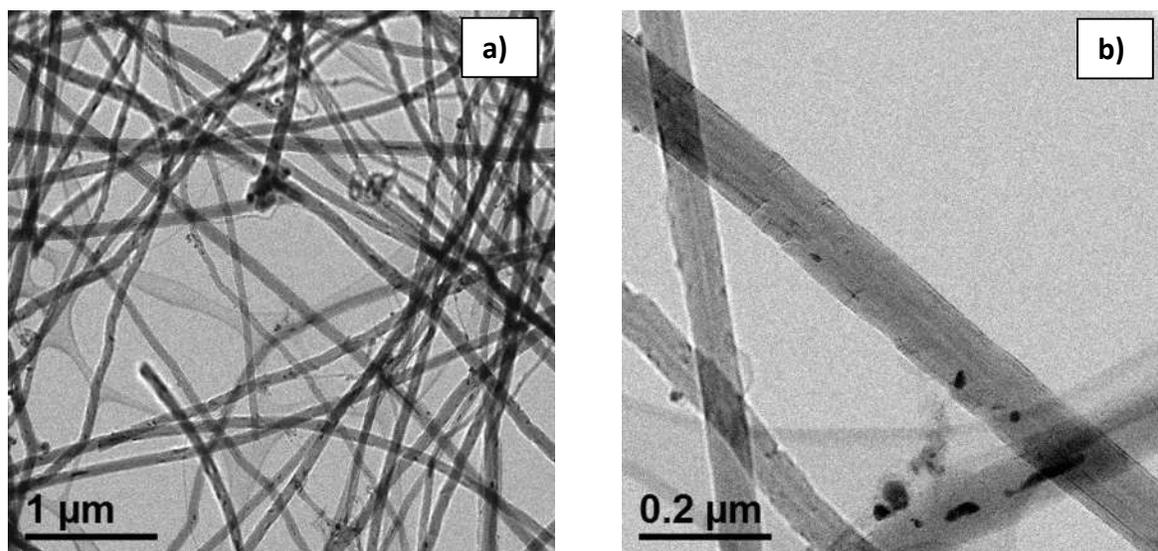


Figura 14 Microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) a) Baja magnificación, b) Alta magnificación de la síntesis realizada sin reductor.

La figura 14 a y b corresponden a imágenes de campo claro de las muestras obtenidas de la síntesis de nanopartículas de hierro sobre nanotubos de carbono. La figura 14a es una imagen de alta resolución de las muestras obtenidas de la síntesis mientras que la figura 14b es una ampliación de la imagen 14a. No se observan en ninguna de las imágenes la formación de agregados (clusters) o de nanopartículas

sobre los nanotubos, se alcanzan a distinguir algunas regiones con clusters metálicos, pero estos son debidos al uso del catalizador de hierro (ferroceno) para la síntesis de los nanotubos de carbono. En la figura 8.3 se verifica que no existe formación de nanopartículas de hierro sobre la superficie de los nanotubos de carbono.

8.2.2 Síntesis asistida por microondas con reductor

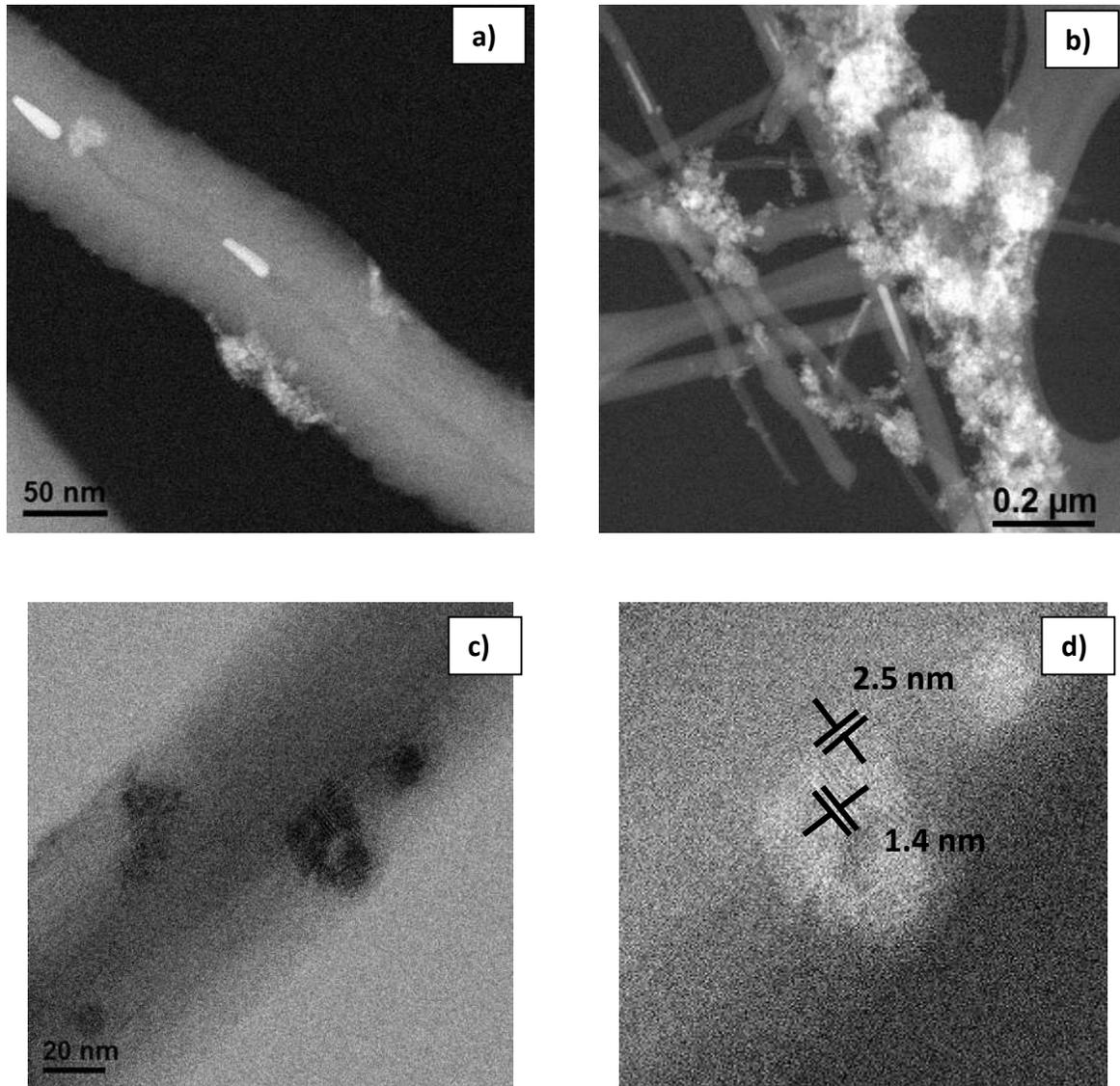


Figura 15. Microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) a-b) campo claro, c) Alta magnificación de la síntesis realizada sin reductor en campo oscuro y d) ampliación de la figura 15 c).

En la figura 15 (a-d) se presentan los resultados del análisis HR-TEM de las nanopartículas de óxido de hierro depositadas sobre los NTC mediante el método asistido por microondas. Se observa que al utilizar borohidruro de sodio como reductor si se lleva a cabo la síntesis de las nanopartículas de hierro en forma de magnetita sobre los NTC. En la figura 8 (a-d) se observan las partículas de magnetita sobre la superficie de los NTC, y en la figura 8d se midieron las distancias interplanares con valores de 1.4 nm y 2.5 nm coincidiendo con los planos (440) y (311) de la magnetita (Fe_3O_4), lo cual se verifica a través del patrón de difracción de rayos X (figura 16).

8.3 Difracción de rayos X (XRD)

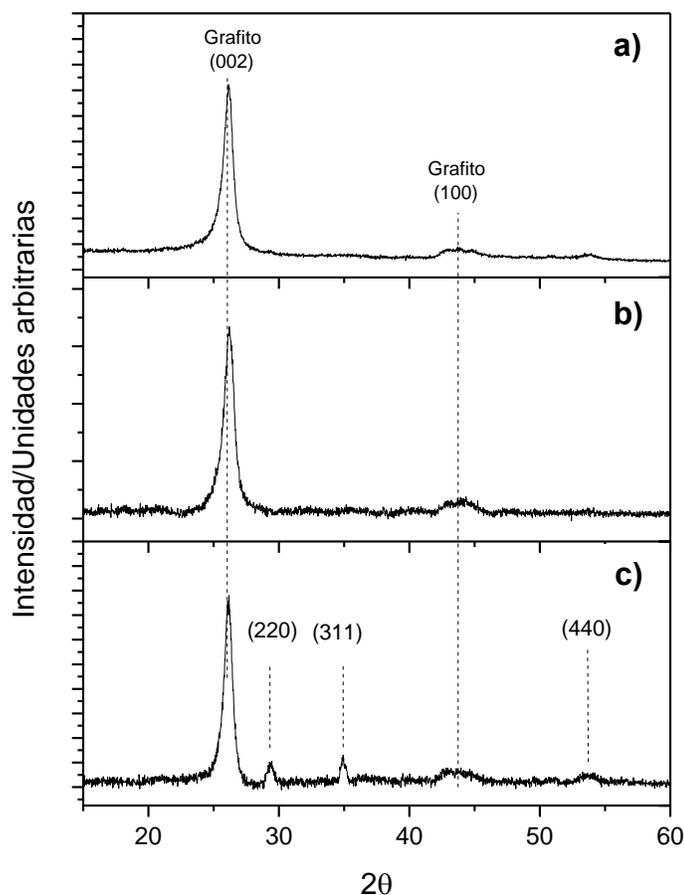


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de a) NTC funcionalizados y b) Nanopartículas de óxido de hierro depositadas sobre NTC.

En la figura 16 se observan los patrones de difracción de XRD de los nanotubos de carbono funcionalizados (figura 16 a), las muestras obtenidas mediante la síntesis asistida por microondas sin reductor (figura 16 b) y con reductor (figura 16 c). Se encontraron los picos ubicados en 26.2° y 44.2° que corresponden al grafito con los planos (002) y (100) respectivamente. En la figura 8.3c se encontraron los picos de las nanopartículas de óxido de hierro depositadas sobre NTC ubicados en 30.1 °, 35.0 ° y 62.5° asignados a los planos (220), (311) y (440) respectivamente, lo cual

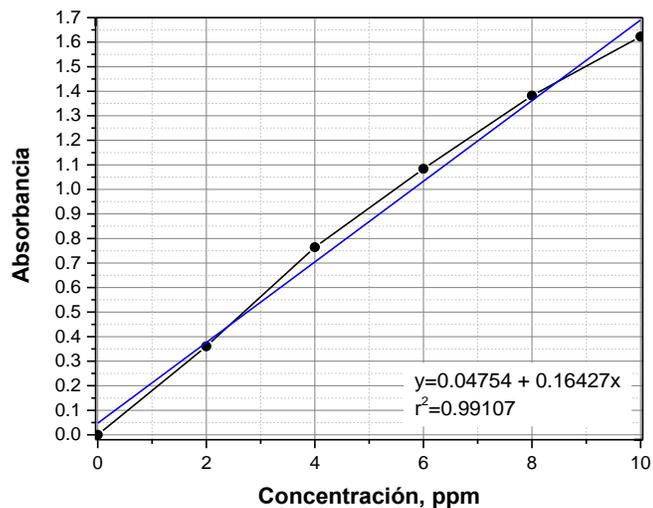
confirma la formación de nanopartículas de óxido de hierro en forma de magnetita sobre los NTC (Downs et al., 1993).

8.4 Adsorción del arsénico

Se preparó una curva de calibración utilizando un estándar de Arsénico (As) de 1000 ppm. A partir de la solución estándar de 1000 ppm se prepararon 5 soluciones con las siguientes concentraciones: 0 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm y 10 ppm. La curva de calibración se realizó utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica. En la tabla 8.1 se observan los datos obtenidos para la curva de calibración y la gráfica 8.4 muestra la curva de calibración para el Arsénico.

Concentración, ppm	Absorbancia
0	0
2	0.3604
4	0.7642
6	1.0838
8	1.3822
10	1.6228

Tabla 3. Datos de la curva de calibración.



Gráfica 1 Curva de calibración para el Arsénico.

De la gráfica 1 se obtiene la siguiente relación:

$$y = 0.04754 + 0.16427x \quad (1)$$

Donde

y= absorbancia

x=concentración

Reajustando la ecuación 1, resulta:

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Absorbancia} - 0.04754}{0.16427} \quad (2)$$

Se preparó una solución “stock” pesando 0.112 g de Meta-arsenito de sodio en 200 ml de agua desionizada, a partir de esta solución se obtuvo la solución de trabajo de 100 ppm de As^{+3} .

Medición de la concentración por absorción atómica

La medición por AA se lleva a cabo por triplicado.

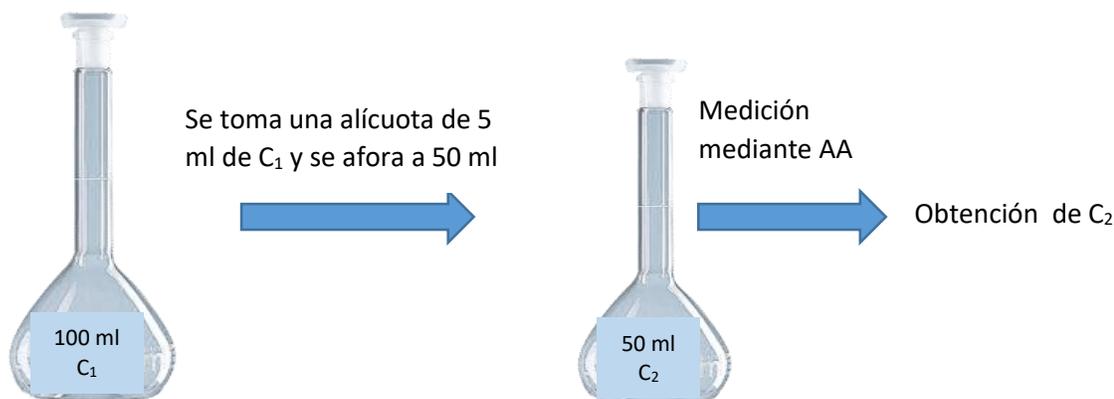


Fig. 17. Proceso de medición por absorción atómica.

Para conocer la concentración de las soluciones de arsénico se realiza el ajuste a partir del volumen utilizado:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

V_2 = Volumen del matraz utilizado para la medición por AA= 50 ml

C_2 = Concentración obtenida mediante el equipo de AA, ppm

V_1 = Volumen de la alícuota tomada del matraz de C_1 = 5 ml

$C_1 = C_f$ =Concentración de la muestra después del proceso de adsorción, ppm

8.4.1 Variación del adsorbente

Se compararon los materiales sintetizados: NTC decorados con nanopartículas de hierro y NTC funcionalizados para determinar cuál de estos exhibía una mayor capacidad de remoción del Arsénico de la solución acuosa. Las condiciones a las que se llevaron a cabo los experimentos fueron: 0.025 g del material y pH neutro (del agua desionizada). No se hizo variar el pH de la solución con los diferentes materiales debido a que se pretendía observar en medio neutro la capacidad de adsorción de estos.

Muestra	Adsorbente	Tiempo de residencia, h	Absorbancia	Concentración obtenida, ppm (C ₁)
1A	NTC	1	0.8951	5.1595
1B	NTC	1	0.8923	5.1425
1C	NTC	1	0.8997	5.1875
2A	NTC	8	0.8353	4.7955
2B	NTC	8	0.8407	4.8283
2C	NTC	8	0.8295	4.7602

Para 1 hora:

$$C_{1prom\ 1hora} = \frac{C_{1A} + C_{1B} + C_{1C}}{3} = 5.163\ ppm$$

$$(5.1631\ ppm)(50\ ml) = C_2(5\ ml)$$

$$C_{f1} = C_2 = 51.63\ ppm$$

Obteniendo el porcentaje de remoción:

$$\%Remoción_{1hora} = \left(\frac{100\ ppm - 51.63}{100} \right) \times 100 = \mathbf{48.37\%}$$

Para 8 horas:

$$C_{1prom\ 8\ horas} = \frac{C_{2A} + C_{2B} + C_{2C}}{3} = 4.795\ ppm$$

$$(4.7948\ ppm)(50\ ml) = C_2(5\ ml)$$

$$C_{f2} = C_2 = 47.95\ ppm$$

$$\%Remoción_{8hora} = \left(\frac{100\ ppm - 47.95}{100} \right) \times 100 = \mathbf{52.05\%}$$

8.4.2 Variación del tiempo de residencia

Se agregaron 0.025 g de NTC funcionalizados a un matraz con 100 ml de la solución de trabajo de 100 ppm de As^{+3} , la solución se mantuvo en agitación magnética durante 4 horas, se filtró la solución y se separó para su posterior evaluación por AA.

Muestra	Adsorbente	Tiempo de retención, h	Absorbancia	Concentración obtenida, ppm (C_1)
1A	Fe/NTC	1	0.7225	4.1088
1B	Fe/NTC	1	0.7319	4.1660
1C	Fe/NTC	1	0.7289	4.1478
2A	Fe/NTC	8	0.1355	0.5355
2B	Fe/NTC	8	0.1378	0.5494
2C	Fe/NTC	8	0.1407	0.5671

Para 1 hora:

$$C_{1prom\ 1hora} = \frac{C_{3A} + C_{3B} + C_{3C}}{3} = 4.141\ ppm$$

$$C_{f3} = C_2 = 41.41\ ppm$$

Obteniendo el porcentaje de remoción:

$$\%Remoción_{1hora} = \left(\frac{100\ ppm - 41.41}{100} \right) \times 100 = 58.59\%$$

Para 8 horas:

$$C_{1prom\ 8\ horas} = \frac{C_{4A} + C_{4B} + C_{4C}}{3} = 0.551\ ppm$$

$$C_{f4} = C_2 = 5.510\ ppm$$

$$\%Remoción_{8horas} = \left(\frac{100\ ppm - 5.510}{100} \right) \times 100 = 94.49\%$$

8.4.3 Análisis de resultados

Tratamiento	Adsorbente	Tiempo de retención, h	Remoción de arsénico, %
1	NTC	1	48.37
2	NTC	8	52.02
3	Magnetita/NTC	1	58.59
4	Magnetita/NTC	8	94.49

Se observa que se obtiene una mejor remoción de arsénico utilizando nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de hierro y a mayor tiempo, se obtiene mayor remoción. Lo anterior se relaciona directamente con un mayor tiempo de contacto entre el arsénico y el material magnetita/NTC.

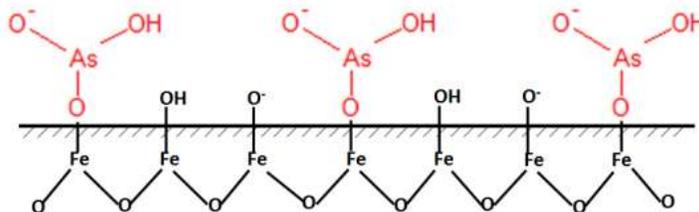


Figura 17. Estructura de posible complejo superficial monodentado simplemente protonado de esfera interna a Ph=7, que se forma una vez que la especie de As(III) interactúa con la superficie de las nanopartículas de magnetita. Tomado de (Viltres Cobas, 2016).

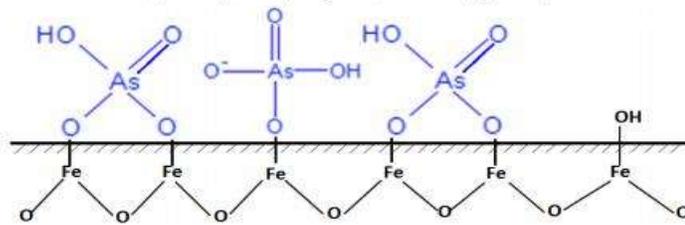


Figura 18. Estructura de posible complejo binuclear bidentado de esfera interna (carga neta superficial ligeramente negativa con residual neutra, a Ph=7) que se forma una vez que la especie de As(III) interactúa con la superficie de las nanopartículas de magnetita. Tomado de (Viltres Cobas, 2016).

9 Conclusiones

- De acuerdo a los resultados obtenidos es importante mencionar que la hipótesis fue verificada y es válida.
- Se encontró que se lograron depositar nanopartículas de hierro en forma de magnetita sobre los nanotubos de carbono al utilizar reductor (borohidruro de sodio). En las muestras que no se utilizó reductor no se observó formación de partículas de hierro sobre los NTC. Lo anterior es importante debido a que se concluye que se requiere de un reactivo que favorezca las reacciones de oxidación-reducción de los precursores de hierro para obtener las nanopartículas del óxido.
- Se confirmó que mediante la metodología utilizada es posible obtener partículas de magnetita sobre la superficie de los NTC, lo anterior se deriva de la observación y análisis realizado a través de la microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X (XRD), respectivamente.
- De la evaluación de la remoción de arsénico mediante espectrofotometría de absorción atómica se comprobó que cuándo se utilizaba el adsorbente magnetita/NTC se exhibía una mayor remoción de arsénico que al utilizar NTC, de igual manera al incrementar el tiempo de residencia (de 1 a 8 horas), la remoción se hacía mayor para ambos adsorbentes 52.02% y 94.49% para los NTC y para el sistema magnetita/NTC respectivamente.
- Se concluye que el material sintetizado presenta propiedades de remoción de arsénico para determinadas concentraciones y tiempo de residencia.

10 Recomendaciones

1. Caracterización mediante espectroscopía Raman para comprobar la formación de las nanopartículas sobre la superficie de los NTC.
2. Evaluación del punto isoeléctrico de los NTC funcionalizados y de los materiales formados por nanopartículas de hierro depositadas sobre NTC.
3. Evaluación de la remoción de arsénico a diferentes tiempos y haciendo variar el pH de la solución, así como la cantidad del adsorbente.
4. Realizar la síntesis de las nanopartículas sobre los nanotubos utilizando otros reductores para mejorar la dispersión de las partículas sobre los NTC.

11 Bibliografía

- Alumno, I., Mart, D., Carri, F. J., Berm, D., & Cartagena, O. (2012). Líquidos Iónicos y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple como Lubricantes de Contactos Policarbonato-Acero Inoxidable.
- Andrade Guel, M. L., López López, L. I., & Sáenz Galindo, A. (2012). Nanotubos de carbono: Funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, 43(3), 9–18.
- Arreguín Cortés, F. I., Chávez Guillén, R., Soto Navarro, P. R., & Smedley, P. L. (2010). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. *Revista Tlaloc AMH*, 45, 1–11.
- Bernal-Ortega Pilar, Bernal M. Mar, Navarro Rodrigo, & López Valentín Juan. (2019). Nanotubos de carbono, el futuro en los compuestos de caucho. *Revista De Plásticos Modernos*, 117, 25–31.
- Cabello, C. J., & Barajas, L. (2014). Artículo Regular (ASAP) MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWNTC ´ S) MODIFICATION OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWNTC ´ S) USING ACETIC ACID AND ANILINE BY ULTRASONIC RADIATION Artículo Regular (ASAP). *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, 35(1), 1–7.
- Chamé, K. F. (2013). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas. *Tesis de Maestría*, 87.
- Corredor, J., & Echeverría, F. (2007). SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE HIERRO NANOPARTICULADOS Nanoparticled iron oxides synthesis. *Scientia et Technica*, (36), 993–998.
- De jong. (n.d.). La microscopía electronica. Retrieved from <http://pubs.acs.org/cen/topstory/8031/8031csilb.html>
- Del Rio Clar, M. (2013). Aplicación de Nanopartículas de Óxido de Hierro Funcionalizadas con Escuaramidas para Eliminar Mercurio de Aguas, 7–20. Retrieved from

http://dspace.uib.es/xmlui/bitstream/handle/11201/1143/TFG_QUIMICA_DeIRioClarMateu.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Iijima, S. (n.d.). Capítulo 3 Nanotubos de carbono 3.1. Introducción, 21–26. Retrieved from <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO3.pdf>

Lara-Romero, J., Calva-Yañez, J. C., López-Tinoco, J., Alonso-Nuñez, G., Jiménez-Sandoval, S., & Paraguay-Delgado, F. (2011). Temperature effect on the synthesis of multi-walled carbon nanotubes by spray pyrolysis of botanical carbon feedstocks: Turpentine, α -pinene and β -pinene. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 19(6), 483–496. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.494785>

Lara-Romero, J., Ocampo-Macias, T., Martínez-Suarez, R., Rangel-Segura, R., López-Tinoco, J., Paraguay-Delgado, F., ... Chiñas-Castillo, F. (2017). Parametric Study of the Synthesis of Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of a Biorenewable Feedstock: α -Pinene. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(5), 3890–3896. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03054>

Lillo, J. (2008). Peligros Geoquímicos: Arsénico de Origen Natural en las Aguas. *Gemm*, 33. Retrieved from http://www.aulados.net/GEMM/Documentos/Peligros_geoquimicos_As/Peligros_As_2.pdf

Mantuano, M. O. M., Jiménez, K. X. B., Fiallo, S. F. A., Rosado, Á. R. H., & Robles, D. V. A. (2020). Biosíntesis De Nanopartículas De Hierro (Fe_3O_4) En La Remediación De Aguas Contaminadas. *Universidad Ciencia y Tecnología*, 24(96 SE-INGENIERÍA INDUSTRIAL), 35–45. Retrieved from <http://uctunexpo.autanabooks.com/index.php/uct/article/view/262>

Martínez, M. R. (2020). Análisis Instrumental. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). *Universidad Politécnica de Valencia*, 1–10. Retrieved from <https://riunet.upv.es:443/handle/10251/138418>

Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>

Osicka, M. E., Giménez, R. M., Garro, M. C., & a, O. (2000). Arsénico total en aguas subterráneas en el centro-oeste de la Provincia del Chaco. *Media*, 5–7.

Perez, J. (2012). Difracción de rayos X. Introducción. *Universidad Politecnica de Cartagena*, 13. Retrieved from https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf

Rivas Martínez, M. J., Ganzer, J. R., & Cosme Huertas, M. L. (2010). *Informe de Vigilancia Tecnológica madrid “Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono.”*

Starbird-pérez, R., Montero-campos, V., & De, V. S. (2015). Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles toward arsenic removal from drinking water Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano, 45–54.

Viltres Cobas, H. (2016). Remoción de Arsénico de medios acuosos mediante sorción sobre nanopartículas de óxidos de hierro, 161.

Zhang, F. S., & Itoh, H. (2005). Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system. *Chemosphere*, 60(3), 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.019>