



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE UN
MATERIAL CARBONOSO CON NANOPARTÍCULAS DE FE-CU
PARA LA ADSORCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN SOLUCIÓN”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

JUAN MANUEL GABINO ALANUZA

ASESOR DE TESIS:
Dr. OSCAR FERNANDO OLEA MEJÍA

COASESOR DE TESIS:
Dra. EDITH ERIELIA GUTIÉRREZ SEGURA



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

AGOSTO DE 2016

Contenido

	Pág.
Relación de figuras	x
Relación de tablas	xii
Acrónimos	xiii
Resumen	xiv
Introducción	xvi

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Nanotecnología	2
1.2 Nanoestructuras	2
1.3 Nanopartículas	4
1.3.1 Nanopartículas metálicas	5
1.3.2 Métodos de obtención de nanopartículas	6
1.3.3 Nanopartículas bimetálicas Fe-Cu	7
1.4 Plasma Pulsado en Líquidos	8
1.5 Remediación de Aguas	9
1.6 Adsorción	11
1.6.1 Materiales adsorbentes	11
1.6.2 Material carbonoso avícola	12
1.6.3 Nanocomposito	12
1.7 Índigo Carmín	13

Capítulo 2. Técnicas de Caracterización

2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	16
2.1.1 Operación	17
2.1.2 Ventajas y desventajas	18
2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	19
2.2.1 Operación	21
2.2.2 Preparación de la muestra	22
2.3 Espectroscopía UV-vis	23
2.3.1 Transmitancia y absorbancia	24
2.3.2 Ley de Lambert-Beer	25
2.3.3 Curva de calibración	25
2.4 Análisis estadístico Superficie-Respuesta	25

Capítulo 3. Desarrollo Experimental

3.1 Preparación de nanopartículas	28
3.2 Caracterización de nanopartículas bimetálicas	29
3.3 Material carbonoso	30
3.4. Caracterización del material carbonoso	30
3.5 Soporte de nanopartículas bimetálicas Fe-Cu en material carbonoso	31

3.6 Materiales, reactivos y equipo	32
3.6.1 Preparación de solución de colorante índigo carmín	34
3.6.2 Elaboración de la curva estándar	34
3.6.3 Cinética de adsorción	34
3.6.3.1 Cinética de adsorción del material carbonoso con Nps Fe-Cu	35
3.6.4 Isotermas de reacción	35
3.6.4.1 Isoterma de reacción de material carbonoso con Nps Fe-Cu	37

Capítulo 4. Resultados y Discusión de Resultados

4.1 Obtención de nanopartículas bimetálicas Fe-Cu	39
4.2 Caracterización del material carbonoso (Gallinaza)	40
4.2.1 Material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu	42
4.3 Caracterización del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu después del contacto con el índigo carmín	43
4.4 Cinética de adsorción del material carbonoso con y sin nanopartículas	45
4.5 Isotermas de reacción con material carbonoso	45
4.5.1 Estudio superficie-respuesta de pH vs Temperatura	46
4.5.2 Estudio superficie-respuesta de pH vs Concentración	47
4.5.3 Estudio superficie-respuesta de Concentración vs Temperatura	48
4.6 Isotermas de reacción con MC con nanopartículas Fe-Cu	49

4.6.1 Estudio superficie-respuesta de pH vs Temperatura	50
4.6.2 Estudio superficie-respuesta de pH vs Concentración	51
4.6.3 Estudio superficie-respuesta de concentración y temperatura	52
4.7 Capacidad máxima de sorción (q) del material carbonoso versus material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu	52
4.8 Discusión de resultados	56
4.8.1 Efecto del pH	56
4.8.2 Efecto de la Temperatura	57
4.8.3 Efecto de la Concentración	58
4.8.4 Efecto de las nanopartículas Fe-Cu	59
Capítulo 5. Conclusiones	62
Referencias Bibliográficas	64

Relación de Figuras

		Pág.
Figura 1	Copa de Licurgo, compuesta de vidrio con nanopartículas metálicas.	5
Figura 2	Esquemas de plasma pulsado en un sistema líquido y el líquido después de la síntesis de plasma	9
Figura 3	Estructura molecular del colorante Índigo Carmín	13
Figura 4	Esquema general del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	17
Figura 5	Esquema general del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)	20
Figura 6	Diagrama de rayos para un MET	21
Figura 7	Espectro electromagnético	23
Figura 8	Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente	24
Figura 9	Gráfica Superficie-Respuesta y de contorno.	26
Figura 10	Dispositivo: Plasma Pulsado en Líquidos (PPL) utilizado para generar nanopartículas bimetálicas.	28
Figura 11	Microscopio Electrónico de Transmisión, marca JEOL modelo JEM-2100	30
Figura 12	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca JEOL modelo JSM-6510LV	31
Figura 13	Material facilitado por el Laboratorio No. 14 de Ambiental, Facultad de Química.	32
Figura 14	Equipo para evaluación experimental	33
Figura 15	Sistema de agitación adaptado con una resistencia para el control de temperatura	37
Figura 16	Micrografía de las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu	39
Figura 17	Tamaño de nanopartículas Fe-Cu	40

Figura 18	Micrografías del material carbonoso antes de la incorporación de nanopartículas Fe-Cu con un aumento de a) x 500, b) x 1,000 y c) x 5,000.	41
Figura 19	Microanálisis elemental (EDS) del material carbonoso	42
Figura 20	a) Micrografía de las nanopartículas Fe-Cu soportadas en el material carbonoso a x1, 000 y b) Análisis EDS del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu	43
Figura 21	Micrografía del MC con Nps Fe-Cu después del contacto con la solución de IC	44
Figura 22	Cinética de sorción de Índigo Carmín (IC) en Material Carbonoso (MC) con y sin nanopartículas	45
Figura 23	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de pH y Temperatura	47
Figura 24	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Concentración y pH	48
Figura 25	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Temperatura y Concentración	49
Figura 26	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Temperatura y pH	50
Figura 27	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Concentración y pH	51
Figura 28	a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Concentración y Temperatura	52
Figura 29	Graficas de Contorno de la capacidad de sorción (q) del material carbonoso (MC)	54
Figura 30	Graficas de Contorno de la capacidad de sorción (q) del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu (MC Nps Fe-Cu)	55

Figura 31	Micrografía de material carbonoso con nanopartículas bimetálicas Fe-Cu después de la adsorción de Índigo Carmín a una T= 52°C y pH=8.	60
------------------	---	----

Relación de Tablas

		Pág.
Tabla 1	Nanoestructuras y sus ensambles	3
Tabla 2	Métodos convencionales para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil	10
Tabla 3	Diseño de experimentos en Minitab 17, con los factores pH, concentración (mg/L) y temperatura (°C)	36
Tabla 4	Resultados del porcentaje (%) de remoción y capacidad de adsorción (q) para ambos materiales	46
Tabla 5	Tabla de capacidades de sorción del material carbonoso (MC) así como del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu (MC Nps Fe-Cu)	53

Acrónimos

IC	Índigo Carmín
MC	Material Carbonoso
MET	Microscopio Electrónico de Trasmisión
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
Nps	Nanopartículas
NPsB	Nanopartículas bimetálicas
PPL	Plasma Pulsado en Líquidos
Fe	Hierro
Cu	Cobre
Fe⁰	Hierro Zero Valente
Cu⁰	Cobre Zero Valente
μm	Micrómetro
nm	Nanómetros
ml	Mililitros
mg	Miligramos
g	gramo
L	Litro
Temp	Temperatura
Conc	Concentración
pH	Potencial de iones hidrógeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
q	Capacidad de sorción.
UV-vis	Ultravioleta visible

Resumen

Actualmente el manejo de las descargas de agua residual con colorantes genera importantes impactos negativos tanto ambientales como económicos. El Índigo Carmín (IC), un colorante sintético de color azul, se utiliza principalmente en la industria textil para el teñido de fibras de poliéster y denim. Se estima que alrededor del 30% de los tintes aplicados no se fijan y se descargan en el efluente. Es por ello que hoy en día se buscan nuevas alternativas para la reducción y/o eliminación de dichos colorantes, mediante el desarrollo y uso de nuevos materiales que den solución a esta problemática.

La técnica de adsorción mediante el uso de un material carbonoso orgánico avícola (Gallinaza), ha sido de gran importancia para este estudio en la reducción de colorantes, principalmente por la adsorción significativa del colorante al entrar en contacto con el material, el cual posee nanopartículas bimetálicas Fe-Cu que refuerza aún más el material carbonoso, ya que las nanopartículas bimetálicas compuestas de dos diferentes elementos metálicos, poseen más ventajas que las nanopartículas monometálicas debido a un efecto del segundo metal añadido.

El material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu, presenta grandes ventajas al ser un material que se encuentra de manera abundante y su costo no es elevado, además cuenta con una área superficial mayor debido al soporte de las nanopartículas, lo que representa también una gran eficiencia en la transferencia de masa.

La obtención y síntesis de las nanopartículas bimetálicas no presenta dificultad, ya que el medio para obtenerlas es a través del método de Plasma Pulsado en Líquidos, el cual es un sistema de dos electrodos metálicos, uno fijo y otro en movimiento que al suministrarles una energía eléctrica y ser sumergidos en un medio líquido generan una chispa (plasma) donde se obtienen las nanopartículas metálicas Fe-Cu.

Esta investigación tuvo como principal fin sintetizar, caracterizar y evaluar un material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu para la adsorción de índigo carmín (IC) en

solución. Se obtuvo un diseño de veinte experimentos en el software Minitab 17 en el cual se fijaron los parámetros iniciales de temperatura, concentración de colorante y pH a los cuales sería sometido el material carbonoso (MC) con y sin nanopartículas (Nps) para su evaluación, así mismo este software ayudó a modelar las gráficas de superficie-respuesta al final del experimento, donde se observó que a temperaturas mayores entre 35 y 52°C, pH entre 8 y 13 y concentraciones bajas entre 3 y 25 mg/L se logra una mayor capacidad de adsorción y por ende un mayor porcentaje de remoción. Sin embargo resulta interesante evaluar y observar los comportamientos de las gráficas superficie-respuesta y de contorno para observar otros comportamientos similares a los ya mencionados.

Introducción

Como se ha mencionado, la remediación de las aguas residuales generadas por la industria, en especial la textil, hoy en día es un tema que le compete a la sociedad en general y donde la ciencia está proponiendo rutas viables para la minimización de la contaminación acuática, por medio de técnicas novedosas y de bajo costo.

Es por ello que en esta investigación se ha evaluado la capacidad de adsorción del colorante índigo carmín por medio de un material carbonoso de origen avícola (gallinaza) y de bajo costo, tratado previamente con un proceso de pirólisis para otorgarle sus propiedades características de material adsorbente, el cual ha sido preparado con nanopartículas metálicas Fe-Cu obtenidas por medio del método de Plasma Pulsado en Líquidos así como la evaluación del material carbonoso sin nanopartículas.

El presente trabajo se divide en cinco capítulos:

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes teóricos de la nanotecnología, nanoestructuras y nanopartículas metálicas así como el método de plasma pulsado en líquidos para obtener nanopartículas metálicas y temas para la remediación de aguas en los cuales se ve inmiscuida la adsorción.

En el capítulo 2 se presentan las técnicas de caracterización (MET y MEB) de las nanopartículas, del material carbonoso y nanocomposito así como de Microscopía UV-Vis para el monitoreo de las absorbancias del colorante.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo experimental empleado en dicha investigación desde la generación de las nanopartículas y su soporte en el material carbonoso así como de las condiciones de pH, temperatura y concentración de colorante registrados por medio del diseño de experimentos en el software Minitab 17.

En el capítulo 4 se muestran los resultados del porcentaje de remoción así como de la capacidad máxima de adsorción del material carbonos con y sin nanopartículas metálicas Fe-Cu representados mediante el diseño superficie-respuesta, también se describe la discusión de los resultados obtenidos.

En el capítulo 5 se encuentran las conclusiones y algunas recomendaciones de esta investigación.

Capítulo 1

Antecedentes



1.1 Nanotecnología

Por medio del estudio y desarrollo tecnológico en las diferentes áreas de la ciencia, hoy en día la nanotecnología ha desempeñado un papel fundamental en la síntesis, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos en una escala de tamaño nanométrico [1] ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), con propiedades factibles para su aplicación y desarrollo, facilitando el control de los átomos y moléculas para poder generar materiales con nuevas propiedades.

Se sabe que el desarrollo de esta ciencia está marcado históricamente por las propuestas de Richard Feynman, ganador del Premio Nobel en Física en 1965, a quien se le atribuye ser el padre de la “nanociencia”, ya que en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. Feynman en uno de sus estudios analizó que por medio del trabajo individual de átomos las computadoras reducían un consumo de energía eléctrica considerable alcanzado velocidades óptimas de trabajo [2].

Por su naturaleza, la nanotecnología tiene cavidad en diversas áreas con múltiples aplicaciones para dar solución a nuevas demandas sociales y económicas, mejorando la calidad de vida del ser humano y desarrollando nuevas alternativas para la mejora en los sectores del medio ambiente, química, medicina, biología, energía y construcción, entre otros. Todo ello por medio del desarrollo de nuevos instrumentos y técnicas que aportan a los descubrimientos de nuevas propiedades en una escala nanométrica en el área de la ciencia y tecnología de materiales [3].

1.2 Nanoestructuras

A través de los años el estudio de las dimensiones y tamaños de la materia ha evolucionado desde la escala milimétrica (10^{-3} m), consecutivamente con la micrométrica (10^{-6} m) y llegado a una escala nanométrica (10^{-9} m), la cual ha representado un soporte significativo para la investigación, en cuanto a sus nuevas propiedades físicas que pueden presentar en comparación con sus propiedades en volumen [4].

Las nanoestructuras constituyen un puente entre las moléculas y los sistemas macroscópicos individuales; son una nueva clase de materiales en los que por lo menos una de sus dimensiones es menor a 100 nm. Las nanoestructuras individuales incluyen clusters, puntos cuánticos, nanocristales, nanoalambres y nanotubos; mientras que el conjunto de nanoestructuras involucra arreglos, ensamblajes y superredes de nanoestructuras individuales [5]. En la tabla 1 se muestran las dimensiones típicas de los materiales.

Nanoestructuras y sus combinaciones		
Nanoestructura	Tamaño	Material
Clusters		
Nanopartículas	Radio de 1 – 10 nm	Aislantes, semiconductores, metales, materiales magnéticos
Puntos cuánticos		
Otras nanopartículas	Radio 1 – 100 nm	Cerámicos, óxidos
Nanobiomateriales	Radio 5 – 10 nm	Membranas proteínicas
Nanocables	Diámetro 1 – 100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetro de 1 – 100 nm	Carbono
Nanobiorrodillos	Diámetro 5 nm	ADN
Arreglos bidimensionales de nanopartículas	Áreas: nm ² - μm ²	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Superficies y películas delgadas	Espesor 1 – 100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

Tabla 1 Nanoestructuras y sus ensamblajes [5]

Dependiendo el número de dimensiones que se encuentran en el régimen nanométrico, los nanomateriales pueden clasificarse en cuatro tipos básicos:

- a. *Dimensión cero (0D)*: las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico (nanopartículas < 10 nm).
- b. *Una dimensión (1D)*: cuentan con una longitud variable, conservando una sola dimensión en el régimen de nanómetros.
- c. *Dos dimensiones (2D)*: áreas de tamaño indefinido (espesor < 100 nm).
- d. *Tres dimensiones (3D)*: los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas.

1.3 Nanopartículas

Las nanopartículas presentan comúnmente formas esféricas, de alambres, tubos, platos entre otras más, con tamaños que van desde 1 a 100 nm.

Las nanopartículas siempre han estado presentes en el planeta, tal como las partículas de humo y las nanopartículas generadas dentro de bacterias; en el caso de las civilizaciones antiguas, los artesanos hacían uso de ellas por sus propiedades ópticas así como productos medicinales [6].

En la actualidad, se han producido diferentes nanomateriales metálicos utilizando hierro, cobre, zinc, titanio, magnesio, oro y plata. Las nanopartículas se utilizan para diversos fines, desde los tratamientos médicos, utilizadas en diversas ramas de la producción de la industria, tales como baterías solares, a la amplia incorporación en diversos materiales de uso diario tales como cosméticos o ropa [7], y todo esto debido a que “las nanopartículas tienen una razón de superficie – volumen muy grande, esto quiere decir que un gran número de los átomos contenidos en una nanopartícula se encuentran sobre la superficie” [8], lo que hace que estos materiales sean factibles para emplearse a nuevas aplicaciones.

1.3.1 Nanopartículas metálicas

El uso de las nanopartículas metálicas data desde hace ya varios siglos, fueron empleadas en vitrales y pinturas, principalmente por sus diversos mecanismos ópticos que estas les proporcionaban, brindando una serie de atractivos colores; por ejemplo las nanopartículas de oro a una escala de aproximadamente 20 nm presentan una tonalidad color rojiza, o bien, las nanopartículas de plata brindan una tonalidad color amarillenta. El uso de estas sorprendentes características ópticas que poseen las nanopartículas metálicas se ve reflejado en la famosa Copa de Licurgo (Figura No. 1), la cual contiene nanopartículas de oro y plata que la hacen cambiar de color según la posición del observador, así mismo hacen que la pigmentación del cristal cambie según el líquido que se coloque dentro de la copa [9-10].



Figura 1 Copa de Licurgo, compuesta de vidrio con nanopartículas metálicas [9]

Los metales presentan grandes ventajas en cuanto a conductividad eléctrica y térmica, sin embargo también cuentan con propiedades catalíticas para poder acelerar una reacción química. Es por ello que cuando se obtienen nanopartículas metálicas, su aplicación incrementa por sus propiedades químicas, ópticas, magnéticas, mecánicas y eléctricas.

Por otro lado, se sabe que las partículas metálicas pequeñas muestran bandas de absorción características en la región visible en espectros de espectroscopía UV-Vis. El espectro se puede modificar dependiendo de las características de la suspensión,

del medio, la composición de la estructura metálica, la presencia de los surfactantes o cualquier otro modificador de la superficie, además del tamaño de la partícula [11].

Entre los efectos de tamaño más importantes, se ha determinado el confinamiento de los electrones, y esto en nanopartículas metálicas y semiconductoras tiene interesantes implicaciones, como es la manifestación de efectos cuánticos en el material, y que pueden percibirse a través de sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica, por ejemplo, así como de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica. Es por esto que a este tipo de partículas se les ha conocido también como puntos cuánticos [6].

1.3.2 Métodos de obtención de nanopartículas

Actualmente se utilizan y desarrollan nuevos mecanismos químicos, físicos y biológicos para la síntesis de nanopartículas metálicas, que permitan un mejor control del tamaño y forma, así como de sus propiedades químicas, ópticas, catalíticas y de su estructura para las diversas aplicaciones a las que serán sometidas [12].

Algunos métodos físicos empleados son:

- Plasma pulsado en líquidos
- Ablación láser
- Ablación iónica
- Aleado mecánico
- Desbaste iónico
- Mecanosíntesis
- Evaporación térmica
- Sputtering

Mientras que entre los métodos de síntesis químicos se encuentran:

- La microemulsión
- Precipitación
- Polimerización por emulsión
- Reacción por microemulsión

- Reducción química de sales metálicas
- Sol-gel

Los métodos de biorreducción son abordados ampliamente por los mecanismos de síntesis biológicos, sin embargo, solo recientemente la biorreducción (el empleo de microorganismos, plantas vivas o extractos de plantas como agentes reductores y estabilizantes), ha adquirido importancia por las ventajas que ofrece sobre los métodos físicos o químicos. La nanoquímica verde, basada en los principios de la química verde, provee máximos beneficios a la nanotecnología minimizando su impacto al ambiente [5].

1.3.3 Nanopartículas bimetálicas Fe-Cu

Investigaciones han demostrado que las nanopartículas de hierro son altamente eficientes como agentes reductores de contaminantes orgánicos en aguas residuales industriales, principalmente por su baja toxicidad, bajo costo y alta eficiencia como reductor [13]. Por otra parte, se encuentra el desarrollo de nanopartículas de cobre, las cuales presentan propiedades interesantes en áreas de catálisis, inyección de tinta, sensores de campo y baterías de litio.

Las propiedades de las Nps metálicas de Fe y Cu mejoran cuando forman un sistema bimetálico Fe-Cu, así lo demuestra un estudio realizado por *Ma. et al. 2004*, los cuales investigaron la decoloración, tanto para el azul de metileno en solución acuosa y el color de agua residual de una planta de tratamiento. El sistema bimetálico mejora la capacidad de reducción de Fe^{0} con el aumento del potencial de reacción mediante la adición de cobre con valencia cero (Cu^{0}) [14].

Por tanto, las nanopartículas bimetálicas compuestas de dos elementos metálicos diferentes hoy en día atraen más atención que las nanopartículas monometálicas desde los puntos de vista tanto científico y tecnológico, debido a posibles propiedades electrónicas, ópticas, catalíticas o fotocatalíticas únicas que están ausentes en las nanopartículas monometálicas. Se espera que las nanopartículas bimetálicas (NPsB)

podieran mostrar no sólo la combinación de las propiedades relacionadas con la presencia de dos metales individuales, sino también nuevas propiedades debido a una sinergia entre dos metales[15].

1.4 Plasma Pulsado en Líquidos (PPL)

Durante los últimos años se han desarrollado nuevos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas en solución, tal como fotoquímica, electroquímica, reducción química, irradiación gama, procesamiento de ultrasonido y procesos de plasma, entre otros más.

La síntesis de Nps metálicas por medio de métodos químicos involucra reactivos químicos de un costo elevado y sobre todo de grado tóxico para el ambiente. Es por ello que el Plasma Pulsado en Líquidos (PPL) es una vía novedosa debido a su sistema rentable para generar un alto rendimiento de nanopartículas metálicas y sobre todo, es un método de un solo paso. Por otra parte, en este método, el cambio de los parámetros principales, tales como en la corriente de arco, el voltaje y medio líquido puede resultar en nanoestructuras con diversas especificaciones[16].

La síntesis de nanomateriales mediante interacciones plasma-líquido está aumentando rápidamente, principalmente debido a las diversas fuentes de plasma que se han desarrollado recientemente ya que operan a bajas presiones atmosféricas. En el PPL el mecanismo para generar nanopartículas ocurre sobre o dentro de los líquidos, proporcionando interfaces de plasma líquido donde muchos procesos físicos y químicos pueden tener lugar, y estos procesos se pueden utilizar para sintetizar diversos nanomateriales[17].

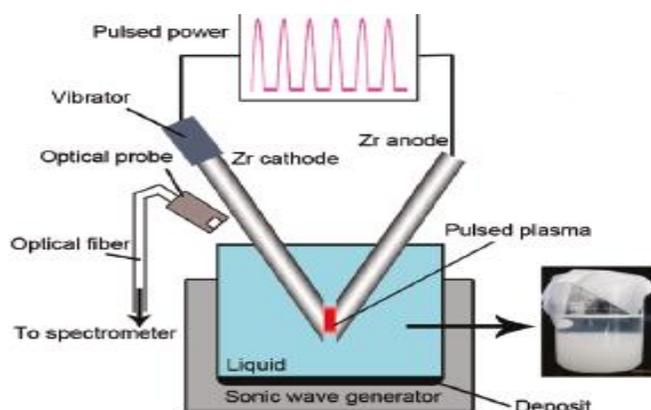


Figura 2 Esquemas de plasma pulsado en un sistema líquido y el líquido después de la síntesis de plasma [18]

1.5 Remediación de aguas

La calidad del agua en los últimos años ha disminuido drásticamente, las descargas de agua residual provenientes de los diferentes ramos de la industria han generado un impacto ambiental significativo, que afecta tanto al ser humano como a la flora y fauna, lo que limita cada vez más el soporte de vida en el planeta.

Actualmente los avances científicos y tecnológicos apuntan en gran medida a esta problemática, en la búsqueda de nuevas alternativas para reducir la cantidad de efluentes desechados a los ríos y lagos. Tal es el caso de los colorantes, los cuales, actualmente son sintetizados para poder resistir a la degradación por medio de la luz solar y otros agentes ambientales externos, lo que hace la remediación de dichos efluentes con colorantes más complicado [13].

Existen métodos físicos, químicos y biológicos para el tratamiento de aguas residuales con colorantes. La tabla 2 se resume los métodos más utilizados para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

Tipo de método	Método	Ventajas	Desventajas
Físico	Adsorción	Remueve eficientemente varios colorantes. Como alternativas se ha usado sílica y recientemente materiales celulósicos obtenidos de residuos agroindustriales.	Algunos de los materiales utilizados, como el carbón activado, tienen costos elevados y pérdidas en la regeneración. Los materiales menos costosos requieren más tiempo de contacto y generan residuos.
	Filtración por membrana	Se utiliza para remover colorantes que se encuentran en bajas concentraciones. Es un sistema resistente a temperatura y ataques microbianos.	Tiene altos costos. Es ineficiente para la remoción de sólidos disueltos, por lo que son necesarios los tratamientos adicionales.
	Intercambio iónico	Método muy efectivo para remover colorantes catiónicos y aniónicos. No hay mucha pérdida en la regeneración de los solventes.	Los solventes orgánicos utilizados son caros. Sólo tiene aplicaciones específicas.
Químico	Electroquímico	Es un proceso relativamente nuevo que tiene una eficiente remoción de colorantes y la degradación de contaminantes sin generar subproductos tóxicos o lodos.	Los costos de la electricidad son altos.
	Oxidación	Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos. La oxidación con el reactivo de Fenton es un método adecuado para el tratamiento de aguas residuales resistentes a un tratamiento biológico, sin embargo se forman lodos. El hipoclorito de sodio (NaOCl) al igual que el ozono, son efectivos en el rompimiento de enlaces azo.	El reactivo de Fenton tiene como desventaja la formación de lodos. El uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) genera subproductos tóxicos y carcinógenos. El ozono no resulta tan eficiente en oxidación de colorantes dispersos.
	Fotoquímico	Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO ₂ y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición. No se generan lodos.	Se pueden generar subproductos como halogenuros, metales, ácidos y aldehídos. Sólo es efectivo si las concentraciones de colorantes son bajas. Presenta altos costos.
	Coagulación	Presenta buena eficiencia de remoción, se realiza en un periodo corto de tiempo y tiene bajos costos de inversión.	Se obtienen resultados pobres con colorantes ácidos y hay un alto costo de disposición por los volúmenes de lodos que resultan de este método.
Biológico	Bio adsorción	La biomasa microbiana puede usarse para absorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de adsorción puede ir acompañado de una biodegradación.	Este método aún está en etapa de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. También ocasiona problemas en cuanto a la disposición de la biomasa con los colorantes adsorbidos.
	Bio degradación	Se han aislado microorganismos con la capacidad de degradar diversos colorantes. Se han utilizado consorcios mixtos en sistemas combinados aeróbicos/anaeróbicos para remover colorantes, así como sistemas con células inmovilizadas.	Es necesaria más información fisiológica y genética. Se requiere una larga fase de aclimatación y se presenta resistencia a compuestos recalcitrantes.
	Enzimático	Las preparaciones de lacasas y peroxidasas ofrecen un método para la decoloración de aguas residuales. Requiere tiempos cortos de contacto. Es muy eficiente para ciertos compuestos.	Es necesario un mayor análisis sobre los subproductos que se generan, estudios de escalamiento y una evaluación económica para poder aplicarse comercialmente. El aislamiento y purificación de las enzimas es difícil. Las enzimas se ven afectadas por un gran número de variables presentes en el agua residual.

Tabla 2 *Métodos convencionales para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil [19].*

1.6 Adsorción

El término adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfaz entre dos fases (interfaz líquido-sólido o gas-sólido). La sustancia que se acumula en la interface se llama adsorbato y el sólido sobre el que se produce la adsorción es adsorbente.

La adsorción se puede clasificar en dos tipos: de *adsorción química* y de *adsorción física*.

- *La adsorción química o quimisorción* es la formación de asociaciones químicas fuertes entre las moléculas o iones de adsorbato a la superficie del adsorbente, generalmente debida al intercambio de electrones y así la adsorción química es generalmente irreversible.
- *La adsorción física o fisisorción* se caracteriza por contar con fuerzas de Van der Waals entre partículas, las cuales son débiles entre adsorbato y el adsorbente y de este modo ser reversible en la mayoría de los casos [20].

La adsorción ha demostrado ser uno de los métodos más eficientes para reducir rápidamente la concentración de colorantes disueltos en un efluente. Además de que es una de las técnicas más conocidas y empleadas en el proceso de tratamiento de aguas residuales industriales [21]; es un método interesante por su simple diseño, fácil operación y flexibilidad, teniendo como resultado una alta calidad de los efluentes tratados, convirtiéndose en una alternativa interesante para el tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo si se cuenta con adsorbentes de bajo costo [13].

1.6.1 Materiales adsorbentes

La alta demanda de contaminantes en los efluentes de las industrias ha llevado al desarrollo de alternativas para minimizar y/o eliminar tales compuestos. Una propuesta novedosa y efectiva es el uso de materiales adsorbentes, los cuales representan una eficiencia significativa debido a sus altas capacidades de adsorción.

El carbón activado ha sido uno de los materiales adsorbentes con mayor capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medios acuosos, o de entorno gaseoso, pero es de un costo elevado.

En los últimos años se han desarrollado nuevos materiales adsorbentes de bajo costo a partir de madera, arcilla, cenizas, cascaras de naranja y plátano así como de lodos residuales activados [22], lo que proporciona una ventaja medioambiental doble. En primer lugar, la cantidad de materiales de desecho se reduce parcialmente y en segundo lugar se obtiene un adsorbente de bajo costo, reduciendo los contaminantes en las aguas residuales a un costo razonable [23].

1.6.2 Material carbonoso avícola

Los residuos avícolas (Gallinaza) representan un gran porcentaje en masa, su uso comúnmente radica al emplearse como abono o complemento alimenticio para el sector ganadero por los nutrientes que contiene. La gallinaza regularmente se compone de una mezcla de un material adsorbente que puede ser viruta, pasto seco, cascarillas, plumas, residuo de alimento y huevos rotos, que caen al piso y se mezclan [24].

El carbón avícola es obtenido por medio de un tratamiento de pirólisis al que se somete la gallinaza para su descomposición térmica en ausencia de oxígeno y diversos agentes que intervienen en dicho proceso, transformándose en una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos secos de carbón y agua [25].

1.6.3 Nanocomposito

Un nanocomposito es un material que está compuesto por dos o más componentes, en el cual, la matriz es la que se encuentra en mayor proporción y al de menor porcentaje, carga; la carga debe tener un tamaño nanométrico.

El material carbonoso obtenido a partir de la gallinaza representa la matriz, la cual es de gran importancia ya que en esta se incorpora una carga de nanopartículas bimetalicas Fe-Cu, las cuales le proporciona nuevas y atractivas ventajas al material carbonoso para la adsorción de colorantes en soluciones.

1.7 Índigo Carmín

El Índigo Carmín (IC) (Figura 3), colorante sintético de color azul, es uno de los más antiguos y de gran importancia, pero a su vez, uno de los más tóxicos[26].

En la coloración de fibras celulósicas los tintes índigo y tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial, el índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120 mil toneladas de tintes usados anualmente [27].

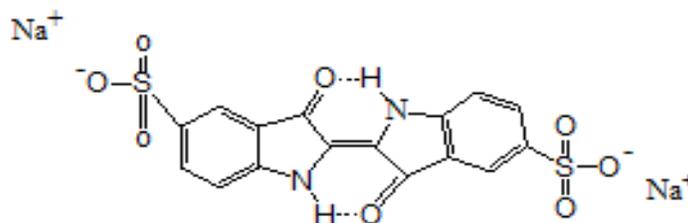


Figura No. 3 Estructura molecular del colorante Índigo Carmín, (3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico) [Fuente propia]

El índigo carmín se utiliza principalmente en la industria textil para el teñido de fibras de poliéster y denim; se clasifica como un material de gran peligro para el ambiente, ya que los grandes volúmenes de descarga de esta agua residual sumamente coloreada en el ecosistema implican problemas tales como la contaminación y perturbación estética de la vida acuática[28].

Dicho colorante tiene una persistencia en el ambiente, sus oxidaciones y reducciones parciales pueden generar productos secundarios tóxicos, además de ser resistente a

la acción de agentes químicos, luz, calor y es poco degradable. A lo largo de los últimos años, investigadores han desarrollado nuevos y diferentes métodos para su remoción entre los que se destacan la adsorción, degradación foto-electro catalítica, electrocoagulación, filtración, intercambio iónico, procesos electroquímicos tales como oxidación electroquímica, reducción electroquímica, entre otros [29-30].

Por otra parte, se han reportado efectos nocivos del IC en la salud del hombre a través de la ingesta, contacto con la piel y ojos; el consumo de este colorante puede ser fatal, ya que es cancerígeno, provocando toxicidad aguda, hipertensión, enfermedades cardiovasculares, gastrointestinal, irritaciones y efectos respiratorios[31].

Capítulo 2

Técnicas de Caracterización



Las técnicas de caracterización de los materiales son relevantes en un estudio científico ya que nos permite conocer y saber acertadamente como está conformado un material y si se requiere mejorar la ruta de síntesis.

Se ha identificado una gran cantidad de tipos de minerales con ayuda de los microscopios electrónicos, ya que los minerales a analizar en general son de tamaño nanométrico. Los microscopios electrónicos son muy útiles debido a que nos permiten ver objetos mucho más pequeños y texturas más finas que los microscopios ópticos debido a que tienen mayor poder de resolución. El poder de resolución es una característica numérica o parámetro de un sistema óptico (de luz o de electrones), que definen su capacidad para dar imágenes de detalles muy pequeños del objeto [32].

2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) o SEM por su acrónimo en inglés, es uno de los más versátiles instrumentos para hacer investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales, tiene aumentos de 100 000 o más y muy buena profundidad de campo [33] la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El MEB utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen amplia de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersos que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies [34].

2.1.1. Operación

En SEM, una fuente de electrones se centra en el vacío en una fina sonda sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones pasa a través de bobinas de escaneo y la lente de objetivo que reflejan horizontal y verticalmente, de modo que el haz escanea la superficie de la muestra.

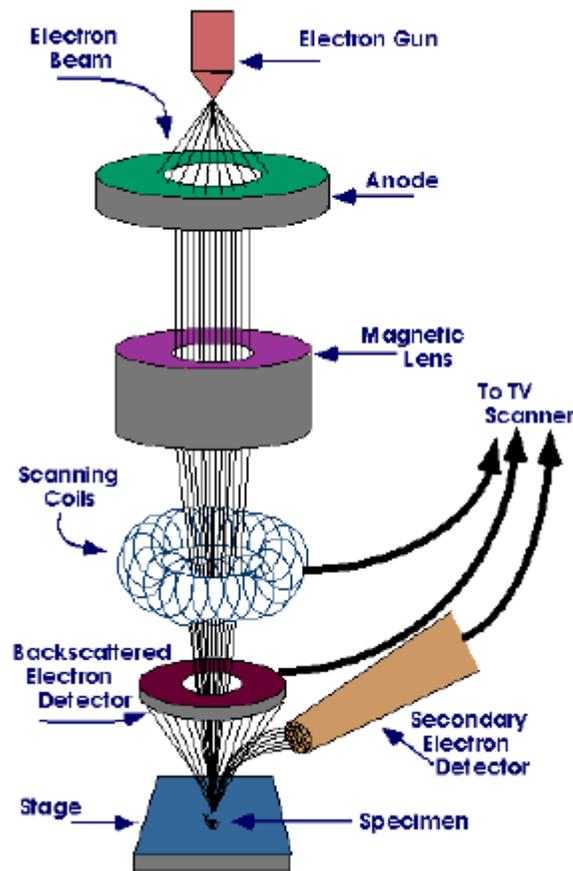


Figura 4 Esquema general del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) [35].

Como los electrones penetran a la superficie, una serie de interacciones hace que puedan resultar la emisión de electrones o fotones desde o a través de la superficie. Una fracción razonable de los electrones emitidos pueden ser recogidos por los detectores apropiados, y la salida se puede utilizar para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos (CRT), cuyo x- y entradas y- son accionados en sincronismo con los voltajes xy del haz de electrones. De esta manera se produce una imagen en el CRT; todos los puntos del haz incididos sobre la muestra se asignan directamente a un punto correspondiente en la pantalla.

El MEB funciona con un voltaje de entre 2 a 50 kV y el diámetro del haz que escanea la muestra es de 5 nm-2 μ m. Las imágenes producidas en principio MEB son de tres tipos: las imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersos y mapas elementales de rayos-X. Los electrones secundarios y retrodispersos se separan convencionalmente de acuerdo con sus energías. Cuando la energía del electrón emitido es menor que 50 eV, este se conoce como un electrón secundario, mientras que los electrones retrodispersos se consideran que son los electrones que salen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Detectores de cada tipo de electrones se colocan en el microscopio en posiciones adecuadas para recogerlos [35].

2.1.2 Ventajas y Desventajas

Los electrones en microscopia electrónica de barrido penetran en la muestra dentro de una pequeña profundidad, de modo que es adecuado para la topología de la superficie, para cada tipo de muestras (metales, cerámica, vidrio, polvo, pelo, dientes, huesos, minerales, madera, papel, plásticos, polímeros, etc.). También se puede utilizar para la composición química de la superficie de la muestra ya que el brillo de la imagen formada por electrones retrodispersos está aumentando con el número atómico de los elementos. Esto significa que las regiones de la muestra que consiste en elementos de luz (bajos números atómicos) aparecen oscuras en la pantalla y elementos pesados parecen brillantes. Los electrones retrodispersos se utilizan para

formar imágenes de difracción, que describen la estructura cristalográfica de la muestra. En SEM, los rayos X se recogen para contribuir a los análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS), que se utilizan para la topografía de la composición química de la muestra.

En consecuencia, SEM sólo se utiliza para imágenes de superficie y ambas resoluciones e información cristalográfica son limitadas (ya que sólo están referidos a la superficie). Otras limitaciones son en primer lugar que las muestras deben ser conductoras, por lo que los materiales no conductores están recubiertas de carbono y en segundo lugar, que los materiales con número atómico más pequeño que el carbono no se detectan con SEM [35].

2.2 Microscopía Electrónica de Trasmisión

El microscopio electrónico de transmisión (MET) (o TEM por sus siglas en inglés) tanto el ordinario como el de alta resolución se han convertido en una valiosa herramienta para obtener información acerca de las nanoestructuras[33]. La cantidad y la magnitud de la información que se puede extraer por MET depende fundamentalmente de cuatro parámetros; el poder de resolución del microscopio (por lo general menor que 0.3 nm), la propagación de la energía del haz de electrones (a menudo varios eV), el espesor de la muestra (casi siempre significativamente menor que 1 cm), y la composición y la estabilidad de la muestra.

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica donde un haz de electrones interactúa y pasa a través de una muestra. Los electrones son emitidos por una fuente y se centran y magnifican por un sistema de lentes magnéticas. El haz de electrones se limita por las dos lentes de condensado que también controlan el brillo del haz, pasa la apertura del condensador y "golpea" la superficie de muestra. Los electrones que se encuentran dispersos elásticamente consisten en los haces de transmisión, que pasan a través de la lente del objetivo. La geometría de MET se muestra en la Figura 5.

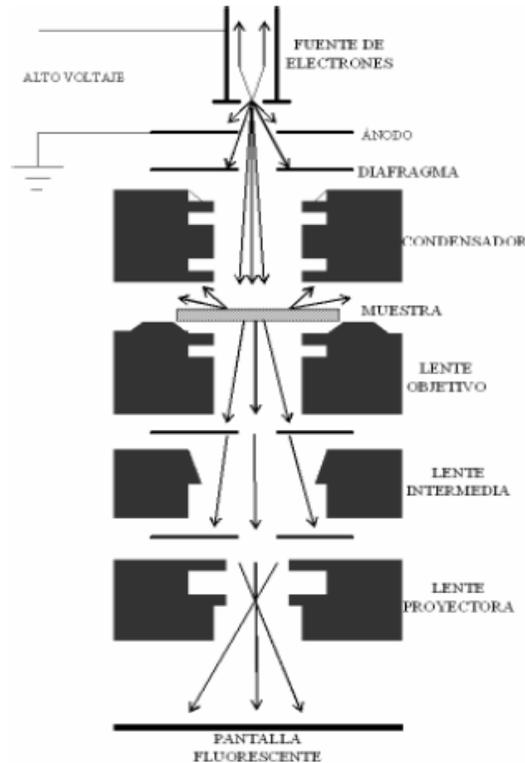


Figura 5 Esquema general del Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) [33].

La lente del objetivo forma la visualización de la imagen y las siguientes aberturas, el objetivo y la abertura del área seleccionada se utilizan para elegir los electrones elásticamente dispersos que formarán la imagen en el microscopio. Finalmente, el haz se dirige al sistema de aumento que se compone de tres lentes; la lente del objetivo, la lente intermedia (o lentes), y la lente del proyector. La lente intermedia puede magnificar la primera imagen intermedia, que se forma justo en frente de este objetivo (Figura 6a), o el primer patrón de difracción, que se forma en el plano focal de la lente objetivo (Figura 6b), mediante la reducción de la excitación [36]. La imagen formada se muestra en una pantalla fluorescente o en el monitor o ambos, y se imprime en una película fotográfica.

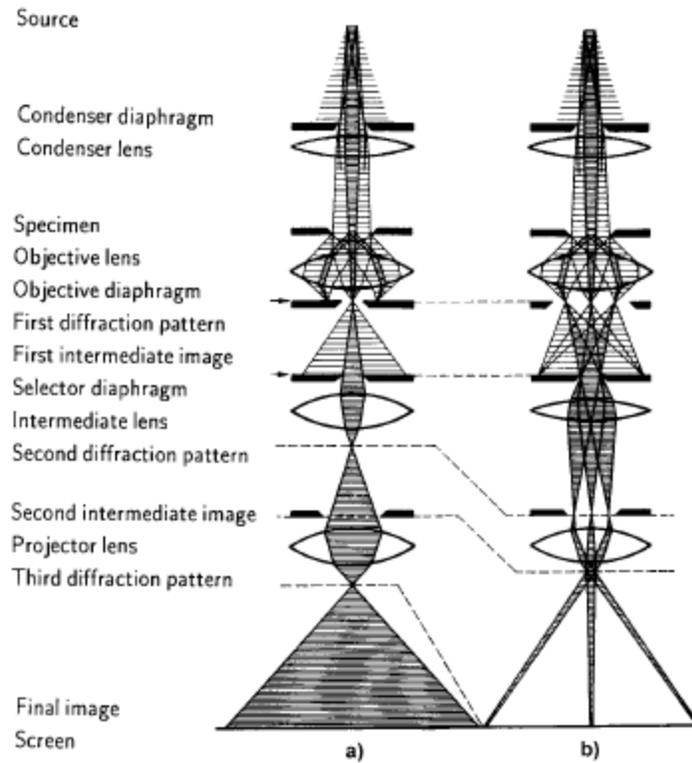


Figura 6 Diagrama de rayos para un MET en: (a) Modo de campo brillante y (b) Modo de difracción de área seleccionada de electrones [36].

2.2.1 Operación

El funcionamiento del MET requiere un sistema de ultra alto vacío y un alto voltaje. El primer paso es encontrar el haz de electrones, por lo que las luces de la habitación deben estar apagadas. A través de una secuencia de botones y ajustes de enfoque y el brillo del haz, se puede ajustar la configuración del microscopio para que al cambiar el soporte de muestra se pueda encontrar el área delgada de la muestra. La inclinación de la muestra comienza haciendo girar el soporte. Esta es una manera de

observar tantas áreas como se pueda, por lo que se puede obtener la mayor información posible [35].

Diferentes tipos de imágenes se obtienen en TEM, usando las aberturas correctamente y los diferentes tipos de electrones. Como resultado, los patrones de difracción se muestran debido a los electrones dispersados. Si se selecciona el haz no disperso, se obtiene la imagen de campo brillante. Imágenes de campo oscuro se alcanzan si haces difractados son seleccionados por la apertura del objetivo. También en TEM, el análisis se realiza con EDX (Dispersión de Energía de rayos X), EELS (Espectro de Pérdida de Energía de Electrones), EFTEM (Energía Filtrada Microscopía Electrónica de Transmisión), etc. En la microscopía de transmisión, podemos ver realmente la estructura de la muestra y sus columnas atómicas, de este modo se obtiene información sobre la composición y cristalografía [35].

2.2.2 Preparación de la muestra

El primer paso es decidir si la muestra es útil para ser observada y en que vista, plano o sección transversal. Debido a la fuerte interacción entre los electrones y de la materia, las muestras tienen que ser delgadas, a menos de 100 nm. Esto se logra con varios métodos, dependiendo del material. En general, el adelgazamiento mecánico se utiliza para adelgazar y pulir la muestra. A continuación, se pega con pegamento epoxi en un soporte muy pequeño y redondo. Considerando que los datos de MET vienen de los bordes de un agujero en el centro de la muestra, en la preparación de muestras, el agujero se crea por el método de adelgazamiento de iones. El adelgazamiento de ion es un método en el que una muestra es irradiada con haces de iones de Ar (por lo general), y después de un período de tiempo se crea un agujero. Para minimizar el daño causado durante el fresado por haz de iones de enfoque, la muestra primero se puede recubrir con una capa de deposición de metal [35].

2.3 Espectroscopia UV-vis

El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica).

La **región UV** se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos.

Por otra parte, en la **región visible** apreciamos el color visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada [37].

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende sólo una pequeña parte del espectro electromagnético (Figura 7), que incluye otras formas de radiación como radio, infrarrojo (IR), cósmica y rayos X.

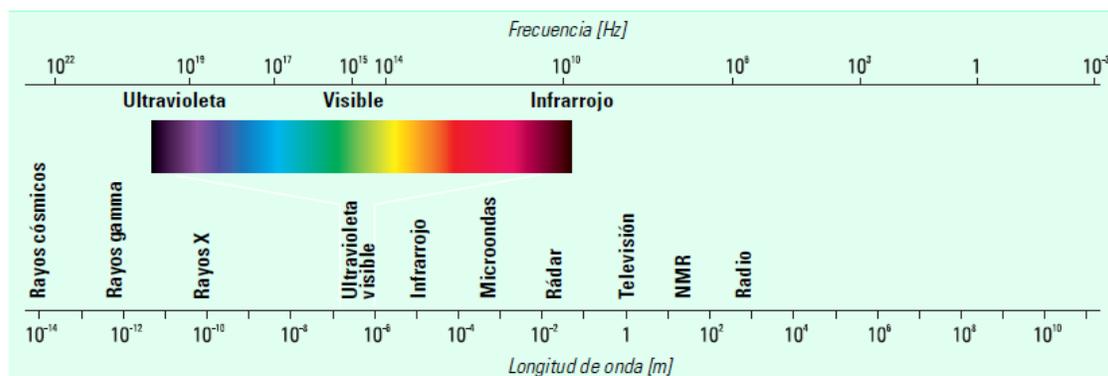


Figura 7 Espectro electromagnético [38].

2.3.1 Transmitancia y Absorbancia

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad I_o incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), (Figura 8), de forma que se cumple: $I_o = I_a + I_t$

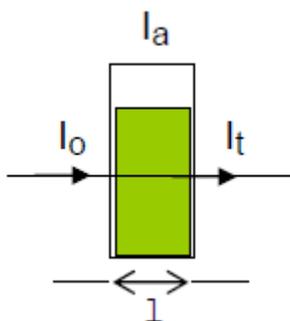


Figura 8 Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente [37].

La **transmitancia** (T) de una sustancia en solución. Es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_o , y se representa normalmente en tanto por ciento.

La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre el porcentaje de transmitancia y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa.

La **absorbancia** (A) es un concepto más relacionado con la muestra, puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$.

Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_o = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 10^0$ [37].

2.3.2 Ley de Lambert-Beer

Esta ley expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y concentración de un cromóforo en solución.

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración. A mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución, a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrará, y por último, depende de ϵ , una constante de proporcionalidad, denominada coeficiente de extinción, que es específica de cada cromóforo [37].

2.3.3 Curva de Calibración

Para obtener una curva de calibración de un compuesto se preparan soluciones de diferentes concentraciones del mismo, determinándose para cada una de ellas el valor de absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}$. Estos valores de absorbancia se representan en el eje de ordenadas y los de concentración en el eje de abscisas. Se observará que, a bajas concentraciones, el aumento de concentración se corresponde con un incremento lineal en la absorbancia (zona de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer). A concentraciones altas la linealidad se pierde y se observa que la línea se aplana, por lo que las medidas son poco fiables [37].

2.4 Análisis estadístico Superficie-Respuesta

Actualmente en la optimización de procesos industriales y de laboratorio se utilizan softwares estadísticos que permiten obtener información viable a partir de datos que el usuario propone o desea investigar para así medir, analizar, mejorar y controlar

dichos procesos y experimentos. Una herramienta útil y de fácil acceso es el software Minitab 17, mediante la función Superficie-Respuesta, la cual, por medio de técnicas de diseño de experimentos proporcionan de manera gráfica los datos experimentales o de proceso para entender fácilmente y “optimizar la respuesta” [39].

El diseño Superficie-Respuesta consta de técnicas matemáticas y estadísticas, las cuales permiten analizar el comportamiento de una respuesta (X_1, X_2) para lograr ciertos niveles de optimización a través de la construcción de un modelo matemático $y = f(X_1, X_2)$ con datos experimentales del diseño de experimentos.

Así mismo, se obtienen gráficos de contorno o curvas de nivel, los cuales permiten “ubicar sobre una región tridimensional calculada con base en un modelo matemático y casi siempre probabilístico, aquellos puntos sobre los cuáles la variable de respuesta toma el mismo valor, cada punto se representa acorde con el modelo de regresión que se obtiene al analizar la información experimental” [40].

En la figura 9 se representa la gráfica o sabana de superficie-respuesta y de contorno, se aprecian los puntos más relevantes dentro de este tipo de gráficas como lo son el punto óptimo de respuesta, líneas de isorespuesta y los niveles óptimos de las variables.

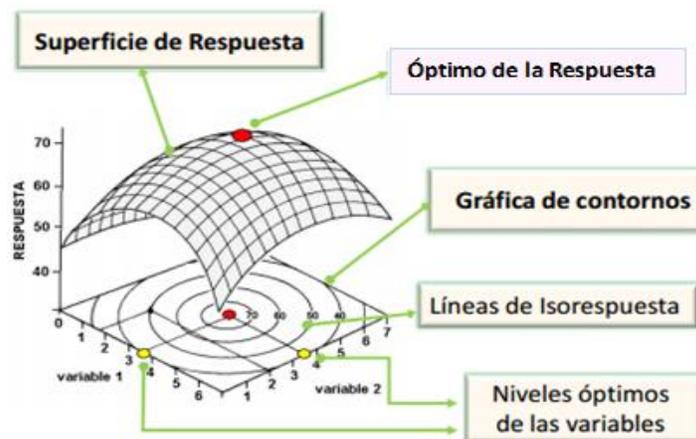


Figura 9 Gráfica Superficie-Respuesta y de contorno [41]

Capítulo 3

Desarrollo Experimental



3.1 Preparación de nanopartículas

Se prepararon nanopartículas bimetálicas de Hierro (Fe) y Cobre (Cu) por medio del método Plasma Pulsado en Líquidos (PPL), utilizando como precursores dos electrodos metálicos, ánodo y cátodo, configurados en un modo vertical. El ánodo (Fe), se encuentra móvil, mientras que el cátodo (Cu), se encuentra fijo con una distancia aproximada de 1 a 2 mm entre el ánodo y todo esto para fijar la longitud de modo de plasma. Ambos electrodos se encuentran sumergidos en un medio líquido (Figura 10). Para esta técnica se empleó agua como solvente con el fin de no ser tóxico para el ambiente y contaminar lo menor posible.



Figura 10 Dispositivo: Plasma Pulsado en Líquidos (PPL) utilizado para generar nanopartículas bimetálicas.

Para crear la descarga de plasma se suministró una corriente eléctrica de 100 A en ambos electrodos por medio de una soldadora marca TRUPER. Para iniciar el PPL se colocaron 30 mL del solvente (agua) en un vaso de precipitados, en donde posteriormente se sumergieron los electrodos metálicos y se les suministró la corriente eléctrica; durante el proceso el ánodo se mueve aceleradamente proporcionando un “rose” con el cátodo en el cual se crea una chispa entre ambos electrodos metálicos y es en este momento donde se genera el plasma que produce las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu. Para prevenir la aglomeración de las nanopartículas, estas se sometieron en el dispositivo de ultrasonido marca BRANSON 1510. El tiempo óptimo de pulsado para generar las nanopartículas fue de 30 segundos a 45 segundos.

3.2. Caracterización de nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu obtenidas por el método de PPL fueron caracterizadas por medio de la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) marca JEOL modelo JEM-2100 (Figura 11). Por medio de esta técnica se observó la morfología de las nanopartículas, así mismo se visualizó la cantidad de nanopartículas Fe-Cu obtenidas así como su distribución. Los análisis fueron llevados a cabo en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS).



Figura 11 Microscopio Electrónico de Transmisión, marca JEOL modelo JEM-2100 [42].

3.3 Material carbonoso

Se tomaron 500 g de gallinaza y se sometieron a una temperatura de 800°C durante 45 minutos, bajo una atmósfera de nitrógeno y flujo a 250 mL/min (proceso de pirólisis), después de este tratamiento, se molió y tamizó a través de una malla 20 y 40 (tamaño de partícula de 0.84-0.42 mm).

3.4 Caracterización del material carbonoso

Se seleccionaron tres muestras de material carbonoso y se colocaron debidamente en el porta muestras del microscopio. Para esta caracterización se usó el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6510LV (Figura 12) del CCIQS UAEM-UNAM.



Figura 12 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB),
marca JEOL modelo JSM-6510LV [43].

Por medio del MEB se observó la morfología de la superficie del material carbonoso así como su estructura porosa la cual fue de gran ayuda para el soporte de las nanopartículas bimetálicas.

3.5 Soporte de nanopartículas bimetálicas Fe-Cu en material carbonoso

El soporte de las nanopartículas bimetálicas (NPsB) se llevó a cabo por medio de evaporación térmica y con una agitación constante, todo ello en una parrilla con agitación marca Thermolyne.

Se agregó 0.1 g de material carbonoso en la solución de NPsB, posteriormente dicha mezcla se puso en agitación y a una temperatura de 45°C por un periodo de 5 horas, todo ello con el fin de evaporar el medio líquido (agua) e incorporar las nanopartículas al material carbonoso.

3.6 Materiales, reactivos y equipo

El material utilizado en dicha experimentación fue: tubos de ensaye con tapón de rosca, matraces y pipetas volumétricas para preparar las soluciones a sus diferentes concentraciones, así como de micropipeta para una medición más exacta, vasos de precipitados así como de frascos de vidrio de 35 mL con tapa hermética (Figura 13).



Figura 13 Material facilitado por el Laboratorio No. 14 de Ambiental, Facultad de Química.

Los *reactivos* empleados para este proyecto son el colorante Índigo Carmín (SIGMA ALDRICH, Indigo Carmine, certified) y agua destilada para asegurar mejores mediciones y resultados en la pruebas así como el material carbonoso adsorbente.

Los *equipos* facilitados para la evaluación experimental se encuentran en el Laboratorio núm. 14 de Ambiental de la Facultad de Química, los cuales son: Rotor mecánico (Figura 14a), el cual fue indispensable para llevar a cabo las cinéticas de sorción por medio del movimiento homogéneo que este ejecuta, la centrifuga (Figura 14b), la cual ayudó a separar las fases del líquido y material carbonoso; también se encuentra el espectrofotómetro UV-vis marca Thermo Scientific Genesys 20 (Figura 14c) que ayudó a medir las absorbancias de todas las muestras, la balanza analítica

marca Pioneer OHAUS (Figura 14d), que permitió pesar todas las muestras evaluadas, el potenciómetro marca HANNA Instruments HI 2550 (Figura 14e), fue de gran soporte para las lecturas de los diferentes pH en el diseño de experimentos en todas las pruebas de las isotermas de reacción y finalmente el agitador de movimiento marca LW Scientific (Figura 14f), en conjunto con la resistencia para calentar agua marca Cole-Parmer (Figura 14g), los cuales adaptados a un mismo sistema permitían agitar y mantener una temperatura constante de las muestras en el diseño de experimentos de las isotermas de reacción.

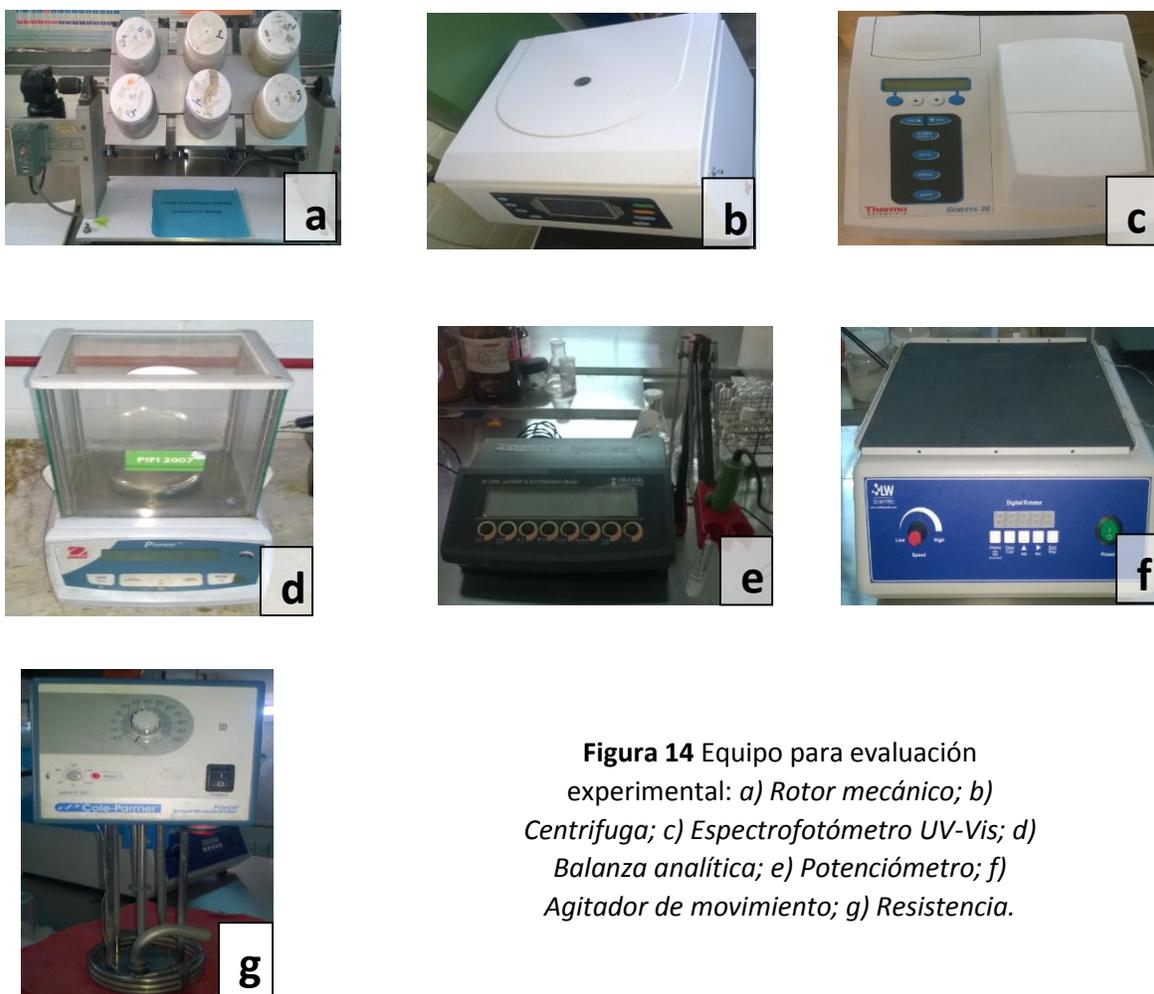


Figura 14 Equipo para evaluación experimental: a) Rotor mecánico; b) Centrifuga; c) Espectrofotómetro UV-Vis; d) Balanza analítica; e) Potenciómetro; f) Agitador de movimiento; g) Resistencia.

3.6.1 Preparación de solución de colorante Índigo Carmín

Se pesó 0.1 g de colorante Índigo Carmín y posteriormente se colocó en un matraz volumétrico de 1 L aforándose con agua destilada. Con esto se obtuvo una solución de 100 ppm o bien, de 100 mg/L la cual fue útil para las siguientes pruebas en las curvas de calibración e isotermas de reacción.

3.6.2 Elaboración de la curva estándar

De la solución madre de 100 ppm preparada previamente se realizaron una serie de diluciones de: 0.5, 1, 3, 5, 8, 15, 20, 35 y 50 mg/L. Cuando se tuvieron las diluciones correspondientes del colorante se les midió la absorbancia respectivamente en un espectrofotómetro de UV-vis a una longitud de onda de 611 nm. Con los datos obtenidos se construyó una gráfica de absorbancias vs concentraciones.

Es importante señalar que se realizó una curva estándar para cada una de las dos cinéticas de sorción así como para cada uno de los dos diseños de experimentos de isotermas de reacción (material carbonoso y material carbonoso con Nps bimetálicas Fe-Cu).

3.6.3 Cinética de adsorción

La cinética de sorción permitió observar el tiempo en el que se alcanzó el equilibrio, es decir, el tiempo que el material carbonoso llegó a su máxima capacidad de adsorción.

Para llevar a cabo la cinética de sorción se preparó una serie de tubos de ensaye; en cada tubo se agregó 10 mg de material carbonoso (MC) así como 10 mL de colorante

Índigo Carmín de concentración 100 mg/L respectivamente, a diferentes tiempos de contacto (5 min, 15 min, 30 min y 1, 3, 5, 7, 16, 24, 48, 72 horas.) se mantuvieron en agitación en un rotor mecánico. Al culminar cada tiempo establecido se retiró la muestra y se colocó en una centrifuga por 5 min a 3000 rpm. Posteriormente se separaron las fases para poder determinar las concentraciones de Índigo Carmín en cada solución, esto por medio de espectrofotometría UV-vis y así determinar el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio cinético. Todas las pruebas se hicieron por duplicado.

3.6.3.1 Cinética de adsorción del material carbonoso con NPs bimetálicas Fe-Cu

El estudio de la cinética de sorción del material carbonoso con Nps Fe-Cu se realizó a las mismas condiciones que la cinética de sorción con material carbonoso mencionada anteriormente. El único cambio que existe en este experimento es la incorporación de nanopartículas bimetálicas Fe-Cu al material carbonoso para evaluar su tiempo y capacidad óptimos de sorción.

3.6.4 Isotermas de reacción

Se propuso un diseño de 20 experimentos partiendo de condiciones iniciales de pH (5 a 11), temperatura (25 a 45 °C) y concentración (15 a 50 mg/L) mediante el software Minitab 17, en tal diseño de experimentos se controlaron los factores de pH, temperatura y concentración a las cuales se realizarían las isothermas de reacción para poder observar los efectos de las variables de entrada (factores), sobre una variable de salida (respuesta), al mismo tiempo, en este caso fue el porcentaje de remoción y fue calculado de la siguiente manera:

$$\%Remoción = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde:

C_i = Concentración inicial de colorante (mg/L)

C_f = Concentración final de colorante (mg/L)

Se realizaron los experimentos colocando en cada frasco hermético 10 mg del material carbonoso así como 10 mL de la solución de IC a la concentración (32.5, 50, 15, 61.2 y 3 mg/L), pH (3, 5, 8, 11 y 13) y temperatura (18, 25, 35, 45 y 52 °C) correspondiente al diseño de experimentos como se muestra en la Tabla 3.

↓	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	pH	Temp	Conc
1	6	1	1	1	11.0000	25.0000	50.0000
2	18	2	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
3	4	3	1	1	11.0000	45.0000	15.0000
4	15	4	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
5	7	5	1	1	5.0000	45.0000	50.0000
6	10	6	-1	1	13.0454	35.0000	32.5000
7	14	7	-1	1	8.0000	35.0000	61.9314
8	1	8	1	1	5.0000	25.0000	15.0000
9	16	9	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
10	17	10	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
11	13	11	-1	1	8.0000	35.0000	3.0686
12	11	12	-1	1	8.0000	18.1821	32.5000
13	8	13	1	1	11.0000	45.0000	50.0000
14	3	14	1	1	5.0000	45.0000	15.0000
15	9	15	-1	1	2.9546	35.0000	32.5000
16	5	16	1	1	5.0000	25.0000	50.0000
17	2	17	1	1	11.0000	25.0000	15.0000
18	19	18	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
19	20	19	0	1	8.0000	35.0000	32.5000
20	12	20	-1	1	8.0000	51.8179	32.5000

Tabla No. 3 *Diseño de experimentos en Minitab 17, con los factores pH, concentración (mg/l) y temperatura (°C).*

El diseño de experimentos se realizó en un sistema que proporcionó agitación y temperatura constante al mismo tiempo en cada prueba (Figura No. 14). La agitación proporcionada al sistema para todos los casos experimentales de las isotermas de reacción fue de 100 rpm y a temperatura variable, según lo requerido en el diseño de experimentos. Al culminar el tiempo de reacción fueron separadas las fases, y se determinó la concentración del colorante en solución por medio de espectrofotometría UV-Vis. Cabe resaltar que las pruebas nuevamente se hicieron por duplicado.



Fig. No. 15 Sistema de agitación adaptado con una resistencia para el control de temperatura.

3.6.4.1 Isotermas de reacción del material carbonoso con NPs Fe-Cu

Se empleó el procedimiento experimental mencionado anteriormente a través del mismo diseño de experimentos propuesto en el software Minitab 17, con la diferencia en este caso que el material carbonoso empleado para las isotermas de reacción ya contaba con nanopartículas bimetálicas Fe-Cu

Capítulo 4

Resultados y Discusión de

Resultados



De la investigación acerca de la “Síntesis, caracterización y evaluación de un Material Carbonoso con Nanopartículas Fe-Cu para la adsorción de Índigo Carmín en solución”, se presentan, analizan e interpretan los siguientes resultados obtenidos.

4.1 Obtención de nanopartículas bimetálicas Fe-Cu

Se obtuvieron nanopartículas bimetálicas Fe-Cu por medio del método de Plasma Pulsado en Líquidos empleando agua como disolvente. El tiempo óptimo para obtener la cantidad más acertada (0.1 g) de nanopartículas fue de 40 segundos.

Mediante el análisis llevado a cabo en el microscopio electrónico de transmisión (MET) se observó que la morfología de las nanopartículas obtenidas es esférica (figura 16a y 16b), con tamaños de 21 a 29 nm (figura 17), esto debido a la poca estabilidad del método para formarlas.

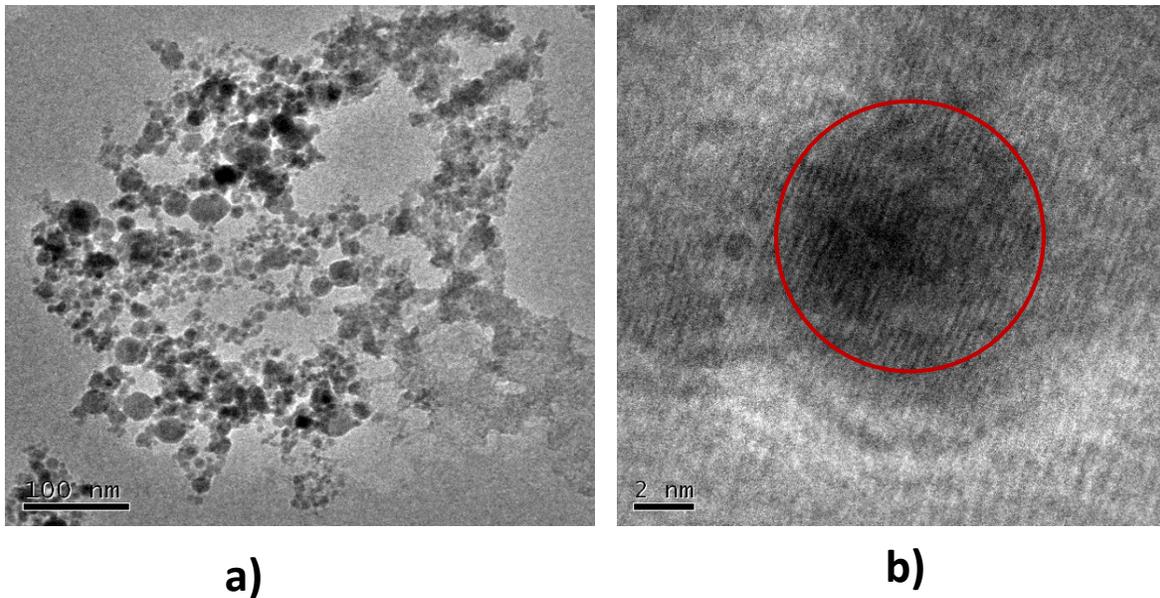


Figura 16 Micrografía de las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu; **a)** escala de 100 nm y **b)** escala de 2 nm.

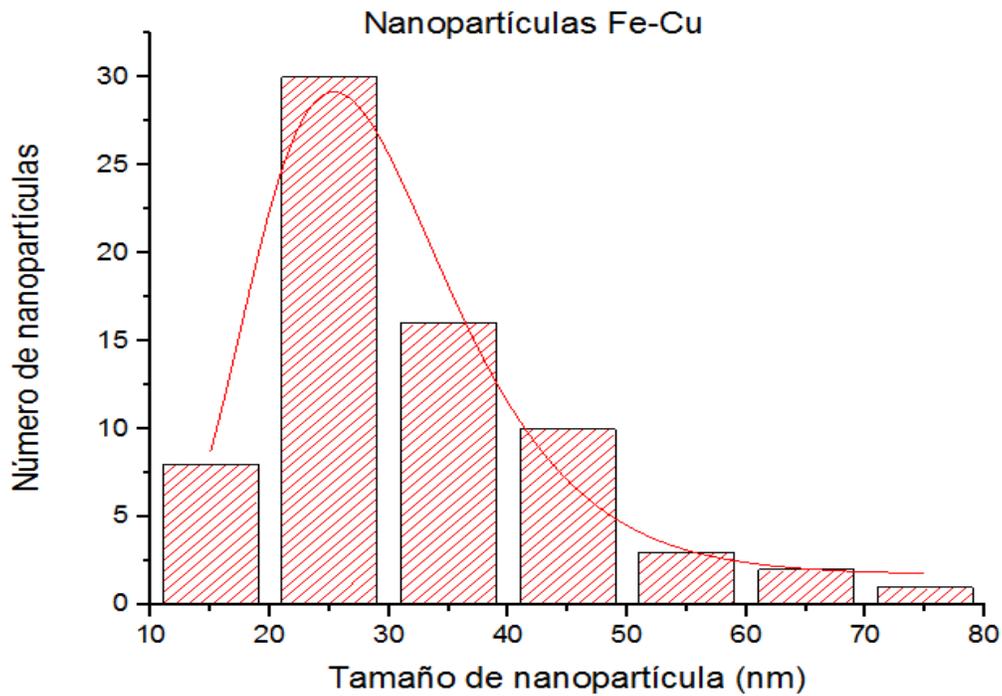


Figura 17 Tamaño de nanopartículas Fe-Cu

En la figura 16b se ha encontrado la presencia de cobre puro, corroborado por medio de las mediciones de las distancias interplanares con un plano 1 1 0 (0.260922nm). Cabe señalar que la presencia de las nanopartículas Fe-Cu no se encuentran como una aleación, si no en fases separadas.

4.2 Caracterización del material carbonoso (Gallinaza)

En este trabajo de tesis se utilizó gallinaza carbonizada (material carbonoso) previamente sometida a un proceso de pirólisis a 800°C, durante 1 hora en una atmósfera de nitrógeno como soporte de las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu. En la figura 18 podemos observar la morfología de este tipo de material carbonoso, estas imágenes (figura 18a y 18b) presentan una estructura irregular con diversos poros

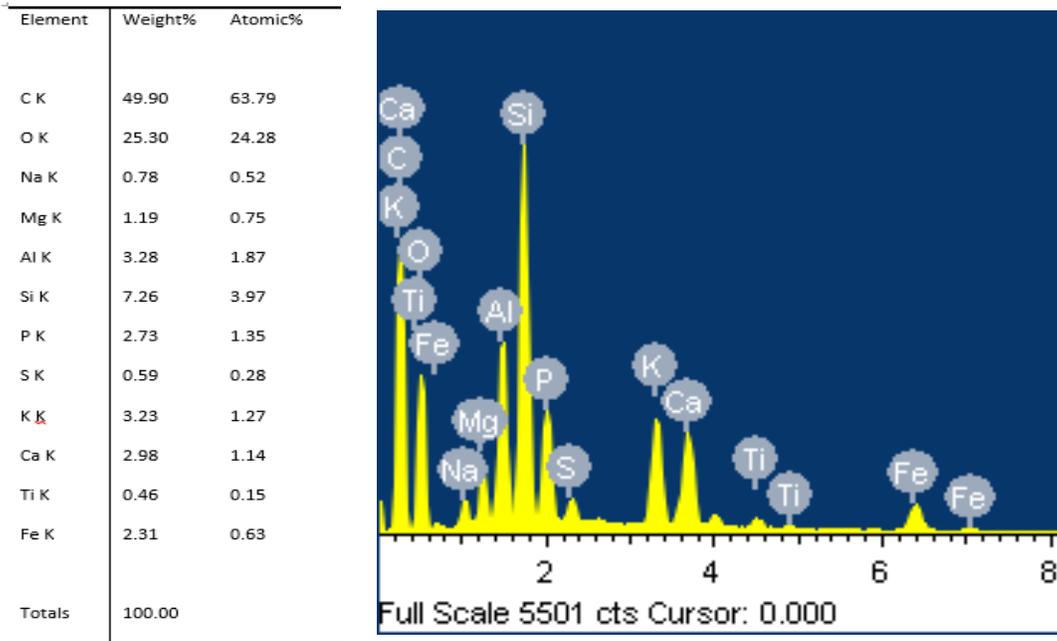


Figura 19. Microanálisis elemental (EDS) del material carbonoso.

4.2.1 Material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu

Se puede observar en la figura 20a el material carbonoso con nanopartículas de Fe-Cu a $\times 1,000$ aumentos, sin embargo con este equipo no es posible observar nanopartículas debido a la baja resolución del microscopio, se establece la presencia de nanopartículas metálicas sobre el material carbonoso por medio del análisis de EDS (figura No. 20b), el espectro refleja el incremento de Fe (3.36%) y esta vez se reflejan las señales de Cu (0.59%) así como de carbono (58.61%) y oxígeno (36.67%).

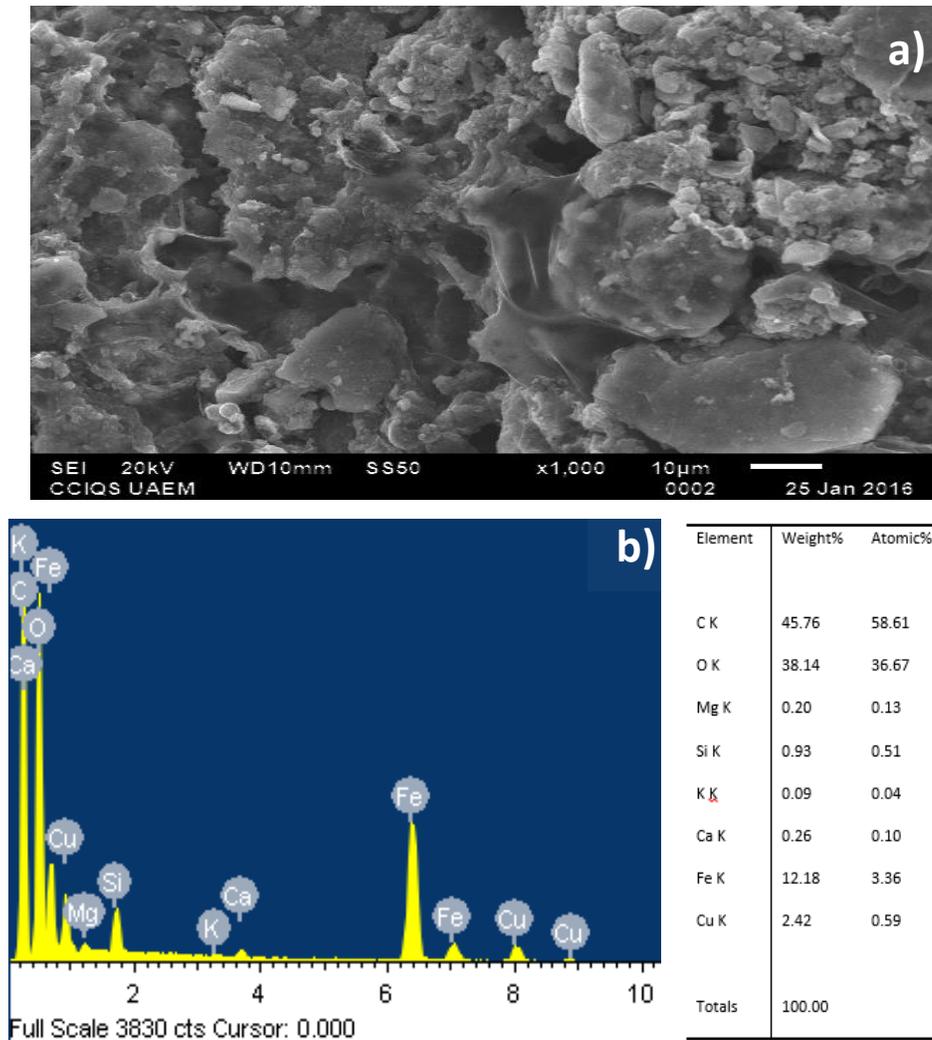


Figura 20 a) Micrografía de las nanopartículas Fe-Cu soportadas en el material carbonoso a x1, 000 y b) Análisis EDS del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu.

4.3 Caracterización del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu después del contacto con el índigo carmín

Las imágenes del material carbonoso con nanopartículas después de la adsorción del colorante (figura 21) muestran una estructura similar a la del material carbonoso antes del contacto con y sin nanopartículas, con cavidades porosas de tamaños

diversos que le aportan al material su capacidad de adsorción. Las imágenes 21a y 21b son del material carbonoso sometidas a las mismas condiciones de concentración y pH pero a diferente temperatura, la imagen 21a ha sido sometida a temperatura de 18°C mientras que la 21b a 52°C, ambas imágenes son muy similares en cuanto a su morfología y porosidad después del contacto con el sorbato, se pensaría que la temperatura afecta de manera significativa al material y por ende al proceso de adsorción, sin embargo el material sigue conservando su estructura.

Por otra parte se analizaron los materiales a las mismas condiciones de temperatura y concentración pero a pH 13, tal es el caso de las imágenes 21c y 21d.

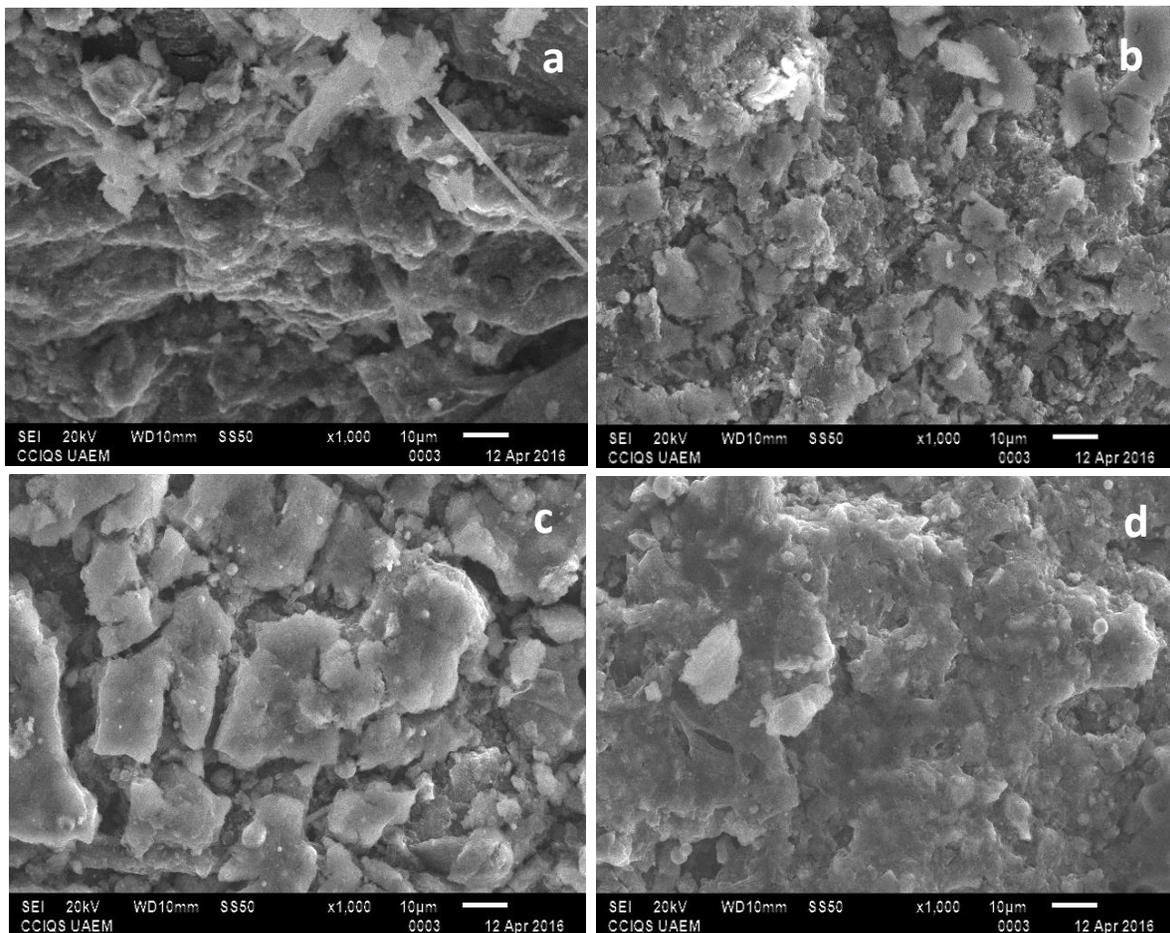


Figura 21 Micrografía del MC con Nps Fe-Cu después del contacto con la solución de IC a las condiciones de: **a)** $T=18^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8$, $\text{Co}= 32.5 \text{ mg/L}$ a $\times 1, 000$. **b)** $T=52^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 8$, $\text{Co}= 32.5 \text{ mg/L}$ a $\times 1, 000$. **c)** $T= 35^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 3$, $\text{Co}=32.5 \text{ mg/L}$. **d)** $T= 35^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}= 13$, $\text{Co}= 32.5 \text{ mg/L}$.

Las imágenes de la superficie de ambos materiales adsorbentes (figura 21) presentan estructuras en forma de placas de material que presumiblemente se deben a los compuestos orgánicos del colorante adsorbidos sobre la superficie del compuesto.

4.4 Cinética de adsorción del material carbonoso con y sin nanopartículas

El estudio cinético de adsorción del material carbonoso ha sido de gran soporte para esta investigación, en la figura 22 se muestra la cinética de sorción la cual es la relación de cantidad de índigo carmín adsorbido por gramo de adsorbente (q_A) en función del tiempo. Se encontraron resultados similares para ambos adsorbentes, se puede observar que la adsorción máxima es de 4.042 mg/g para el material carbonoso y de 3.764 mg/g para el material carbonoso con nanopartículas de Fe-Cu y esta se alcanza en un tiempo de 7 horas para ambos casos.

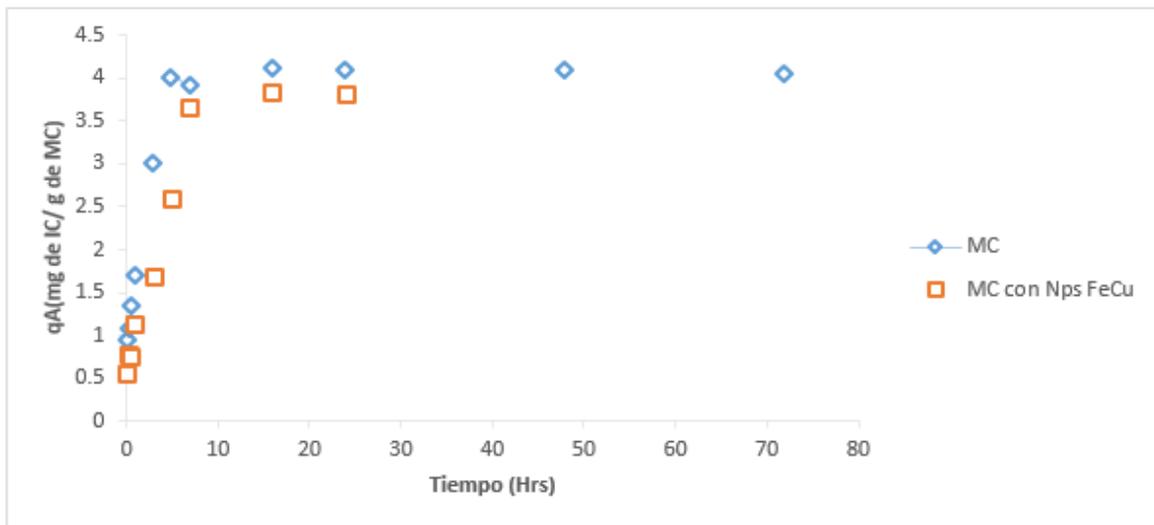


Figura 22 Cinética de sorción de Índigo Carmín (IC) en Material Carbonoso (MC) con y sin nanopartículas.

4.5 Isothermas de reacción con material carbonoso

Las isothermas de adsorción que se muestran a continuación se realizaron a las diferentes condiciones de concentración, temperatura y pH propuestas inicialmente

para ser desarrolladas en el programa Minitab, el cual posteriormente representa los resultados por medio de una gráfica superficie-respuesta así como una de contorno.

No. Exp.	pH	T °C	Co	Porcentaje de remoción del Material Carbonoso (%)	Porcentaje de remoción del MC con Nps Fe-Cu (%)	Capacidad de adsorción MC (q) (mg/g)	Capacidad de adsorción MC con Nps Fe-Cu (q) (mg/g)
15	2.9	35	32.5	28.747	33.096	9.565	11.206
5	5	45	50	40.802	82.487	20.132	41.316
14	5	45	15	76.048	85.574	10.053	13.399
8	5	25	15	58.416	49.017	9.340	7.654
16	5	25	50	28.320	64.877	14.011	32.325
2	8	35	32.5	60.763	54.305	20.185	17.982
4	8	35	32.5	42.295	64.842	14.050	21.557
9	8	35	32.5	76.489	60.795	25.409	20.132
10	8	35	32.5	86.338	66.623	28.681	22.149
18	8	35	32.5	40.111	64.636	13.325	21.404
19	8	35	32.5	49.960	59.763	16.596	19.868
7	8	35	62	42.254	60.852	25.765	36.645
11	8	35	3	94.355	93.243	3.087	3.026
12	8	18	32.5	25.511	59.399	8.232	19.956
20	8	52	32.5	54.616	98.224	15.765	31.535
1	11	25	50	26.725	81.002	10.422	35.811
17	11	25	15	84.336	98.408	10.726	13.553
3	11	45	15	98.399	99.197	10.541	10.833
13	11	45	50	55.132	94.226	19.842	34.715
6	13	35	32.5	85.897	100.000	1.768	33.114

Tabla No. 4 Resultados del porcentaje (%) de remoción y capacidad de adsorción (q) para ambos materiales

4.5.1 Estudio superficie respuesta de pH y Temperatura

Como se observa en la figura 23a, la interacción entre las variables pH y temperatura pareciera no son las más adecuadas, puesto que el porcentaje de remoción alcanzado es del 80 %. El efecto de remoción está marcado únicamente para pH entre 10 y 12 así como temperaturas entre 40 y 50 °C para alcanzar el porcentaje de remoción ya mencionado.

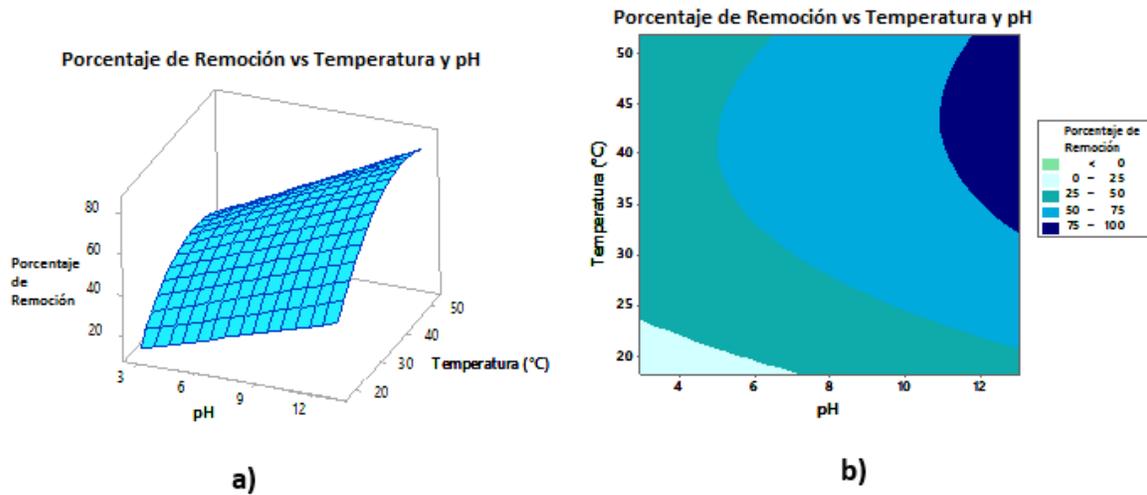


Figura 23 a) *Gráfica Superficie Respuesta* y b) *Gráfica de Contorno* Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de pH y Temperatura.

En la figura 23b se puede observar que el sentido de las curvas de nivel aumenta a medida que el pH y temperatura incrementan de valor. Bajo este análisis, se recomienda trabajar con temperaturas por arriba de 35 °C y valores de pH básicos, entre 11 y 13, debido a las posibles interacciones de las cargas del adsorbente y colorante a pH altos y cambios de especie química.

4.5.2 Estudio superficie respuesta de pH y Concentración

En la figura 24a se observa una interacción favorable en el proceso de remoción, entre las variables de pH y concentración, y esto debido a que tienen valores de significancia menores de 0.05. Pareciera que la sabana de respuesta alcanza un porcentaje de remoción de 125 %, este efecto puede deberse a factores negativos en la ecuación que representa la superficie de nivel. Para lograr un porcentaje de remoción cercano al 100%, es necesario fijar valores de pH entre 8 y 12, utilizando concentraciones menores de 15 mg/l.

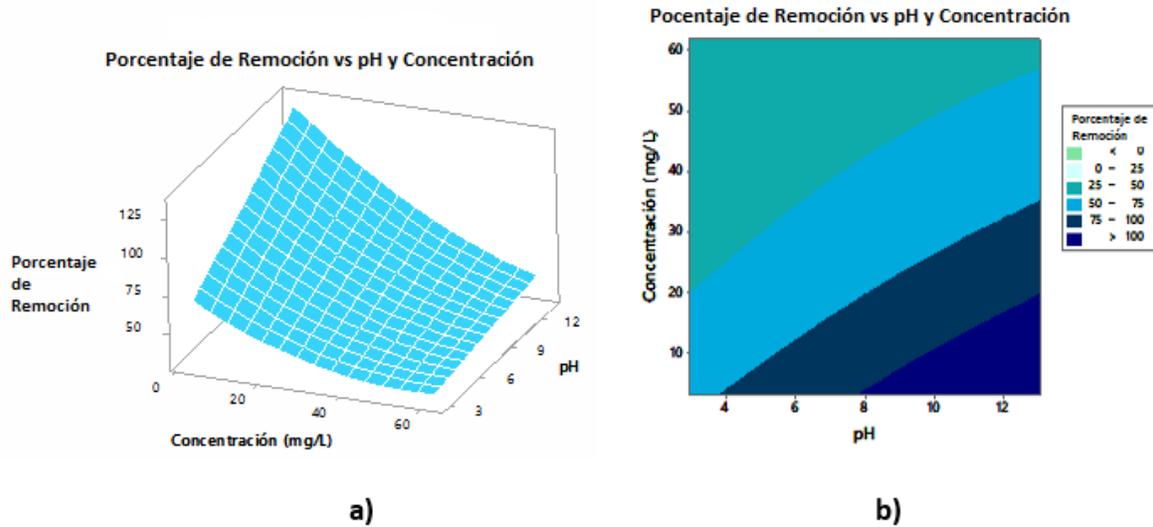


Figura 24 a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de Concentración y pH.

La figura 24b corrobora lo descrito anteriormente, existe un efecto favorable entre el pH y la concentración. Se observa que existe una mejor remoción del colorante a medida que descende la concentración. Entonces, el modelo sugiere trabajar con concentraciones menores de 20 mg/l y pH entre 4 y 12.

4.5.3 Estudio superficie respuesta de Concentración y Temperatura

En la figura 25a se observa un comportamiento similar al de la figura 24, donde a menor concentración de colorante (3 y 15 mg/l) mejor es el porcentaje de remoción (90 % aproximadamente). Por otra parte, la temperatura parece ser un factor poco importante, pues la adsorción del colorante se logra prácticamente a cualquier temperatura entre 18 y 50 °C.

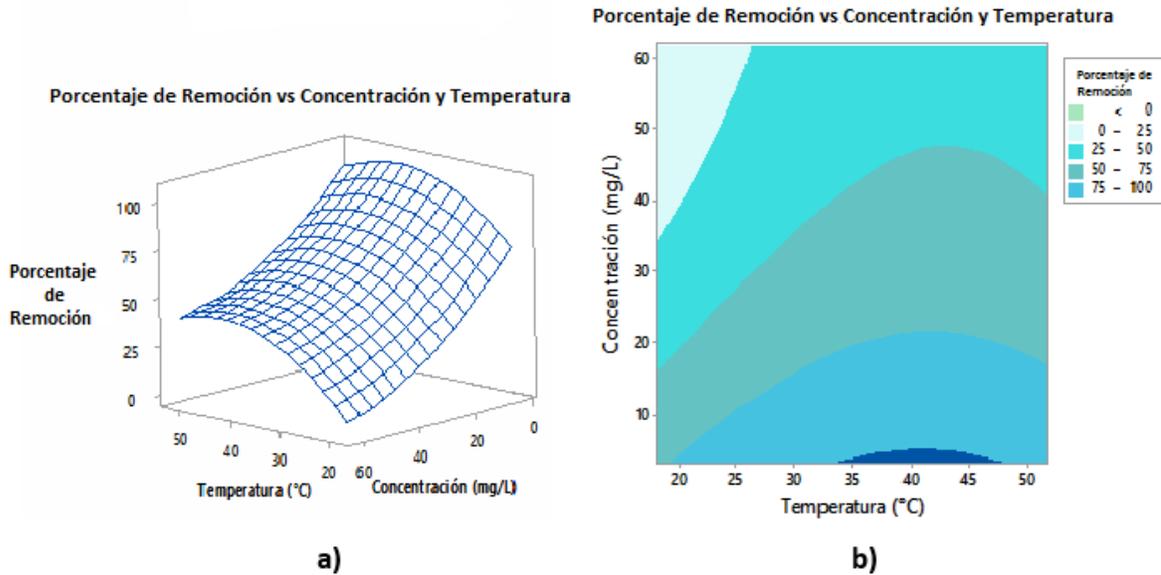


Figura 25 a) *Gráfica Superficie Respuesta* y b) *Gráfica de Contorno* Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de Temperatura y Concentración.

El comportamiento de la figura 25b confirma los resultados de las figuras 23 y 24, el comportamiento de las curvas de nivel sugiere trabajar con temperaturas entre 35 y 50°C y concentraciones entre 3 y 15 mg/L para alcanzar porcentajes de remoción cercanos al 100%. Estos resultados son similares con los obtenidos por Geyikci Feza, 2016 y Zheng H. et. al. 2015 para el colorante verde de malaquita, donde el material adsorbente tiende a saturarse rápidamente y no alcanza a remover a concentraciones mayores de 30 mg/l.

4.6 Isotermas de reacción con MC con nanopartículas Fe-Cu

El estudio de las isothermas de reacción empleando el nanocomposito ha demostrado ciertas mejoras en el proceso de adsorción, presentando diferentes comportamientos en el diseño superficie respuesta y de contorno.

Las isothermas de reacción de esta sección se llevaron a cabo a las mismas condiciones del diseño de experimentos generado en la primera parte, a través del software Minitab, con un total de 20 experimentos y el análisis de las variables de concentración del colorante, pH y temperatura.

4.6.1 Estudio superficie respuesta de pH y Temperatura

En la figura 26a se observa que la relación entre las variables de temperatura y pH no son las más favorables, por lo que no se logra obtener un punto deseable de remoción del colorante. Se encuentran marcados dos comportamientos que sugieren acercarse a un porcentaje de remoción del 90 % aproximadamente, el primero con pH de 3 a 12 empleando únicamente temperaturas entre 45 y 50 °C y un segundo, empleando pH entre 9 y 12 con temperaturas menores a 25 °C.

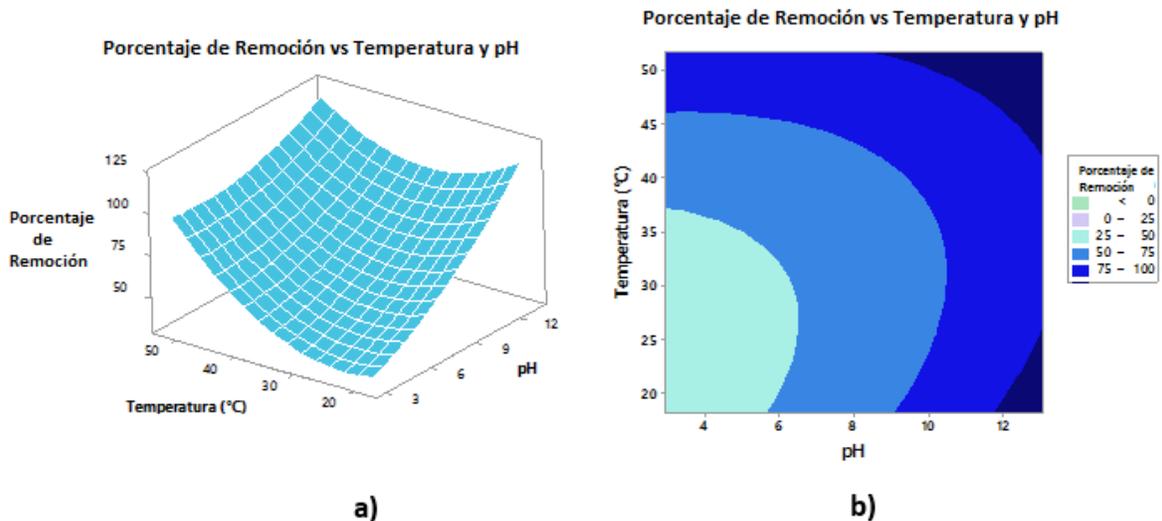


Figura 26 a) *Gráfica Superficie Respuesta* y b) *Gráfica de Contorno*
Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de
Temperatura y pH.

En la figura 26b se observa un comportamiento elíptico con dos puntos de remoción al final de las curvas de nivel, esto puede deberse a una interacción del pH, ya que

pareciera que es la variable con mayor control, y esto debido a las cargas del material carbonoso con nanopartículas y las del medio.

4.6.2 Estudio Superficie Respuesta de pH y Concentración

En la figura 27a se observa un punto máximo de remoción de colorante que sugiere trabajar con pH entre 10 y 12 y concentraciones entre 3 y 10 mg/l para alcanzar un porcentaje de remoción cercano al 100%.

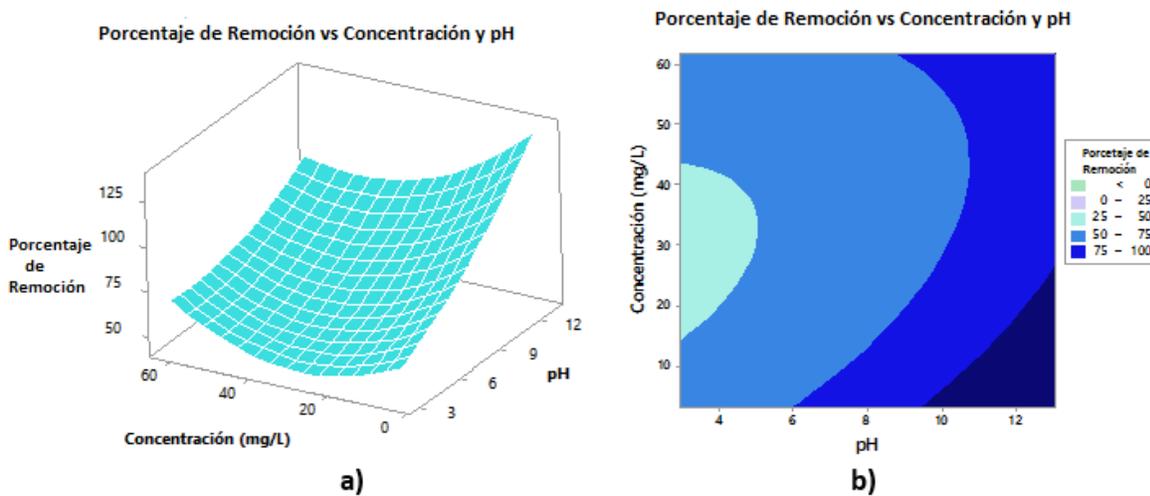


Figura 27 a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de Concentración y pH.

En la figura 27b se observa que las curvas de nivel describen un comportamiento descendente de la concentración a medida que aumenta el pH. Esto debido posiblemente a que la concentración presenta un efecto negativo en el modelo matemático, en el cual, a medida que la concentración es mayor entre 40 y 50 mg/l aumenta el número de iones que compiten en los sitios de unión o anclaje al nanocomposito.

4.6.3 Estudio superficie respuesta de Concentración y Temperatura

La figura 28 presenta un efecto poco favorable en el proceso de remoción, se encuentran cuatro puntos donde existe adsorción de colorante y no se logra un punto deseable. Esto se debe a que la interacción entre estas dos variables no ha sido la mejor y no presentan un resultado significativo en el proceso de adsorción, presumiblemente por el efecto negativo temperatura-concentración en el modelo matemático.

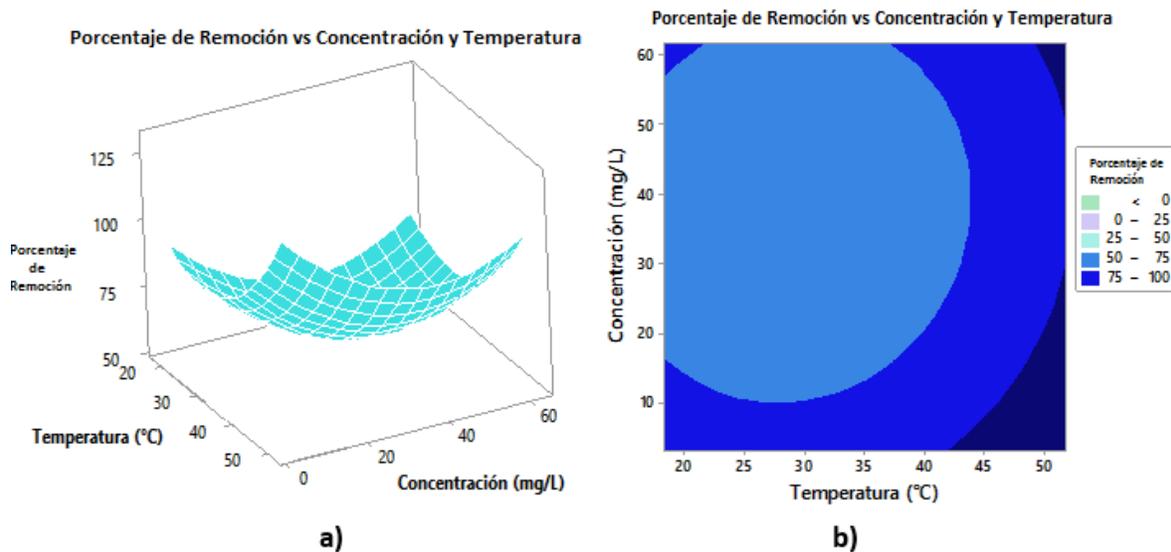


Figura 28 a) Gráfica Superficie Respuesta y b) Gráfica de Contorno Porcentaje de remoción del Índigo Carmín con respecto a las variables de control de Concentración y Temperatura.

4.7 Capacidad máxima de adsorción (q) del material carbonoso versus material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu

Por medio de las mediciones de las absorbancias de cada una de las muestras del diseño de experimentos se obtuvo la tabla 5 con las capacidades de adsorción (q) correspondientes con el material carbonoso (MC) así como del material carbonoso con las nanopartículas Fe-Cu (MC Nps Fe-Cu).

Es notable que en algunos experimentos el nanocomposito mejora las capacidades de adsorción en comparación con el material carbonoso sin nanopartículas, tal es el caso para experimento número 6, en el cual se obtiene una capacidad de adsorción inicial de 1.768 mg/g empleando el material carbonoso sin nanopartículas y una capacidad de adsorción final de 33.114 mg/g empleando el nanocomposito. Las filas resaltadas en color gris han representado cambios significativos en las capacidades de adsorción entre ambos materiales.

Núm. Exp.	pH	T °C	Co	q (mg/g) MC	q (mg/g) MC con Nps Fe-Cu
15	2.9	35	32.5	9.565	11.206
5	5	45	50	20.132	41.316
14	5	45	15	10.053	13.399
8	5	25	15	9.340	7.654
16	5	25	50	14.011	32.325
2	8	35	32.5	20.185	17.982
4	8	35	32.5	14.050	21.557
9	8	35	32.5	25.409	20.132
10	8	35	32.5	28.681	22.149
18	8	35	32.5	13.325	21.404
19	8	35	32.5	16.596	19.868
7	8	35	62	25.765	36.645
11	8	35	3	3.087	3.026
12	8	18	32.5	8.232	19.956
20	8	52	32.5	15.765	31.535
1	11	25	50	10.422	35.811
17	11	25	15	10.726	13.553
3	11	45	15	10.541	10.833
13	11	45	50	19.842	34.715
6	13	35	32.5	1.768	33.114

Tabla 5 Capacidades de sorción del material carbonoso (MC) así como del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu (MC Nps Fe-Cu)

La figura 29a describe el mejor de los efectos para lograr una capacidad de adsorción deseable de 25 mg/g, con pH 7.5 y concentración de 40 mg/l, esto gracias a la buena interacción entre estas dos variables.

En la figura 29b se observa un comportamiento elíptico donde las variables de pH y concentración son importantes, dicha grafica sugiere trabar en un rango de pH entre 5 y 10 así como concentraciones por arriba 35 mg/l para alcanzar la máxima capacidad de adsorción.

Finalmente, se puede observar que en la figura 29c existe una relación entre las variables temperatura y concentración, ya que al aumentar una, aumenta la otra y viceversa hasta alcanzar la máxima capacidad de adsorción cercana a 25 mg/g.

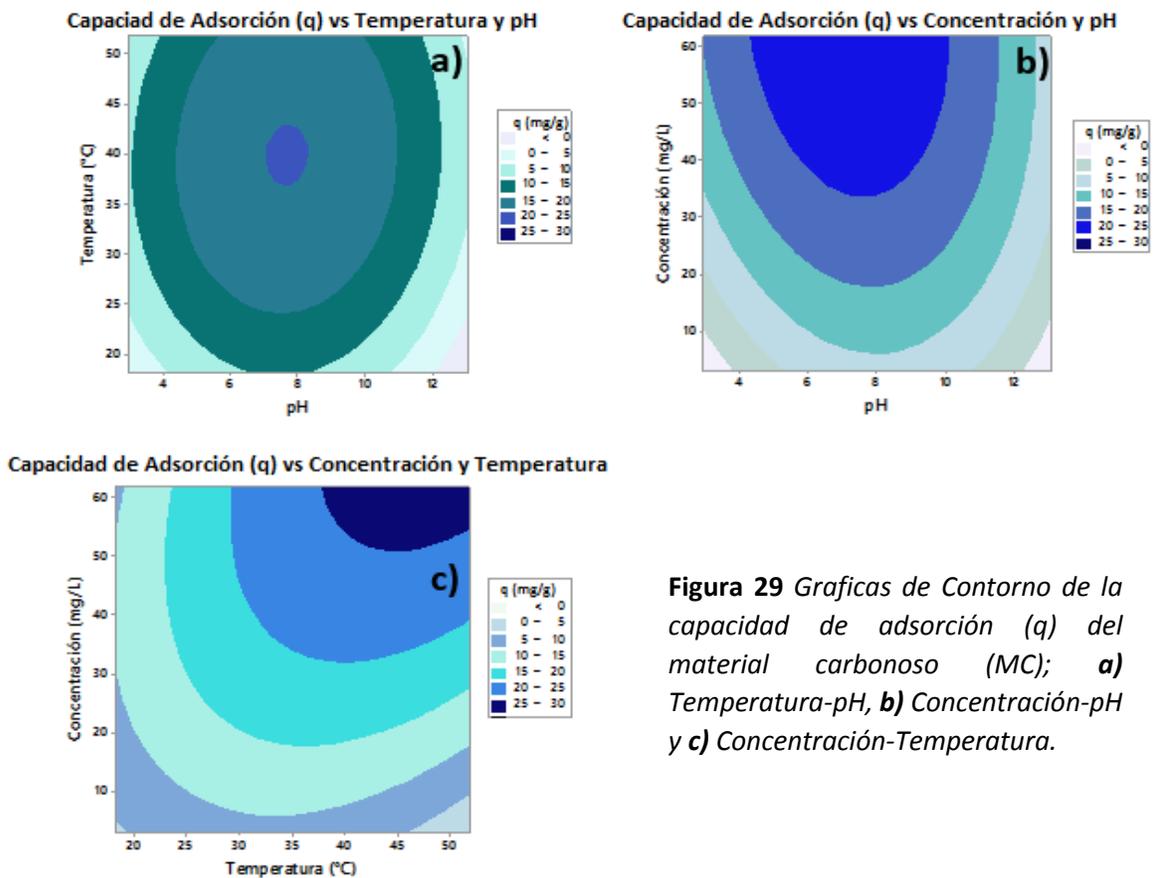


Figura 29 Graficas de Contorno de la capacidad de adsorción (q) del material carbonoso (MC); **a)** Temperatura-pH, **b)** Concentración-pH y **c)** Concentración-Temperatura.

En la figura 30 se observa que existe un aumento en la capacidad de adsorción de 25 a 50 mg/g, se presume este hecho debido a la incorporación de las nanopartículas sobre el material carbonoso. En la figura 30a pareciera que el pH es importante a partir de 9, debido a que posterior a este punto, cada vez se acerca a su valor de disociación. En las figuras 30b y 30c se puede observar que el pH y la temperatura no son una variable importante, debido a la presencia de las nanopartículas Fe-Cu en el material carbonoso. Sin embargo es notorio que se logra una mayor capacidad de adsorción con concentraciones entre 40 y 60 mg/l, esto posiblemente ocurre porque, a altas concentraciones se ocupan la mayoría de los sitios activos del nanocomposito lo que representa su mayor capacidad de adsorción.

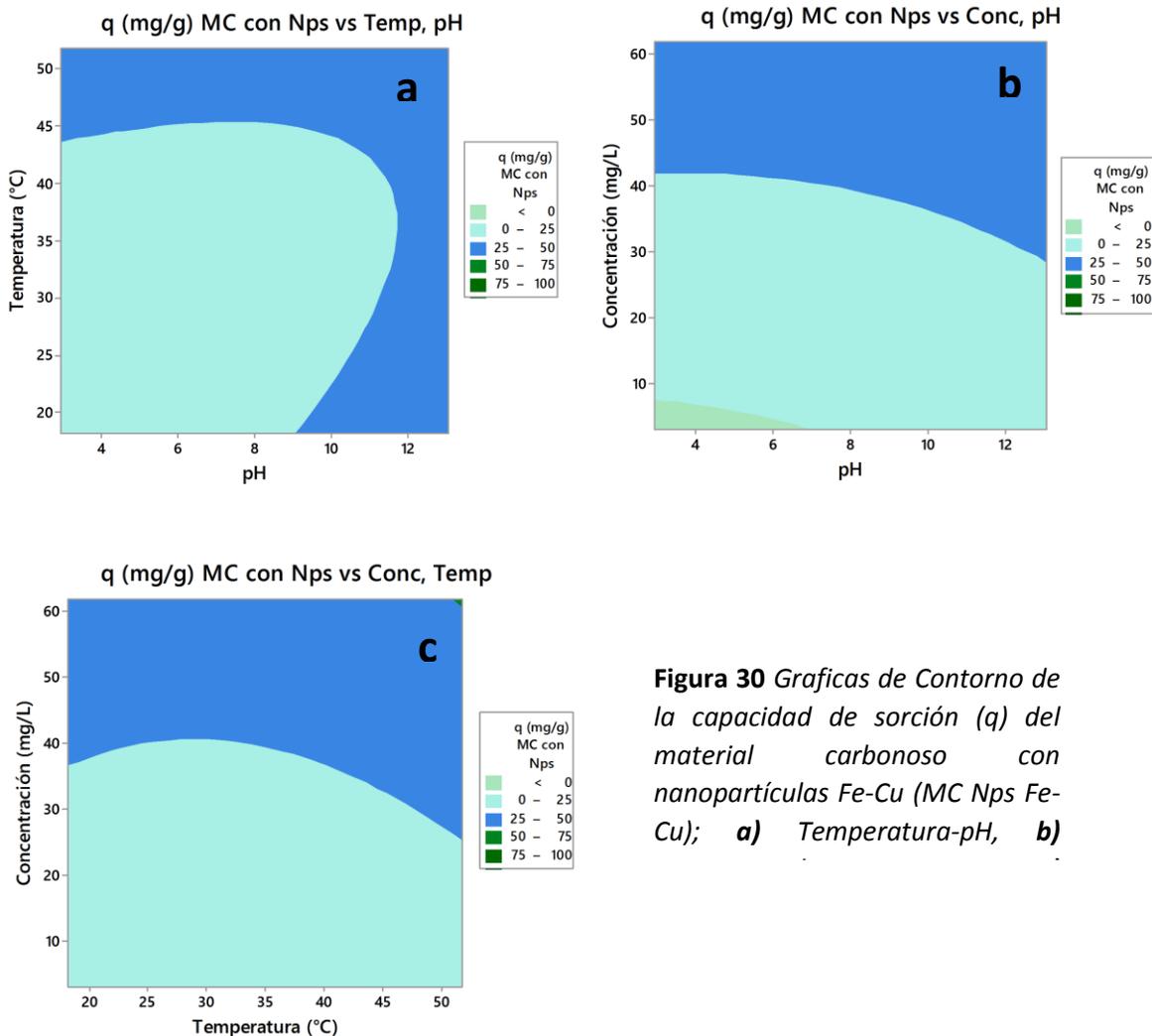


Figura 30 Graficas de Contorno de la capacidad de sorción (q) del material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu (MC Nps Fe-Cu); **a)** Temperatura-pH, **b)**

4.8 Discusión de resultados

Los métodos de adsorción para remoción de color están influenciados por algunos factores fisicoquímicos como interacción colorante-adsorbente, área superficial de adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH, y tiempo de contacto [44].

4.8.1 Efecto del pH

En este trabajo, se observó que pH del medio está relacionado con los mecanismos de adsorción sobre la superficie del adsorbente y refleja la naturaleza de la interacción físico-química de las especies en solución con los sitios de adsorción del adsorbente [45].

Las estructuras químicas del colorante índigo carmín (IC) y del material carbonoso se ven afectado por el pH inicial de la solución del colorante, influyendo sobre las cargas superficiales del adsorbente, generando influencias sobre el proceso de adsorción. Pruebas previas establecen que la capacidad de adsorción de un material aumenta para colorantes ácidos con pH bajos y para colorantes básicos se incrementa con pH altos [46]. Estos argumentos son aceptables en el diseño de experimentos de esta investigación, ya que en principio el IC es un colorante ácido, y por lo tanto cuando se emplearon pH bajos la capacidad de adsorción es alta como en el caso de la figura 29a, con valores de pH 7.5 se logra una capacidad de adsorción de 25 mg/g. Cuando el pH se incrementa de 7 a 13 se está acercando cada vez más a un punto básico del colorante, cercano a su pKa, que es 12.2, donde este posiblemente se transforma en otra especie química, es por eso que cuando el pH se incrementa también se favorece la capacidad de adsorción como el caso de la figura 29b, cuando aún con valores de pH entre 8 a 10 se favorece la capacidad de adsorción.

Por otra parte, un estudio realizado por Gutiérrez S. E., 2009, revela que los efectos de pH sobre materiales carbonos para la adsorción del colorante índigo carmín, algunas veces no presentan un punto importante en los procesos de adsorción. Este estudio se realizó con un material carbonoso derivado de lodos residuales, se observó que con pH de 2 a 12 la capacidad de adsorción es alta, con un valor promedio de

capacidad de adsorción entre 15 y 17 mg/g. Esto puede implicar que ni las especies químicas presentes en la solución, ni los efectos de pH en el material carbonoso son parámetros importantes para los procesos de adsorción.

Otro estudio reciente realizado por *Sánchez R. S. et.al. 2015*, quienes establecen que el pH no fue una variable que afectara la capacidad de adsorción; *“la adsorción de índigo carmín por medio del material compuesto de óxidos de Ni a nanoescala / Schoenoplectus acutus a diferentes valores de pH mostró que las capacidades de adsorción no se ven afectados por el pH en el intervalo de 3 a 9 pero posteriormente disminuyen bruscamente [48]”*.

4.8.2 Efecto de la Temperatura

Se han realizado diversos estudios donde se ha evaluado la temperatura sobre la adsorción de colorantes, la mayoría de estos estudios indican que la capacidad de adsorción del material adsorbente aumenta con el aumento de la temperatura hasta alcanzar las condiciones de equilibrio [46]. En las figuras 23, 25, 29a y 29c se observan como la temperatura influye en el proceso adsorción, por lo que se han logrado porcentajes de remoción cercanos al 100% así como capacidades de adsorción de 25 y 50 mg/g al emplear temperaturas entre 35 y 50°C.

Estos resultados se deben a que posiblemente a altas temperaturas la molécula del índigo carmín tiene una mayor difusión y solubilidad para poder penetrar mejor en los poros y/o sitios del adsorbente, ya que a mayores temperaturas, la superficie del material carbonoso tiende a abrir más las cavidades porosas. Esto último ha sido reportado por Ruiz B. S. E., 2011, quien consiguió para el colorante Rojo Verofix una capacidad máxima de adsorción de 38 mg/g a una temperatura de 60°C en comparación con 28 mg/g a 30°C empleando quitina como adsorbente, todo esto gracias al efecto de expansión que realiza la quitina, producida por las altas temperaturas, permitiendo así al colorante penetrar más en la estructura del adsorbente. Ruiz B. S. E. realizó otro estudio, donde reportó que la capacidad de adsorción de *Trametes vesicolor* fue mayor cuando la temperatura aumentó de 5 a

35°C para el colorante azul directo 1 y rojo directo 128, llevado a cabo por el aumento de la actividad superficial del adsorbente y al aumento de la energía cinética del colorante. Dichos estudios revelan que efectivamente la naturaleza del material adsorbente aporta de manera importante al proceso de las capacidades de adsorción, y es lo que presumiblemente pasa en nuestro material carbonoso obtenido de la gallinaza.

4.8.3 Efecto de la Concentración

La adsorción de índigo carmín sobre el material carbonoso con y sin nanopartículas Fe-Cu fue estudiada en un intervalo de concentración de colorante de 3 a 62 mg/L. De acuerdo a los resultados obtenidos en las figuras 24 y 25 el porcentaje de remoción disminuye a medida que incrementa la concentración del colorante entre 35 y 60 mg/l. Sin embargo cuando se aplicaron concentraciones bajas entre 3 y 15 mg/l de colorante, se lograron porcentajes de remoción cercanos al 100%. Este comportamiento se explica dado que una mayor cantidad de colorante conlleva a una competencia por los sitios activos sobre la superficie adsorbente, lo cual conduce a una rápida ocupación de los estos mismos y que a la vez impide una posterior interacción entre los grupos reaccionantes. Dicho comportamiento de la concentración es similar al ya reportado en un estudio previo realizado por Amaringo V. F. A., 2015, quien evaluó la adsorción de Azul Índigo sobre Cascarilla de Arroz en un intervalo de 10 a 70 mg/l, así como para el colorante Rojo 40, se evaluó en un intervalo de 5 a 30 mg/L, demostrando que el porcentaje de remoción disminuye a medida que incrementa la concentración del colorante, siendo más marcado dicho efecto para el Rojo 40, pasando de una remoción del 80% con 10 mg/L a 20% de remoción con 30 mg/l de concentración. Por lo tanto, se puede establecer que la concentración inicial tiene una importancia significativa en el proceso de adsorción en nuestra investigación.

4.8.4 Efecto de las nanopartículas Fe-Cu

Los nanomateriales metálicos soportados en un material para procesos de adsorción han sido estudiados ampliamente en los últimos años para la remoción de colorantes. Recientemente se ha encontrado que las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu preparadas por deposición de Cu⁰ en la superficie de Fe⁰, pueden mejorar las tasas de reducción de contaminantes notablemente debido a la alta diferencia de potencial (0,78 V) entre Cu y Fe. Algunos estudios realizados por Trujillo R. J. et. al. y Lara V. E. J. et. al., sugieren que las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu podrían proponerse como un pretratamiento de materiales rentables para las aguas residuales de contaminantes tóxicos orgánicos. El mecanismo para la eliminación de compuestos orgánicos usando nanopartículas bimetálicas Fe-Cu en ausencia de oxígeno disuelto (DO) es que el Cu se encuentra en la superficie del hierro y puede acelerar la corrosión de Fe y provocar la generación de H⁺. Por el contrario, mediante procesos aeróbicos, el DO puede mejorar la generación de iones hidroxilo y mejorar la formación de hidróxidos de hierro. Se ha encontrado que el hidróxido de hierro puede adsorber fácilmente moléculas orgánicas que contienen grupos electrondonadores.

De acuerdo a los resultados de capacidad de adsorción en la mayoría de los experimentos, el efecto de las nanopartículas es altamente favorable, ya que las capacidades de adsorción aumentan significativamente en comparación con el material carbonoso.

Sin embargo, en esta investigación se esperaba que los porcentajes de remoción así como las capacidades de adsorción fueran mayores a las obtenidas gracias al efecto de las nanopartículas bimetálicas Fe-Cu soportadas en el material carbonoso. Posiblemente esto no se logró debido a la poca cantidad de nanopartículas soportadas en el material carbonoso por el método de obtención de estas, Plasma Pulsado en Líquidos (PPL). Las nanopartículas (Nps) se generaron en un medio líquido (agua normal), lo cual es un factor que influye principalmente en este método para la síntesis y poder soportarlas en un material carbonoso, ya que en estudios previos realizados por Chen Q. et. al., establecen que se ha llevado a cabo la

generación de las Nps a través de solventes como Metanol, etanol, etilenglicol, entre otros más. Por ejemplo, en un estudio hecho por Sánchez R. S. et. al., para la producción de nanopartículas de cobre, usaron un tensoactivo de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y ácido ascórbico como agente reductor los cuales se añadieron a la solución. El CTAB y ácido ascórbico fueron seleccionados como agentes de terminación para proteger a las partículas contra la coalescencia y oxidación reacciones secundarias. El método PPL es altamente eficiente para generar las nanopartículas metálicas debido a que estas se sintetizan rápidamente e inmediatamente se enfrían en el proceso de plasma en forma líquida. Por otro lado se ha visto que en artículos de investigación ya publicados, los autores mencionan a menudo las ventajas de las técnicas para la generación del plasma pulsado en líquidos, tales como la configuración simple, la alta eficiencia energética y una alta productividad, sin embargo, rara vez se reporta la medición real de la eficiencia energética y alta productividad que tiene generar nanopartículas metálicas por este método [51].

La poca estabilidad del método de PPL para generar Nps bimetálicas Fe-Cu afectó parte de nuestra investigación, ya que muchas de las partículas no se soportaron en el material carbonoso debido a los diversos tamaños que se generaron, en su mayoría de tamaño micrométrico como se observa en la figura 31.

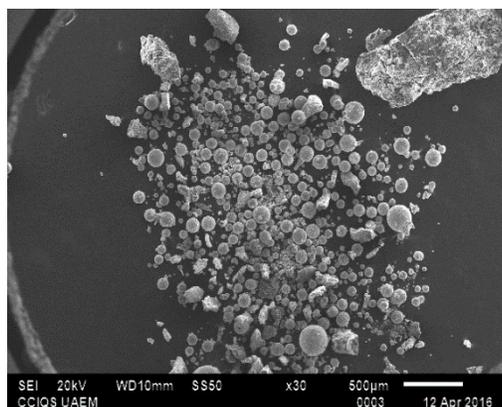


Figura 31 Micrografía de material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu después de la adsorción de Índigo Carmín a una $T= 52^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH}=8$.

Capítulo 5

Conclusiones



- Con base en los resultados obtenidos es posible concluir que se cumplió con el objetivo al obtener nanopartículas Fe-Cu mediante el método de Plasma Pulsado en Líquidos, el cual ha sido novedoso y de bajo costo, puesto que no se hace uso de reactivos químicos, solo se emplean dos piezas metálicas pequeñas de 2 gramos en peso aproximadamente, las cuales se colocan en los electrodos para la generación del plasma.
- La obtención de nanopartículas por medio del método de Plasma Pulsado en Líquidos fue una alternativa para la generación de nanopartículas metálicas en nuestro estudio, debido a la formación de partículas con diversos tamaños, en su mayoría de tamaño micrométrico y pocas de tamaño nanométrico.
- La baja cantidad de nanopartículas soportadas en el material carbonoso fue un factor importante en la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción, puesto que, aun con la baja cantidad de nanopartículas ancladas en el material carbonoso se logró incrementar la capacidad de adsorción de 25 mg/g a 50mg/g, así como porcentajes de remoción de 55.132% a 94.226% de remoción.
- Los factores pH, temperatura y concentración han sido importantes en el proceso de adsorción del colorante índigo carmín para ambos materiales, con y sin nanopartículas, puesto que con pH entre 9 y 13, así como temperaturas entre 35°C y 50°C y concentraciones bajas de colorante entre 3 a 25 mg/L, se han logrado porcentajes de remoción cercanos al 100% y capacidades de adsorción de 25 y 50 mg/g para ambos casos.
- Los resultados confirman que el material carbonoso con nanopartículas Fe-Cu se puede considerar como un nanocomposito de bajo costo para la adsorción del colorante índigo carmín en solución.

Referencias Bibliográficas



- [1] Ramos, L. F. (2006). Nanotecnología, Ingenierías, Vol. IX, No. 33, p.p. 3-4.
- [2] Díaz del Castillo R. Felipe, Introducción a los Nanomateriales, FES Cuautitlán, Departamento de Ingeniería, Lecturas de Ingeniería 20, p.p. 4-14.
- [3] Murashow Vladimir, Howard John. (2011). Nanotechnology Standars. New York, USA: Springer. P.p. 3 – 10.
- [4] Andrés I. Oliva Arias. Nuevas propiedades físicas de materiales nanoestructurados, Ingeniería, vol. 9, núm. 3, p.p. 39-42.
- [5] López T. Gustavo, Morales L. Raúl A., Olea M. Oscar F., Sánchez M. Víctor, Trujillo R. Jérica, Varela G. Víctor. (2013) Nanoestructuras metálicas, síntesis, caracterización y aplicaciones. Universidad Autónoma del Estado de México, p.p. 1-95.
- [6] Gutiérrez W. Claudia E., Las Nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial, ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, El ININ hoy, p.p. 24-29.
- [7] Hasan, S. (2015). A review on nanoparticles: their synthesis and tipos. *Research Journal of Recent Sciences*. 4. P.p. 1-3.
- [8] http://www.cyd.conacyt.gob.mx/195/Articulos/Nano_Metalicas.html [En línea]. (Consultada: 03 de febrero de 2016).
- [9] Cheang-Wrong, Juan Carlos. “. Revista Digital Universitaria (en línea). 10 de Ley de Moore, nanotecnología y nanociencias: síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones julio 2005, Vol. 6, No. 7. (Consultada: 03 de febrero de 2016).
- [10] Hinklin Tom, Kathy Lu. . (2008). Processing of nanoparticle structures and composites. *The American Ceramic Society*, 208, p.p. 5-18.

- [11] Guerrero, X. E., Ortiz, Ubaldo., Sepúlveda, S., Ferrer-Luppi, D., y Yacamán, M. (2009). Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata. *Ingenierías*, 12 (45). P.p. 72-78.
- [12] Torres, C. A., López, C. E., García, L. A., Ortiz, M. U., y Yacamán, M. J. (2008). Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante desbastado iónico. *Ingenierías*, 11 (40). P.p. 34 – 40.
- [13] Sánchez, N., Vázquez, M. y Torresi, R. (2010). Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro “zero-valente” a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 55. P.p 18-25.
- [14] Trujillo, R. J., Sánchez, M. V., Colín, C. A., y Morales, L. R. A. (2010). Removal of Indigo Blue in Aqueous Solution Using Fe/Cu Nanoparticles and C/Fe–Cu Nanoalloy Composites. *Water air and soil pollution*. P.p. 307-317. DOI 10.1007/s11270-009-0138-1
- [15] Zaleska-Medynska A, et al, Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties, *Adv Colloid Interface Sci* (2015).
- [16] Hosseynizadeh, K. S., Yazdani, A., y Khordad., R. (2014). Effect of characteristics of media on cobalt and iron nanoparticles prepared by arc discharge method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20. P.p. 521-527.
- [17] Chen, Q., Li, J., y Li, Y. A review of plasma–liquid interactions for nanomateriales síntesis. P.p. 1-71.
- [18] Chen, L., Mashimo, T., Omurzak, E., Okudera, H., Iwamoto, C., y Yoshiasa, A. (2011). Pure Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Pulsed Plasma in Liquid. *The Journal of Physical Chemistry*. 115. P.p. 9370-9375. dx.doi.org/10.1021/jp111367k
- [19] Cortázar, M. A., González, R. CA., Coronel, O. C., Escalante, L. JA, Castro, R. J., Villagómez, I. JR. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia*. 28(2). P.p. 187-189.

[20] Yagub, M. T., Kantin, S. T., Afrize, S., y Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 209. P.p. 172-184.

[21] Hashemian, S., Sadeghi, B., y Mangeli, M. (2015). Hydrothermal synthesis of nano cavities of Al-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21. P.p. 423-427.

[22] Vargas, R. M., Cabañas, V. D., Gamboa, M. M., y Domínguez, B. X. (2009). Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. *Ingeniería*. 13 (3). P.p. 39- 43.

[23] Athalathil, S., Stüber, F., Bengoa, C., Font, J., Fortuny, A., y Fabregat, A. (2014). Characterization and performance of carbonaceous materials obtained from exhausted sludges for the anaerobic biodecolorization of the azo dye Acid Orange IIS. *Journal of Hazardous Materials*. 267. P.p. 21-30.

[24] Estrada, P. M. M. (2005). Manejo y procesamiento de la gallinaza. *Revista Lasallista de Investigación*. 02 (01). P.p. 43-48.

[25] Klug, M. (2012). Pirolisis, un proceso para *derretir* la biomasa. *Revista de Química PUCP*. 26 (1-2). P.p. 37-40.

[26] Hu, Y., Chen, X., Liu, Z., Wang, G., y Liao, S. (2016). Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine. *Journal of Environmental Management*. 166. P.p. 512 – 518.

[27] Quintero, L., y Cardona, S. (2010). Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín. *Dyna*, 77 (162). P.p. 371 – 386.

[28] A. Hernández-Gordillo, et al., Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs, *Catal. Today* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.001>

[29] Vasco, P. A., y Betancur, M. V. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista de investigaciones aplicadas*. 08 (02). P.p. 131 – 139.

[30] Méndez, H. J. E. (2010). Decoloración de índigo carmín por medio de una estrategia basada en el cultivo sólido de *Fomes* sp. EUM1. (Tesis maestría). Universidad Autónoma Metropolitana, Distrito Federal, México.

[31] Sood, S., kumar, S., Umar, A., Kaur, A., Kumar, M. S., y Kumar, K. S. (2015). TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Alloys and Compounds*. 650. P.p. 193 – 198.

[32] Manilla, D. K. A. (2011). Aislamiento y caracterización de bacterias sintetizadoras de partículas metálicas. (Tesis maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. MTY, Nuevo León.

[33] Juanico, L. J. A. (2014). Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono para su aplicación en la adsorción de gases tóxicos (Tesis de maestría). Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México, México.

[34] <http://mty.cimav.edu.mx/sem/> [En línea] (Consultada el 02 de marzo de 2016)

[35] Vouton, B. y Stefanaki, E. C. (2008). Electron Microscopy: The Basics. *Physics of Advanced Materials Winter School*. P.p. 1-11.

[36] L. Reimer H. Kohl. (2008). Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation. New York, USA. Fifth Edition. P.p. 105-106.

[37] Díaz, N. A., Bárcena, R. J. A., Fernández, R. E., Galván., C. A., Jorrín, N. J., Peinado, P. J., Melendez, V. F. T. y Túnez, F. I. Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Departamento de bioquímica y biología molecular, Campus universitario de Rabanales, Córdoba*. P.p 1-8.

[38] Owen, T. (2000). Fundamentos de la espectroscopía Uv-vis moderna; conceptos básicos. *Agilent Technologies*. (5980-1397ES). P.p. 2-130.

[39] <http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/> [En línea] (Consultada el 17 de mayo de 2016).

[40] Cuesta, C. Metodología de Superficies de Respuesta, gran alternativa para incrementar la productividad de sus procesos. *Centro de Ingeniería de la Calidad* (www.cicalidad.com). P.p. 1-23.

[41] Cámara, M., De Zan, M., Vera, L. y Goicoechea, H. (2013). Tópicos de Quimiometría, diseño experimental y optimización de sistemas con múltiples respuestas, metodología de superficie respuesta. *Facultad de bioquímica y ciencias biológicas, Universidad Nacional del Litoral*. P.p. 1-43.

[42] <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100F.html> [En línea]. (Consultada el 10 de abril de 2016)

[43] <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-6510series.html> [En línea]. (Consultada el 10 de abril de 2016)

[44] Quintero, L. y Cardona, S. (2009). Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín. *Dyna*. 162. P.p 371-386.

[45] Gutiérrez, S. E. (2011). Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material carbonoso activado. (Tesis Doctorado) Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México.

[46] Ruíz, B. S. E. (2011). Evaluación de la remoción del colorante índigo utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando a *Pleutorus ostreatus* como modelo biológico. (Tesis maestría). Universidad de la Sabana.

[47] Gutiérrez, S. E. (2009). Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. 170, P.p. 1227-1235.

[48] S. Sánchez-Rodríguez, J. Trujillo-Reyes, E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos & A. Colín-Cruz (2015). Removal of Indigo Carmine by a Ni Nanoscale Oxides/Schoenoplectus acutus Composite in Batch and Fixed Bed Column Systems, *Separation Science and Technology*, 50:11, 1602-1610, DOI: 10.1080/01496395.2014.986579

[49] Amaringo, V. F. A. (2015). Estudio de la adsorción de una mezcla binaria de colorantes de interés industrial sobre cascarilla de arroz. (Tesis magister). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

[50] E.J.Lara-Vasquez, M.Solache-Rios, E. Gutiérrez-Segura, Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays* L.), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles., *Journal of Environmental Chemical Engineering* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.008>

[51] Saito, G. y Akiyama, T. (2015). Review Article; Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid. *Journal of Nanomaterials*. 2015. P.p. 1-21. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/123696>.

[52] Kumar, R., Singh, R., Kumar, N., Bishnoi, K. y Bishnoi, N. (2009). Response surface methodology approach for optimization of biosorption process for removal of Cr (VI), Ni (II) and Zn (II) ions by immobilized bacterial biomass sp. *Bacillus brevis*. *Chemical Engineering Journal*, 146. P.p 401-407.

[53] Zheng, H., Qi, J., Jiang, R., Gao, Y. y Li, X. (2015). Adsorption of malachite green by magnetic litchi pericarps: A response surface methodology investigation. *Journal Environmental Management*, 162. P.p. 232-239.

[54] Vuc̃urović VM, et al. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. *J Taiwan Inst Chem Eng* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.12.020>.

[55] Demarchi, C., Campos, M. y Rodrigues, C. (2013). Adsorption of textile dye Reactive Red 120 by the chitosan–Fe (III)-crosslinked: Batch and fixed-bed studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1. P.p 1350-1358.

[56] de Sales, P., Magriotis, Z., Rossi, M., Resende, R. y Nunes C. (2013). Optimization by Response Surface Methodology of the adsorption of Coomassie Blue dye on natural and acid-treated clays. *Journal of Environmental Management*, 130. P.p. 417-428.

[57] Fakhri, A. (2015). Investigation of mercury (II) adsorption from aqueous solution onto copper oxide nanoparticles: Optimization using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 93. P.p 1-8.

[58] Fakhri, A. y Behrouz, S. (2015). Comparison studies of adsorption properties of MgO nanoparticles and ZnO–MgO nanocomposites for linezolid antibiotic removal from aqueous solution using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 94. P.p. 37-43.