

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS CON CLOROFILA Y SU APLICACIÓN PARA LA REMOCIÓN DE
METALES PESADOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS

PRESENTA

MTRA. MIRIAM MARCELA TOSTADO PLASCENCIA

DIRECTOR: DR. MARCIANO SANCHEZ TIZAPA

CODIRECTOR: DR. ADALBERTO ZAMUDIO OJEDA

Ameca, Jal. Octubre de 2107

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES



**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS CON CLOROFILA Y SU APLICACIÓN PARA LA
REMOCIÓN DE METALES PESADOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICO
MATEMÁTICAS CON ORIENTACIÓN EN NANOCIENCIAS

PRESENTA

MTRA. MIRIAM MARCELA TOSTADO PLASCENCIA

DIRECTOR: DR. MARCIANO SANCHEZ TIZAPA

CODIRECTOR: DR. ADALBERTO ZAMUDIO OJEDA

Ameca Jal. Octubre de 2017



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Ameca, Jalisco a 01 de julio de 2017

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
Presente**

En mi carácter de Director del trabajo recepcional titulado: **“Preparación y caracterización de nanotubos de carbono funcionalizados con clorofila y su aplicación para la remoción de metales pesados”**, que presenta la **Mtra. Miriam Marcela Tostado Plascencia** con código **395565662**, expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser turnado a los lectores y de ser considerado, programado para el examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias.

Atentamente

Dr. Marciano Sánchez Tizapa
Profesor investigador



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Ameca, Jalisco a 15 de Octubre de 2017

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles.**

Presente

En nuestro carácter de lectores del trabajo recepcional titulado: **“Preparación y caracterización de nanotubos de carbono funcionalizado con clorofila y su aplicación para la remoción de metales pesados”** que presenta la Mtra. **Tostado Plascencia Miriam Marcela** con código **395565662**, exponemos que se ha revisado y que a nuestro juicio cumple con todos los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen de grado correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias

Por lo antes expuesto, nos permitimos emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

Atentamente

Dra. María Luisa Ojeda
Martínez
Lector

Dra. Alejandra Carreón
Alvarez
Lector

Dr. Adalberto Zamudio
Ojeda
Lector

Dr. César Gómez
Hermosillo
Lector

Agradecimientos

Al Centro Universitario de los Valles (CUValles) por la oportunidad que me brindó para continuar mis estudios y a mis profesores por haber hechos su mejor esfuerzo para transmitir su conocimiento.

A Conacyt por el apoyo económico que me permitió haber llevado a cabo mis estudios de doctorado.

A los Dres. María Luisa Ojeda y al Dr. Celso Velázquez por habernos permitido el uso de equipos además de su asesoría en las pruebas llevadas a cabo en su laboratorio, al igual que a mis compañeros Karely Chamé por su apoyo durante la caracterización por fluorescencia y a Carlos Montes Arévalo quien nos proporcionó la porfirina libre H₂TPP misma que el sintetizó durante su trabajo de doctorado.

A los Dres. Orfil González Reynoso, César Gómez Hermosillo y José Valente Flores Cano quienes nos permitieron el uso del laboratorio de procesos biotecnológicos en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) para la realización de las pruebas de adsorción de Cr (VI) además de su asesoría y de la proporción de material y reactivos.

Al Dr. Adalberto Zamudio Ojeda por habernos proporcionado nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y haber sido quien gestionó el uso de equipos que complementaron la caracterización de los nuevos materiales compuestos.

A todos mis lectores de tesis, por haber aportado su conocimiento y experiencia para tener finalmente un mejor trabajo de tesis.

Contenido

1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	4
1.1.1 Nanotubos de carbono: Propiedades, funcionalización, purificación y aplicaciones	4
1.1.2 Nanotubos dopados con nitrógeno.....	7
1.1.3 Clorofila: Degradación, extracción, determinación.....	9
1.1.4 Porfirinas.....	13
1.1.5 Materiales compuestos formados con nanotubos de carbono y porfirinas.....	16
1.2 Técnicas de caracterización del material compuesto	19
1.2.1 Dispersión dinámica de luz.....	19
1.2.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).....	20
1.2.3 Espectroscopia Raman.....	21
1.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (ATR Attenuated total reflectance).....	22
1.2.5 Fluorescencia.....	23
1.2.6 Análisis Termogravimétrico.....	24
1.2.7 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	25
1.2.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	26
1.3 Hipótesis	28
1.4 Objetivos	28
1.4.1 Objetivo general.....	28
1.4.2 Objetivos específicos.....	28
2 Metodología	29
2.1 Nanotubos de carbono	29
2.1.1 Funcionalización de nanotubos de carbono.....	30
2.2 Clorofila	32
2.2.1 Extracción de la clorofila y separación de pigmentos.....	32
2.3 Síntesis de materiales compuestos con nanotubos de carbono y protoporfirinas	35
2.3.1 Materiales compuestos con derivados de clorofila.....	36
2.3.2 Método 1: Sonicación.....	36

2.3.3 Método 2: Agitación a temperatura constante.....	37
2.4 Técnica espectrofotométrica para la cuantificación de metales pesados adsorbidos en soluciones acuosas.....	38
3. Discusión de resultados.....	40
3.1 Etapa I: Funcionalización y caracterización de Nanotubos de carbono.....	40
3.2 Etapa II: Caracterización de la clorofila y sus derivados.....	51
3.3 Etapa III: Síntesis de materiales compuestos.....	54
3.3.1 Materiales compuestos utilizando Ca y Fa.....	54
3.3.2 Compuestos con porfirina libre y protoporfirina en acetona y N,N Dimetilformamida.....	73
3.4 Pruebas de remoción de Cromo (VI).....	95
4. Conclusiones.....	101
5. Proyección y trabajo a futuro.....	103
6. Anexo I: Experimentación con hojas de caña.....	104
7. Anexo II: Trabajos publicados.....	116
Anexo II.I: Artículo.....	117
Anexo II.II: Reporte técnico.....	129
8. Anexo IV: Estancia y Participación en congresos.....	179
9. Bibliografía.....	187

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la fitorremediación.....	3
Figura 2. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno.....	5
Figura 3. Grados de funcionalización con grupos carboxílicos de nanotubos de carbono carboxílicos, el grado de funcionalización en las puntas suele ser bajo (a), mientras que en las paredes del nanotubo será más alto (b1 y b2).....	6
Figura 4. Estructura de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Se presenta la figura de un nanotubo multipared, en la primera y segunda figura, y un carbono unipared en la tercera figura, el color gris oscuro representa los átomos de carbono, el color azul al nitrógeno y el color blanco a los átomos de hidrógeno.....	8
Figura 5. Tipos de incorporación del nitrógeno en la estructura de los nanotubos.....	9
Figura 6. a) Clorofila tipo a, b) clorofila tipo b.....	10
Figura 7. Moléculas de clorofila-a, clorofilida-a, feofitina-a, y feofórbido.....	12
Figura 8. Espectro de absorción de la clorofilas a y b.....	13
Figura 9. Espectro de absorción de la Cha y sus derivados en metanol.....	14

Figura 10. Estructura de la porfirina, β porfirina y de la meso-porfirina. La R en color rojo indica las posiciones beta o meso dentro del anillo de porfirina según sea el caso.....	15
Figura 11. Estructura parcial del nanohíbrido SWNT-Pireno-ZnPs.....	17
Figura 12. Espectro UV Vis de la FeTTPCI antes y después de ser mezclada con nanotubos de carbono.....	18
Figura 13. Analizador Zetasizer Malvern ZS90.....	20
Figura 14. Espectrofotómetro UV-Vis.....	21
Figura 15. Espectrofotómetro Raman, Thermo Fisher Scientific.....	22
Figura 16. Espectrofotómetro FT-IR marca Varian 660.....	23
Figura 17. Espectrofotómetro de fluorescencia.....	24
Figura 18. Analizador termogravimétrico TA Instruments Q500.....	25
Figura 19. Microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanosurf EasyScan 2.....	26
Figura 20. SEM Hitachi S-5500 y FESEM Jeol JSM-7800F.....	27
Figura 21. Espectro Raman de los nanotubos de carbono obtenidos de fábrica.....	29

Figura 22. Espectro Raman de los nanotubos de carbono CNxMWNT.....	30
Figura 23. Filtración y lavado de los nanotubos de carbono.....	32
Figura 24. Hojas utilizadas en la extracción de la clorofila. a) Hojas de caña, b) hojas de hibisco marítimo.....	34
Figura 25. Extracción de pigmentos.....	35
Figura 26 Espectro Raman de las muestras de los CNT funcionalizados A, B y C (Consultar las condiciones de funcionalización en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).....	42
Figura 27. Espectro Raman normalizado de las muestras D y E, en ellas se puede comparar la intensidad de las bandas de desorden y de grafeno (D y G respectivamente).....	43
Figura 28. Espectro Raman de las muestras de CNT funcionalizadas F, G, H e I.....	44
Figura 29. Espectro Raman de nanotubos dopados con nitrógeno, y su comparación con nanotubos de carbono sin dopar.....	44
Figura 30. Espectro FTIR de los nanotubos de carbono que fueron funcionalizados con ácidos nítrico y sulfúrico.....	46
Figura 31. Potencial ζ , de diferentes muestras de CNT.....	48
Figura 32. Tamaño de partícula de diferentes muestras de nanotubos.....	48

Figura 33. Imagen AFM de un grupo de nanotubos de carbono.....	49
Figura 34. Imagen de nanotubos de carbono obtenida de la muestra C.....	50
Figura 35. Espectro UV-Vis de las clorofilas Cha y Chb en hojas frescas de Hibiscus tilaceus. Los solventes utilizados fueron: (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.....	52
Figura 36. Espectro Raman de los derivados de clorofila. Ca: clorofilida-a; Fa: Feofórbido-a.....	53
Figura 37. Espectro raman de los derivados de clorofila: Ca: Clorofilida-a y Fa: Feofórbido-a.....	54
Figura 38. Espectro UV-Vis de los materiales compuestos utilizando extractos de hojas de hibisco.....	55
Figura 39. Espectro Raman del compuesto CNT10M y los extractos de hojas de hibisco.....	56
Figura 40. Espectros UV-VIS del compuesto CNT10M+Ca de hojas de hibisco. Los espectros fueron tomados con 15 días de diferencia, siendo (1) el extracto inicial y el (2) después de haber transcurrido el tiempo.....	57
Figura 41. Espectros UV-VIS del compuesto CNT10M+Fa. Las mediciones se realizaron con 15 días de diferencia, (1) Lectura inicial; (2) transcurrido el tiempo.....	57
Figura 42. Precipitación del feofórbido. En el círculo rojo se encierran los agregados o aglomeraciones del compuesto (color verde seco).....	58

Figura 43. Espectro UV-VIS de compuestos formados con el feofórbido-a (Fa).....	59
Figura 44. Espectro UV-Vis de los compuestos CNT+Fa después de tres días de su síntesis.....	60
Figura 45. Espectroscopia Raman de los compuestos de nanotubos de carbono-Fa.....	61
Figura 46. Espectro IR del compuesto CNTP-Fa.....	62
Figura 47. Espectro IR de CNT10M+Fa.....	62
Figura 48. Espectro IR del compuesto de nanotubos CNxMWNT+Fa.....	63
Figura 49. Espectro de fluorescencia de los compuestos CNTP+Ca. M.A.: metanol acuoso.....	65
Figura 50. Espectro de fluorescencia de los compuestos CNT+Fa.....	66
Figura 51. Imagen FESEM de los nanotubos de carbono CNTP.....	67
Figura 52. Imagen FESEM de los nanotubos CNT10M.....	67
Figura 53. Imagen FESEM de los nanotubos CNxMWNT.....	68
Figura 54. Imagen FESEM de los compuestos CNTP+DC, a) CNTP, b) CNTP+Ca, c) CNTP+Fa.....	69

Figura 55. Imagen FESEM de los compuestos CNT10M+DC. a) CNT10M, b) CNT10M+Ca, c) CNT10M+Fa.....71

Figura 56. Imagen FESEM de los compuestos con CNxMWNT-DC, a) CNxMWNT, b) CNxMWNT+Ca, c) CNxMWNT+Fa.....72

Figura 57. Compuestos en acetona y N,N-DMF.....74

Figura 58. Espectro UV-Vis del compuesto CNTP+H₂TPP en N,N-DMF.....75

Figura 59. Espectro UV-Vis del compuesto de CNT10M+H₂TPP en N,N-DMF. La gráfica del centro está normalizada para su mejor visualización.....76

Figura 60. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNTP+PIX en acetona y en N,N-DMF.....77

Figura 61. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNT10M+PIX en acetona y en N,N-DMF.....78

Figura 62. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNxMWNT+PIX en acetona y en N,N-DMF.....78

Figura 63. Espectroscopia Raman de los compuestos CNTx+PIX disueltos en N,N-DMF.....80

Figura 64. Espectroscopia Raman de PIX y materiales compuestos sintetizados por el método M1 y M2. El solvente utilizado fue N,N-DMF.....81

Figura 65. Espectro IR de PIX, CNTP, y CNTP+PIX.....	82
Figura 66. Espectro IR de PIX, CNT10M, y CNT10M+PIX.....	83
Figura 67. Espectro IR del compuesto CNxMWNT+PIX.....	84
Figura 68. Termograma de descomposición de la protoporfirina PIX.....	85
Figura 69. Termograma de los compuestos sintetizados por el método M1, a) pérdida de peso vs. temperatura; b) derivada de la pérdida de peso vs temperatura.....	87
Figura 70. Termograma de compuestos sintetizados por el método M2, a) pérdida de peso contra temperatura; b) derivada de la pérdida de peso vs temperatura.....	88
Figura 71. Imagen FESEM de la porfirina PIX.....	89
Figura 72. Imagen FESEM de nanotubos CNTP y de los compuestos CNTP-PIX, a) CNTP, b) compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M1, y c) compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M2.....	90
Figura 73. Imagen FESEM de los nanotubos CNT10M, y de los compuestos CNT10M-PIX, a) nanotubos CNT10M, b) compuesto CNT10M-PIX sintetizado por el método M1; c) compuesto CNT10M-PIX sintetizado por el método M2.....	92
Figura 74. Imagen FESEM de los nanotubos CNxMWNT y de los compuestos CNxMWNT+PIX, a) compuesto CNxMWNT+PIX sintetizado por el método M1; c) compuesto CNxMWNT+PIX sintetizado por el método M2.....	94
Figura 75. Compuestos CNTx-PIX en contacto con soluciones de Cr (VI).....	97

Figura 76. Resultados de la curva de calibración.....98

Figura 77. Espectro UV-Vis de la clorofila en acetone (A), clorofila-a y los carotenos en éter de petróleo (E.P.) y las clorofilas-b con las xantofilas en methanol (M).....106

Figura 78. Espectro de absorción de las clorofilas Cha y Chb de hojas secas de caña. (A): Acetona, K: Carotenoides, X: Xantofilas.....106

Figura 79. Espectro de los carotenos y de las xantofilas (en solución alcohólica).....107

Figura 80. Espectro UV Vis de hojas de caña. La caracterización se realizó el mismo día de extracción. Los solventes en los que estaban disueltas las muestras fueron (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.....107

Figura 81. Espectro UV-Vis de hojas de caña (lectura después de 6 días de hecha la extracción). Los solventes en los que estaban disueltas las muestras fueron (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.....108

Figura 82. Espectro UV-Vis de los derivados de clorofila extraídos de las hojas de caña y de los materiales compuestos con CNT10M. MA: metanol acuoso.....110

Figura 83. Estudio de estabilidad por UV-Vis del compuesto CNT10M+Ca, Las mediciones se hicieron con 15 días de diferencia, siendo (1) el día 0 y (2) después de transcurrido el tiempo.....111

Figura 84. Espectro UV-VIS del compuesto CNT10M+Fa de hojas de caña, analizados con 15 días de diferencia. Espectro (1) con los compuestos recién preparados, espectro (2), después de 15 días.....112

Figura 85. Espectro Raman de los derivados de clorofila: clorofilida-a (Ca) y feofórbido-a(Fa).....112

Figura 86. Espectro Raman de materiales compuestos de CNT10M y extractos de hojas de caña.....113

Figura 87. Imagen AFM del compuesto CNT10M+Fa.....114

Figura 88. Imagen AFM del compuesto CNT10M+Ca, la Ca se extrajo de hojas de caña.....115

Índice de tablas

Tabla 1. Contenido de clorofila de algunos vegetales crudos.....	10
Tabla 2. Funcionalizaciones de nanotubos.....	41
Tabla 3. Grado de desorden de las muestras de nanotubos, entre más cercano a 1, el desorden es mayor.....	45
Tabla 4. Tamaño de partícula y potencial zeta de los materiales, en dilución de 50 µl del material en 5 ml de etanol al 92%.....	63
Tabla 5. Constante dieléctrica de algunos solventes.....	73
Tabla 6. Temperatura de descomposición de los materiales y porcentaje en peso de PIX en los compuestos.....	86
Tabla 7. Masa de los materiales compuestos CNTx+PIX utilizados en las pruebas de adsorción de Cr (VI). ID significa identificador de muestra.....	96
Tabla 8. Concentraciones al equilibrio de Cr (VI).....	98
Tabla 9. Cantidad de cromo adsorbida por los compuestos con nanotubos y porfirina.....	99

Índice de abreviaturas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Microscopia de fuerza atómica
ATR	Attenuated Total Reflection,
Ca	Clorofilida-a
Chl	<i>Chlorophyll</i> , Clorofila
Cha	Clorofila a
Chb	Clorofila b
CNT	Carbon nanotubes, Nanotubos de carbono
CNTP	Nanotubos de carbono prístinos
CNT10M	Nanotubos de carbono funcionalizados
CN_xMWNT	Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> , Deposición química de vapor
DC	Derivados de clorofila
DLS	Dynamic Light Scattering, Dispersión dinámica de luz
DMF	N,N Dimetilformamida
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i> , Ácido desoxirribonucleico
FTa	Feofitina a
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> , Espectroscopía de Infrarojo con transformada de Fourier
Fa	Feofóbido-a
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
H₂TPP, TPP	<i>Tetraphenyl porphyrin</i> , Tetrafenil porfirina libre y tetrafenilporfirina

K Carotenoides

MWCNT Multi-walled *carbon nanotubes*, Nanotubos de carbono multi pared

NIR Near Infrared, Infrarojo cercano

PIX Protoporfirina IX

PIB Producto interno bruto

SEM Scanning Electron Microscopy, microscopia electrónica de barrido

SDS *Sodium docecil sulfate*, Dodecil sulfato de sodio

SWCNT *Single walled carbon nanotubes*, Nanotubos de carbono de pared simple

TiO₂ Óxido de titanio

U. arb Unidades arbitrarias

UV-Vis Ultravioleta-visible, Espectroscopia Ultra violeta-Visible

X Xantofilas

ζ Potencial zeta

Resumen

En este trabajo se presenta la investigación realizada para la síntesis y caracterización de nanomateriales compuestos basados en nanotubos de carbono multipared y compuestos derivados de la clorofila (porfirinas), obtenidos de fuentes comerciales y naturales. El objetivo final para el cual se planeó utilizar estos materiales fue la remediación de metales pesados en agua, en particular los que se encuentran de forma natural en la subcuenca El Salado, Región Valles, Jalisco, México.

Se utilizaron tres tipos de nanotubos de carbono: prístinos, funcionalizados y dopados con nitrógeno. Previo a la síntesis de los materiales compuestos, se prepararon los nanotubos de carbono por medio de tratamientos oxidativos en soluciones ácidas, y se seleccionaron los que presentaron mayor cantidad de grupos funcionales, esto, determinado de resultados de espectroscopia Raman e infrarroja. La generación de grupos funcionales adheridos a los nanotubos es importante porque en esos sitios es más probable la formación de uniones nanotubo-porfirina, como se comprobó experimentalmente.

Referente a los compuestos derivados de la clorofila utilizados, se emplearon compuestos de dos tipos: 1) protoporfirina IX de origen comercial; 2) compuestos extraídos del árbol hibisco marítimo *Hibiscus tiliaceus* (clorofilidas-a y feofórbidos-a). La razón para la elección de la protoporfirina fue, que es un anillo de porfirina el cual tiene dos grupos funcionales COOH, que pueden servir como sitios de anclaje para la formación de diferentes tipos de enlaces con los nanotubos. Por otro lado, la utilización del hibisco marítimo como fuente natural de estos compuestos es porque es una especie de la cual se tiene abundancia en la región Valles, lo que podría reducir los costos.

Una vez que se prepararon los materiales por separado, se llevó a cabo la síntesis de los materiales compuestos nanotubos-porfirinas. Se utilizaron los tres tipos de nanotubos en combinación con los tres tipos de derivados de la clorofila. Las técnicas de caracterización que se emplearon para investigar si se había formado el compuesto (espectroscopías de fluorescencia, Raman,

ultravioleta-visible e infrarroja, y análisis termogravimétrico) confirmaron la formación de los compuestos. Uno de los descubrimientos que confirmó la formación del compuesto fue que en espectroscopía ultravioleta-visible, se observó la disminución significativa de la intensidad de la banda *Soret* y de las bandas *Q*, así como el corrimiento de estas bandas hacia longitudes de onda más cortas, lo cual denota la formación de agregados tipo *H*, o bien, corrimiento de estas mismas bandas hacia longitudes de onda más grandes, lo cual es indicativo de la formación de agregados *J*. Por otro lado, en las espectroscopías de fluorescencia y Raman, también se observaron disminuciones en la intensidad de las bandas de las porfirinas al mezclarlas con los nanotubos de carbono, en algunos casos hasta de ~90%. Al ser las porfirinas materiales ricos en electrones (e^-), y los nanotubos ricos en huecos (h^+), existe entre ellos una gran afinidad química, por lo tanto, la disminución en la intensidad de las bandas de las porfirinas al mezclarse con los nanotubos indica que los electrones presentes en las porfirinas, participan en reacciones de recombinación e^-h^+ , y como resultado final se tiene la disminución en la intensidad de las bandas. Añadido a lo anterior, en el análisis termogravimétrico se observó que se logró sintetizar materiales compuestos con 4-23% en peso de porfirina, siendo los valores bajos, los que se obtuvieron al utilizar nanotubos dopados con nitrógeno, y los valores superiores relacionados con nanotubos prístinos y funcionalizados, los valores más altos que se registraron, son valores superiores a reportes previos.

Finalmente, se evaluó el desempeño de los materiales desarrollados para la adsorción de cromo y arsénico, los resultados fueron favorables, pues se removió ~200 mg/g de cromo vs ~3 mg/g de otros reportes. En el caso del arsénico se removió ~23 mg/g vs ~10 mg/g de reportes anteriores, por lo tanto se puede decir que el objetivo inicial se cumplió pues se logró remover algunos metales pesados con los nanomateriales desarrollados.

Abstract

In this work we present the research about the synthesis and characterization of compound nanomaterials based on multiwalled carbon nanotubes and chlorophyll-derived compounds (porphyrins), obtained from commercial and natural sources. The objective of this work was to develop nanomaterials in order to be used for water remediation, specifically the remediation of heavy metals that have been found in surface and groundwater in the El Salado basin, Región Valles, Jalisco, México.

Three types of carbon nanotubes were used: pristine, functionalized and nitrogen doped nanotubes. Before the synthesis of compound materials, pristine nanotubes were acid functionalized, and according to the results of Raman and infrared spectroscopies the nanotubes that were more functionalized were selected to be used. Functional groups are important as they can promote the formation of bonds between nanotubes and porphyrins, as it was verified experimentally.

Concerning to chlorophyll-derived compounds, two types of compounds were used: 1) commercial protoporphyrin IX; 2) compounds extracted from the *Hibiscus tiliaceus* (chlorophyllide-a, pheophorbide-a). Protoporphyrin was chosen as it has two COOH functional groups that can serve as anchor points to promote the formation of bonds with the nanotubes. The use of the hibiscus was because it is an endemic tree in the Región Valles, looking for the possibility of reducing costs.

The synthesis of the compound materials was done using three types of nanotubes and three types of chlorophyll-derived compounds. The formation of the compound materials was verified by techniques as fluorescence, Raman, infrared and ultraviolet-visible spectroscopies, thermogravimetric analysis was used also. In ultraviolet-visible spectroscopy the reduction of the *Soret* and *Q* bands was observed, as well as a shift, in some cases to shorter wavelengths which means the formation of *H* aggregates, and in some other cases there was a shift to longer wavelengths i.e. the formation of *J* aggregates. On the other

hand, the results of fluorescence and Raman spectroscopies showed strong reductions of the bands related to porphyrins, in some cases even ~90% reduction was observed. The reason of the great affinity between nanotubes and porphyrins is that porphyrins are rich in electrons (e^-) and nanotubes are rich in holes (h^+), therefore when they get mixed, the electrons from porphyrins participate in recombination reactions e^-h^+ with the holes of nanotubes resulting in band intensity reduction. In addition to spectroscopies, thermogravimetric analysis results showed values in the range of 4-23% by weight of porphyrins in the compound materials, lower values were obtained when nitrogen doped nanotubes were used, and higher values were recorded with pristine and acid functionalized nanotubes, the higher values were far superior compared with previous reports.

Finally, the performance of the compound nanomaterials for the remediation of chromium and arsenic was evaluated, for chromium adsorption values of ~200 mg/g were recorded, while for arsenic the values were ~23 mg/g, both results were higher compared with previous reports. Therefore the initial objective was achieved, as it was possible to synthesize and characterize nanomaterials for water remediation of some heavy metals.

1. Introducción

México es uno de los países más poblados del mundo encontrándose en el lugar once después de países como Estados Unidos, Brasil y Japón, en el año 2015 se tenía una población de poco más de 119 millones de habitantes [1]. Uno de los grandes problemas que afecta a nuestro país es el abastecimiento de agua, éste es un problema de gran prioridad, debido a que la distribución geográfica del agua es muy distinta a la de la población [2]. En el centro-norte de México donde hay mayor número de habitantes y se genera el 79% del producto interno bruto (PIB), se tiene una disponibilidad de agua de apenas el 32% mientras que en el sur que tiene menor población, y donde se genera 21% del PIB, se tiene una disponibilidad del 68% del agua. Al problema anterior es necesario sumarle el hecho de que la calidad del agua disponible en algunas regiones está contaminada, debido a causas naturales o antropogénicas (imputables al hombre), el problema se vuelve más complejo, debido a todo lo anterior la purificación de aguas se vuelve un tema prioritario en cualquier tema de investigación o de políticas públicas.

Los tratamientos de agua dependen de factores como los contaminantes que se quieren eliminar y/o de ciertos parámetros de calidad que a su vez dependen del fin particular de uso del agua (riego, uso público, recreación, etc.) (Rodríguez-Padilla, J.J. 2001). Aunque en Jalisco se cuenta con 213 plantas de tratamiento, 77 de éstas se encuentran fuera de operación o abandonadas [3], además, estas plantas se encuentran sobresaturadas pues deben resolver problemas como son: basura, nutrientes, microorganismos y materia suspendida. A lo anterior se agrega el problema de que otros contaminantes que se encuentran en el agua son más complejos de eliminar, como por ejemplo, los metales pesados. El gran problema de éstos contaminantes es que pueden acumularse en el lecho de arroyos y/o lagos, y posteriormente por medio de lixiviación, se pueden incorporar a los acuíferos

Por causa de los altos costos que pueden implicar los tratamientos fisicoquímicos tradicionales de tratamiento de aguas, una alternativa que se

2ha utilizado para aguas y suelos es el uso de tecnologías de fitorremediación o fitotecnologías, que se basan en los mecanismos fisiológicos básicos que ocurren en algunas especies de plantas y en microorganismos asociados a ellas que les permiten remover, transformar, adsorber y /o estabilizar contaminantes [4], tales mecanismos pueden ser la transpiración, fotosíntesis, metabolismo y nutrición. Algunas ventajas de las técnicas de fitorremediación son: bajo costo, aplicación in-situ y ex-situ, eficiencia en la remoción de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos, sin embargo, la desventaja principal es el tiempo relativamente largo que es necesario para la eliminación de los contaminantes debido a que estas técnicas dependen de factores tales como: el grado de contaminación, tiempo de crecimiento de la planta empleada para este fin, por dar un ejemplo, el rango de tiempo para la obtención de resultados es de 1-20 años. Otra desventaja es el fenómeno de la fitovolatilización, que es el regreso de los contaminantes desde las plantas hacia el medio ambiente, en forma de especies menos tóxicas por un proceso de transpiración (ver Figura 1; Error! No se encuentra el origen de la referencia.) [5].

Las plantas que resisten concentraciones altas de metales pesados reciben el nombre de hiperacumuladoras [6], la mayoría de ellas pertenecen a la familia de las brasicáceas (Brassicaceae) [7] y entre ellas se encuentra la col y rábano; se asume que dicha resistencia a los metales puede ser el resultado de la producción de sustancias quelantes dentro de estas plantas que atrapan los metales pesados, o bien por mecanismos de exclusión evitando la acumulación de metales en las células de la planta. El daño producido en las plantas debido a la exposición a altas concentraciones de metales pesados, tiene como consecuencia la inhibición de la fotosíntesis debido a que el magnesio (Mg^{+2}) presente de forma natural en la molécula de clorofila, puede ser substituido por otro metal [8].

Otra alternativa a los métodos o tecnologías tradicionales de tratamiento de aguas e incluso de suelos es la Nanotecnología. Esta tecnología surgió debido a la necesidad de mejorar la eficiencia de diferentes procesos en los cuales se

utilizan materiales. En los procesos que utilizan Nanotecnología se utilizan materiales en la escala nanométrica (0.1-100 nm), debido a que los materiales en esta escala presentan propiedades ópticas y/o eléctricas muy diferentes, y en ocasiones superiores a las de los materiales en la escala macrométrica.

Una desventaja de este tipo de materiales, es que el “nuevo” material puede resultar tóxico debido a la facilidad que tienen en incorporarse al organismo de los seres vivos por medio de la piel o la respiración, un ejemplo de esto es el óxido de titanio nanométrico (TiO_2) que ha sido clasificado como un posible cancerígeno por el Centro Internacional de Investigaciones contra el Cáncer [9]. Con referencia a los nanotubos de carbono, debido a que son demasiado pequeños, pueden ser más activos en ambientes biológicos dado que pueden penetrar en seres vivos induciendo daños en organelos celulares o provocando la muerte celular como se reporta en el estudio de Y. Song, y colaboradores [10], referente al número de capas de los nanotubos, los de una sola pared (*single walled carbon nanotubes*, SWCNT) parecen ser más tóxicos que los nanotubos de pared múltiple (*multiwalled carbon nanotubes*, MWCNT) según el estudio de Jia y colaboradores [11].

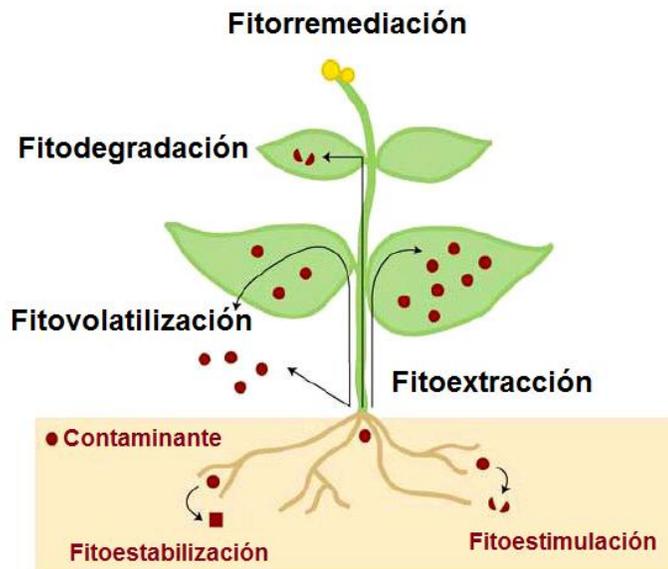


Figura 1. Esquema de la fitorremediación. (Tomada y adaptada de [12]).

1.1 Antecedentes

Como ya se ha mencionado, la resistencia que tienen algunas plantas a la presencia de metales se debe en muchos casos a la producción dentro de las mismas, de sustancias quelantes. En las plantas, la clorofila puede ser el sitio donde se lleve a cabo la quelación, ya que esta molécula está formada por dos partes: el tetrapirrol y una cadena llamada fitol [13]. El tetrapirrol tiene en el centro del anillo un átomo de magnesio, que, si es removido, quedaría un espacio vacío en el que puede llevarse a cabo la sustitución del ión Mg^{+2} por otro metal, por esta razón podría ser viable la extracción de la clorofila de las plantas y posteriormente utilizarla para atrapar iones metálicos.

Los materiales compuestos SWCNT-Porfirinas, han sido probados principalmente en la elaboración de sensores y celdas solares fotoquímicas [14, 15], también se han utilizado en algunas aplicaciones médicas. Sin embargo, no se han probado para la remoción de metales pesados en aguas, por lo que en éste trabajo de tesis se probará la síntesis de materiales compuestos con MWCNT y porfirinas tanto de origen sintético, como de origen natural, ejemplos de los últimos son los compuestos derivados de la clorofila (clorofilidas y feofórbidos).

1.1.1 Nanotubos de carbono: propiedades, funcionalización, purificación y aplicaciones

Los nanotubos de carbono (CNT) poseen composición química y configuración atómica sencillas, sin embargo, dentro los nanomateriales conocidos hasta hoy día, presentan, la más vasta diversidad y riqueza en relación a su estructura atómica y propiedades intrínsecas (dureza, electronegatividad, superconductividad, etc.). Dependiendo del grado de alineación de los átomos de carbono con respecto al vector quiral que es un

vector imaginario que atraviesa al nanotubo transversalmente, los nanotubos pueden clasificarse como armchair (por la forma de un sillón) (ver Figura 2), zigzag y quirales [16]. Todos los nanotubos del tipo armchair son metálicos, mientras que los de zigzag y quirales pueden ser metálicos o semiconductores.

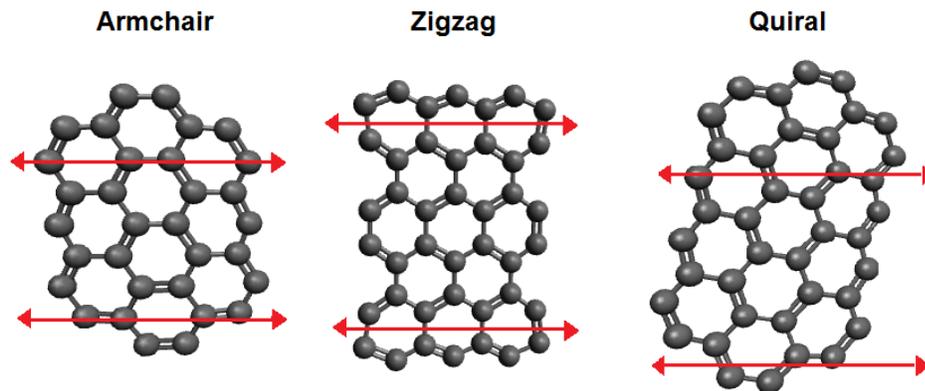


Figura 2. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno.

Existen diversos métodos de síntesis de CNT, las técnicas más empleadas son, la descarga de arco, vaporización por láser y deposición química de vapor (chemical vapour deposition, CVD) [17]. En el proceso de síntesis además de los nanotubos de carbono también se forma carbono amorfo, por tanto, para separar los nanotubos de los productos no deseados se utilizan procesos de purificación que van desde etapas de oxidación selectiva, ataques con sustancias químicas, tratamiento térmico, ultrasonido, purificación magnética, microfiltración etc., A continuación se describen algunos de estos procesos.

Purificación y funcionalización: De entre los procedimientos de purificación/oxidación de nanotubos, algunos de los más utilizados consisten en la oxidación mediante el tratamiento con un ácido fuerte o bien una mezcla de ácidos (por lo general ácido nítrico y ácido sulfúrico) y puede llevarse a cabo ya sea a temperatura moderada o alta (60-80°C) [18, 19, 20], en estas condiciones, los residuos metálicos y las impurezas antes mencionadas se disuelven, y como resultado, se obtendrán nanotubos con un mayor grado de

pureza. Otro efecto de este tipo de tratamientos es que los nanotubos de carbono se funcionalizan, al generarse en sus paredes grupos oxigenados del tipo carboxilos, carbonilos, hidroxilos y sulfatos [20]. Sin embargo, existen consecuencias secundarias al realizar este tipo de procesos, como por ejemplo la reducción de la longitud o la disolución completa de los mismos, estos efectos secundarios, dependen de las características físicas de los nanotubos de carbono (longitud, diámetro, etc.), tiempo del tratamiento, temperatura y concentración de los ácidos.

La funcionalización de los nanotubos sirve entre otras cosas para hacerlos solubles ya que por naturaleza son hidrofóbicos, dicha funcionalización puede llevarse a cabo con estrategias basadas en la formación de complejos y que resultan en una gran estabilidad [21]. La formación de estos complejos se puede llevar a cabo mediante enlaces covalentes o no covalentes. En la Figura 3 se muestran los sitios donde pueden añadirse grupos funcionales a los nanotubos.

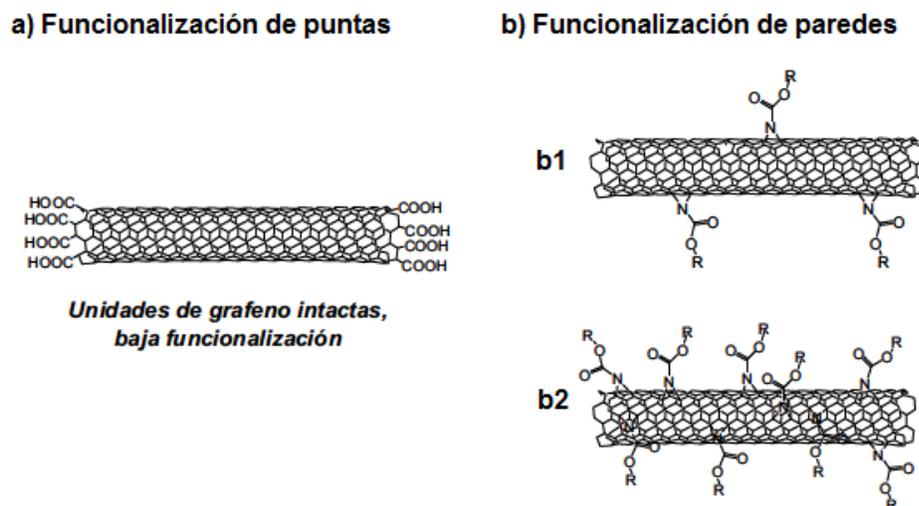


Figura 3. Grados de funcionalización con grupos carboxílicos de nanotubos de carbono carboxílicos, el grado de funcionalización en las puntas suele ser bajo (a), mientras que en las paredes del nanotubo será más alto (b1 y b2), (Tomada y adaptada de [21]).

Atienzar Corvillo [21] realizó la funcionalización de los CNT con grupos carboxilo de dos formas, 1) a través de cadenas alquílicas tipo éster haciendo

al material soluble en disolventes orgánicos, y 2) funcionalización mediante la reacción en las paredes de los nanotubos. La primera opción tiene la ventaja de que no daña la naturaleza aromática del nanotubo, pero con la desventaja de que el porcentaje de funcionalización suele ser bajo. La segunda opción es decir, la reacción en las paredes de los nanotubos, tiene la ventaja de que el grado de funcionalización es más alto comparado con el anterior. A. L. Elías y colaboradores llevaron a cabo la funcionalización de nanotubos de capa simple mediante el dopaje con nitrógeno empleando la pirólisis de ferroceno disuelto en mezclas de etanol y benzilamina la que actúa como un precursor del nitrógeno [22].

Una vez que han purificado y funcionalizado los nanotubos, las aplicaciones son diversas, como por ejemplo refuerzos mecánicos, filtros, portadores de fármacos, etc. [23]. En Nanotecnología se han hecho estudios para la eliminación o estabilización de contaminantes orgánicos, inorgánicos y radiactivos, algunos de ellos utilizan CNT, debido a que estos presentan un gran potencial en su aplicación a diversos campos del medio ambiente por ejemplo, se han utilizado como filtros para remover metales, y dependiendo de las condiciones o del material con que fueron modificados, se obtuvieron mejoras en la capacidad de absorción de algunos metales sobre otros [24, 25, 26, 27]. En otro estudio los nanotubos de carbono se han utilizado para eliminar desde pesticidas organofosforados hasta virus [26]. En cuanto a la adsorción de metales, los nanotubos han demostrado ser útiles por sí solos para la remoción de metales de soluciones acuosas [28, 29].

1.1.2 Nanotubos dopados con nitrógeno

Otra de las formas de modificar las propiedades de los nanotubos es modificando su estructura cristalina, por medio de la introducción de defectos o sustituyendo algunos átomos de carbono por boro, fósforo o nitrógeno. Para el caso particular de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (Figura 4), al añadir algunos átomos de nitrógeno en la estructura de los nanotubos,

se logran cambios en la reactividad química de los mismos [30] y se modifican en gran medida sus propiedades, principalmente las electrónicas, esto debido a que el nitrógeno posee un electrón más que el carbono [31], por lo que, al introducir nitrógeno, los CNT presentan características de un material tipo-n, con tendencia a presentar un comportamiento más metálico que semiconductor [32].

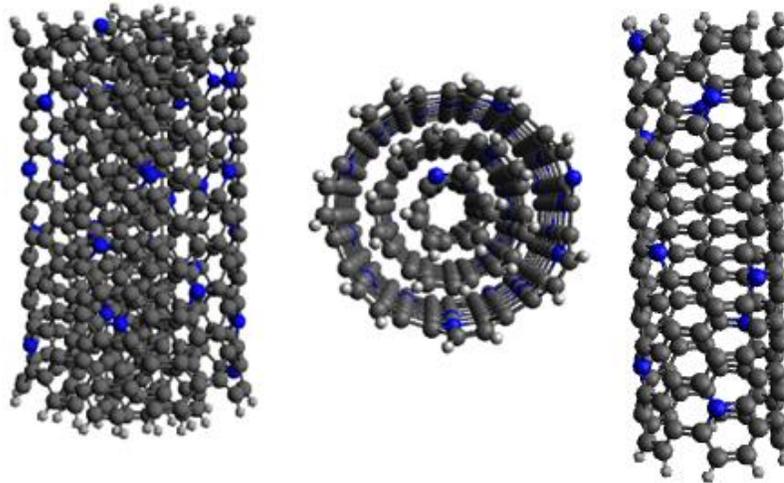


Figura 4. Estructura de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno. Se presenta la figura de un nanotubo multipared, en la primera y segunda figura, y un carbono unipared en la tercera figura, el color gris oscuro representa los átomos de carbono, el color azul al nitrógeno y el color blanco a los átomos de hidrógeno.

Para la síntesis de nanotubos dopados con nitrógeno, el dopado se puede hacer durante la síntesis de los CNT o mediante un tratamiento posterior a la síntesis [33]. La incorporación de átomos de nitrógeno se da principalmente en los defectos piridínicos y grafiticos (ver Figura 5) la ubicación de este tipo de defectos en la red de grafeno), y en menor abundancia en los sitios pirrólicos [22, 34]. Las técnicas que han sido utilizadas para la síntesis de estos nanotubos son la descarga de arco y/o la técnica CVD, utilizando un catalizador y un precursor de nitrógeno. Una de las ventajas de estos nanotubos es que el contenido de impurezas o material amorfo, es menor que el de los nanotubos sin dopar y elaborados por la misma técnica [35], y además son más reactivos por lo que no necesitan de

funcionalizaciones mediante oxidaciones para poder anclar grupos o partículas en las paredes de los nanotubos [31]. Entre las aplicaciones que tienen los nanotubos dopados están, la emisión de campo (cambio a bajas energías), el almacenamiento de iones de litio, sensores de gas debido a su alta reactividad en las paredes así como contenedores de metales y de gases [36].

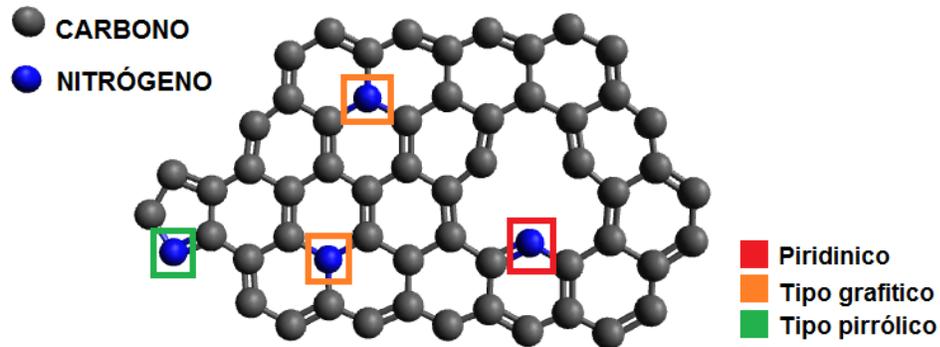


Figura 5. Tipos de incorporación del nitrógeno en la estructura de los nanotubos.

1.1.3 Clorofila: degradación, extracción, y caracterización.

La clorofila (de aquí en adelante *Chl*) es una molécula de vital importancia para la fotosíntesis, y es un pigmento que se encuentra en las hojas de plantas, en algunas cianobacterias, y algas absorben luz. Es una macromolécula plana formada por 4 anillos de pirrol (compuesto orgánico, aromático cuya fórmula química es C_4H_5N), que forman un macrociclo con distintos sustituyentes laterales, a este macrociclo se le llama tetrapirrol, en cuyo centro un ión de magnesio (Mg^{+2}) se encuentra unido a los nitrógenos del macrociclo por enlaces de tipo covalente. En el cuarto pirrol está unida una ciclopentanona (un anillo con cinco carbonos y un grupo funcional cetona). A través de un residuo propiónico unido al séptimo átomo del macrociclo se encuentra unida una larga cola o cadena de 20 átomos de carbono (*C*) denominada fitol; la cadena es hidrocarbonada con algunos metilos que sirven para anclar la molécula de clorofila [35] y que a su vez la hace insoluble en agua [36]. Los tipos de clorofila más comunes encontrados en las plantas son la clorofila *a* y

b (verFigura 6), entre ellas difieren en la composición de la cadena: en la clorofila *a* [de aquí en adelante *Cha*] se tiene un grupo metilo (CH_3) y en la clorofila *b* [de aquí en adelante *Chb*] se tiene un grupo funcional de los aldehídos (CHO), esta configuración química permite que la molécula pueda absorber la luz a longitudes de onda diferentes entre ellas. Ambos tipos de clorofila son muy efectivos como fotoreceptores debido a contienen una red de enlaces alternados simples y dobles. La Tabla 1 muestra la cantidad de clorofila que contienen algunos vegetales.

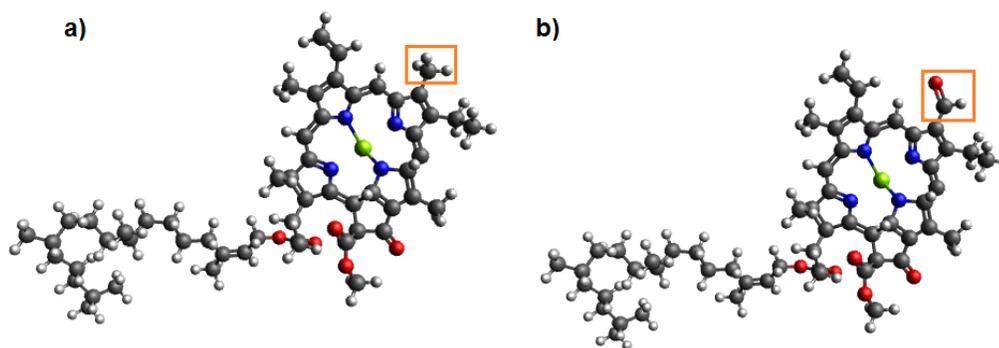


Figura 6. a) Clorofila tipo a, b) clorofila tipo b

Tabla 1. Contenido de clorofila de algunos vegetales crudos [37]:

Alimento	Porción	Clorofila (mg)
Espinaca	1 taza	23.7
Perejil	½ taza	19
Berro de jardín	1 taza	15.6
Frijoles verdes (ejotes)	1 taza	8.3
Arúgula	1 taza	8.2
Puerro	1 taza	7.7
Endibias	1 taza	5.2
Guisantes dulces (sugar peas)	1 taza	4.8
Col china	1 taza	4.1

Degradación de la clorofila: La clorofila que está presente en los vegetales se puede degradar provocando el cambio de color en los mismos, ésta degradación puede deberse a cambios en la temperatura, pH, luz y oxígeno. M.O. Senge clasificó la degradación de la clorofila en dos tipos de productos (I y II), los de la reacción tipo I son en los que se involucran la modificación de los sustituyentes periféricos del anillo, la remoción del magnesio, pérdida del fitol, oxidación etc. siguiendo una secuencia de degradación que inicia con la pérdida del fitol, la pérdida posterior de magnesio y luego la decarboximetilación en el carbono 13 de la molécula. En las reacciones del tipo II, se extrae el sistema macrocíclico y posteriormente ocurre la degradación a fragmentos más pequeños [13]. En la degradación intervienen las enzimas clorofilasa que separa la cadena de fitol y la magnesio-dequelatasa, formando la clorofilida y la feofitina (Figura 7), en el caso de la feofitina, el magnesio es liberado, luego ésta puede degradarse a feofórbidos y clorinas [38].

Extracción y caracterización: Para el proceso de extracción de la clorofila (*Chl*) se reportan diferentes solventes, entre ellos acetona, metanol, etanol, etc., al igual que distintos procedimientos de extracción como son la maceración, sonicación, calentamiento y congelamiento, por citar algunos. Como ejemplo de las fuentes de obtención de clorofilas, C.A. Rebeiz y colaboradores utilizaron como materia prima cotiledones (las primeras hojas que desarrollan las plantas) [39]; A. Drzewiecka-Matuszek y colaboradores obtuvieron la clorofila *a* (*Cha*) de las células de una cianobacteria spirulina, además de que la desmetalizaron utilizando ácido acético glacial [40]. En otro experimento llevado a cabo por P.S Wooley y colaboradores se aisló *Cha* de las hojas de espinaca [41].

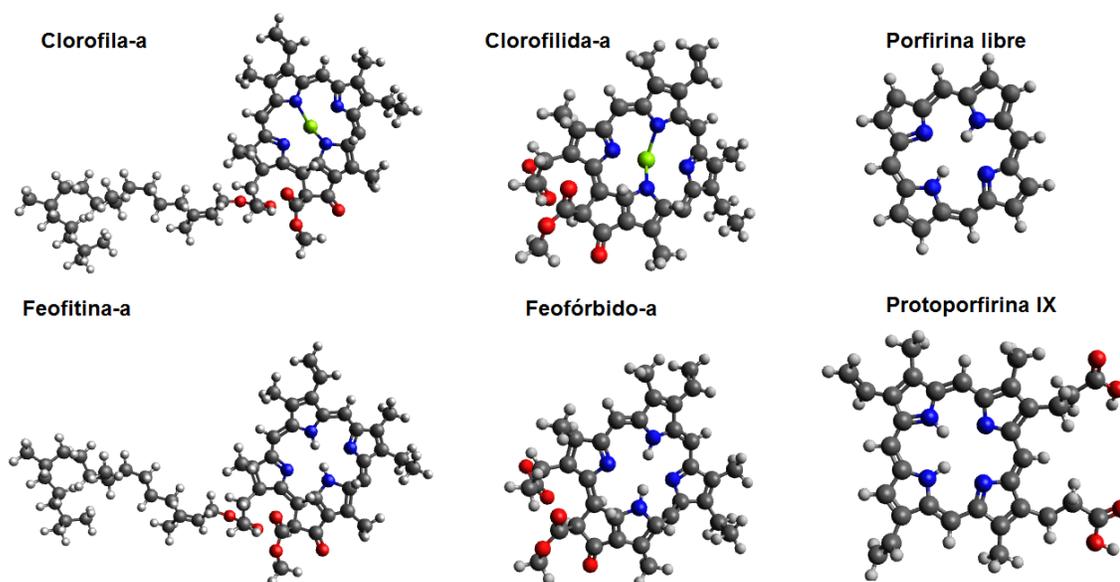


Figura 7. Moléculas de clorofila-a, clorofilida-a, feofitina-a, y feofórbido-a. La principal diferencia entre estas moléculas es la presencia y/o ausencia del magnesio (en color verde) o de la cadena de fitol, para motivos de comparación se presentan las moléculas de porfirina libre y de protoporfirina IX, este último compuesto se utilizó en este trabajo de tesis.

X. Hu y colaboradores compararon tres métodos diferentes de extracción de los pigmentos de clorofila: 1) ebullición de hojas, 2) congelación de muestras de hojas en nitrógeno líquido, y 3). el uso de N,N-dimetilformamida como agente de extracción [42]. Los métodos anteriores pueden presentar ya sea ventajas que pueden ser de utilidad a la hora de elegir el método más apropiado y dependerán del tipo de planta y cantidad de muestra disponible al igual que los pigmentos que se quieren obtener.

Para la caracterización de las clorofilas *a* y *b*, se debe tomar en cuenta que éstas absorben en longitudes de onda distintas y este comportamiento se debe precisamente a los diferentes grupos laterales que tienen en su estructura. En la Figura 8 se muestra la diferencia de los espectros de absorción según el tipo de clorofila. El solvente utilizado en la extracción también contribuye a la variación de la longitud de onda en las que absorben, por ejemplo, si la extracción se lleva a cabo con éter dietílico, la *Cha* tiene máximos de absorbancia en 430 y 662 nm, mientras que la clorofila *b* (*Chb*) tiene sus máximos en 453 y 642 nm, en el caso del uso de acetona-agua (90%) como

solvente de extracción, los picos de absorción de la *Cha* se presentan en 430 y 664 nm; los de la *Chb* se presentan en 460 y 647 nm respectivamente [43].

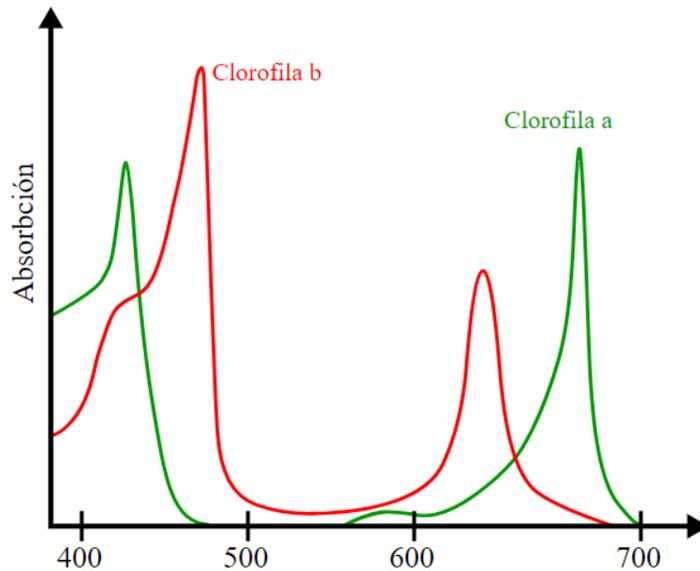


Figura 8. Espectro de absorción de la clorofilas a y b (Tomada de [2]).

M. Varela argumenta que la clorofilida tiene un espectro de absorción idéntico al de la *Cha* y, por lo tanto, la caracterización por métodos espectrofotométricos, éstas se detectan como si fuera clorofila; en cuanto a la feofitina al igual que los feofórbidos, éstos presentan ligeras diferencias en sus espectros respecto al de la clorofila, es decir que la absorción se desliza de 665 a 667 nm [44]. En la Figura 9 se muestra la variación en el el espectro de la clorofila cuando tiene diferentes átomos en el centro del anillo de pirrol además del espectro de la feofitina (Fta).

1.1.4 Porfirinas

Las porfirinas son el componente no aminoácido de muchas proteínas conjugadas también llamado grupo prostético, este grupo es el componente no aminoácido que forma parte de la estructura de las proteínas conjugadas, algunas proteínas de este tipo son: la hemoglobina, clorofila y citocromos [45]. El núcleo de estas moléculas es una estructura biológica

única que consiste de un macrociclo de cuatro anillos de pirrol (Figura 10) ligados por cuatro puentes de meteno ($-CH=$) [46]. Una característica importante de esta estructura compleja en forma de anillo es su capacidad para unirse a iones metálicos, los enlaces más comunes son con el hierro y el magnesio. Las clorofilas tienen en su estructura a la porfirina (también llamado anillo de tetrapirrol), en cuyo centro tienen al magnesio, dicho compuesto de magnesio-porfirina es fundamental en el aprovechamiento de la energía solar por las plantas [47].

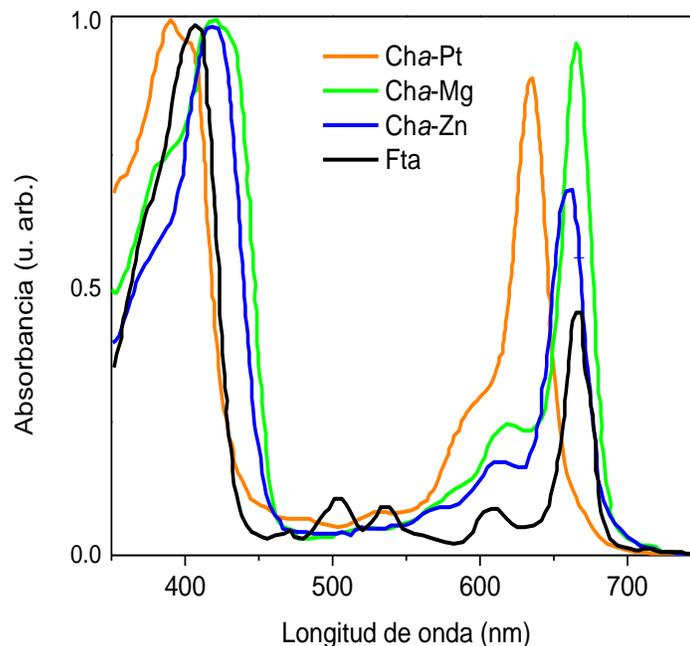


Figura 9. Espectro de absorción de la Cha y sus derivados en metanol (Tomada y adaptada [de 40]).

La porfirina por sí misma es una molécula orgánica conocida como material optoelectrónico (sus propiedades electrónicas cambian al ser expuestas a la luz), cuyo interés para los investigadores se debe a la estructura del complejo porfirina-metal, la cual tiene una simetría molecular muy alta. La porfirina tiene una estructura de doble enlace conjugado que permite al electrón ser fácilmente excitado por la absorción de la radiación electromagnética (i.e. energía solar). La construcción de celdas solares basadas en la clorofila

tomada directamente de las plantas no ha tenido éxito debido a su baja estabilidad, haciendo necesaria su estabilización, previa a la fabricación de dichos dispositivos. Un ejemplo de una técnica de estabilización es reemplazando el átomo central de magnesio de la clorofila por el Fe^{+2} [48].

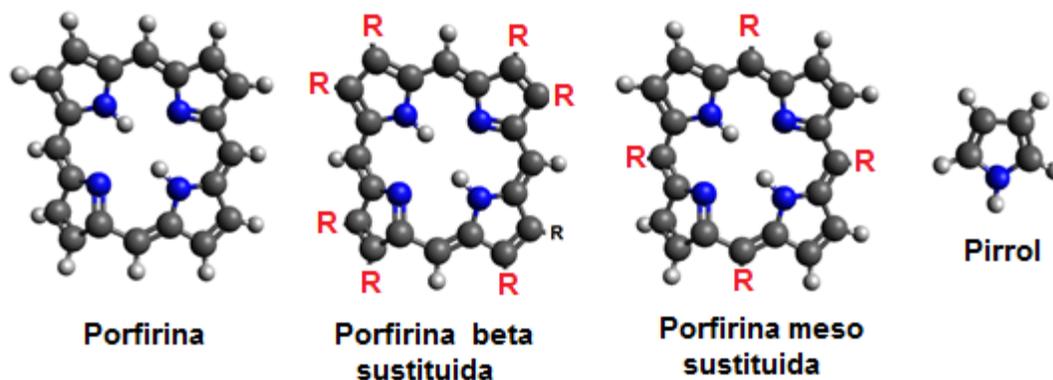


Figura 10. Estructura de la porfirina, β porfirina y de la meso-porfirina. La R en color rojo indica las posiciones beta o meso dentro del anillo de porfirina según sea el caso.

La estructura de las porfirinas permite la funcionalización en torno al anillo aromático en las posiciones beta y gamma, (es decir a los costados de los anillos y en la unión entre ellos respectivamente), y debido a esto es posible la interacción con distintos iones metálicos en el centro, lo cual a su vez permite que las porfirinas tengan un amplio rango de propiedades y aplicaciones [49].

Usos y aplicaciones: Debido a que las porfirinas tienen propiedades eléctricas, magnéticas y fotofísicas únicas, tienen un gran potencial en el campo de la Nanotecnología, aunado esto a que también tienen capacidad de autoensamblaje en determinadas condiciones, y se pueden formar agregados que van desde 1 nm hasta 1 μm , formando nanotubos, (mediante la mezcla de dos soluciones de porfirinas con cargas opuestas), nanorods o nanoestrellas cuyas aplicaciones pueden ser en catálisis, sensores químicos, energía solar etc [50]. Las porfirinas y/o metaloporfirinas también son componentes ideales para ensamblajes fotoactivos, por sus características tales como: geometría

rígida plana, alta estabilidad, intensa absorción de la radiación electromagnética en la región visible, tiempo relativamente largo de decaimiento en la fluorescencia, entre otras [42].

1.1.5 Materiales compuestos formados con nanotubos de carbono y porfirinas

Existen estudios en los que se han utilizado nanotubos y porfirinas para formar materiales compuestos y/o híbridos entre ellos. Las porfirinas tienen propiedades donadoras de electrones y los nanotubos tienen propiedadesceptoras, por lo tanto, con la interacción entre ambos materiales, se espera que el material resultante tenga propiedades sinérgicas. Algunas propiedades como la solubilidad y las propiedades ópticas de los nanotubos de carbono se mejoran al formar materiales híbridos con la tetrafenilporfirina y la protoporfirina IX [51]. W. Orellana y colaboradores, realizaron un estudio en el que investigaron la estabilidad con respecto a la temperatura de un material compuesto de tetrafenilporfirina (TPP) y SWCNT caracterizando las propiedades optoelectrónicas del mismo, y encontraron que los materiales compuestos más estables fueron los que estuvieron más recubiertos con las porfirinas y que no hay preferencia por nanotubos semiconductores o metálicos [51]. Huaping Li y colaboradores utilizaron un complejo de SWCNT-porfirinas para separar a los nanotubos metálicos de semiconductores, obteniendo como resultado una solución rica en CNT semiconductores y una parte residual rica en CNT metálicos [52]. H. Mukarami y colaboradores optaron por una funcionalización no covalente de las paredes de SWCNT y protoporfirina-Zn para aplicaciones físicas, químicas y biológicas, encontrando que las porfirinas ayudan a suspender a los nanotubos en soluciones orgánicas [53]. Se ha reportado la adsorción de porfirinas en las paredes de los nanotubos, mediante la interacción de los sistemas π de los SWNT y la porfirina. En la Figura 11 se puede observar el esquema de un “nanohíbrido”

donde las interacciones entre los SWCNT, el pireno y las unidades de ZnP-8 se dan debido a las interacciones de Van der Waals y electrostáticas [54].

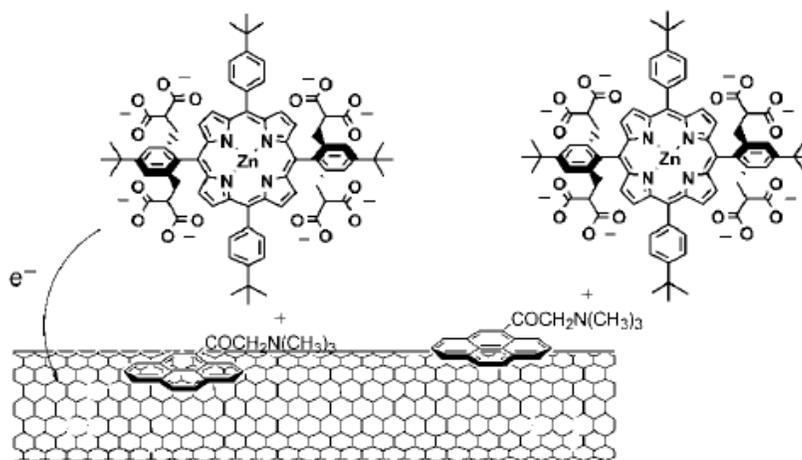


Figura 11. Estructura parcial del nanohíbrido SWCNT-Pireno-ZnPs. (Tomada de [54]).

En todos los estudios anteriores se utilizaron SWCNT, esto es porque por lo general los SWCNT son de diámetro más pequeño y por lo tanto tienden a ser más reactivos que los MWCNT. Hay pocos reportes acerca de la utilización de MWCNT, H.Z. Zhao y colaboradores en búsqueda de un incremento en el área superficial sintetizaron un compuesto de porfirina con hierro (FeP) con MWCNT y lo utilizaron como electrodo para la electroreducción del CO₂, logrando reducir la resistencia de la interfase del electrodo [55] En la Figura 12) se muestra el espectro UV Vis de la porfirina antes y después de ser adsorbida en nanotubos de carbono, se puede observar que los picos característicos de absorción (banda Soret a los 370 nm y bandas satélite en el rango 450-600 nm) disminuyeron, lo cual es indicativo de la fuerte adsorción de la porfirina en los MWCNT.

Algunas otras aplicaciones de los materiales compuestos basados en MWCNT-porfirinas, son por ejemplo, la elaboración de sondas ópticas para la detección de DNA [56], o etc. Durairaj Baskaran y colaboradores sintetizaron y caracterizaron un material hecho con MWCNT y porfirinas covalentemente ligadas que permite la conversión de energía solar en energía eléctrica (celdas

fotovoltaicas) [57], finalmente, en el trabajo de C. Wang y colaboradores unieron de manera no covalente a la porfirina y los nanotubos multipared para la determinación simultánea de ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico y nitritos [58].

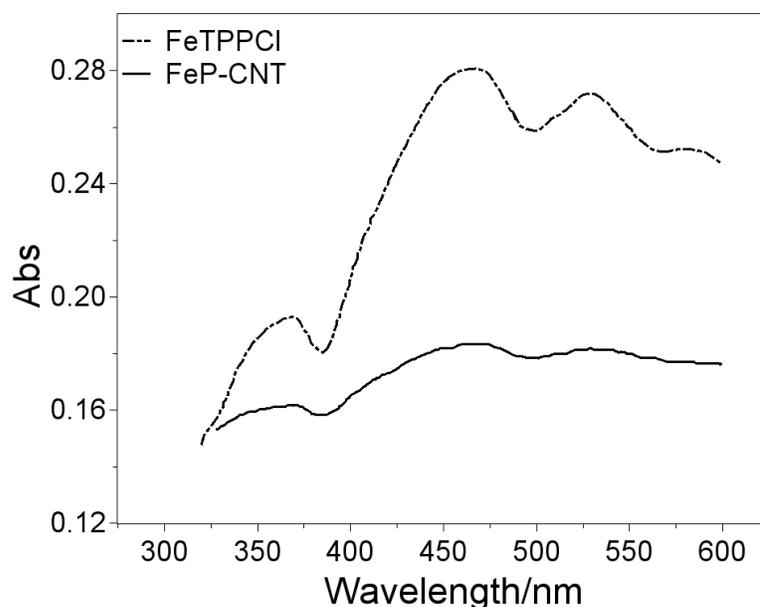


Figura 12. Espectro UV Vis de la FeTPPCI antes y después de ser mezclada con nanotubos de carbono (Tomada y adaptada de [55]).

Las técnicas para llevar a cabo la unión de nanotubos y porfirinas se describen en los reportes [59, 60]. Distinguiéndose dos formas principales que son la formación de la unión covalente y la no-covalente, la diferencia entre ellas es que la funcionalización covalente dará como resultado un compuesto más estable pero alterará las propiedades de los nanotubos de carbono debido a que la estructura de los mismos se verá afectada [15], mientras que en la no covalente, se preservan las propiedades intrínsecas de los nanotubos pero la estabilidad química es baja. Para el caso del presente trabajo y con la finalidad de comparar los resultados, se intentó la síntesis de los materiales compuestos de ambas formas, la covalente para formar un híbrido y la no covalente para formar un compuesto conjugado [53].

1.2 Técnicas de caracterización del material compuesto

Existen varias técnicas que son útiles para comprobar la existencia de un compuesto o complejo. Para confirmar la formación de derivados o compuestos, se combinó la información obtenida de distintos métodos analíticos, técnicas de espectroscopia, información de microscopía electrónica y microscopía de fuerza atómica, entre otras.

1.2.1 Dispersión dinámica de Luz

Una de las propiedades físicas de relevancia en la caracterización de una muestra, es el tamaño de partícula. En el caso de los nanotubos de carbono el tamaño de partícula nos da una idea de la dispersión de los mismos, a una mejor dispersión de los nanotubos de carbono le corresponde un tamaño de partícula menor. El tamaño de partícula también es importante, porque entre más dispersados estén los nanotubos, entonces la probabilidad de que se le adhieran las moléculas de porfirina es mayor.

Para conocer el tamaño de partícula de materiales dispersos en solución, se utilizó la técnica llamada *dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS)*. Ésta es una técnica no invasiva, y se lleva a cabo por medio un haz de luz láser que se hace incidir sobre el material en solución, por lo que el movimiento browniano de las partículas o moléculas que están en suspensión, hace que la luz se disperse en diferentes intensidades, se analizan las fluctuaciones de la intensidad, y de esto obtiene la velocidad del movimiento browniano, y por lo tanto el tamaño de partícula utilizando la ecuación de Stokes-Einstein [61].

El equipo del que se dispone en el Laboratorio de Desarrollo de Materiales del CUValles es el Zetasizer Nanoseries SZ90, de marca Malvern (Figura 13) que además del tamaño de partícula, determina el potencial zeta, ζ , (potencial

eléctrico en la superficie de la partícula), este dato nos da una idea de la dispersión del material, debido a que los valores de ζ que están por arriba del valor absoluto de ± 30 mV es indicativo de que los CNT están muy bien dispersados. El rango de medición de tamaño de partícula del equipo utilizado es de 0.3 nm a 10 μ m.



Figura 13. Analizador Zetasizer Malvern ZS90.

1.2.2 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible se refiere a la espectroscopia de absorción o espectroscopia de reflectancia en la región espectral del UV-vis. Esto significa que usa luz de la región visible y las adyacentes (*Ultravioleta*, UV y cercano infrarrojo, *Near Infrared*, NIR). La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético (UV-Vis-NIR) al ser estimuladas las moléculas por la radiación electromagnética, se llevan a cabo transiciones electrónicas. La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. En la Figura 14; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el equipo con el que se llevaron a cabo las mediciones, (Espectrofotómetro UV-Vis-NIR, modelo 3600, marca Shimadzu).

Esta técnica se usa rutinariamente en Química Analítica para la determinación cuantitativa de diferentes analitos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos con enlaces conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en solución, pero también pueden analizarse polvos y películas. Esta técnica se usa también para aplicaciones de recubrimientos reflejantes y anti-reflejantes; corrección de color de recubrimientos, y para caracterizar filtros UV, Vis y NIR [62].



Figura 14. Espectrofotómetro UV-Vis.

1.2.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica no destructiva de alta resolución que proporciona información química y estructural de materiales orgánicos o inorgánicos. El análisis se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La luz dispersada de modo no elástico, experimenta ligeros cambios de frecuencia característicos del material que está siendo analizado y que es independiente de la frecuencia de la luz incidente [63].

La espectroscopia Raman, es una de las más útiles para caracterizar los nanotubos de carbono ya que permite la distinción de uno de pared simple a otro multipared, también permite estimar el grado de funcionalización utilizando la relación de las bandas D y G, denotada como $I_{D/G}$ (índice de

desorden), este índice se calcula dividiendo la intensidad de la banda D (1355 cm^{-1}) entre la intensidad de la banda G y mientras más alto es el número, quiere decir que hay un mayor número de defectos que son producto de la incrustación de grupos funcionales o de rompimiento de enlaces en la red hexagonal que convierten los enlaces sp^2 a sp^3 [60], lo cual es muy importante para indicar la eficiencia de procesos aplicados a los nanotubos como lo es el proceso de funcionalización. Las mediciones se llevaron a cabo en un microscopio Raman DXR marca Thermo Fisher Scientific (ver Figura 15) utilizando un láser de 633 nm.



Figura 15. Espectrofotómetro Raman, Thermo Fisher Scientific.

1.2.4 Espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier, en el modo de reflectancia total atenuada

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), es una técnica que se utiliza para obtener un espectro infrarrojo de absorción, de un sólido, líquido o gas. El objetivo de la técnica FTIR, es medir qué tan bien una muestra absorbe luz en cada longitud de onda. La manera de cómo funciona es haciendo incidir radiación electromagnética de distintas frecuencias en una muestra. Esta técnica proporciona un espectro de absorción o de transmisión de las bandas de los grupos funcionales de sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual, es posible realizar una identificación de los materiales en el intervalo de 400-

4000 cm^{-1} . El espectro resultante es equiparable a una huella digital molecular de dicho material, esto es lo que hace de la espectroscopia infrarroja útil para la identificación de materiales desconocidos, determinar la calidad y/o determinar la cantidad de componentes de una mezcla [64]. En este trabajo de tesis se utilizó el modo de transmisión haciendo una pastilla y posteriormente analizándola, así como el modo de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) donde simplemente se pone la muestra sobre un cristal de alto índice de refracción y se analiza. Para este trabajo de tesis, la técnica FTIR ayudará a determinar la eficiencia de la funcionalización de los CNT, identificando los espectros de los grupos funcionales generados durante el proceso de purificación/funcionalización.



Figura 16. Espectrofotómetro FT-IR marca Varian 660.

1.2.5 Fluorescencia

Esta es una técnica complementaria a la espectroscopia de absorción, en ella se utiliza un haz de luz para excitar a los electrones de las moléculas, lo que provoca que estos pasen del estado basal al estado excitado y posteriormente, cuando se corta la fuente de excitación, los electrones vuelven al estado de mínima energía, en dicho proceso se emiten fotones a diferentes energías y en consecuencia a distintas frecuencias [65]. Solo algunos materiales presentan fluorescencia, en especial las porfirinas y derivados de clorofila si presentan este fenómeno, por lo que esta técnica es muy útil ya que se puede medir el cambio en la intensidad de la fluorescencia antes y después

de interactuar con los nanotubos de carbono (éstos no tienen la propiedad de fluorescer), esperando que la intensidad se disminuya. La caracterización de los materiales se llevó a cabo en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse de Varian (ver Figura 17).



Figura 17. Espectrofotómetro de fluorescencia

1.2.6 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica basada en la medida de la variación de peso vs. Temperatura (también puede ser tiempo) de una muestra que es expuesta a cambios de temperatura en una atmósfera controlada, los gases que generalmente se utilizan pueden ser: argón, nitrógeno, dióxido de carbono o aire [66]. El resultado por lo general es una pérdida de peso, pero hay casos en los que se puede tener ganancia del mismo. Esta técnica se utilizó para analizar los nanotubos de carbono, así como los materiales compuestos CNT-porfirinas, para averiguar qué porcentaje en peso de porfirina se adhería a los nanotubos. Las muestras se caracterizaron usando un analizador termogravimétrico marca TA instruments Q500 (Figura 18) en atmósfera de oxígeno 5 ml/min y rampas de 10°C/min.



Figura 18.Analizador termogravimétrico TA Instruments Q500.

1.2.7 Microscopía de fuerza atómica.

El microscopio de fuerza atómica (*Atomic, Force Microscope, AFM*) es un equipo que se utiliza para conocer las propiedades de la superficie de un material, algunas de estas propiedades son: mecánicas, eléctricas, magnéticas. El AFM puede trabajar en atmósfera de aire, vacío y/o en líquidos proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real [67]. El modo de operación en forma general es el siguiente: un sensor se mueve cerca de la superficie de la muestra, ese sensor es un cantiléver elástico equipado con una punta (seleccionada según el tipo de muestra) que interactúa con la superficie de la muestra. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, simultáneamente un detector mide tal deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. El AFM utiliza modos diferentes de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir [68], el modo en que se realizaron los análisis de AFM en el presente trabajo fue el modo de *tapping*, que es un modo de operación en el cual la punta va oscilando sobre la superficie de la muestra.

Para el análisis en el AFM las muestras se prepararon utilizando la técnica llamada *spin coating*. En forma general la técnica implica el depósito de una

solución en el centro de un sustrato que gira a gran velocidad (3000-7000 revoluciones por minuto) haciendo que la fuerza centrífuga disperse la solución por todo el sustrato, dejando una película delgada sobre el mismo. En este trabajo se depositaron dos gotas del compuesto sobre una mica de muscovita (mineral del grupo de los silicatos) y se giró a una velocidad de 2500 revoluciones por minuto, por un tiempo de cinco segundos.



Figura 19.Microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanosurf EasyScan 2

1.2.8 Microscopía electrónica de barrido y Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

El microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope*, SEM), utiliza un haz de electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera los electrones, los cuales se hacen incidir posteriormente en la muestra, y con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiéndose obtener información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Las características morfológicas que se analizaron, en particular de los nanotubos de carbono, fueron el diámetro externo, longitud, consistencia de la superficie, dispersión, etc. Los equipos utilizados en el presente trabajo se muestran en la Figura 20.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*field emission scanning electron microscope*, FESEM por sus siglas en inglés), proporciona información sobre la superficie de la muestra con una resolución y rango de energía superior a la de un SEM normal. El funcionamiento al igual que en el SEM, consiste en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y se utilizan detectores que captan los electrones que la muestra devuelve, lo que hace que se construya la imagen que se puede observar en un monitor. La diferencia entre el SEM y el FESEM, es que en el FESEM el sistema de generación de electrones usa como fuente de los mismos un cañón de emisión de campo proporcionando haces de alta y baja energía focalizados, mejorando la resolución [69].

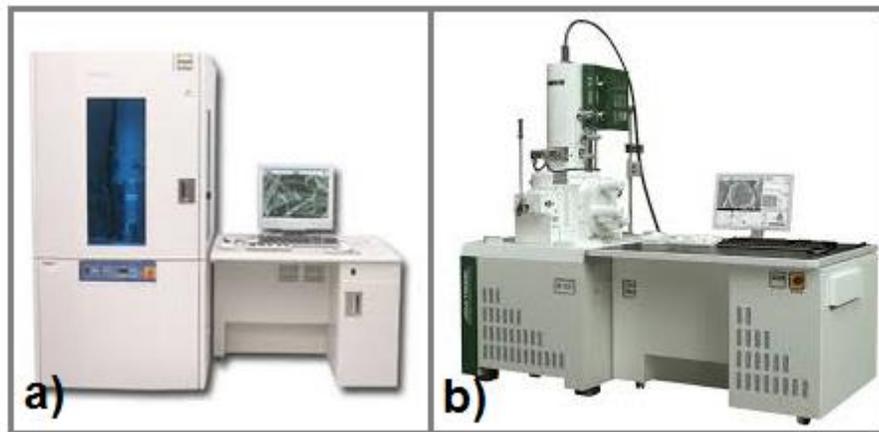


Figura 20.SEM Hitachi S-5500 y FESEM Jeol JSM-7800F

1.3 Hipótesis

Es posible la síntesis de un material compuesto que resulte de la mezcla de nanotubos de carbono multipared con derivados de porfirinas y clorofilas, de origen sintético y natural, y que este compuesto tenga propiedades sinérgicas con respecto a los nanotubos, para la adsorción de metales en soluciones acuosas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Síntesis y caracterización de materiales basados en nanotubos de carbono multipared y derivados de porfirinas y clorofilas, de origen sintético y natural, así como su evaluación y desempeño en la adsorción de metales.

1.4.2 Objetivos específicos

Síntesis y caracterización de materiales compuestos basados en nanotubos de carbono multipared y el material sintético protoporfirina IX.

Extracción y purificación de extractos de origen natural, derivados de la clorofila

Síntesis y caracterización de materiales compuestos basados en nanotubos de carbono multipared y los derivados de la clorofila de origen natural.

Evaluación del desempeño de los materiales compuestos en la remoción de metales en soluciones acuosas.

2 Metodología

A continuación se describe la metodología que se siguió para la preparación de los nanotubos, la obtención de los productos derivados de la clorofila, la síntesis de los materiales compuestos y el ensayo de estos materiales para la adsorción de metales.

2.1.1 Nanotubos de carbono

Los MWCNT fueron obtenidos de *Nanostructured & Amorphous materials Inc.*, en una presentación de 25 g, diámetro < 10 nm, con longitud en el rango de 5-15 μm , pureza del 95% y área superficial de 40-600 m^2/g . Las impurezas reportadas por el fabricante fueron de Ni, La y Silicato, en la Figura 21 se presenta el espectro Raman medido en el Laboratorio de desarrollo de materiales del Centro Universitario de los Valles.

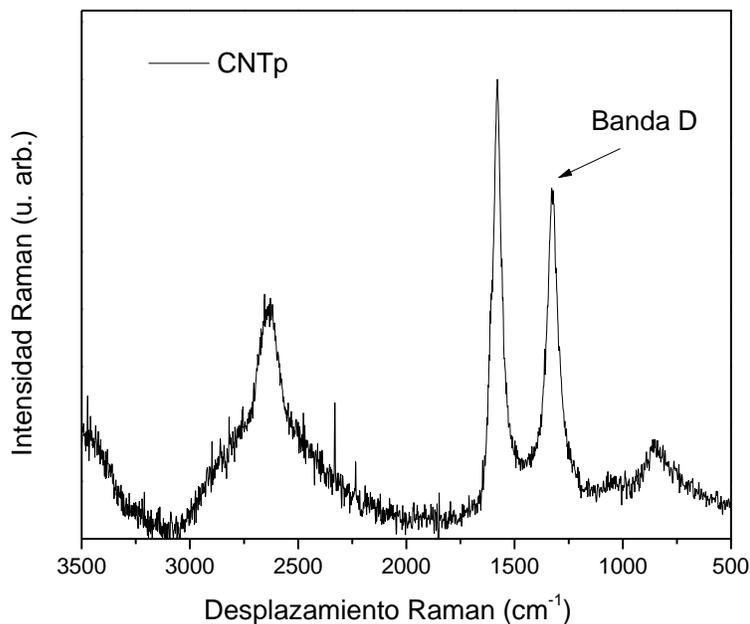


Figura 21. Espectro Raman de los nanotubos de carbono obtenidos de fábrica.

En el presente trabajo, también se utilizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNxMWNT), esto con la finalidad de comparar si se tenía alguna ventaja a la hora de formar los materiales compuestos, dichos nanotubos se obtuvieron por colaboración y la síntesis de éstos se describe detalladamente en el trabajo realizado por Villalpando-Paez y colaboradores [70]. En la Figura 22; Error! No se encuentra el origen de la referencia. se muestra el espectro Raman de los CNxMWNT, estos nanotubos que, comparado con el de la Figura 13, la principal diferencia se observa en la banda *D* (alrededor de los 1330 cm⁻¹), que es más alta en los nanotubos dopados.

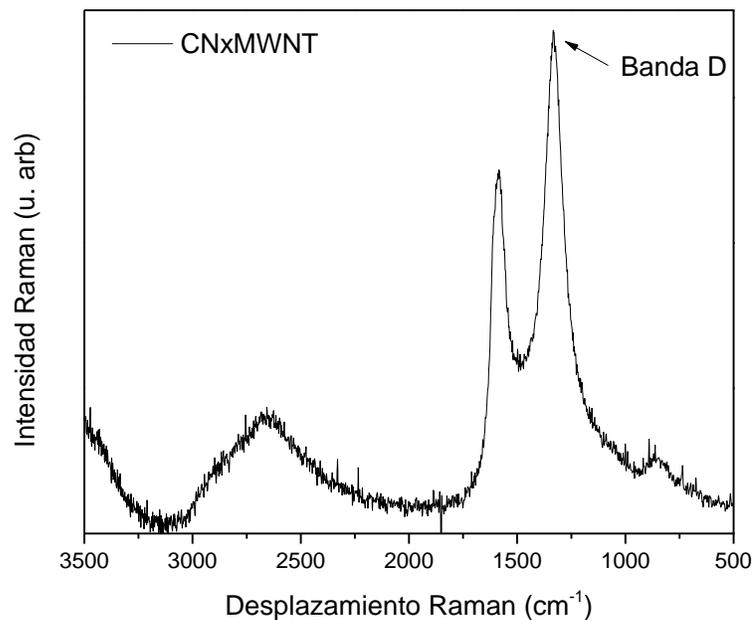


Figura 22. Espectro Raman de los nanotubos de carbono CNxMWNT.

2.1.2 Funcionalización de nanotubos de carbono.

Con el fin de eliminar las impurezas de nanotubos multipared prístinos y al mismo tiempo con la intención de incorporar grupos funcionales que puedan servir de sitios donde anclar los derivados de clorofila y/o las porfirinas, se

hicieron purificaciones/funcionalizaciones mediante tratamiento en ácidos. El procedimiento se realizó adaptando procedimientos previamente reportados en la literatura por M. Andrade Guel y colaboradores [24] y M. Abdel Salam [71].

- Se pesaron 5 mg de CNTP
- Se les añadió 20 ml de solución 3:1 de ácido nítrico (HNO_3) y sulfúrico (H_2SO_4) respectivamente.
- Se pusieron a sonicar durante 1 hora
- Al término de la sonicación se filtraron los nanotubos utilizando filtro de papel Whatman No. 1 (diámetro de poro =110 nm)
- Los nanotubos se lavaron con agua destilada hasta que el pH del agua de deshecho fue neutro
- El papel filtro conteniendo a los nanotubos funcionalizados se puso a secar en estufa a 60°C
- Una vez secos los nanotubos se almacenaron en un envase de vidrio hasta su uso.

La Figura 23 son imágenes durante el procedimiento de lavado de nanotubos de carbono para retirar el ácido después de la funcionalización.



Figura 23. Filtración y lavado de los nanotubos de carbono

2.2 Clorofila

Por lo expuesto en las secciones 1.1.3 y 1.1.4 sobre la relación que tienen las estructuras de clorofilas con las porfirinas, y observando las estructuras de los productos de la degradación de clorofila, para fines prácticos la parte funcional de ambas partes es el anillo de porfirina o tetrapirrol, por lo tanto, de la clorofila los derivados que nos puede ser de utilidad son las clorofilidas, las feofitinas y los feofórbidos.

A continuación se describe la metodología que se siguió para la extracción de clorofila y la separación de los carotenoides, así como el proceso para obtener los compuestos derivados de interés para este trabajo.

2.2.1 Extracción de la clorofila y separación de pigmentos

Para la extracción de clorofila, inicialmente se utilizaron dos tipos de hojas (Figura 24), las hojas de *Saccharum officinarum* (caña de azúcar) y las hojas de *Hibiscus tiliaceus* L. (hibisco marítimo). En el primer caso, debido a que en la región de los Valles, uno de los principales cultivos es el de caña de azúcar

[72], se pensó en el aprovechamiento de las hojas ya que es un material de desecho que se queman con el fin de facilitar la zafra. En el segundo caso, se pensó como una alternativa a la hoja de caña ya que desafortunadamente en las primeras caracterizaciones, no se tuvieron resultados favorables debido a que los derivados de la clorofila provenientes de hojas de caña, fueron poco estables con el paso del tiempo; por lo que solo se detallarán los resultados con hojas de hibisco (para ver los resultados de la experimentación con hojas de caña ver el Anexo I).

El procedimiento de extracción de clorofila a partir de hojas de plantas se describe a continuación:

- Se lavaron las hojas con agua corriente retirando los nervios de las mismas y cortándolas en trozos pequeños, una parte se dejó secar al aire libre y otra parte se deshidrató en un horno de secado a 60°C
- Se pesaron 500 mg de hojas y se molieron
- A la pasta resultante del paso anterior se le añadieron 25 ml de acetona (99.5%) y se puso en agitación
- La solución se filtró posteriormente para separar la pasta de hojas, de la solución (esta solución contiene las clorofilas a, b y los carotenoides)
- De la solución anterior se separó un volumen de 20 ml y se le añadieron 30 ml de éter de petróleo
- Posteriormente se le agregaron 35 ml de agua destilada y se puso en agitación suave; cuando se separó la capa acuosa-acetona de la del éter, se removió la capa acuosa
- El proceso de lavado con agua se repitió 2 veces
- A la capa de etanol se le añadieron 25 ml de metanol al 92% y se agitó enérgicamente, se formaron dos capas, la superior conteniendo el éter de petróleo, la clorofila *a* (*Cha*) y carotenoides (*k*) y la capa inferior conteniendo el metanol, clorofila *b* (*Chb*) y xantofilas (*X*).

- Se separaron las capas en recipientes distintos
- A la solución con *Chb* se le hizo un cambio de disolvente: a 25 ml de la solución se le añadieron 25 ml de éter etílico, se agitó y se le añadió agua destilada (15 ml), extrayendo luego la capa acuosa

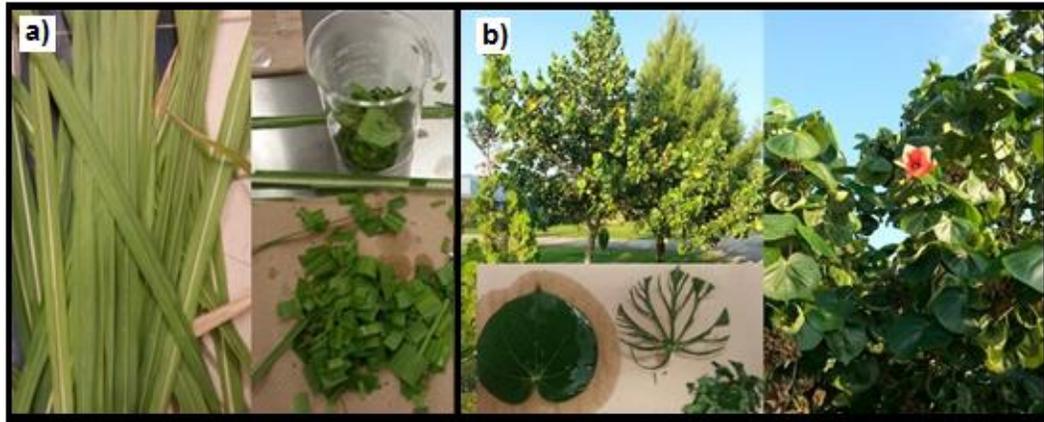


Figura 24. Hojas utilizadas en la extracción de la clorofila. a) Hojas de caña, b) hojas de hibisco marítimo.

Una vez obtenida la clorofila, lo siguiente fue hacer la separación de clorofila *a* de la clorofila *b* y también separarlas de los carotenoides y de las xantofilas presentes en la solución obtenida.

- En un recipiente se añadieron 15 ml de la solución que contenía clorofila (ya fuera *a* o *b*), y para ambas se continuó con los siguientes pasos
- Se adicionaron 7.5 ml de solución de KOH al 30%
- Se agitaron las soluciones durante 10 minutos
- Se adicionaron 10 ml de agua destilada
- Se agitaron otra vez las soluciones durante 1 minuto
- Finalmente se dejó en reposo hasta que las capas se separaron; en cada caso, la solución superior contiene los carotenoides mientras que la inferior las clorofilidas.

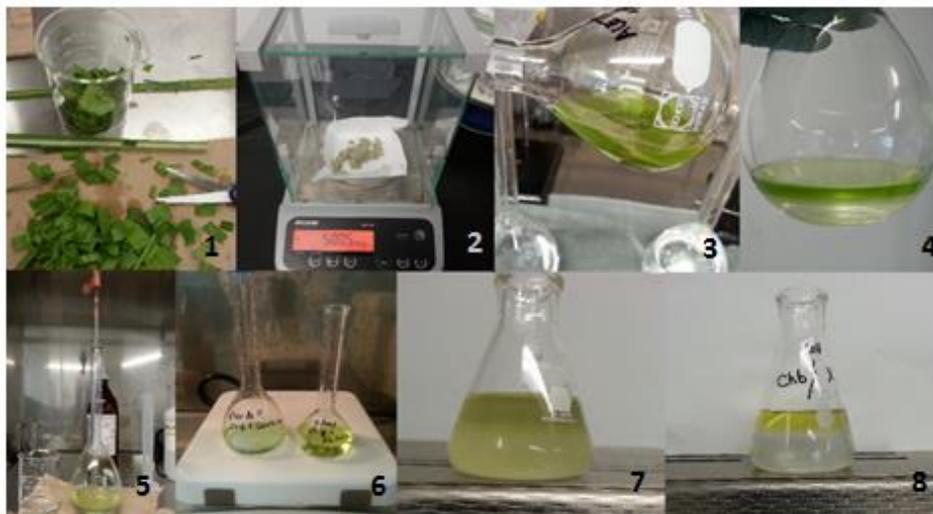


Figura 25. Extracción de pigmentos, se ilustran algunos de los pasos descritos en la extracción de clorofila, como son: el pesaje y la separación de las capas acuosas conteniendo diferentes compuestos.

2.3 Síntesis de materiales compuestos con nanotubos de carbono y protoporfirinas

A continuación se describen los procedimientos utilizados para la formación de los materiales compuestos, cabe mencionar que la porfirina utilizada fue la protoporfirina IX adquirida de *Sigma-Aldrich* y utilizada tal y como se recibió.

Se hicieron pruebas haciendo la síntesis en presencia de dos compuestos, un tensoactivo: dodecil sulfato de sodio (SDS), y la N,N-Dimetilformamida (N,N-DMF), en el primer caso, los resultados con SDS mostraron interferencias en la caracterización del material compuesto por lo que en esta sección se describe únicamente el trabajo realizado con la N,N-DMF.

El material compuesto utilizando N,N-DMF se hizo siguiendo dos metodologías: 1) utilizando principalmente sonicación, y 2) utilizando primero sonicación para dispersar y mezclar los materiales, y posteriormente se utilizó agitación a temperatura constante por un periodo de 48 horas.

2.3.1 Materiales compuestos con nanotubos de carbono y derivados de clorofila

La síntesis de los compuestos hechos de nanotubos de carbono con derivados de clorofila, se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se pesó 1 mg de CNT (CNTP, CNT10M o CNxMWNT)
- Se mezclaron los CNT con 5 ml de derivados de clorofila (Ca o Fa)
- La mezcla se puso en un baño de ultrasonido por 15 minutos
- Después del sonicado, se caracterizaron los compuestos por UV-Vis, Raman, DLS, FTIR, fluorescencia, AFM y FESEM

2.3.2 Método 1: Sonicación

Se utilizaron nanotubos prístinos (*pristine carbon nanotubes*, CNTP), funcionalizados en mezclas de ácido nítrico 10 M con ácido sulfúrico 1 M, se le conocerá como CNT10M, y CNxMWNT, para formar compuestos con porfirina libre (*tetraphenylporphyrin*, que se conocerá con las siglas H₂TPP), y también se mezclaron con PIX.

- Se pesaron 50 mg de nanotubos de carbono
- Se añadieron 10 ml de N,N-DMF o de acetona
- Se puso la solución a sonicar en un baño de ultrasonido por 15 minutos
- La solución sonicada se mezcló con una solución previamente hecha mezclando 15 mg de H₂TPP o PIX disueltas en 5 ml de N,N-DMF.
- La mezcla se puso a sonicar por 60 minutos
- Se tomó una muestra para hacer la caracterización en espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia Raman, caracterización por dispersión dinámica de la luz, (*dynamic light scattering*, DLS) y microscopia de fuerza atómica (*atomic force*

microscopy, AFM) las pruebas se realizan con muestras en estado líquido

- El líquido obtenido en el paso 5 se filtró con filtro Whatman No 1 (diámetro de poro de 110 nm), y una vez separado el sólido, éste se puso a secar a 60°C
- Se tomó muestra en polvo para la caracterización en espectroscopia infrarroja (*attenuated total reflectance*, ATR), fluorescencia, análisis elemental y microscopia de barrido (*field effect scanning electronic microscopy*)

2.3.3 Método 2: Agitación a temperatura constante

Se formaron tres compuestos mezclando los tres tipos de nanotubos (CNTP, CNT10M y CNxMWNT) con la protoporfirina PIX, utilizando la metodología descrita en Haiying Zhao y colaboradores [64], pero con algunas modificaciones, debido principalmente a la disponibilidad de material y reactivos.

- Se pesaron 20 mg de nanotubos de carbono
- Se añadieron 10 mL de N,N-DMF
- La mezcla se puso a sonicar por 15 minutos en un baño de ultrasonido
- Se añadieron 5 mg de PIX, previamente disueltos en 5 ml de N,N-DMF
- La mezcla se puso en agitación por 48 horas a una temperatura de 75° C
- Se filtró para separar los sólidos en forma de polvo

2.4 Técnica espectrofotométrica para la cuantificación de metales pesados en soluciones acuosas

Una técnica utilizada para determinar la concentración de un compuesto es la espectrofotométrica cuyo fundamento se basa hacer pasar luz a través de una solución coloreada, las moléculas que la conforman absorben radiación dentro del espectro UV-visible. La longitud de onda a la cual absorben los compuestos en solución dependerá de la estructura atómica y de condiciones tales como el pH, temperatura, fuerza iónica, etc. por lo que cada molécula tiene bandas de absorción características a diferentes longitudes de onda. Como no todos los compuestos pueden colorearse, hay casos en los que se utiliza la ayuda de un reactivo apropiado para que pueda absorber la luz en la región del visible y, por medio de la intensidad del color, que está ligada a la concentración, se puede saber qué cantidad de un determinado compuesto se tiene en solución. Para éste trabajo de tesis se utilizó la determinación de Cr hexavalente utilizando el método colorimétrico por reacción con difenilcarbazida en solución ácida (basada en el método 3500-CrB [74]).

Para llevar a cabo las pruebas, se preparó una solución de cromo hexavalente [Cr (VI)], esto se llevó a cabo pesando 2.83 g de $K_2Cr_2O_7$ grado reactivo analítico, y se aforó a 1 L. A partir de ésta solución se prepararon las concentraciones deseadas para ponerse en contacto con los materiales compuestos elaborados. Se prepararon dos soluciones de 100 mL, una con concentración de 50 partes por millón (ppm) y otra de 400 ppm.

- Se tomaron 10 mL de la solución conteniendo Cr (VI) y se añadió 1 mg del material compuesto
- Se ajustó el pH a 4 utilizando HCl y NaOH 0.1 N
- Los frascos se colocaron en una incubadora a 25°C con agitación constante por 48 horas, el pH se ajustó diariamente a 4
- Una vez transcurrido el tiempo, la solución se retiró de la incubadora y se filtró para separar la solución de los materiales compuestos

- A cada solución se le hicieron diluciones para así tener una concentración máxima aproximada de 1 mg/L de Cr para su posterior lectura, la cual se llevó a cabo de la siguiente manera:
- De los frascos con concentración de 50 ppm se tomaron 2 ml y se completaron a 10 mL con una solución llamada solución F (NaOH 0.01N-HCl 0.01 N ajustada a un pH de 4), posteriormente después de agitar bien la solución, se tomó 1 mL y se volvió a completar a 10 mL con solución F
- De la solución de 400 ppm se tomaron 0.25 mL de cada muestra y se completaron a 10 mL con solución F, posteriormente después de agitar bien la solución, se tomó 1 mL y se volvió a completar a 10 mL con solución F
- Para la curva de calibración (0.1 a 1 ppm), se midieron 0.1, 0.2, 0.3 mL, hasta llegar a 1 mL de solución de Cr (VI) con una concentración de 10 ppm, todas las soluciones se completaron hasta un volumen de 10 mL
- A cada uno de los frascos que se utilizaron para elaborar la curva de calibración se les aplicó el siguiente procedimiento.
- Se tomó el frasco y se le añadió 1 ml de una solución de difenilcarbazida, se agitó manualmente y se dejó en reposo por 5 minutos
- Se midió la absorbancia del complejo coloreado a una longitud de onda de 542 nm
- Se registró la absorbancia de cada muestra y se realizaron los cálculos correspondientes para determinar la concentración en las muestras desconocidas

3 Discusión de resultados

El desarrollo de la experimentación se llevó a cabo en tres etapas, en la primera de ellas se buscó encontrar una concentración de ácidos que aportara la mayor cantidad de grupos funcionales a la estructura de los nanotubos, pero sin dañarlos excesivamente; la segunda etapa consistió en la extracción de clorofila a partir de hojas de hibisco, y también la separación de los pigmentos, y por último, la tercera etapa consistió en la síntesis de materiales compuestos. Después de la síntesis de compuestos se eligieron algunos de los que mostraron mejores características para hacer unas pruebas de adsorción de cromo hexavalente.

3.1 Etapa 1: Funcionalización y caracterización de de nanotubos de carbono

Los dos tipos de nanotubos multipared empleados para la experimentación (CNT y CNxMWNT), fueron sometidos a distintos tratamientos con ácidos nítrico y sulfúrico. En la

Tabla 2 se muestran diferentes concentraciones de ácidos que se utilizaron para funcionalizar a los nanotubos, la última muestra son los nanotubos dopados con nitrógeno (CNx5) tratados en una solución 5:1 de ácidos nítrico y sulfúrico. La incorporación de los nanotubos CNxMWNT a este trabajo de investigación, se hizo con la finalidad de comparar su eficiencia, ya que por sí solos, estos nanotubos son más reactivos que los nanotubos de carbono sin dopar [32]. Las concentraciones de ácido presentadas en la Tabla 2 fueron adaptadas de concentraciones reportadas en la bibliografía [75, 76].

Espectroscopia Raman

Después de haber sido funcionalizados por una hora y haber sido lavados hasta que el pH fuera neutro, se procedió a realizar la caracterización

estructural de las muestras mediante espectroscopia Raman. Se midieron los espectros de los nanotubos prístinos y funcionalizados; para ello se tomó una pequeña cantidad de muestra de CNTP, se colocaron posteriormente en un portaobjetos de vidrio y se procedió a su lectura utilizando el láser de 633 nm.

Tabla 2. Funcionalizaciones de nanotubos. (M= Molar).

Experimento	Muestra	Funcionalización		Proporción
		[HNO ₃]	[H ₂ SO ₄]	
1	A	Concentrado 14.39 (M)	Concentrado 18.2 (M)	3:1
2	B	0.5 (M)	--	--
3	C	0.5 (M)	Concentrado 18.2 (M)	3:1
4	D	5 (M)	--	3:1
5	E	5 (M)	5 (M)	3:1
6	F	5 (M)	1(M)	3:1
7	G	7 (M)	1(M)	3:1
8	H	10(M)	1(M)	3:1
9	I	2.5 (M)	1(M)	3:1
10	CNx5	5 (M)	1(M)	3:1

Como se puede observar en la Figura 26, el espectro de los nanotubos exhibe dos respuestas importantes en frecuencias características, a estas bandas se le llama banda de desorden *D* y banda del grafeno *G* [77], que se encuentran en los 1345 y 1575 cm⁻¹ respectivamente. Estas dos bandas *D* y *G* son una herramienta muy útil, puesto que mediante el análisis de la relación entre la altura de la absorción de ambas bandas, se puede estimar el grado de desorden que se traduce en el grado de funcionalización, o grupos que se le han añadido a la estructura de los nanotubos, lo cual puede ser un indicativo de la modificación de la red de átomos de carbono. En la Figura 26, la muestra de nanotubos *A* que fue tratada con ácido nítrico concentrado es la que tiene mayor diferencia en las intensidades de ambas bandas. En la Figura 27 se

muestran los espectros normalizados de las muestras *D* y *E*, en estos espectros se puede ver la mayor intensidad en las bandas de la muestra *E* que en las de la muestra *D*, la diferencia puede ser debida al ácido sulfúrico, utilizado solamente en la muestra *E* ya que en ambas se agregó ácido nítrico a la misma concentración, probablemente porque en la muestra *E* se tenía muy poco material al hacer la medición.

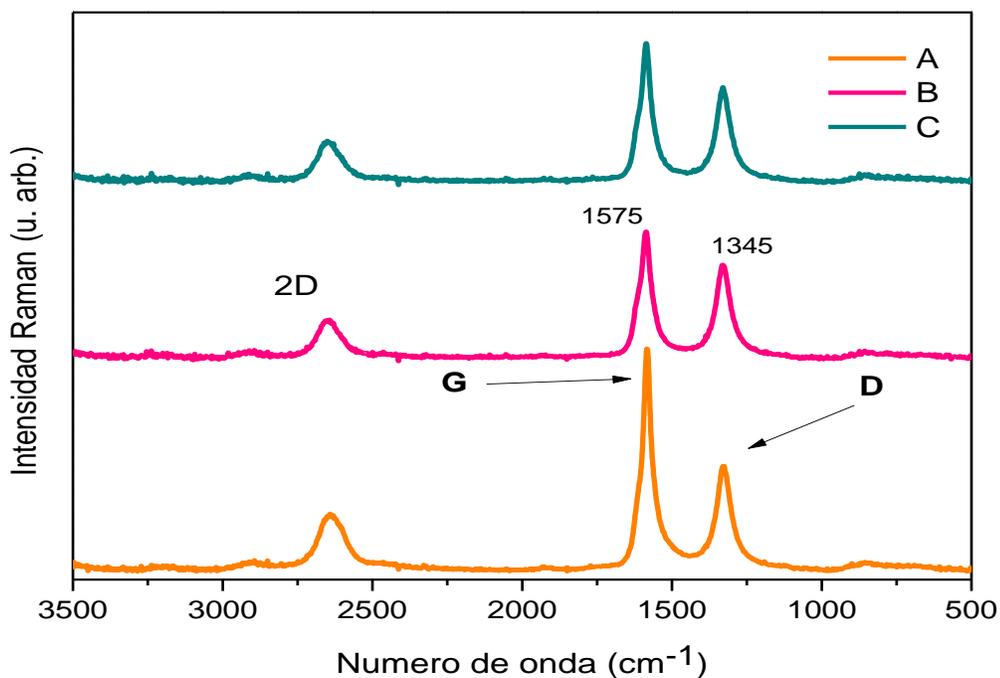


Figura 26 Espectro Raman de las muestras de los CNT funcionalizados A, B y C (Consultar las condiciones de funcionalización en la Tabla 2).

Los espectros Raman de las muestras *F*, *G*, *H* e *I*, se colocaron en la Figura 28, de manera que la intensidad de la funcionalización se incrementa en el eje vertical, es decir, la concentración molar de ácido nítrico es de 2.5 M (muestra *I*), 5 M (muestra *F*), 7.5 M (muestra *G*) y 10 M (muestra *H*) y se puede observar que con el incremento de concentración hay un incremento en la intensidad de la banda *D*, con respecto a la banda “G”.

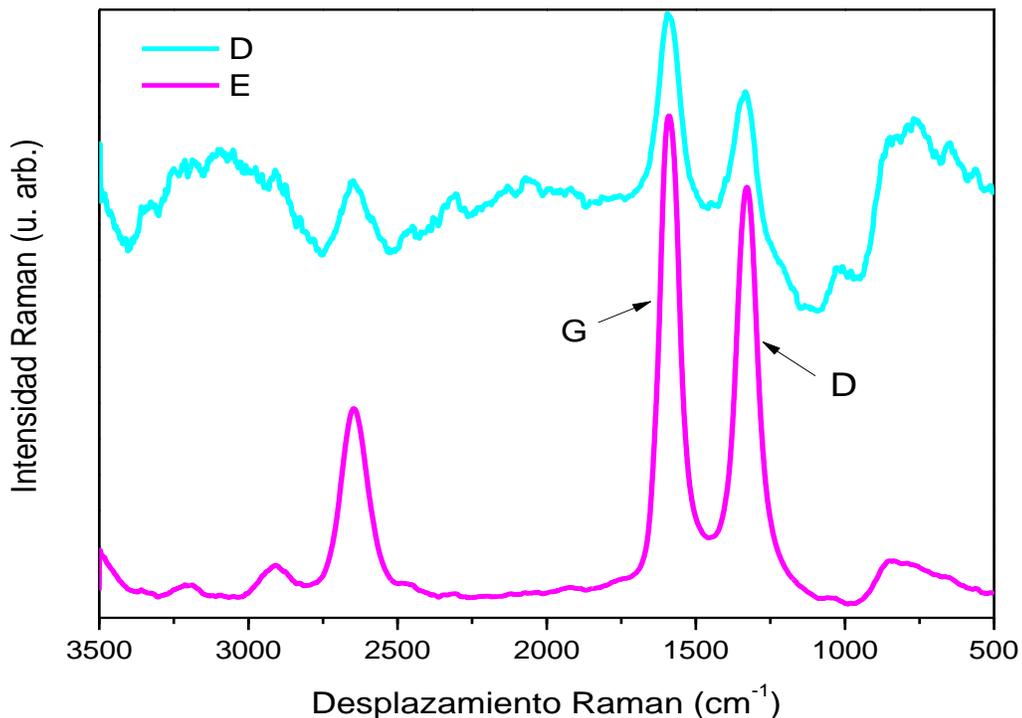


Figura 27. Espectro Raman normalizado de las muestras D y E, en ellas se puede comparar la intensidad de las bandas de desorden y de grafeno (D y G respectivamente).

A los nanotubos dopados se les realizó tratamiento con ácido nítrico 5 M (muestra CNx5), con el fin de tener una referencia, se compara su espectro Raman con el espectro de la muestra previa al tratamiento (Figura 29). La diferencia entre ambas muestras es que se nota un cambio en la intensidad de las bandas *D* y *G*, debido a que en la muestra funcionalizada con ácido nítrico, se tiene una mayor definición de dichas bandas y una mayor intensidad en banda *G'* que según C. Domingo [78], es la correspondiente a un sobretono (de segundo orden).

Para saber qué tan efectiva resultó la funcionalización de las muestras de nanotubos de carbono, se realizó el cálculo del índice de desorden (I_D/I_G), y los resultados se muestran en la Tabla 3. Se observa una tendencia hacia el incremento del índice mientras más alta es la concentración de ácido nítrico.

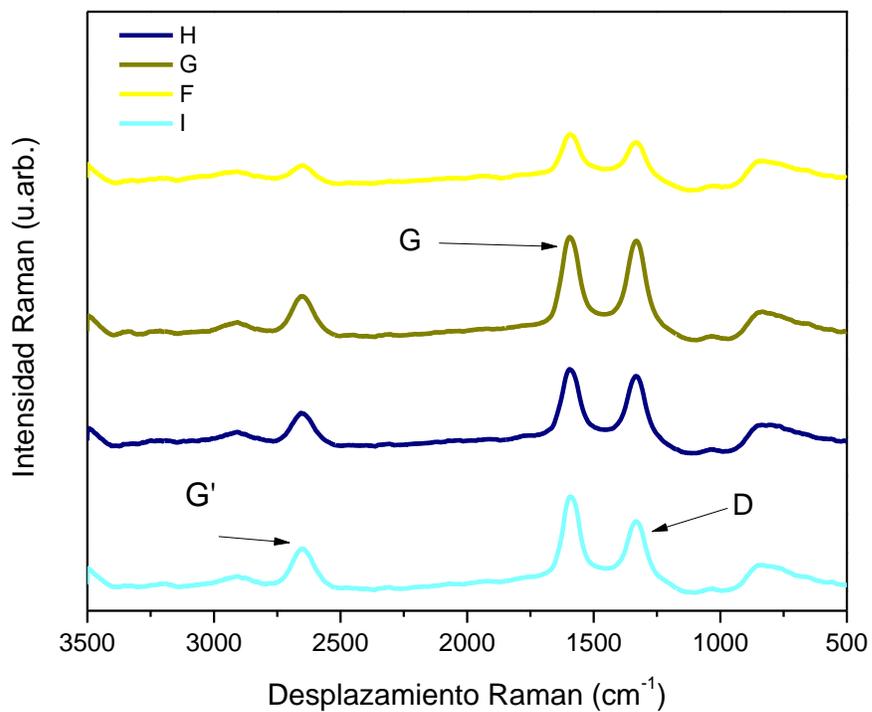


Figura 28. Espectro Raman de las muestras de CNT funcionalizadas F, G, H e I.

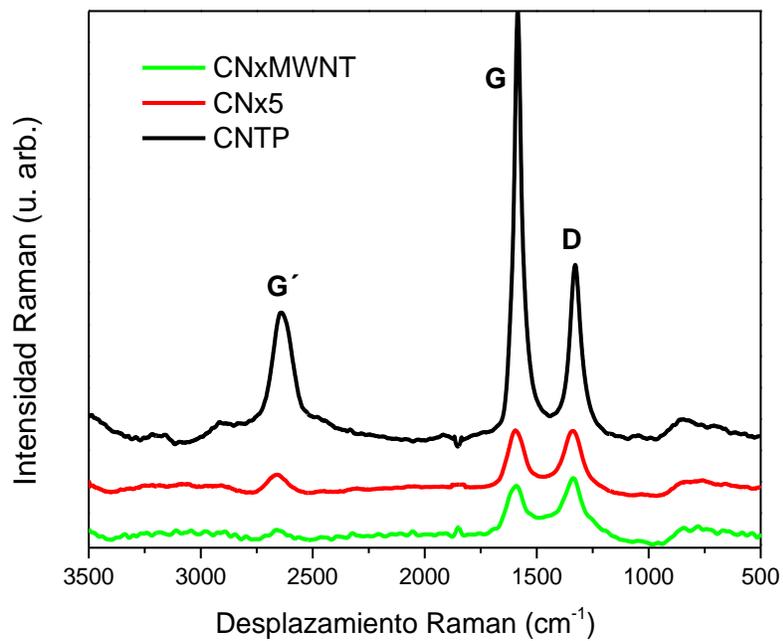


Figura 29. Espectro Raman de nanotubos dopados con nitrógeno, y su comparación con nanotubos de carbono sin dopar.

Tabla 3. Grado de desorden de las muestras de nanotubos, entre más cercano a 1, el desorden es mayor.

Muestra	I_D/I_G
A	0.47
B	0.73
C	0.68
D	0.75
E	0.78
F	0.90
G	0.96
H	0.95
I	0.64
CN _x 5	1
CN _x MWNT	1.25

Análisis FTIR de nanotubos de carbono.

Posterior al análisis Raman, las muestras fueron caracterizadas mediante FTIR para verificar qué tipo de grupos funcionales estaban presentes. Las muestras de nanotubos *A*, *B*, *C* y nanotubos prístinos (*P*), fueron preparadas mezclando la muestra con bromuro de potasio (KBr), de modo que se homogeneizara, y posteriormente se aplicó presión para formar una pastilla, y se analizó en el modo de transmisión.

En la Figura 30 se puede observar que las bandas de absorción más notorias aunque no muy intensas, son las correspondientes a la vibración stretching (estiramiento) de los grupos hidroxilo [*OH* –] a 3750 cm^{-1} , así como a la vibración stretching del grupo carbonilo [*C = O*] a 1660 cm^{-1} [79] y del grupo carboxilo [*COOH* –], las muestras que presentaron más bandas de absorción fueron la *A* y la *C*, la razón principal es porque fueron tratadas con

ambos ácidos, en contraste, en los CNTP no se observa la formación de grupos funcionales.

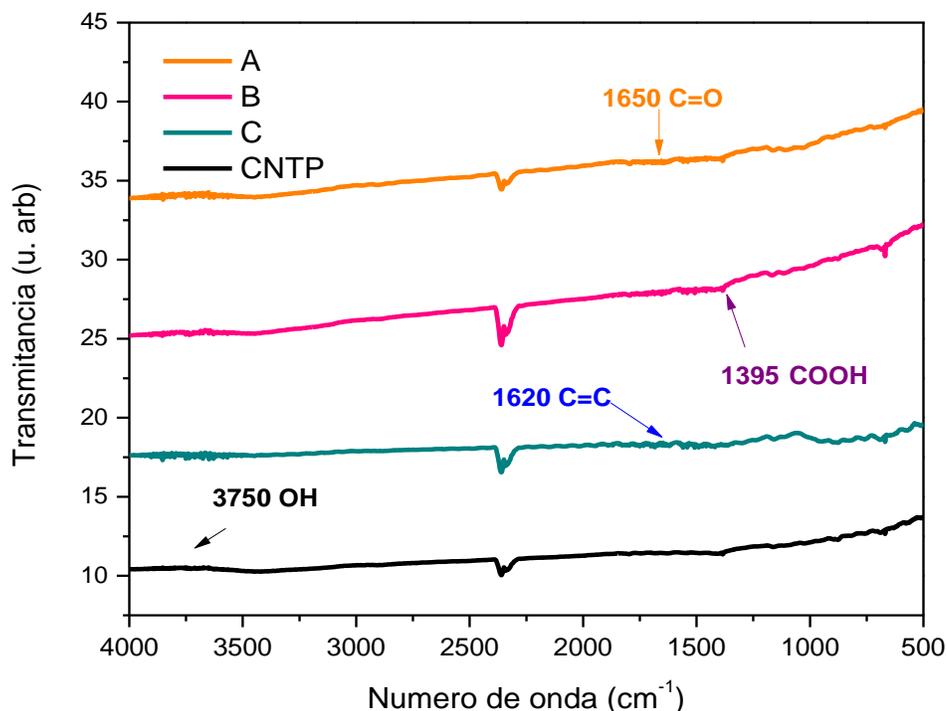


Figura 30. Espectro FTIR de los nanotubos de carbono que fueron funcionalizados con ácidos nítrico y sulfúrico.

Análisis por Dispersión dinámica de Luz

Finalmente, para conocer los cambios en la solubilidad de los CNT en función de los tratamientos ácidos, (para saber qué tan dispersos están, y que tan propensos están para agregarse y sedimentar), se hicieron mediciones de potencial zeta y tamaño de partícula por medio de dispersión dinámica de luz (DLS por sus siglas en inglés).

A 1 mg de CNT, se les añadió 5 mL de agua destilada (*Elix*), posteriormente se sonicó la mezcla por 15 minutos y se llevó a cabo la medición con el equipo Zetasizer. Los resultados que se muestran en la Figura 31 son el promedio de tres mediciones consecutivas de potencial ζ , y en la Figura 32 se presentan los resultados correspondientes de tamaño de partícula.

Lo que se puede observar en la gráfica de potencial ζ , es que las muestras funcionalizadas con la combinación de ácidos nítrico-sulfúrico (14.39M-18.2M, 0.5M-0M, 5M-0M, 5M-5M) A, C, D y E respectivamente, están mejor dispersas que el resto de las muestras (valor absoluto alto del potencial ζ), esto concuerda con los resultados de tamaño de partícula (ver Figura 32), en donde se observa *por lo general* que a mayor valor de potencial ζ , menor tamaño de partícula. Hay algunos casos en los cuales la *regla general* no se cumple, como en las muestras G y H, pero la discusión acerca de las razones que producen este fenómeno están fuera de los objetivos de este trabajo de tesis.

Para el caso de los nanotubos dopados con nitrógeno (CNxMWNT y CNx5), se observó un cambio interesante en la dispersión de estos materiales cuando fueron tratados químicamente, pues el valor del potencial ζ , pasó de valores menores a -20 mV a valores mayores que -30 mV, lo cual indica que se obtuvo una buena dispersión debido al tratamiento químico, lo cual se ve reflejado en tamaños de partícula relativamente pequeños (Ver Figura 32). Los valores de potencial ζ cercanos a cero en la Figura 31 corresponden a las muestras menos estables.

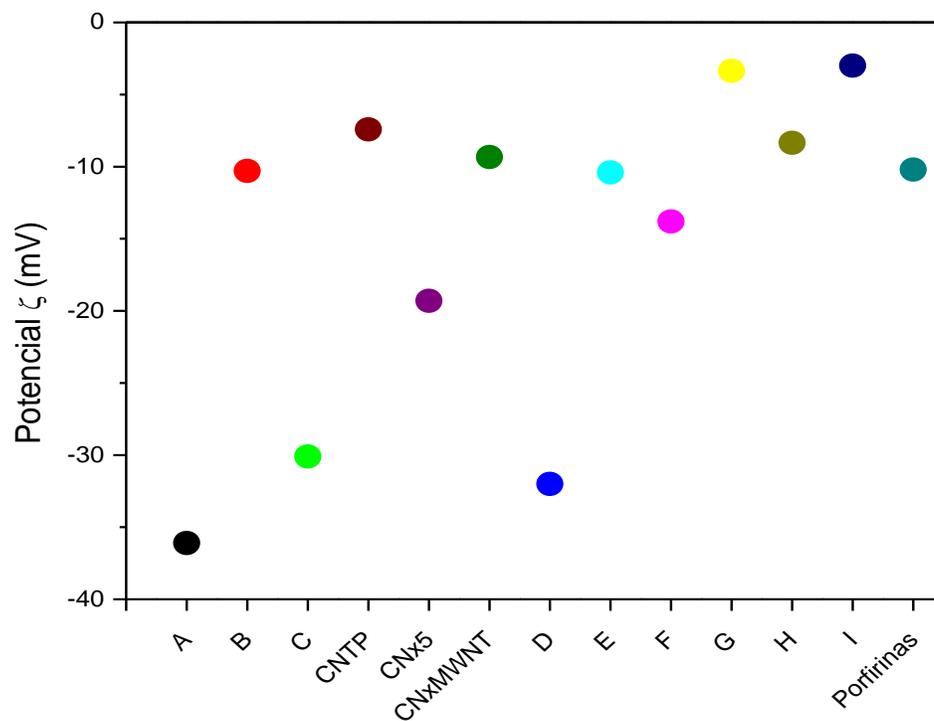


Figura 31. Potencial ζ , de diferentes muestras de CNT.

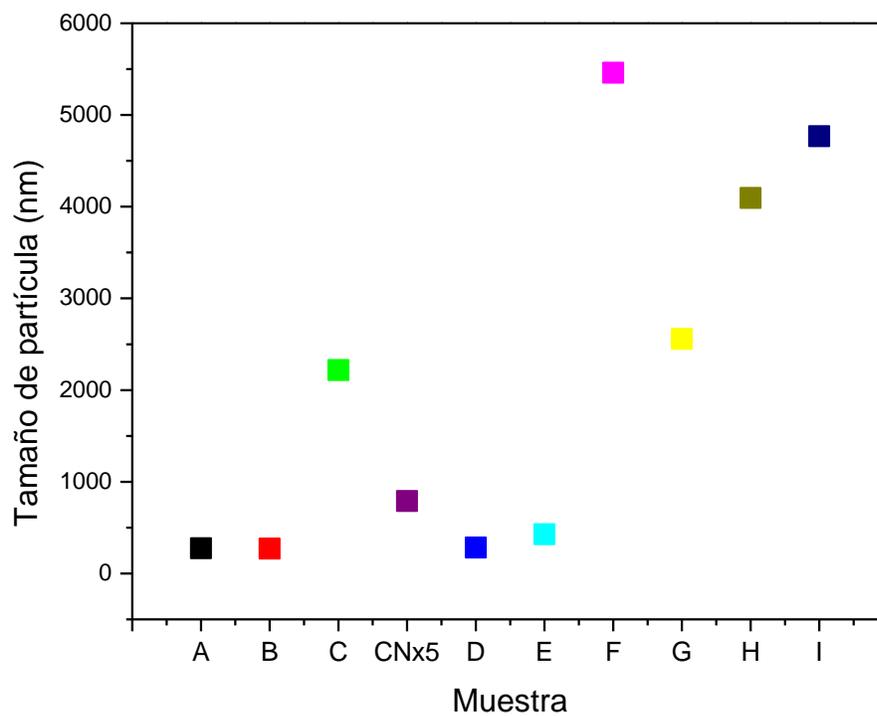


Figura 32. Tamaño de partícula de diferentes muestras de nanotubos.

Microscopía de fuerza atómica.

El análisis con esta técnica fue hecho en modo *tapping* y con un cantilever del tipo Tap 190-AIG de diámetro en la punta menor a 10 nm. Las muestras a analizar se prepararon de la siguiente manera: a 1 mg de CNT se le añadieron 10 ml de agua destilada y se pusieron en un sonicador marca Branson modelo 2510, con frecuencia de 40 KHz, por tiempos de 30 minutos, posteriormente se tomó una gota de la solución y se colocó en un portaobjetos (previamente lavado con jabón neutro, enjuagado con agua destilada y posteriormente con alcohol) y se dejó secar, una vez evaporada el agua se procedió a analizar la muestra.

En la Figura 33 se puede observar la micrografía de algo que parece ser un grupo de nanotubos de carbono, esta imagen fue tomada de la muestra B (tratada con ácido nítrico 0.5M). Las medidas de esta formación fueron 110 nm de ancho y 1.74 μm de largo. Conociendo que el diámetro promedio de los nanotubos es menor a 10 nm, es más probable que esta formación se trate de un grupo de nanotubos de carbono sin dispersar.

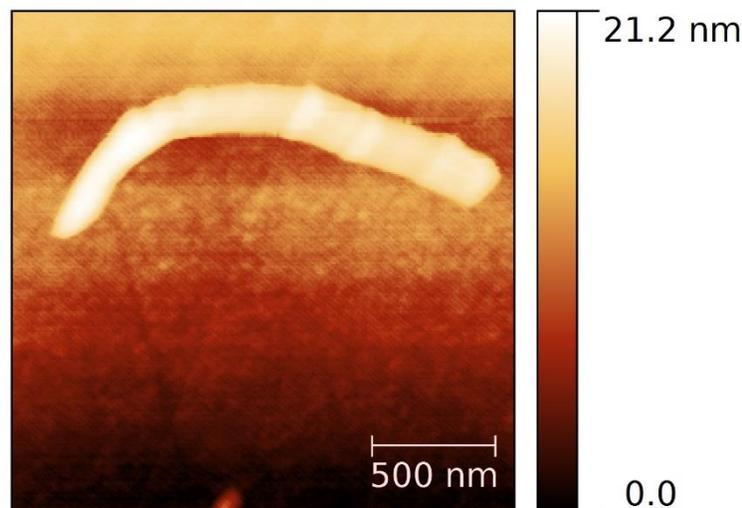


Figura 33. Imagen AFM de un grupo de nanotubos de carbono.

En la Figura 34 se muestra la imagen de la muestra C (tratada con ácido nítrico 0.5M y ácido sulfúrico 18.2M), en ella se observan dos formaciones cuyas medidas en longitud y de ancho son de aproximadamente 0.83 y 0.096 μm para la formación más grande, y 0.55 y 0.02 μm para la formación más delgada. En este caso parece que el uso de la combinación de ácidos para funcionalizar a los nanotubos, mejora su dispersión, pues se observó una formación más delgada la cual parece ser un nanotubo aislado.

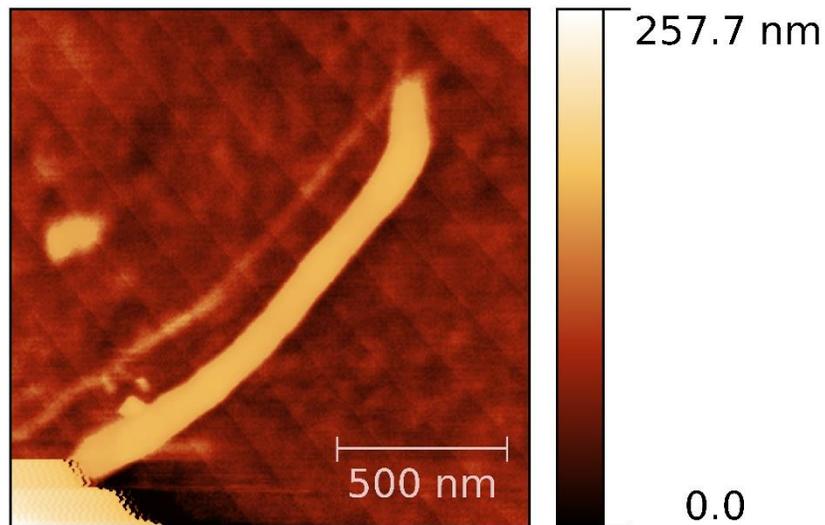


Figura 34. Imagen de nanotubos de carbono obtenida de la muestra C.

En general el análisis por AFM de nanotubos de carbono de cualquier tipo y dispersados en agua fue muy difícil debido a que no fue posible dispersarlos, lo que se observó la mayor parte de las veces fueron aglomerados de CNT, para resolver esto se implementó la dispersión en el surfactante dodecil sulfato de sodio.

3.2 Etapa II: Caracterización de la clorofila y sus derivados.

Espectroscopia UV-Vis de clorofila y derivados.

Después de que se extrajo la clorofila y se separaron los extractos (*Cha*, *Chb*, carotenos, y xantófilas), se procedió al análisis de los mismos por la técnica de espectroscopia UV-Vis. En los resultados, los espectros de absorción que se esperan para las clorofilas *Cha* y *Chb*, son un par de máximos alrededor del azul (400-450 nm) y mínimos alrededor del rojo (650-700 nm), mientras que por separado la *Cha* tiene en su espectro bandas de absorción en los 400-450 nm y 680-700 nm, y en el de la *Chb* aparecen las bandas entre los 490-530 y 620-680 nm. Aunque las clorofilas muestran por lo general un espectro muy definido y característico, cabe hacer mención que éste puede variar según el tipo de solvente, la concentración y/o el volumen de la solución que se analiza.

Se realizó la extracción de clorofila y derivados a partir de hojas *frescas* de *Hibiscus Tiliaceus L* (hibisco marítimo). En la Figura 35 se pueden observar los espectros UV-Vis de estos extractos, en los que se observan bandas muy intensas para la solución mezcla de clorofilas, y para la solución con *Cha*, con la banda Soret muy bien definida a 429 nm, y una banda satélite también muy bien definida a 662 nm,

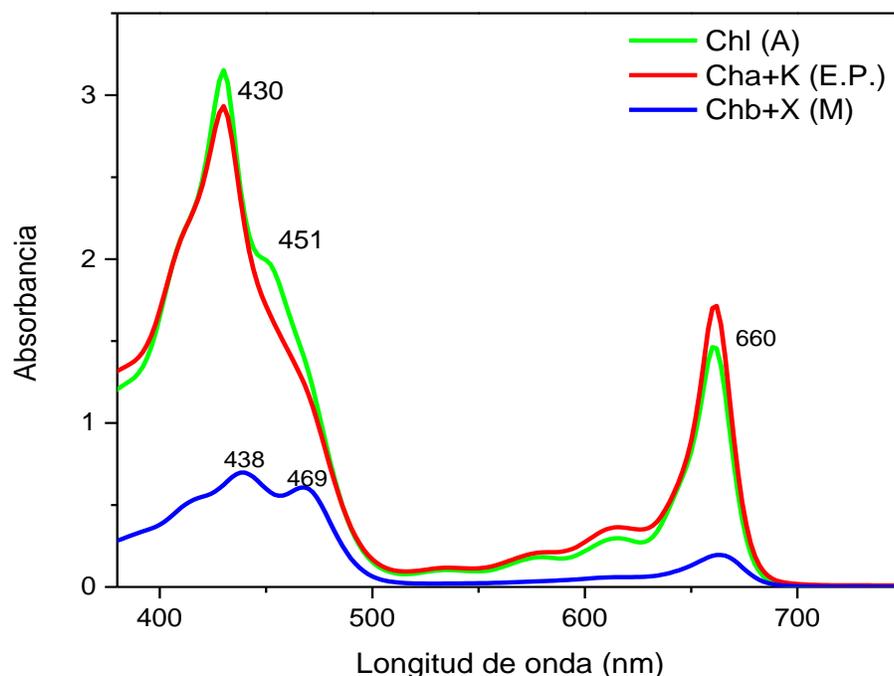


Figura 35. Espectro UV-Vis de las clorofilas Cha y Chb en hojas frescas de *Hibiscus tilaceus*. Los solventes utilizados fueron: (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.

Espectroscopia Raman.

Para la obtención del espectro Raman de la clorofila, la muestra se leyó en líquidos, colocando la muestra en un frasco de cuarzo y se procedió a su análisis, con el láser de 633 nm. En el espectro Raman de la clorofila (Figura 36), se puede observar una banda muy ancha e intensa en el rango de 750-1750 cm^{-1} ; esto puede ser causa de la gran cantidad de moléculas que hay en solución ya que éstas son proporcionales a la intensidad de las bandas [80]. Haciendo un acercamiento en la cresta de la banda de la clorofila, se encontraron picos atribuibles a las de la clorofila, (1387, 1328, 1283, 1196, 1157 cm^{-1}) [81] y tres bandas normalmente usadas para la identificación de los carotenoides (1530, 1155, 1002 cm^{-1}) y [81]. Entre los carotenoides se encuentra el beta caroteno, que según Jurado Capel [82] se identifica con una banda a los 1520 cm^{-1} y las bandas Stokes (longitud de onda mayor que la de

la radiación incidente responsable del efecto de fluorescencia o Raman) en 1154 y 1008 cm^{-1} .

Una vez que se separaron las Ca y se obtuvieron a partir de éstas los feofórbidos-a (Fa), se obtuvo su respectivo espectro Raman (Figura 36) en la que se puede de nuevo observar una banda muy intensa en cada compuesto que tiene un base desde los 500 a los 1500 cm^{-1} en la cual, cada uno tiene distintos picos como se observa mejor al hacer un acercamiento

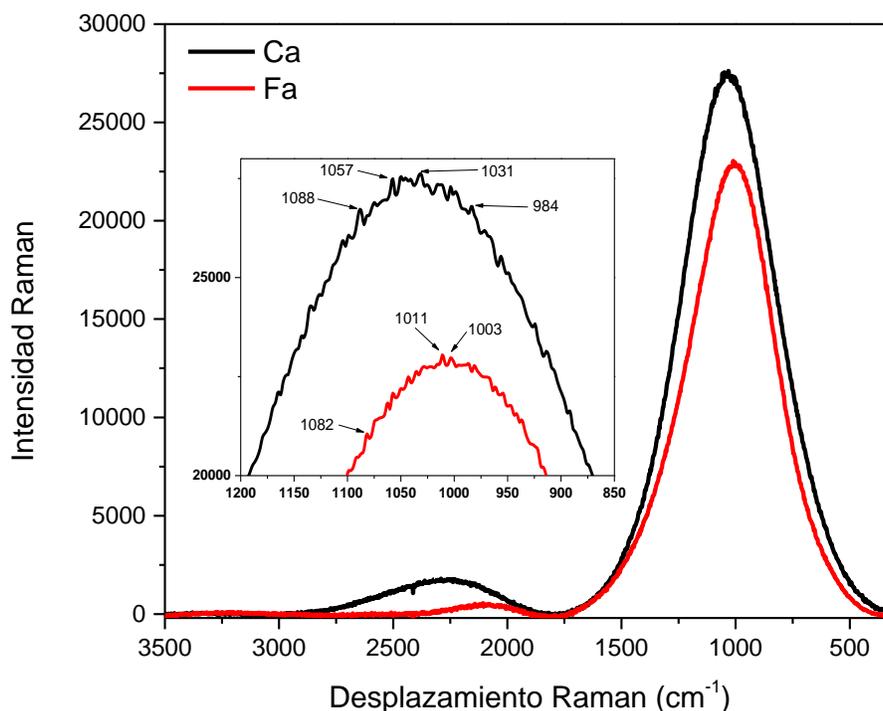


Figura 36. Espectro Raman de los derivados de clorofila. Ca: clorofilida-a; Fa: Feofórbido-a.

Como las clorofilidas (Ca) analizadas anteriormente por UV-Vis tienen similitudes en las bandas de absorción de las clorofilas Cha [44], y son muy similares en la estructura con los feofórbidos, se pueden esperar algunas similitudes en las bandas que presentan ambas, en la Figura 37, se presenta el acercamiento de la figura anterior para facilitar la percepción de las diferencias y/o similitudes. En un estudio presentado por Niranjana D. T. Parab y Vikas Tomar [83], atribuye los picos en el rango de 1100-1600 al movimiento de expansión (stretching) de enlaces $C - C$ y $C - N$ y de 700-950 cm^{-1} a las

deformaciones planares del tetrapirrol, finalmente, las vibraciones relacionadas al Mg^{+2} son los picos en el rango de los 900-100 y menores de 700 cm^{-1} [82].

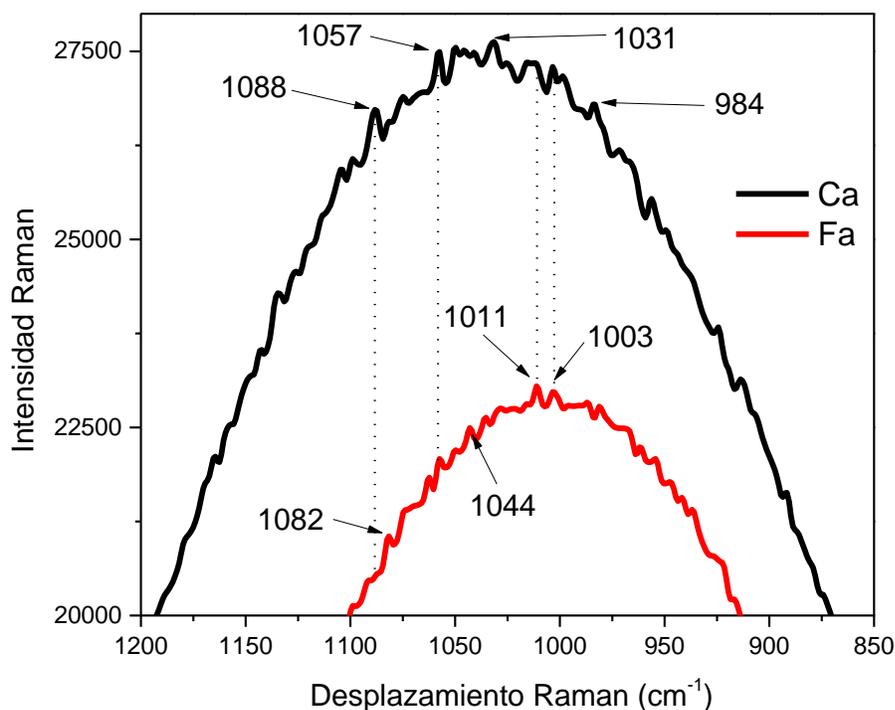


Figura 37. Espectro raman de los derivados de clorofila: Ca: Clorofilida-a y Fa: Feofórbido-a.

3.2 Etapa III: Síntesis y caracterización de materiales compuestos

3.3.1 Materiales compuestos utilizando Ca y Fa

Para la formación de compuestos de CNT con extractos de clorofila (clorofilida-a (Ca), feofitina-a (Fa), y feofórbido-a (Fa)), y CNT con porfirinas. La síntesis de los materiales compuestos se llevó a cabo utilizando la metodología descrita en la sección 2.2.1. Una vez llevado a cabo dicho procedimiento, se procedió a realizar la caracterización de los materiales compuestos resultantes, los espectros UV-Vis de la Ca y del Fa así como de su combinación con los CNT10M, se muestran en la Figura 38.

En los materiales compuestos presentan bandas en UV-Vis muy bien definidas, teniendo cambios al mezclarse con los CNT10M (ver

Figura 38). La banda Soret de la *Ca* tuvo un *redshift* de 438 nm hasta 440 nm para el material compuesto. Para el caso del *Fa*, el cambio fue de 412 a 397 nm, a este desplazamiento se le conoce como *blueshift* debido a que el desplazamiento se mueve a longitudes de onda menores; junto con el desplazamiento se observó una disminución muy importante en la intensidad de las bandas, lo cual, indica igual que hay una interacción entre los materiales involucrados [84, 85], ésta a su vez es mayor en CNT10M+*Fa*, que en el material CNT10M+*Ca*.

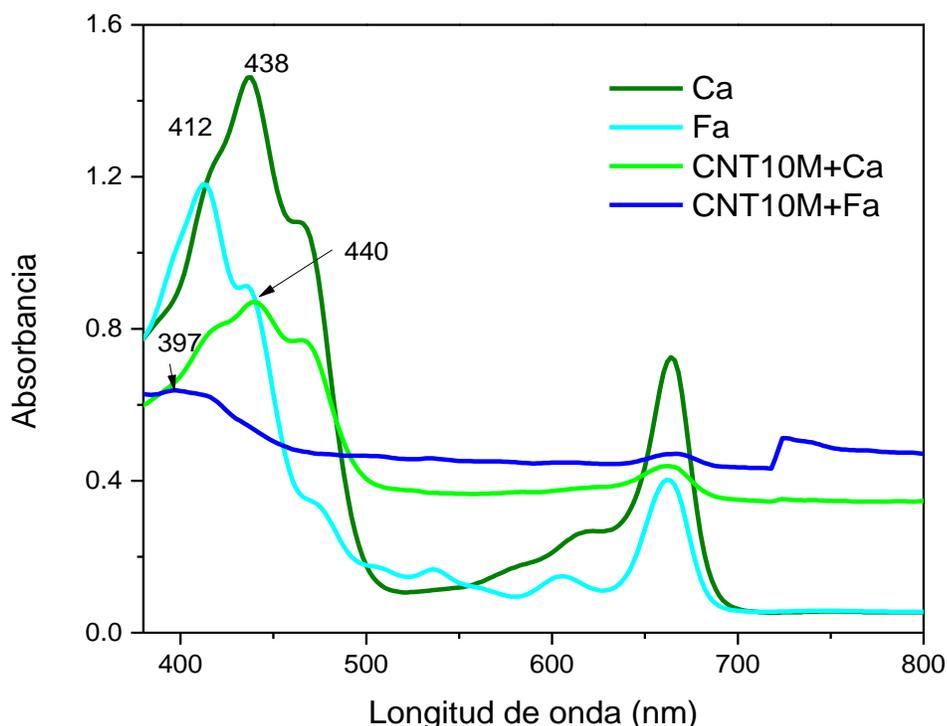


Figura 38. Espectro UV-Vis de los materiales compuestos utilizando extractos de hojas de hibisco.

El espectro Raman de los materiales compuestos anteriores, se presentan en la Figura 39, en él se observa la disminución en la intensidad Raman, que si la comparamos con la de la Figura 36, hay una disminución del ~75% una vez formados los materiales compuestos, esto también es

indicativo de una fuerte interacción entre la Fa de hojas de hibisco y los nanotubos CNT10M.

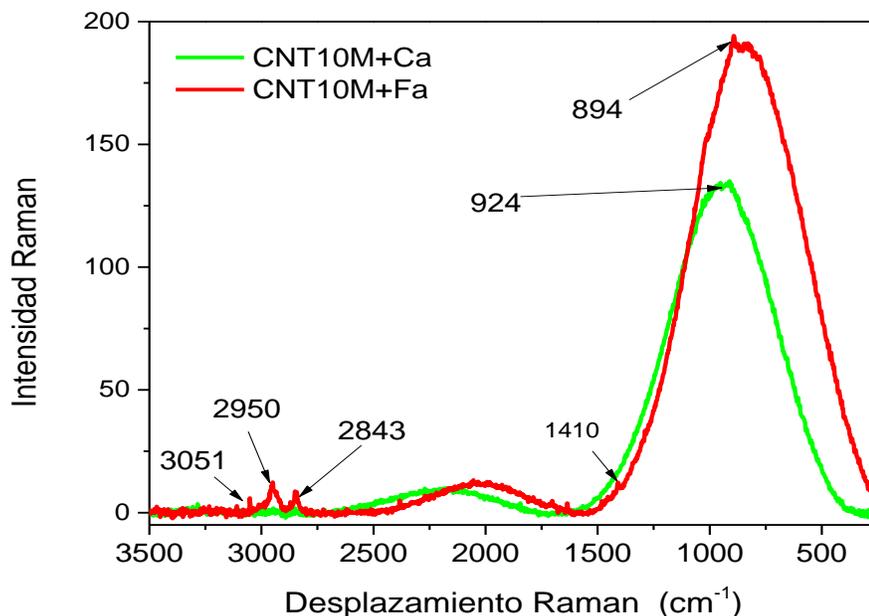


Figura 39. Espectro Raman del compuesto CNT10M y los extractos de hojas de hibisco.

A los materiales compuestos, tomando en cuenta la degradación que puede ocurrir, se les realizó una prueba que consistió en la medición de espectros en tiempos distintos. De la caracterización por UV-Vis, en la

Figura 40 40, el espectro (1) que representa la medición después de la formación, se observan las bandas definidas en los 439, 662 y 1191 nm, posterior a 15 días (en el espectro 2), esas bandas son imperceptibles, únicamente se aprecia una banda que es muy ancha y pareciera estar saturada y puede estar cubriendo a la banda que estaba en los 439 nm.

En el compuesto CNT10M+Fa (Figura 41), ocurre lo que pareciera ser un corrimiento de la banda poco intensa y ancha a los 397 nm (línea negra), la cual después de 15 días de almacenamiento en un sitio oscuro y seco, aparece cerca de los 336 nm. Al hacer un acercamiento a ambas bandas, se observa que las bandas principales están compuestas por tres bandas

pequeñas, lo que sugiere que son las mismas, pero esto no es concluyente.

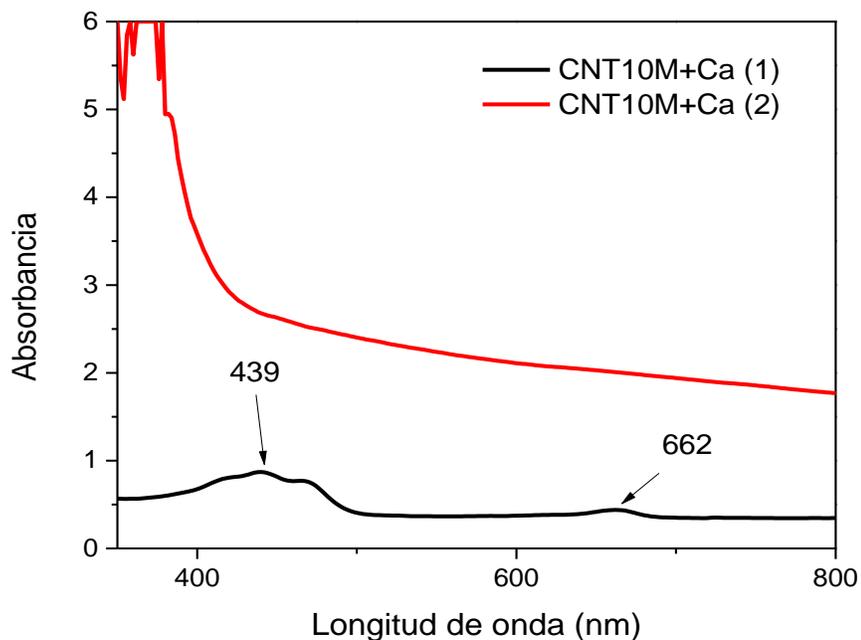


Figura 40. Espectros UV-VIS del compuesto CNT10M+Ca de hojas de hibisco. Los espectros fueron tomados con 15 días de diferencia, siendo (1) el extracto inicial y el (2) después de haber transcurrido el tiempo.

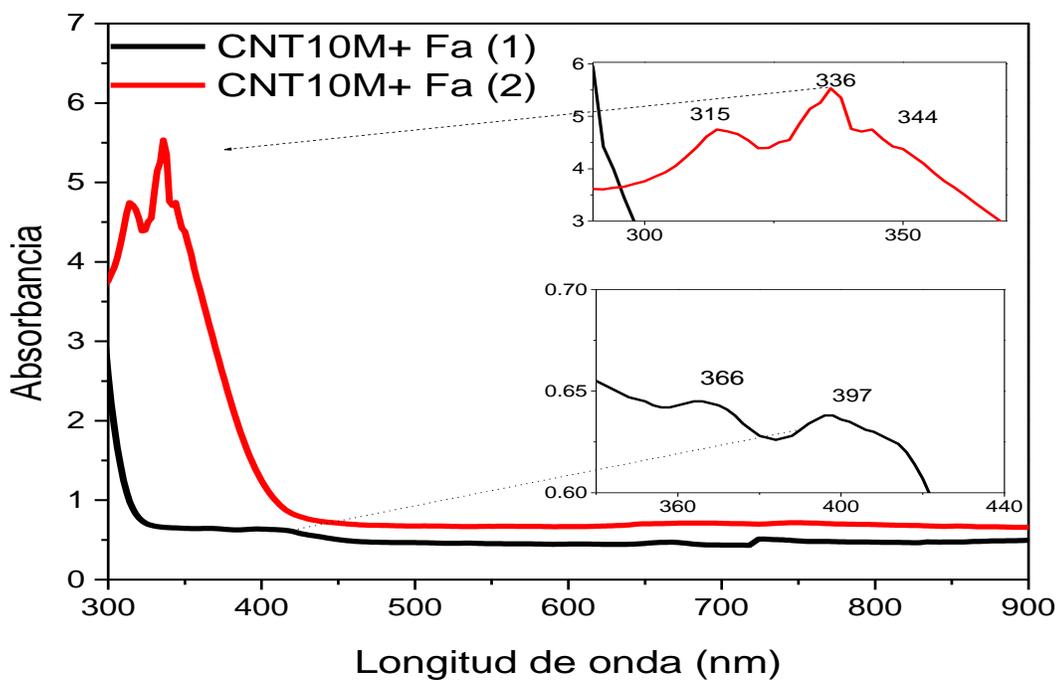


Figura 41. Espectros UV-VIS del compuesto CNT10M+Fa. Las mediciones se realizaron con 15 días de diferencia, (1) Lectura inicial; (2) transcurrido el tiempo.

En los materiales compuestos formados con derivados de hojas de hibisco de las Figuras 40 y 41, hay una banda que se intensifica y en el caso de la Figura 40, se satura. Estos compuestos parecen tener mejores resultados ya que como se mencionó anteriormente, las tres bandas que aparecen en el compuesto de la Figura 41 parecen estar mayormente relacionados con una interacción muy intensa entre los CNT10M y el Fa.

En la Figura 42 se muestra un ejemplo de la aglomeración de los extractos, con el paso del tiempo esta imagen es de un *Fa* aglomerado y precipitado en el fondo de la cubeta, por lo tanto a partir de este punto del trabajo se hizo la caracterización inmediatamente después de preparar los compuestos, o en unos pocos días después de la extracción y/o síntesis.



Figura 42. Precipitación del feofórbido. En el círculo rojo se encierran los agregados o aglomeraciones del compuesto (color verde seco).

En la Figura 43 se muestra una nueva experimentación con el feofórbido-a de hojas de hibisco y se muestran los compuestos formados con los nanotubos. La banda Soret del feofórbido-a (*Fa*) aparece en los 410 nm y tiene una banda satélite a los 668 nm, estas bandas aparecen incluso después de que se formaron los compuestos con nanotubos CTNP (411 nm, 670 nm) y *CNT10M* (408 nm y 662 nm). Cuando se sintetizó el compuesto *CNxMWNT+Fa*, los nanotubos se aglomeraron en la superficie y no pudo leerse, eso posiblemente se deba a la poca afinidad de los nanotubos con el metanol en el que están los feofórbidos, dado que el metanol es un solvente

orgánico y los nanotubos dopados tienen afinidad por solventes inorgánicos como el agua.

Los compuestos formados anteriormente, se dejaron en reposo por un periodo menor (tres días), posteriormente se llevó a cabo la caracterización para comparar con el espectro inicial y buscar algún cambio en las bandas Soret y satélites. En la Figura 44, se muestra el resultado, las bandas Soret (412 nm) y satélite (681 nm), al sintetizar y analizar los compuestos se redujeron hasta intensidades apenas medibles y presentaron corrimientos hacia longitudes de onda mayores (419 nm en compuesto CNTP+Fa) y hacia longitudes de onda menores (405 nm en CNT10M+Fa y 408 CNxMWNT+Fa).

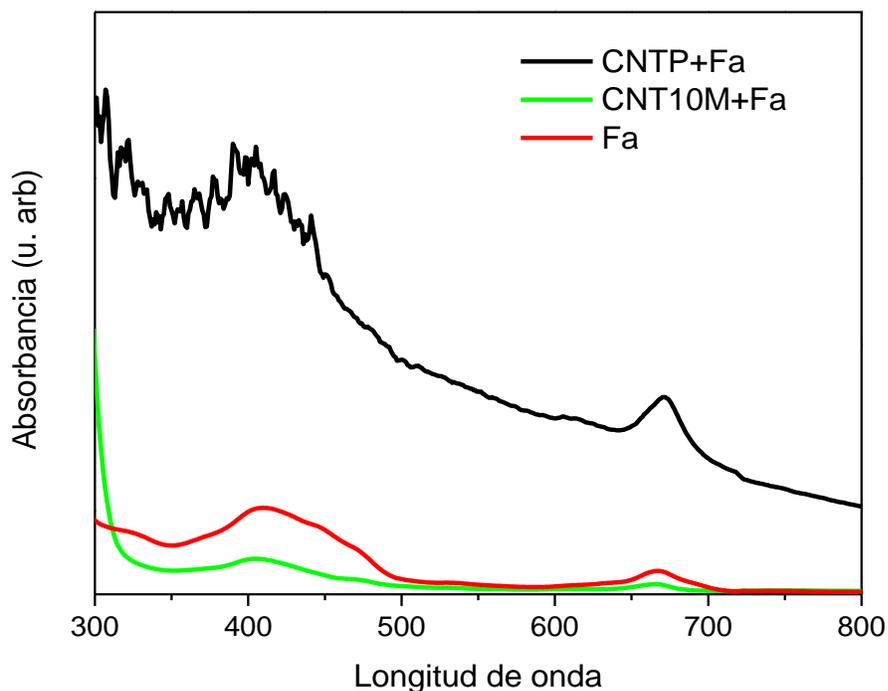


Figura 43. Espectro UV-VIS de compuestos formados con el feoforbido-a (Fa).

En el caso de los compuestos con nanotubos dopados con nitrógeno, ahora sí se pudieron leer en UV-Vis, mostrando una banda muy débil a los 408 nm, esto es una evidencia de que con el tiempo la interacción entre ambos componentes se incrementa.

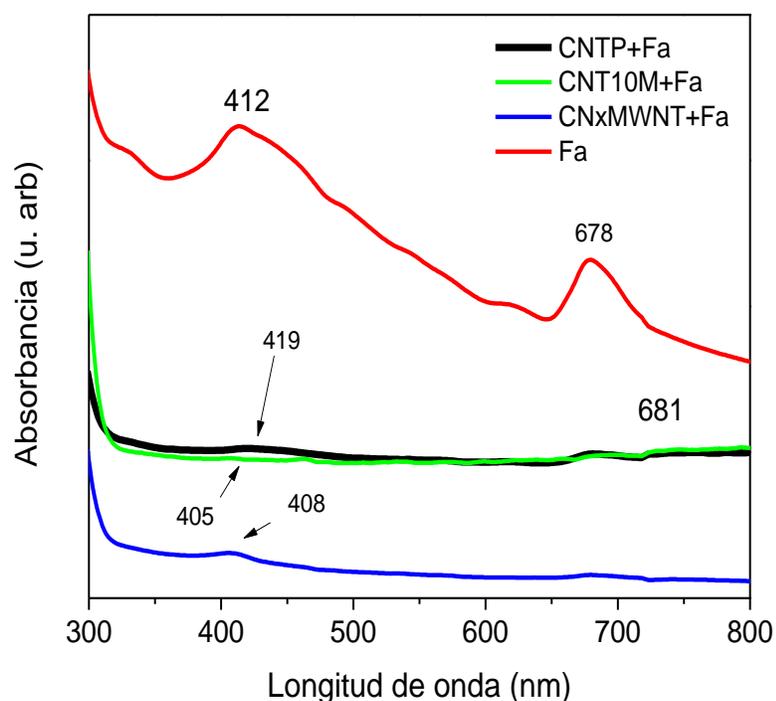


Figura 44. Espectro UV-Vis de los compuestos CNT+Fa después de tres días de su síntesis.

Espectroscopia Raman

En la Figura 45 se muestra el resultado de la caracterización Raman de los compuestos CNTP+Fa, CNT10M+Fa y CNxMWNT+Fa. La similitud entre el espectro de Fa y el de los compuestos es grande, las bandas del feofórbido-a son dos de las cuales una es muy intensa y ancha alrededor de los 1000 cm^{-1} , ambas bandas se conservan en los compuestos aunque en menor intensidad, esta reducción en la intensidad de las bandas al mezclar el Fa con los nanotubos es evidencia de una muy fuerte interacción entre ambos componentes, una mayor reducción implica una mayor interacción.

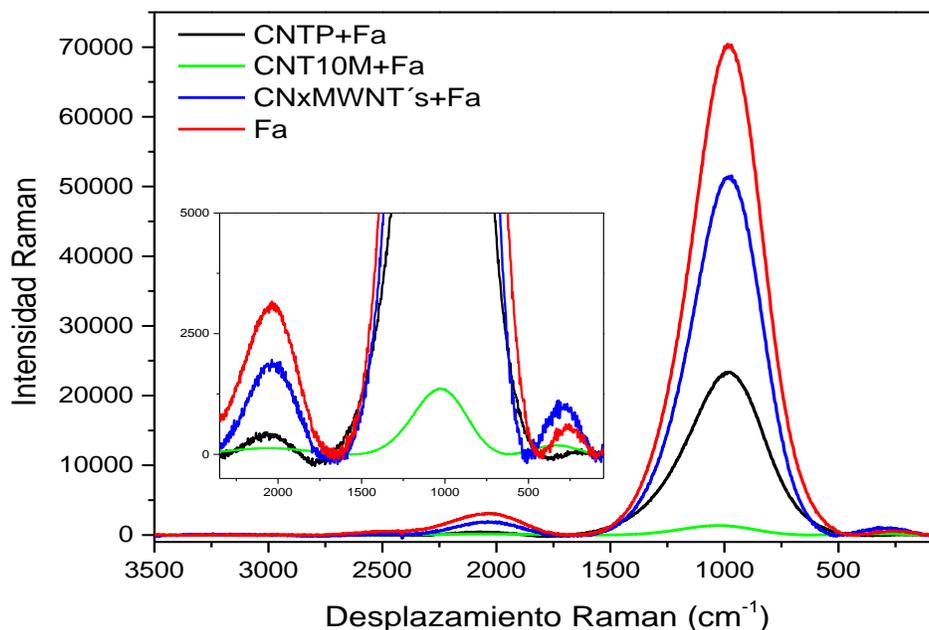


Figura 45. Espectroscopia Raman de los compuestos de nanotubos de carbono-Fa.

Los espectros IR de los materiales compuestos con nanotubos de carbono y los feofórbidos-a se muestran en las Figuras 46, 47 y 48, en los tres casos se muestran bandas muy similares por lo que a continuación se explica de manera general el tipo de vibración que tienen los enlaces y a que bandas pertenecen los espectros. Las bandas que aparecen en los rangos $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y $1447\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$, corresponden a los enlaces tipo *stretching* o estiramiento del CH_2 y CH_3 que están presentes en la estructura de ambos materiales. En los 1652 cm^{-1} , la banda probablemente sea de los dobles enlaces conjugados [$\text{C} = \text{C}$]; las aminas [$\text{N} - \text{H}$] con vibraciones *stretching* o de estiramiento, las encontramos desde los 3500 a 3300 cm^{-1} , los pirroles que forman el anillo de porfirinas en los 3490 cm^{-1} . La banda que está localizada en los 2360 cm^{-1} que aparece en los espectros de los materiales compuestos, corresponde al CO_2 del aire [89].

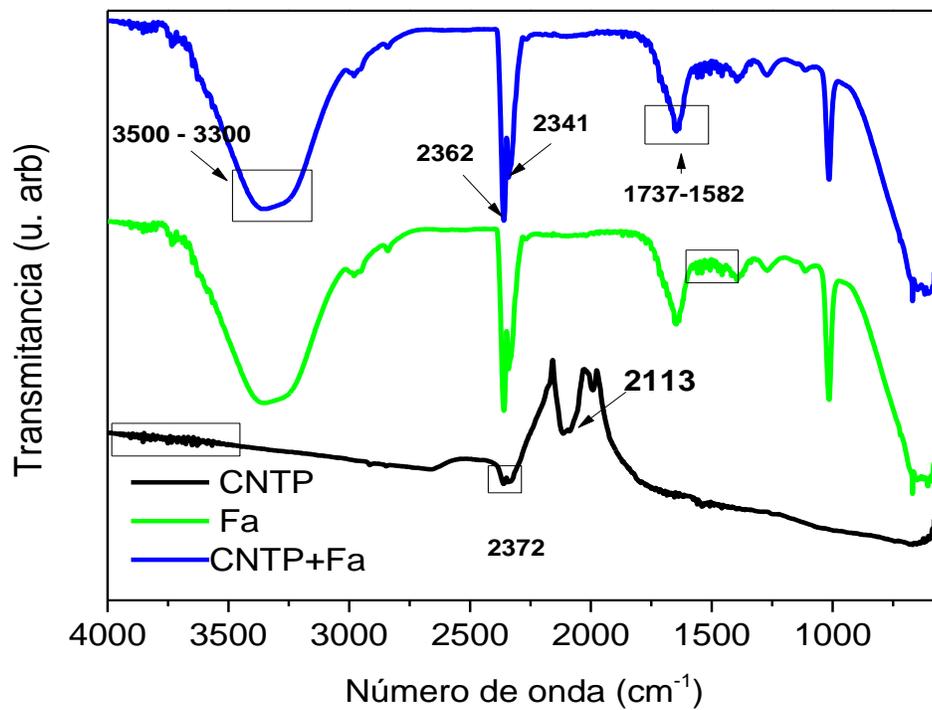


Figura 46. Espectro IR del compuesto CNTP-Fa.

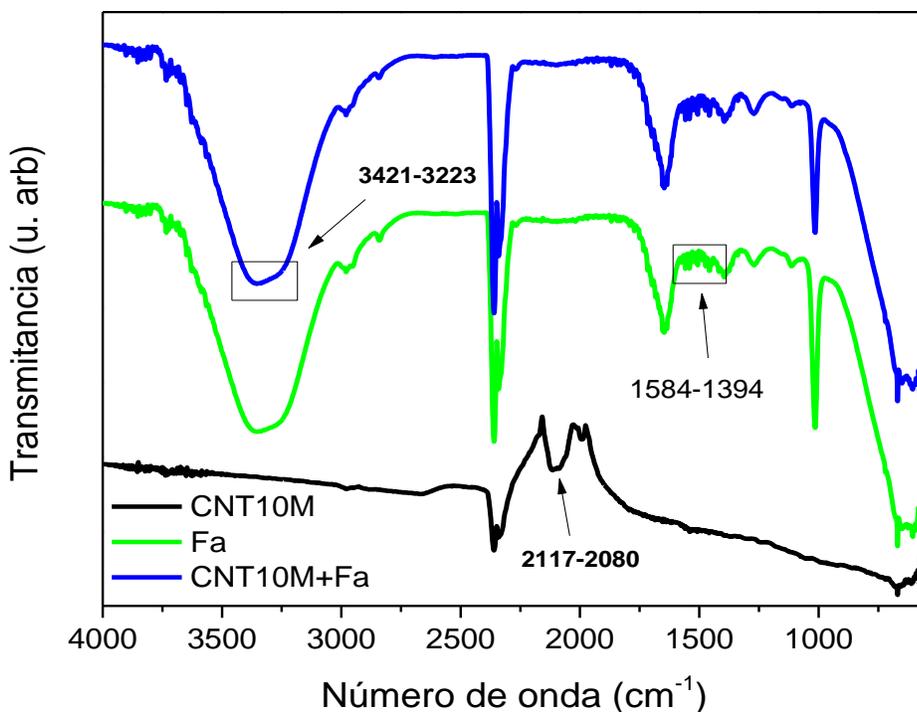


Figura 47. Espectro IR de CNT10M+Fa.

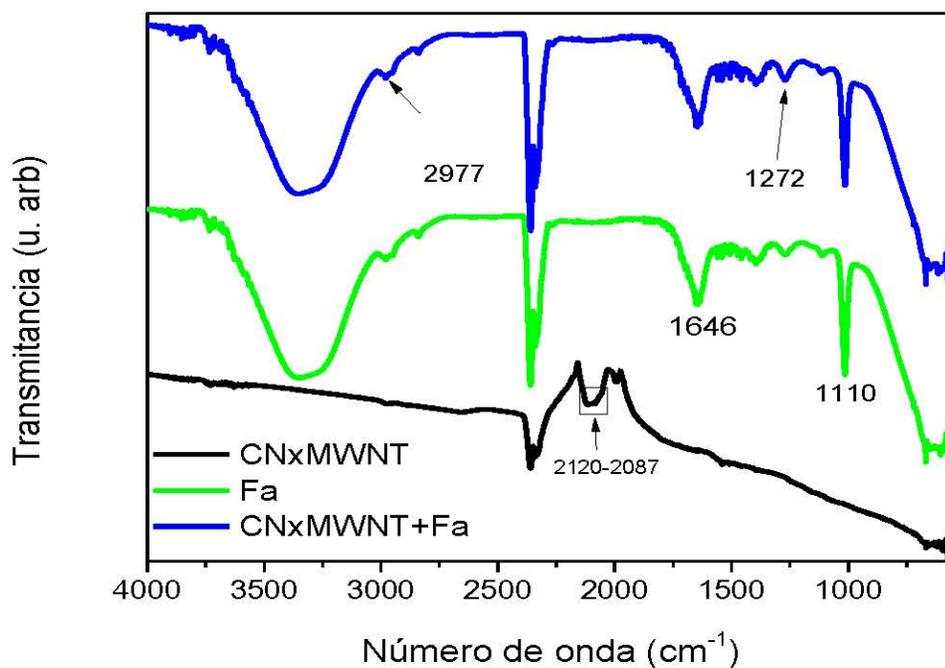


Figura 48. Espectro IR del compuesto de nanotubos CNxMWNT+Fa.

La caracterización utilizando la dispersión dinámica de luz o DLS nos es útil para saber el tamaño de las moléculas o partículas con las que se está trabajando, y también que tan dispersas están éstas cuando están en solución. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para nuestros experimentos.

Tabla 4. Tamaño de partícula y potencial zeta de los materiales, en dilución de 50 µl del material en 5 ml de etanol al 92%.

Compuesto	Tamaño de partícula (nm)	Potencial ζ (mV)
CNTP+Fa	578	-133
CNT10M+Fa	299	-154
CNxMWNT+Fa	439	-83

El tamaño de partícula de los compuestos puede darnos una idea de lo disperso que está un compuesto en función del tipo de nanotubo utilizado. Los valores menores de tamaño de partícula para el compuesto con CNT10M, así

como los valores de potencial más elevados para este mismo compuesto indican que la funcionalización de los nanotubos ayuda a tener materiales bastante más dispersos y estables que los compuestos en los que se utiliza CNTP o CNxMWNT, y es una evidencia muy fuerte de que existe una interacción muy fuerte entre los nanotubos y la Fa.

Espectroscopia de fluorescencia.

Otra técnica de caracterización que se utilizó fue la espectroscopia de fluorescencia, que es un mecanismo mediante el cual una molécula excitada por un haz de luz, absorbe radiación electromagnética y al momento en que se retira la fuente de excitación, la molécula en su conjunto regresa a su estado basal, provocando que los electrones que regresan a su estado basal emitan la energía que pierden en forma de luz, no todos los materiales tienen la capacidad de fluorescer, pero las porfirinas y derivados de la clorofila sí lo hacen.

La longitud de onda a la que se excitaron los compuestos hechos con derivados de clorofila fue de 402 nm, este valor se obtuvo de los espectros UV-Vis en el modo absorbancia de los compuestos (la banda *Soret*), ya que es la longitud de onda en la cual se observó la máxima absorbancia. El espectro de emisión de los extractos de clorofila (*Ca* y *Fa*), se presenta en las Figuras 49 y 50, junto con los espectros de emisión de los materiales compuestos. La longitud de onda en la cual los compuestos *Ca* y *Fa* tuvieron sus máximos de emisión en ambos casos fue de 672 nm.

La intensidad de la fluorescencia de la clorofilida antes de mezclarla con los nanotubos fue de 243 unidades (ver Figura 49), en el caso del material CNTP+Ca, se observa una disminución en la intensidad desde las 243 unidades hasta las 60 unidades, es decir, una reducción de un 75%, además de ello esta banda tuvo un corrimiento hacia los 669 nm (hacia energías mayores). Respecto al material compuesto CNT10M+Ca, la disminución de la intensidad fue de un 89%, y también y también se observó un corrimiento hasta

los 669 nm. Finalmente en el caso del compuesto CNxMWNT+Ca, el espectro no tuvo corrimiento, sin embargo, la disminución en intensidad fue la mayor de las tres, con un 94% de abatimiento.

En el caso de los materiales compuestos CNT+Fa (Figura 50), la intensidad de la fluorescencia del compuesto Fa fue de 315 unidades. En los tres casos de los compuestos CNT+Fa la intensidad disminuye, siendo mayor la disminución para el compuesto CNxMWNT+Fa, seguido del compuesto CNTP+Fa, y en menor proporción el compuesto CNT10M+Fa, en este caso, no hubo corrimientos de la banda de emisión quedando todos en los 672 nm.

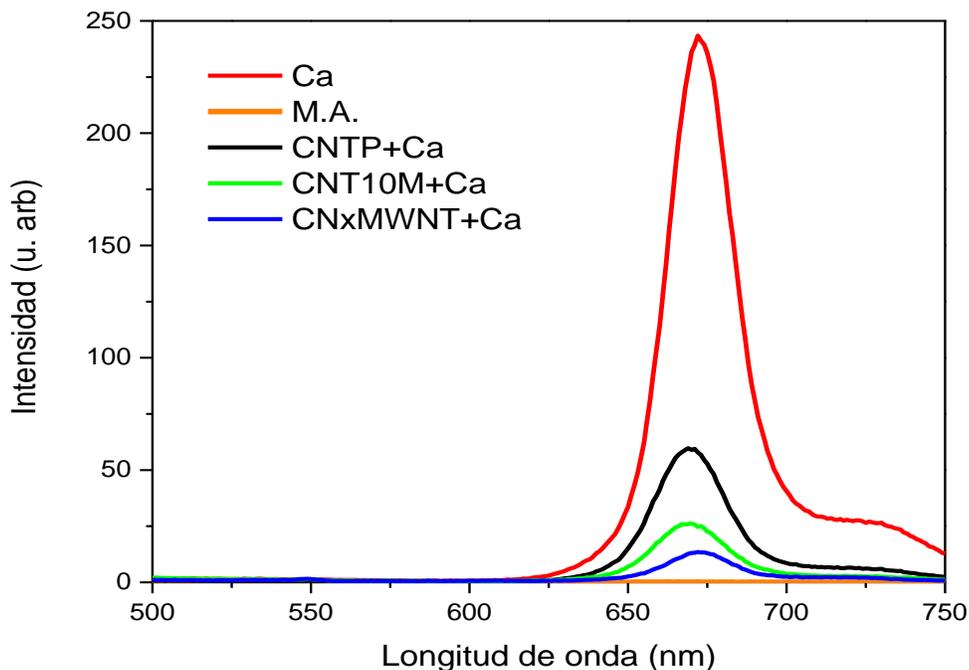


Figura 49. Espectro de fluorescencia de los compuestos CNTP+Ca. M.A.: metanol acuoso.

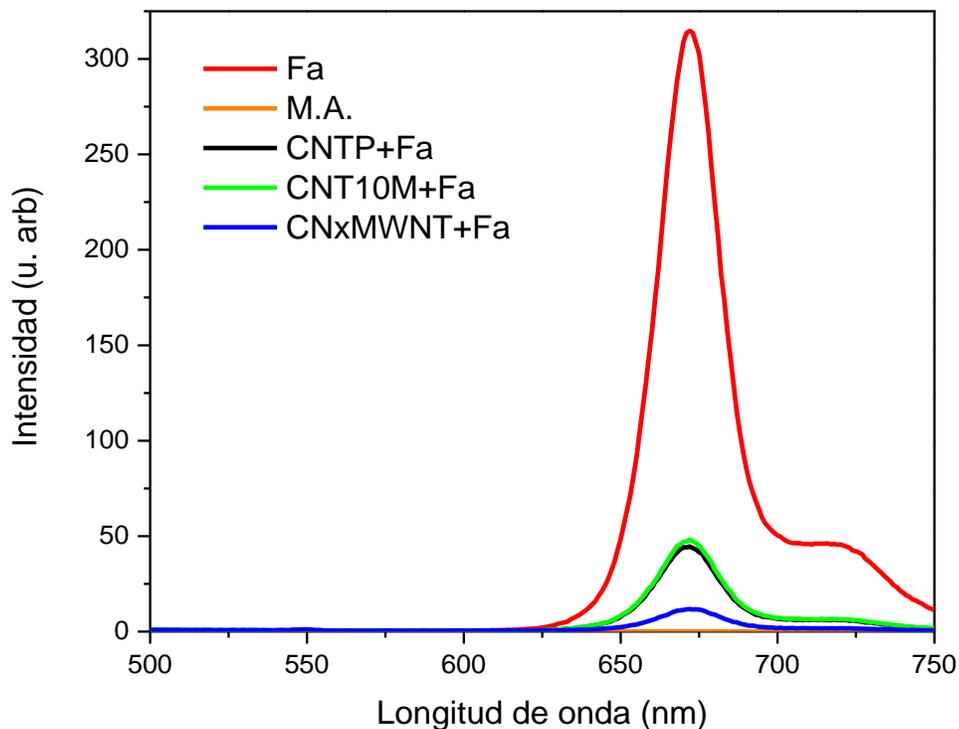


Figura 50. Espectro de fluorescencia de los compuestos CNT+Fa. M.A.: metanol acuoso.

Microscopía electrónica de barrido de efecto de campo.

A los compuestos sintetizados con nanotubos de carbono y derivados de clorofila, se les caracterizó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*field emission scanning electron microscopy*, FESEM). Una referencia en este tipo de compuestos son las imágenes de los nanotubos de carbono antes de sintetizar los materiales compuestos. En la Figura 51 se muestran los nanotubos CNTP que se ven como racimos (clusters) con longitudes y diámetros variables y paredes lisas, los puntos más claros tal vez se deban al carbón amorfo o impurezas.

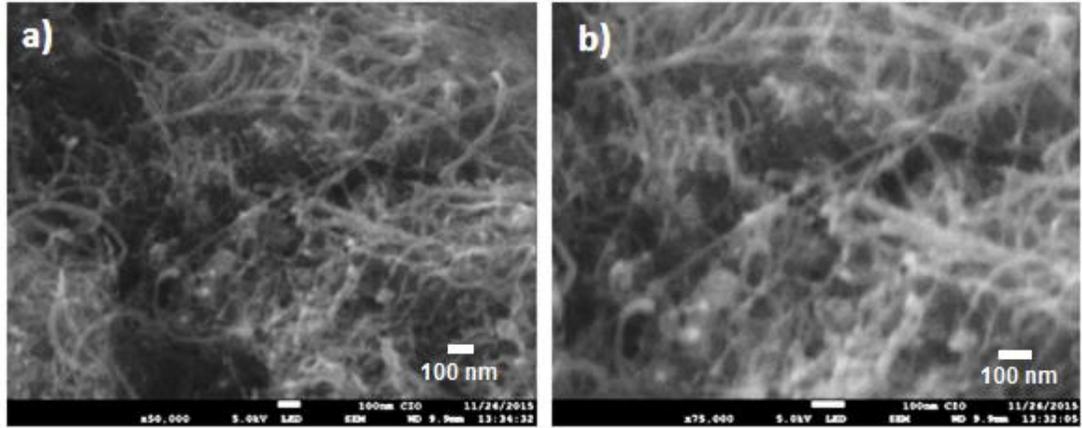


Figura 51. Imagen FESEM de los nanotubos de carbono CNTP.

A diferencia de los nanotubos prístinos, los funcionalizados (CNT10M), parecen tener una reducción en la longitud y diámetro (Figura 52), esto es un efecto del tratamiento en ácidos, también se observa un mayor grado de dispersión comparados con los nanotubos CNTP.

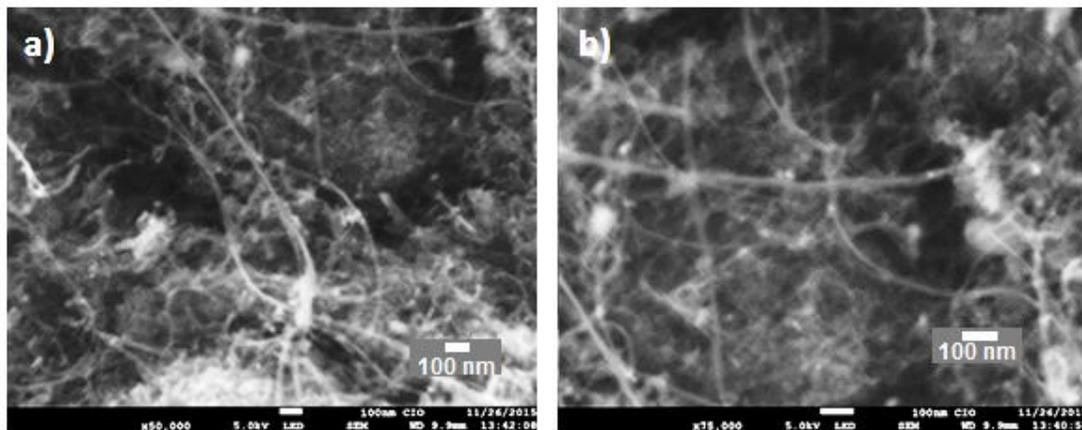


Figura 52. Imagen FESEM de los nanotubos CNT10M.

Los nanotubos dopados con nitrógeno, CNxMWNT mostrados en la Figura 53 parecen tener cierto grado de alineación, y tienen mayor diámetro que los nanotubos CNTP y CNT10M, estando el diámetro en el rango de 20-25 nm.

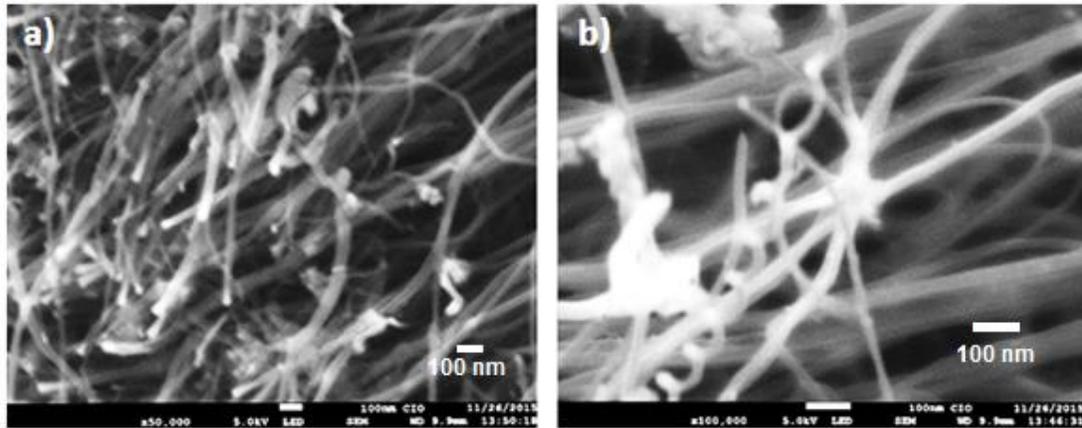


Figura 53. Imagen FESEM de los nanotubos CNxMWNT.

Teniendo como base de comparación las micrografías de los nanotubos antes de formar los compuestos es posible observar los cambios que ocurren al mezclarlos con los derivados de clorofila (DC). En la Figura 54 se muestran los nanotubos CNTP, el compuesto CNTP+Ca, y el compuesto CNTP+Fa. El diámetro representativo, de los nanotubos sin tratamiento es de ~ 7 nm, posteriormente, cuando fueron mezclados con el compuesto Ca el diámetro aumentó hasta ~ 17 nm, y en el caso de la mezcla con Fa, aumentó hasta ~ 15 nm, esto representa un incremento en el diámetro de $\sim 140\%$. Algunas diferencias en el aspecto de los compuestos es por ejemplo en el compuesto CNTP-Ca se observa una película uniforme de Ca, recubriendo a los CNTP, por el contrario, en el compuesto CNTP-Fa se observa un recubrimiento más grueso en determinados puntos, es decir, el Fa se está aglomerando en forma concentrada en algunos sitios de los nanotubos.

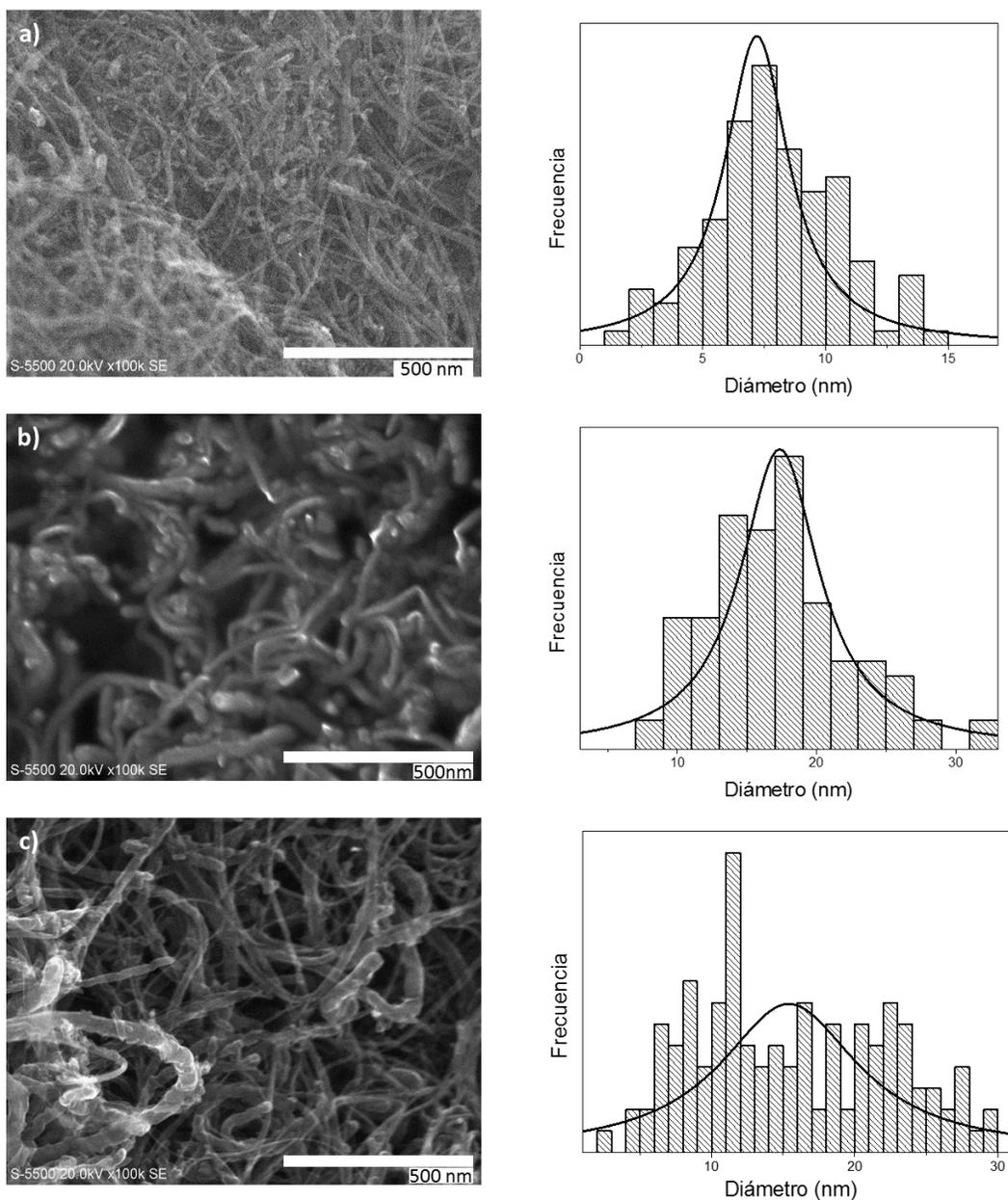


Figura 54. Imagen FESEM de los compuestos CNTP+DC, a) CNTP, b) CNTP+Ca, c) CNTP+Fa.

En el caso de los compuestos sintetizados utilizando CNTP10M (ver Figura 55-a), el diámetro promedio de los nanotubos, previo a la síntesis de compuestos, fue menor a los 6 nm. La disminución del diámetro es a causa del tratamiento con ácidos. En la Figura 55-b, los nanotubos parecen haber

sido muy bien recubiertos como en el caso del compuesto CNTP+Ca, pero además de eso están muy aglomerados, y pareciera que la Ca está llenando también el interior del aglomerado de CNT10M, esta información sugiere que se tiene mayor afinidad entre los componentes del compuesto CNT10M+Ca, que entre los componentes del compuesto CNTP+Ca. El diámetro representativo de los nanotubos en este compuesto fue de ~11 nm, lo que supondría un incremento del ~100%, este incremento también es indicativo de una fuerte interacción entre los CNT10M y el compuesto Ca. El hecho de que se tengan este tipo de aglomerados sugiere que se tienen interacciones del tipo CNT10M-Ca-CNT10M. El compuesto CNT10M+Fa (ver Figura 55c), presentó un diámetro representativo de 12 nm (incremento de ~100%). Los nanotubos se ven con superficie rugosa, con concentración en ciertos puntos de Fa, y parece que el Fa solo está recubriendo a los nanotubos, pero el grado de intercalación entre estos es menor.

La Figura 56 son las imágenes de los compuestos CNxMWNT+DC. En esta figura el diámetro representativo de los nanotubos CNxMWNT fue de ~15 nm. Las imágenes se ven muy claras, a diferencia de las imágenes de los compuestos CNTP+DC y CNT10M+DC. La superficie de los nanotubos CNxMWNT en la mayor parte de los casos se observó con muy poca rugosidad. El diámetro representativo de los nanotubos del compuesto CNxMWNT+Ca fue de ~28 nm (incremento de ~90%), y se ven recubiertos por una capa muy uniforme de Ca, y también aparentan ser opacos a los haces de electrones. En el caso del material CNxMWNT+Fa el diámetro representativo fue de ~22 nm (incremento del ~50%) y la superficie se ve como una superficie rugosa, además, los nanotubos aparentan ser transparentes a los haces del microscopio electrónico.

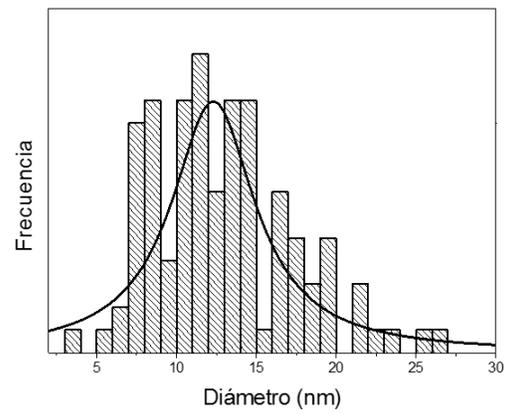
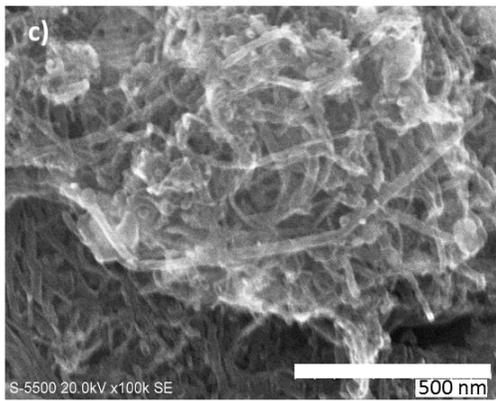
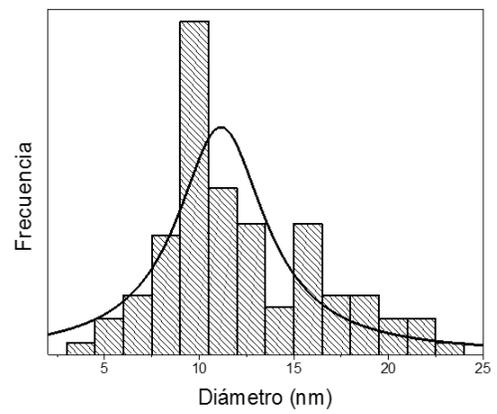
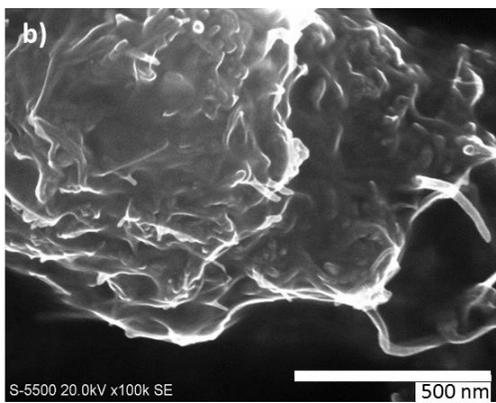
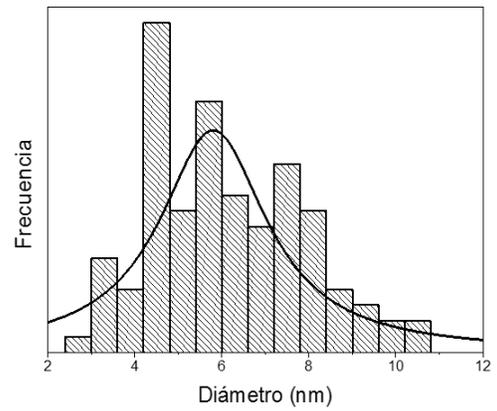
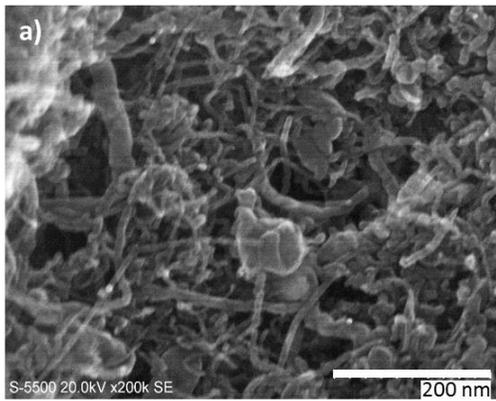


Figura 55. Imagen FESEM de los compuestos CNT10M+DC. a) CNT10M, b) CNT10M+Ca, c) CNT10M+Fa.

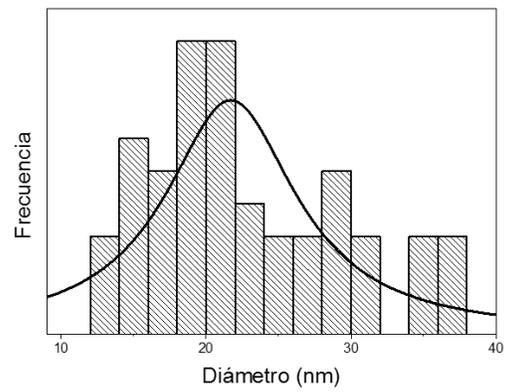
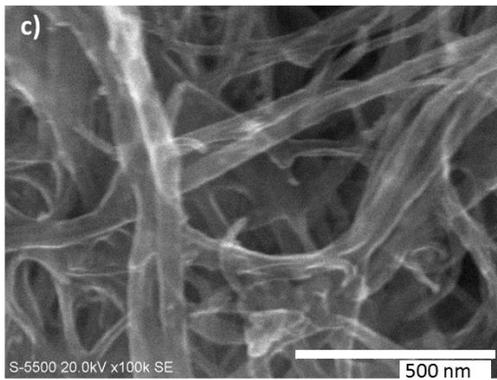
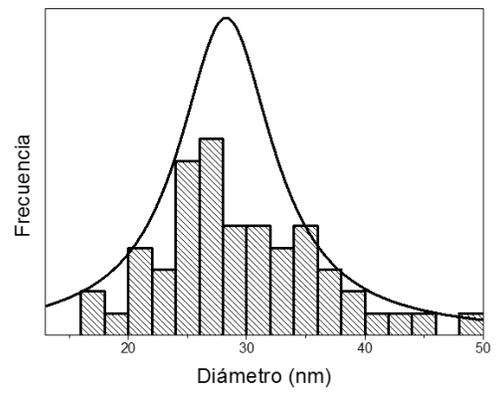
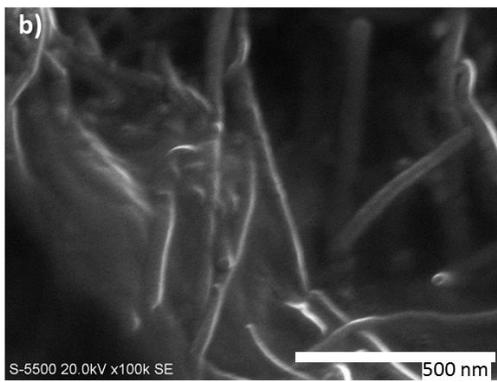
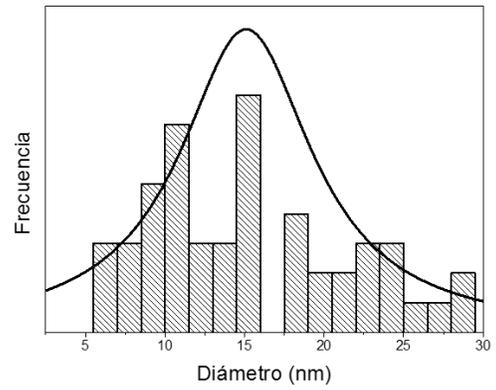
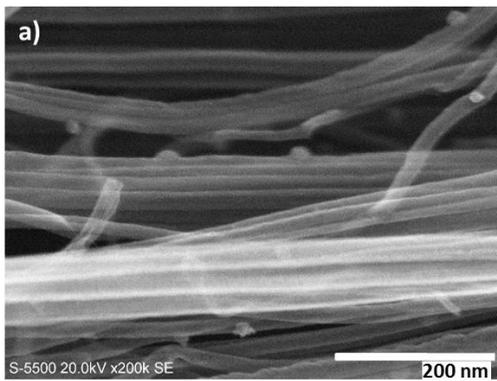


Figura 56. Imagen FESEM de los compuestos con CNxMWNT-DC, a) CNxMWNT, b) CNxMWNT+Ca, c) CNxMWNT+Fa.

3.3.2 Compuestos con porfirina libre y protoporfirina utilizando, N,N Dimetilformamida como solventes.

Durante la experimentación con los derivados de clorofila (DC) se experimentó con el dodecil sulfato de sodio, que fue utilizado para alcanzar una mejor dispersión de los nanotubos, y de esta forma incrementar el área efectiva en la cual los nanotubos pudieran interactuar con los compuestos DC. Sin embargo, en la caracterización con AFM y en otras caracterizaciones se observó que se tenían problemas y no se ayudaba mucho a la dispersión de los nanotubos, por tal razón se decidió hacer los materiales compuestos con acetona y la N,N-dimetilformamida.

Los solventes contribuyen al desplazamiento de las bandas de absorción, ya que entre mayor sea la constante dieléctrica del solvente o mayor sea su polaridad, se tendrá un desplazamiento de la banda Soret, hacia o el rojo o hacia el azul (*redshift* o *blueshift respectivamente*). En la Tabla 5 se muestran las constantes dieléctricas de algunos de los solventes utilizados durante el trabajo experimental.

Tabla 5. Constante dieléctrica de algunos solventes.

Solvente	Constante dieléctrica (298 K)
Agua [a]	78.5
Metanol a]	32.6
Acetona [b]	21.0
N,N-DMF	38.0

^a [86], ^b [87]

Las pruebas con los dos solventes se realizaron utilizando las siguientes combinaciones de compuestos, para la síntesis se utilizó únicamente sonicación por 15 minutos

- 3 compuestos con CNTx+H₂TPP en los dos solventes
- 3 compuestos con CNTx+PIX en los dos solventes

CNTx representa a los 3 tipos de nanotubos CNTP, CNT10M y CNxMWNT, en la Figura 57, se presenta una fotografía de la coloración que toman estos compuestos. Los que tenían las porfirinas H₂TPP en acetona se disolvieron con facilidad tomando una coloración violeta mientras que los que tenían a la PIX se tornaron de color rosa, este último compuesto se disolvió mejor en N,N-DMF.

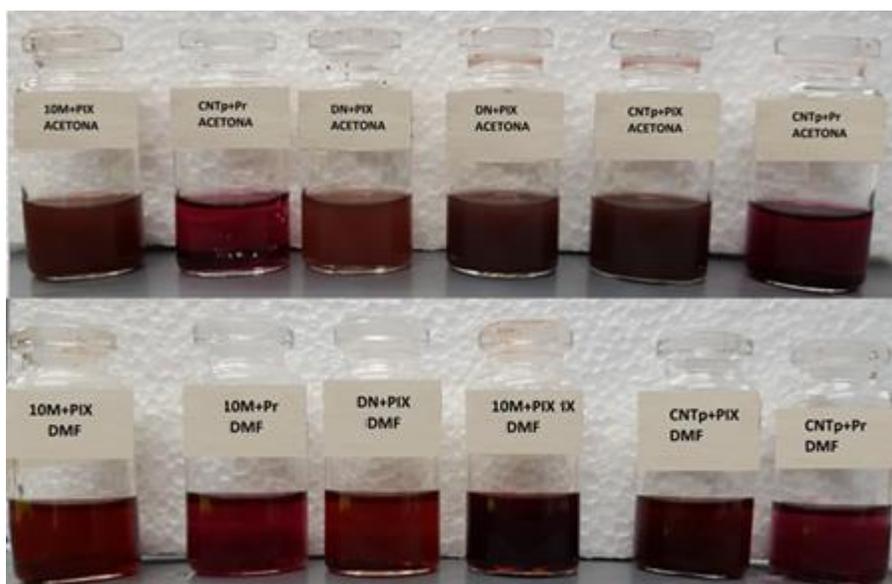


Figura 57. Compuestos en acetona y N,N-DMF.

Espectroscopia UV-Vis

El espectro UV-Vis de los compuestos CNTP+H₂TPP en N,N-DMF se muestra en la Figura 58 el método de formación utilizado fue el M1, es decir que solamente se empleó la sonicación. Las bandas de la H₂TPP cuando está sola aparecen a los 426 y 966 nm, y cambian a los 433 y 972 nm cuando se mezcla con los nanotubos de carbono.

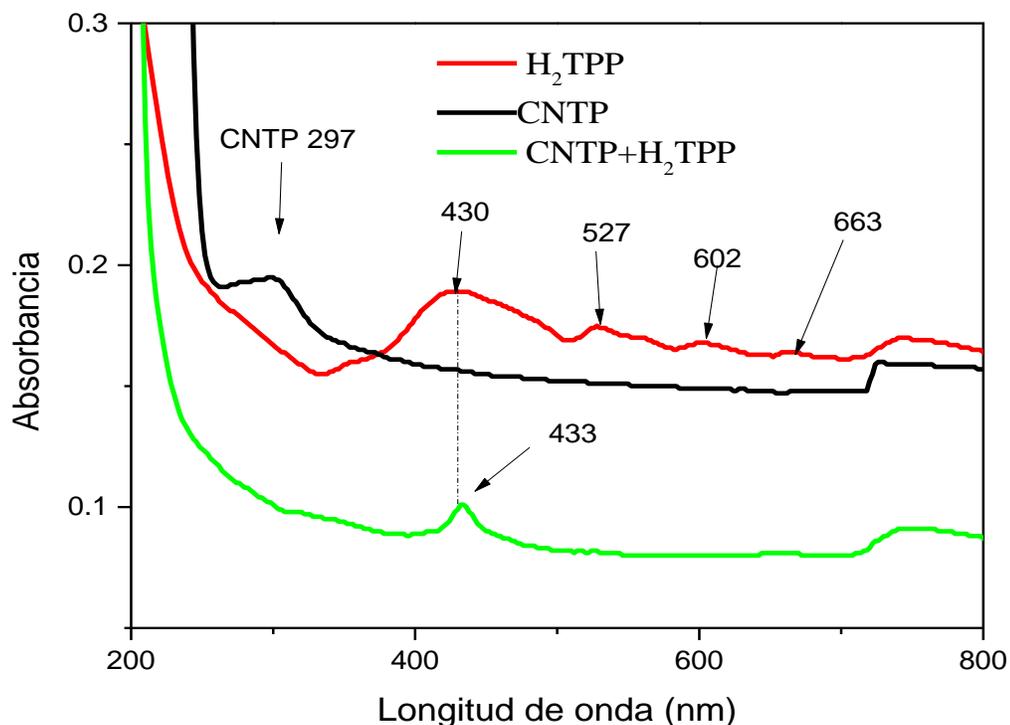


Figura 58. Espectro UV-Vis del compuesto CNTP+H₂TPP en N,N-DMF.

El espectro de los nanotubos CNT10M, de la H₂TPP, y del compuesto CNT10M-H₂TPP, todos ellos en N,N-DMF se presentan en la Figura 59, debido a la escala, las bandas de la H₂TPP, y de los CNT10M no se aprecian. La gráfica del compuesto CNT10M-H₂TPP se normalizó para su mejor visualización, y lo que se observa es principalmente la banda de los CNT10M a 266 nm, esto indica que ha habido una buena interacción entre ambos componentes.

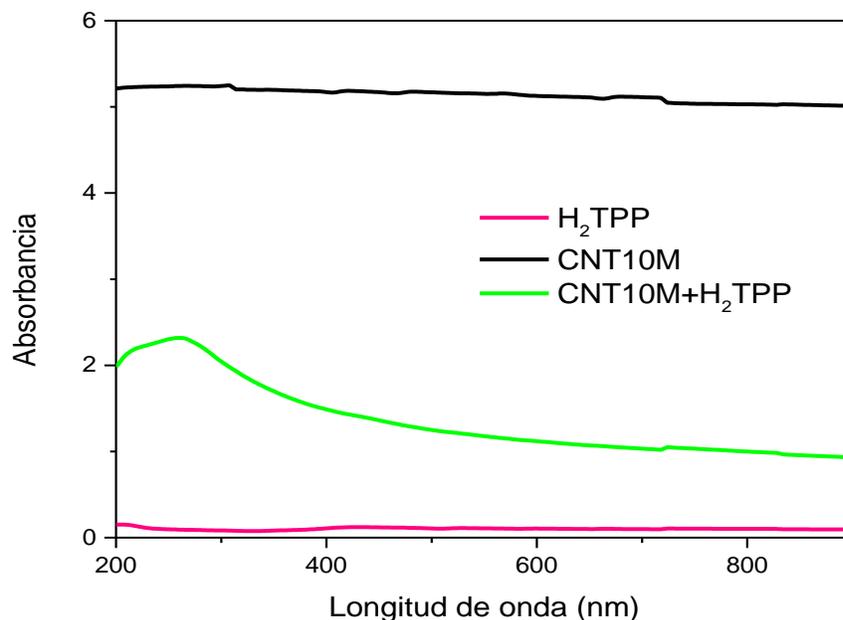


Figura 59. Espectro UV-Vis del compuesto de CNT10M+H₂TPP en N,N-DMF. La gráfica del centro está normalizada para su mejor visualización.

En el compuesto CNTP+PIX en acetona de la Figura 60, el espectro presenta bandas en los 405 nm (banda Soret), 505, 539, 580 y 630 nm (bandas Q), dichas bandas son muy similares a las de la acetona, únicamente muestran un ligero cambio de posición (longitud de onda), siendo más intensa la absorbancia en el compuesto. Por otro lado, la PIX tiene la banda Soret muy cerca de los 400 nm por lo que no se considera a la acetona como un solvente adecuado para este tipo de experimentos. En la misma figura, se muestra también el espectro de la N,N-DMF y se observa que no tiene bandas que aparezcan en la zona en la cual aparecen las bandas de la PIX, por lo tanto, utilizando el solvente N,N-DMF se tiene la seguridad de que las bandas que aparecen en el compuesto CNTP-PIX, provienen realmente de las bandas Soret y Q de la PIX y/o de los compuestos que contienen PIX. Otra razón por la cual, se utilizó el N,N-DMF es que es un solvente en el cual los CNT son muy solubles.

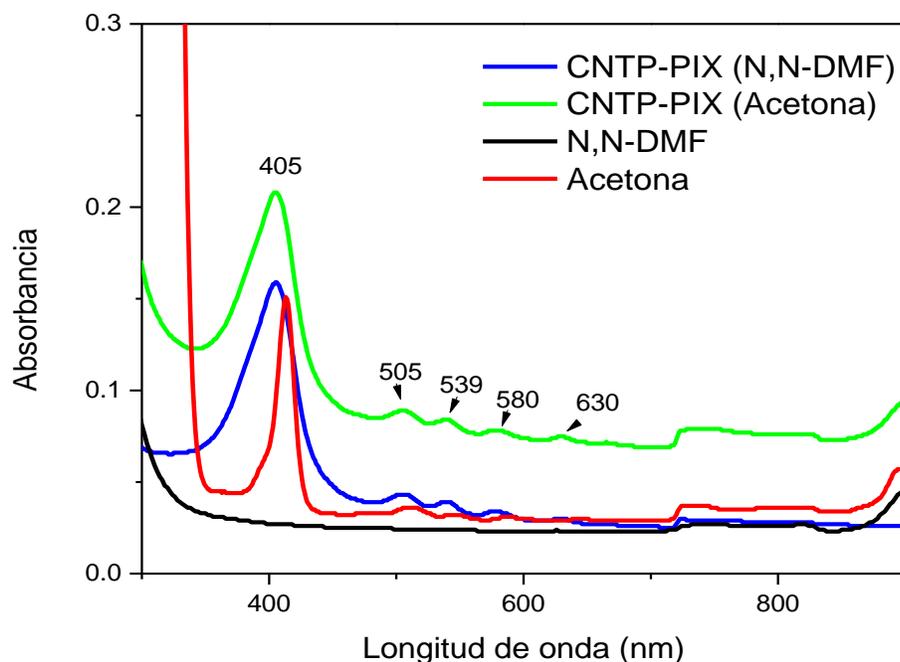


Figura 60. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNTP+PIX en acetona y en N,N-DMF.

En las Figuras 61 y 62 se presentan los espectros de los compuestos utilizando CNT10M+PIX y CNxMWNT+PIX en acetona y en N,N-DMF. Analizando principalmente los materiales compuestos disueltos en N,N-DMF, la intensidad de la banda Soret del compuesto CNT10M+PIX, es mayor que la del compuesto CNTP+PIX (0.33 vs 0.15 de absorbancia), mientras que en el caso del compuesto CNxMWNT+PIX (ver Figura 62) esta misma banda alcanza un valor de 0.26, esto sugiere que de alguna forma, de entre todos los nanotubos, los CNT10M son quienes tienen mayor afinidad por el compuesto PIX.

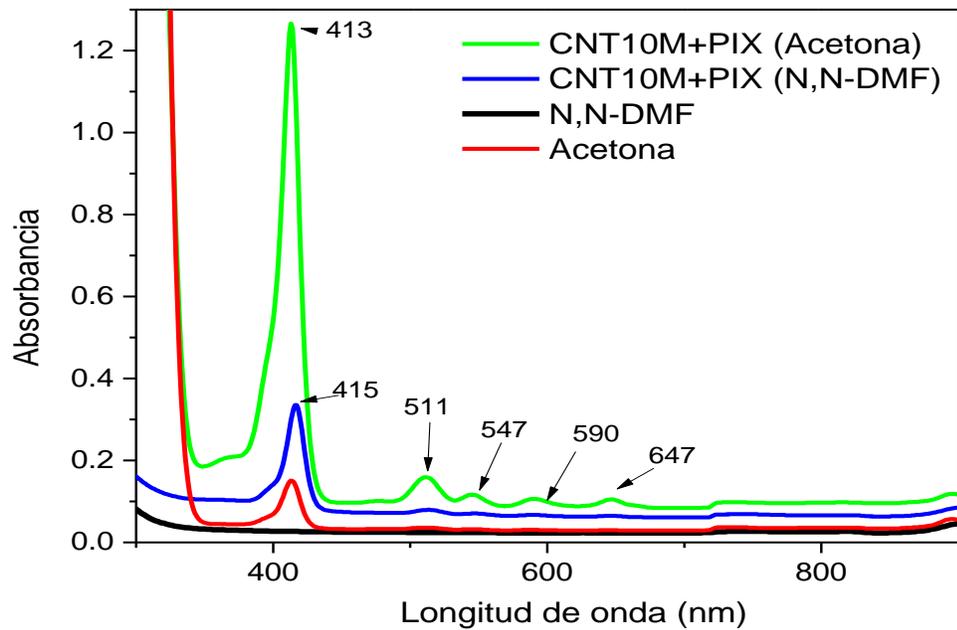


Figura 61. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNT10M+PIX en acetona y en N,N-DMF.

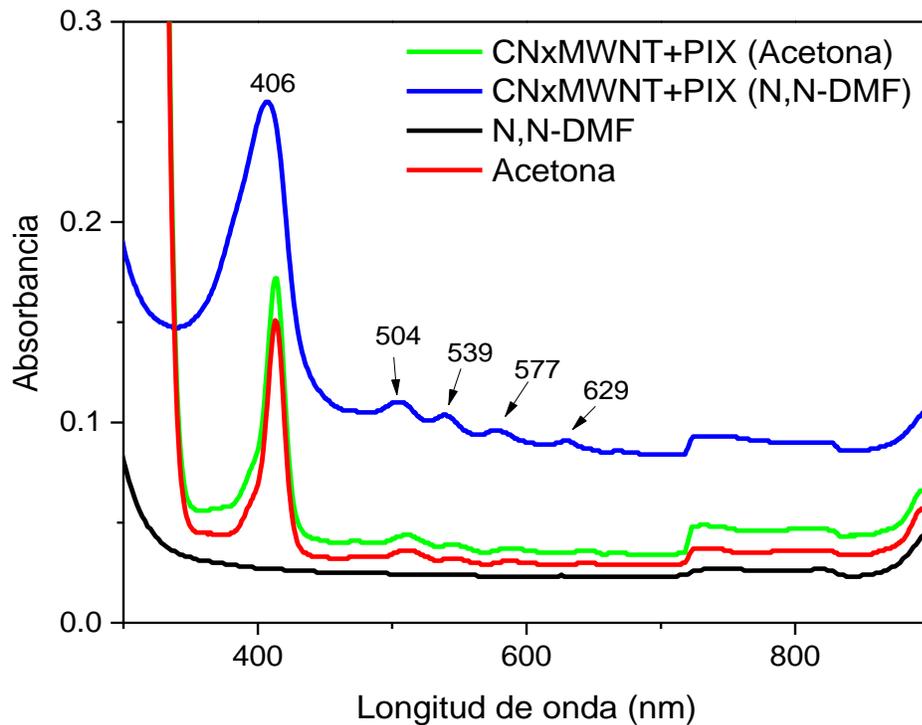


Figura 62. Comparación de los espectros UV-Vis del compuesto CNxMWNT+PIX en acetona y en N,N-DMF.

En las Figuras 60, 61 y 62 se mostraron las diferencias en las bandas de los compuestos formados con PIX al utilizar acetona y N,N-DMF, y se comprobó que el espectro de la acetona y del compuesto PIX presentan bandas de absorción en valores de longitud de onda muy cercanos, por lo que se descartó el uso de la acetona como solvente de trabajo.

Espectroscopia Raman.

En la Figura 63, se muestra la caracterización de los compuestos sintetizados por el método M1 en N,N-DMF por espectroscopia Raman, se puede notar que el espectro de la PIX tiene una banda intensa en los 1542 cm^{-1} y otra en los 1217 cm^{-1} , seguida de otra mucho menos intensa a $\sim 270\text{ cm}^{-1}$. La primera banda en particular debido a su intensidad, se tomó como base para analizar cambios ocurridos en los materiales compuestos, debidos a la interacción entre los CNTx y la PIX. En los compuestos analizados por esta técnica, la mayor disminución en la intensidad de la banda más intensa de la PIX ocurrió en el compuesto CNT10M+PIX, seguido del compuesto CNxMWNT+PIX, y el que presentó menor disminución fue el compuesto CNTP+PIX. Además de la disminución de la intensidad, se tuvieron desplazamientos en los tres casos, cambiando de 1542 a 1549 (CNT10M+PIX), 1566 (CNxMWNT+PIX), y 1539 cm^{-1} (CNTP+PIX), estos desplazamientos coinciden con lo observado en UV-Vis, y es una evidencia de que la interacción CNTx y PIX es mayor cuando se utilizan nanotubos CNT10M.

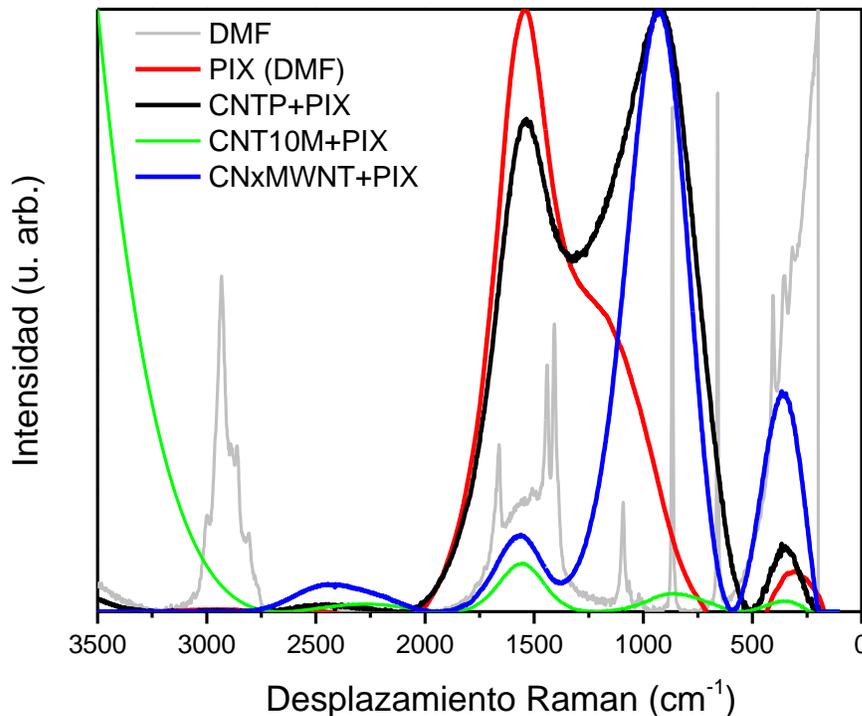


Figura 63. Espectroscopia Raman de los compuestos CNT_x+PIX disueltos en N,N-DMF.

El cambio a energías más bajas (cambio batocrómico o desplazamiento hacia el rojo) es indicativo de la formación de conjuntos supramoleculares, es decir, la formación de agregados de tipo *J* mientras que el desplazamiento hacia energías más altas (desplazamiento hipsocrómico) indica la formación de agregados tipo *H* [85].

Los espectros de los compuestos sintetizados por el método M1 se pueden ver en la Figura 64-a). Las bandas de los compuestos, tienen similitudes con las de la PIX, y tuvieron una disminución en intensidad respecto a la banda de los 1542 cm⁻¹ siendo el CNT10M+PIX el de mayor cambio. En los compuestos sintetizados por el método M2 (Figura 64-b) la disminución fue aún mayor que los del método M1, y el que mayor cambio tuvo en la intensidad fue también el compuesto CNT10M+PIX. Las condiciones en las que se llevó a cabo la medición fueron: láser de 633nm, con una potencia 3, slit 25).

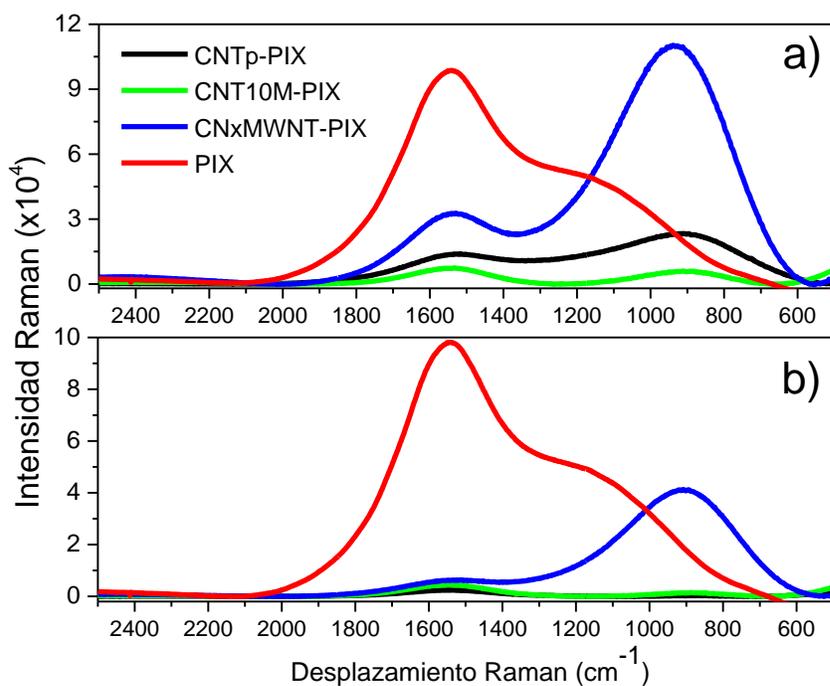


Figura 64. Espectroscopia Raman de PIX y materiales compuestos sintetizados por el método M1 y M2. El solvente utilizado fue N,N-DMF.

Espectroscopia infrarroja.

En el espectro de la Figura 65, se muestra la espectroscopia IR de los CNTp y los cambios que se observan después de mezclarse con la porfirina PIX por el método de calentamiento (M2). La banda que está localizada en los 2360 cm^{-1} aparece en los tres espectros y corresponde al CO_2 del aire. En los cuadros dentro de la figura, se muestran las bandas en los rangos de $1510\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, $1615\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la vibración tipo *stretching* del anillo aromático [$\text{C} = \text{C} - \text{C}$] de un anillo aromático [89]. Respecto a las porfirinas, las bandas localizadas en el rango de $1210\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los enlaces [$\text{C} - \text{N}$]. El modo *stretching* de las aminas secundarias aromáticas se presenta en el rango de $1340\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ y por último las bandas en el rango de $1360\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ corresponde al *stretching* del enlace [$\text{C} - \text{N}$] de las aminas terciarias aromáticas.

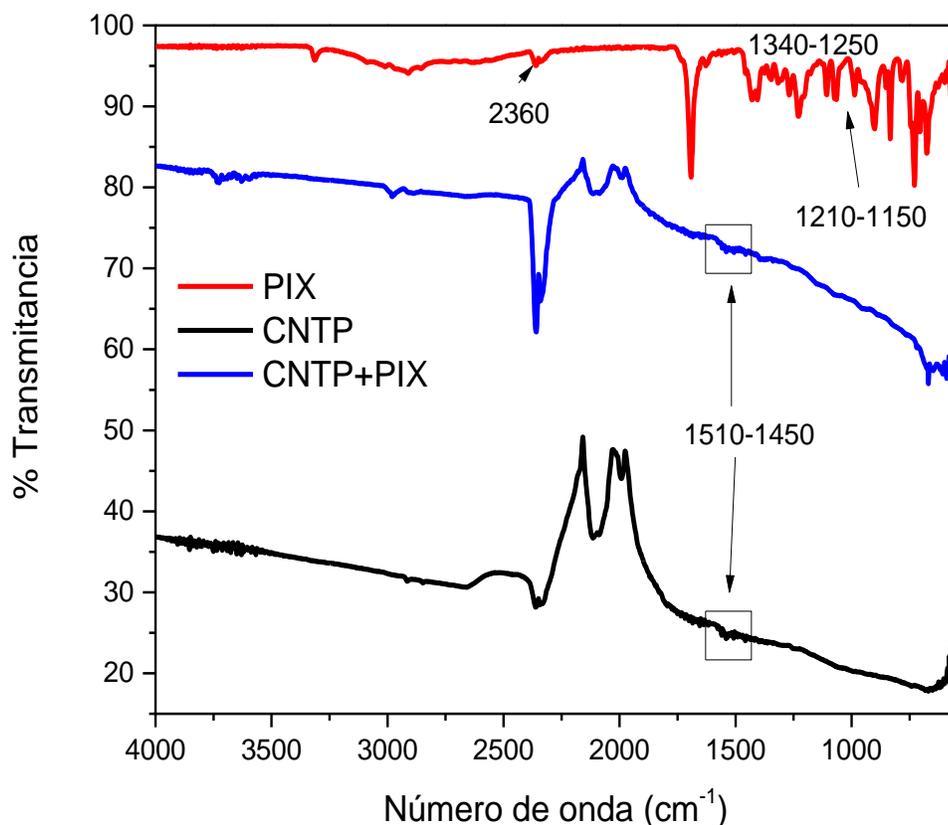


Figura 65. Espectro IR de PIX, CNTP, y CNTP+PIX.

La espectroscopia IR de los nanotubos CNT10M y su compuesto formado con PIX sintetizado por el método M2 se muestra en la Figura 66. En los espectros de los nanotubos y del compuesto aparecen bandas en los 1510-1450 cm^{-1} y 1615-1580 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del anillo aromático de los nanotubos de carbono [$C = C - C$]. El grupo de los [OH^-] (alcoholes terciarios) aparece en los 1410-1310 cm^{-1} y se hacen más intensas en el compuesto que en los nanotubos CNT10M. En las porfirinas aparecen las bandas características de alcoholes primarios y secundarios que se encuentran en el plano en los 1350-1260 cm^{-1} , en los 3585 y 3506 cm^{-1} las bandas correspondientes al enlace tipo *stretching* simétrico y asimétrico respectivamente de los grupos [OH^-] [89].

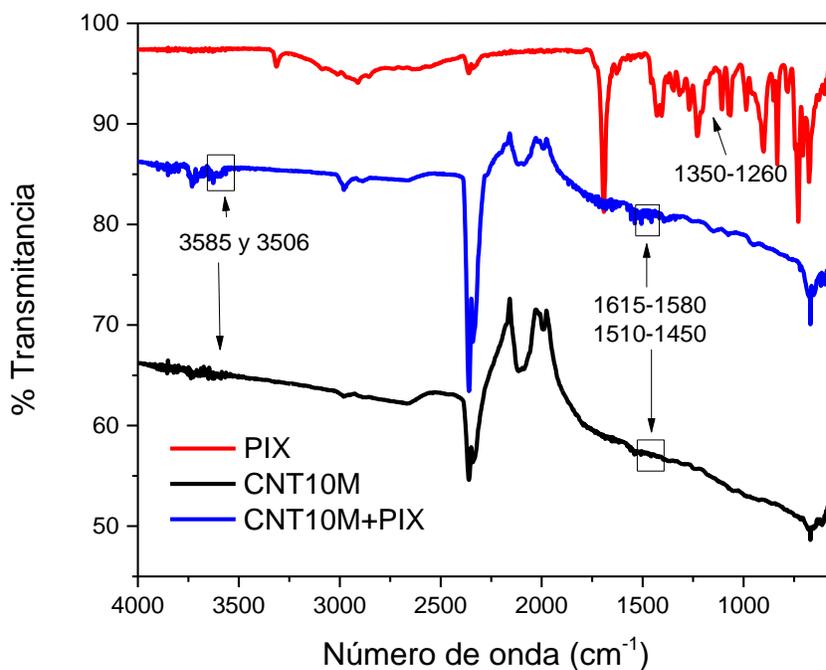


Figura 66. Espectro IR de PIX, CNT10M, y CNT10M+PIX.

La Figura 67 muestra el espectro IR del compuesto CNxMWNT+PIX sintetizado por el método M2, y los espectros de ambos compuestos por separado. Aunque los nanotubos CNxMWNT no tienen grupos funcionales en su estructura, en esta figura aparecen algunas similitudes con las dos figuras anteriores, por ejemplo de los 2000 a los 1660 cm^{-1} se tiene una combinación de bandas aromáticas de $[C - H]$ que se definen mejor en el compuesto que en los nanotubos. En 1650-1550 cm^{-1} aparece el modo *bending* del enlace $[N - H]$, y también en el espectro de las porfirinas aparece una banda en los 3315 cm^{-1} que podría estar asociada con las aminas aromáticas primarias. Los alcoholes aparecen en los 3640-3610 cm^{-1} , los pirroles en los 3490 cm^{-1} y los enlaces π en los 3600-3500 cm^{-1} [89].

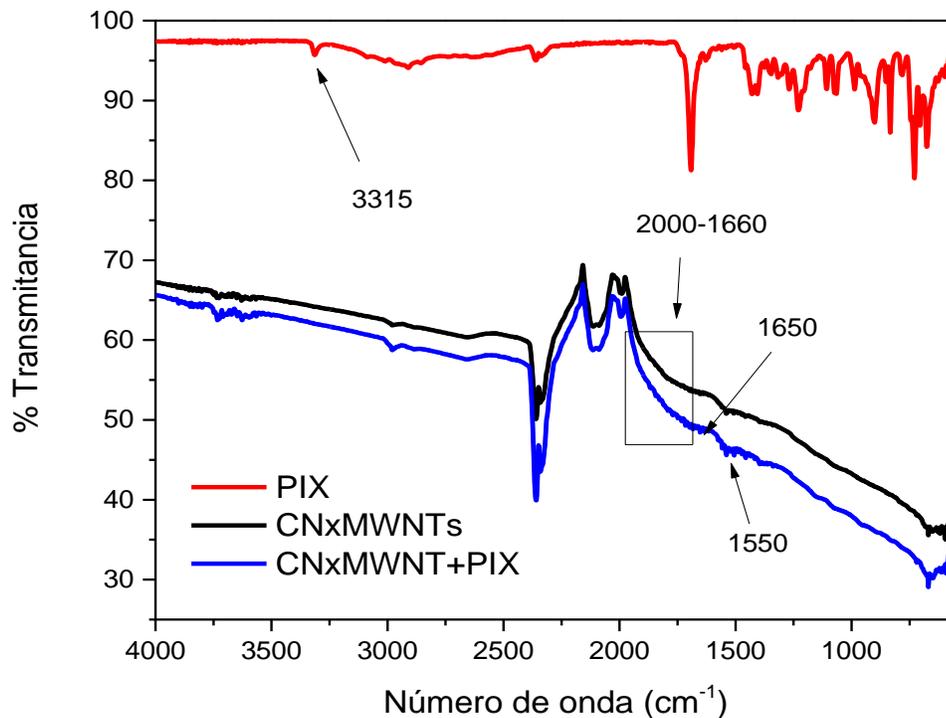


Figura 67. Espectro IR del compuesto CNxMWNT+PIX.

Análisis termogravimétrico.

La Figura 68 muestra el análisis termogravimétrico (*Thermogravimetry Analysis* TGA) de la porfirina PIX, en la que se tienen tres etapas principales en el proceso de descomposición térmica. Analizando la estructura de la PIX (Ver Figura 7), la molécula está conformada por un anillo macrocíclico y al que se unen grupos metilo y $[COOH]$; su masa molecular es de 562 g/mol, siendo la masa del anillo el 54% de la masa total, si esto se relaciona con el termograma, se podría deducir que el 26% inicial de la pérdida de masa (25-360 °C), podría ser asignado al rompimiento y descomposición de algunos enlaces externos más reactivos fuera del anillo $[-C=C-, >C=O]$. La segunda parte del termograma (50%, 360-540 °C) podría asignarse a la descomposición térmica del anillo macrocíclico, esto va de acuerdo con la investigación de Pop y colaboradores [90], ya que ellos han reportado que la

descomposición del anillo se produce a temperaturas en un rango de 350-900 °C, y finalmente, la tercer y última pérdida de masa (24%, 540-650 °C) podría asignarse a la descomposición de las partes restantes con enlaces simples fuertes, que necesitan mayor temperatura para romperse.

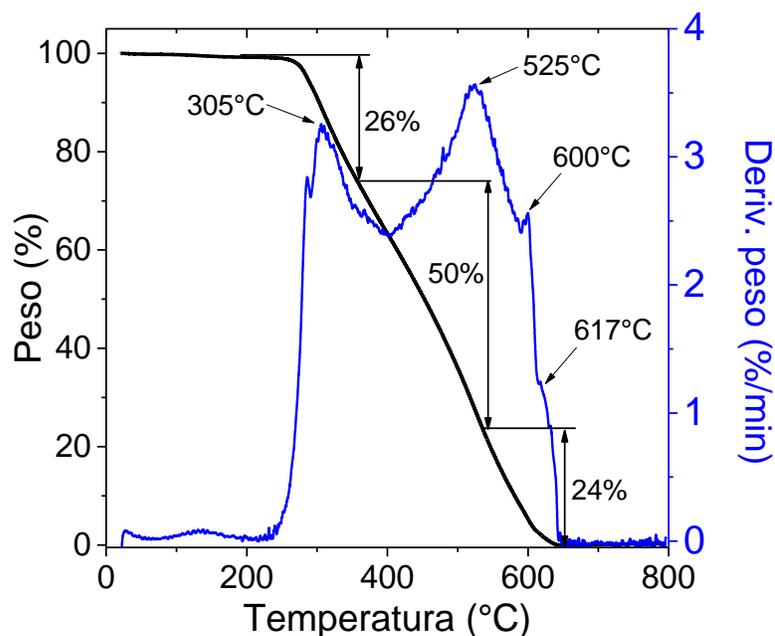


Figura 68. Termograma de descomposición de la protoporfirina PIX.

En la Figura 69 se presenta la descomposición térmica de los compuestos sintetizados por el método M1, y las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la descomposición se resumen en la Tabla 6. Se puede observar que los porcentajes de PIX en los compuestos sintetizados por el método M1 fueron bajos (~10%), sin embargo, estos valores son comparables con los resultados de reporte previos en los que se utilizaron MWCNT (8-9%), mientras que para SWCNT se han reportado valores de ~22%, lo cual puede deberse a que por lo general los SWCNT presentan diámetros más pequeños; esta propiedad de los diámetros más pequeños por lo general implica que los SWCNT son más reactivos [91]. Las diferencias en la forma como se llevó a cabo la descomposición térmica de los nanotubos de carbono y de sus respectivos

materiales compuestos fue que en los últimos la descomposición se llevó a cabo a temperaturas más bajas.

Tabla 6. Temperatura de descomposición de los materiales y porcentaje en peso de PIX en los compuestos.

Método de síntesis	Material	Temperatura de descomposición (°C)	% Peso de PIX
	CNTP	601	-
	CNT10M	616	-
	CN _x MWNT	545	-
	PIX	305, 525, 600, 617	-
M1	CNTP+PIX	596	10
	CNT10M+PIX	590	11
	CN _x MWNT+PIX	538	5
M2	CNTP+PIX	318, 437, 532, 569	23
	CNT10M+PIX	594	19
	CN _x MWNT+PIX	539	4

Los compuestos con CNTP y CNT10M sintetizados por el método M2, tuvieron un mayor porcentaje de PIX adherida en las paredes de los nanotubos (un incremento en peso de ~20%), también se observó un mayor número de picos de descomposición a temperaturas bajas (ver Figura 70).

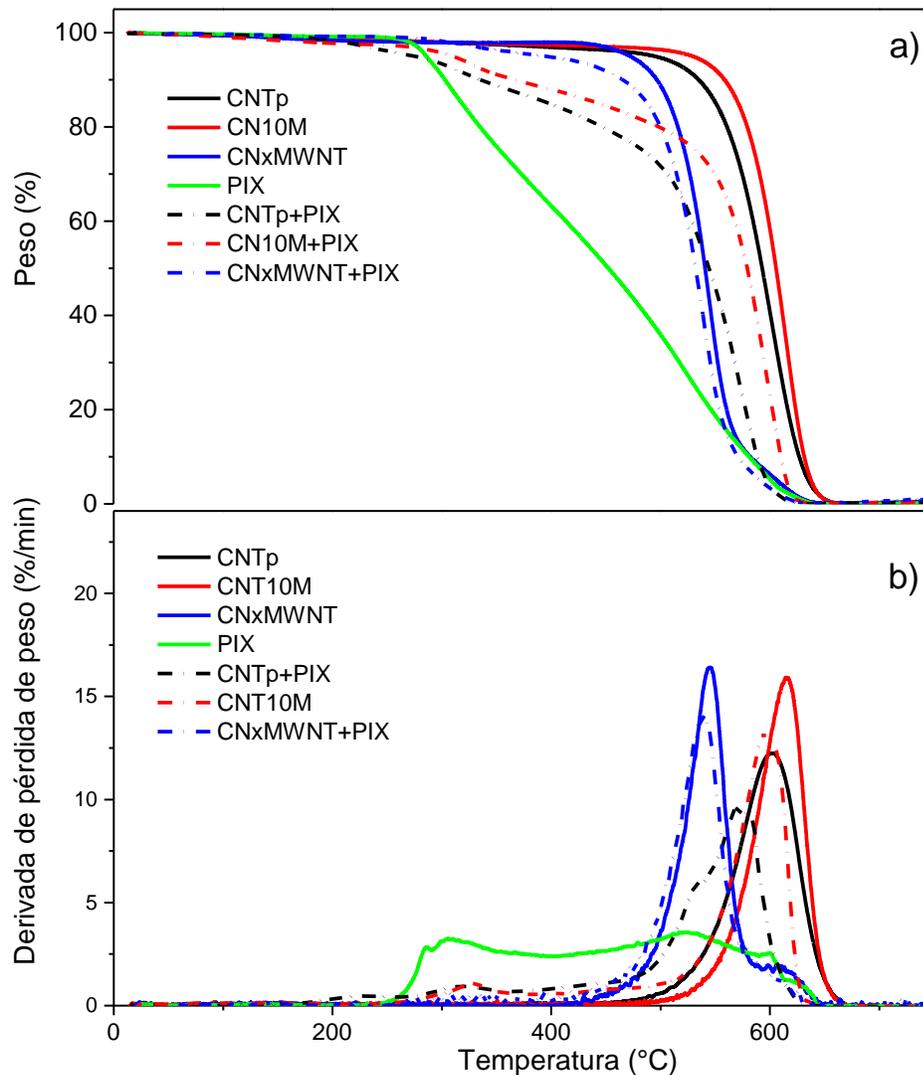


Figura 69. Termograma de los compuestos sintetizados por el método M1, a) pérdida de peso vs. temperatura; b) derivada de la pérdida de peso vs temperatura.

Analizando las derivadas de los compuestos CNTP-PIX y CNT10M-PIX sintetizados por el M1 (Figura 69-b), y las derivadas de los mismos compuestos sintetizados por el método M2 (ver Figura 70-b), podemos ver descomposiciones más rápidas en los compuestos sintetizados por el método M1 comparados con los nanotubos CNTP y CNT10M, el caso más notable, siendo más notable el caso del compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M1, el cual se descompuso 86% más rápido que los nanotubos CNTP.

Por el contrario en los compuestos sintetizados por el método M2, las descomposiciones fueron más lentas que las descomposiciones de los nanotubos respectivos.

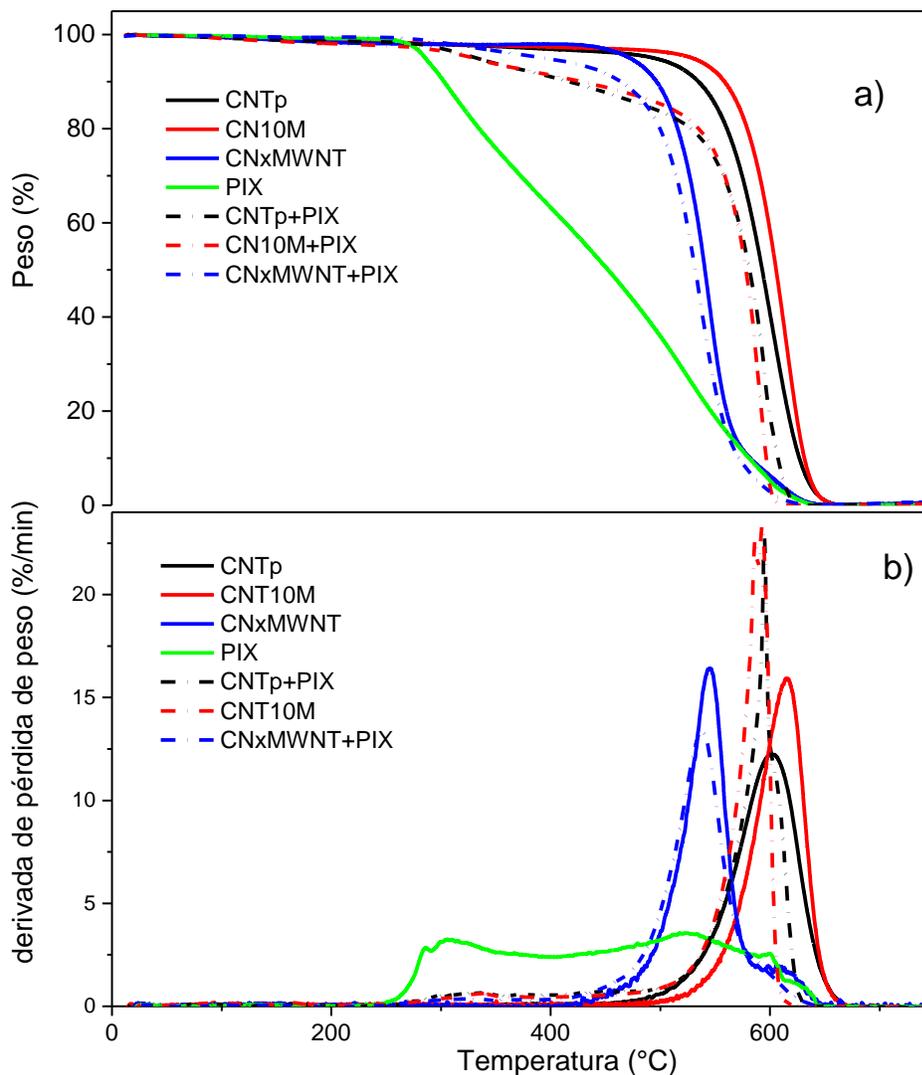


Figura 70. Termograma de compuestos sintetizados por el método M2, a) pérdida de peso contra temperatura; b) derivada de la pérdida de peso vs temperatura.

Microscopía electrónica de barrido.

Las siguientes figuras, son imágenes o micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM). En la Figura 71 se muestra la micrografía de la protoporfirina PIX, en ella se observa que este compuesto tiene forma de hojuelas apiladas unas sobre otras con diferente espesor y ancho (anchos de 70-700 nm).

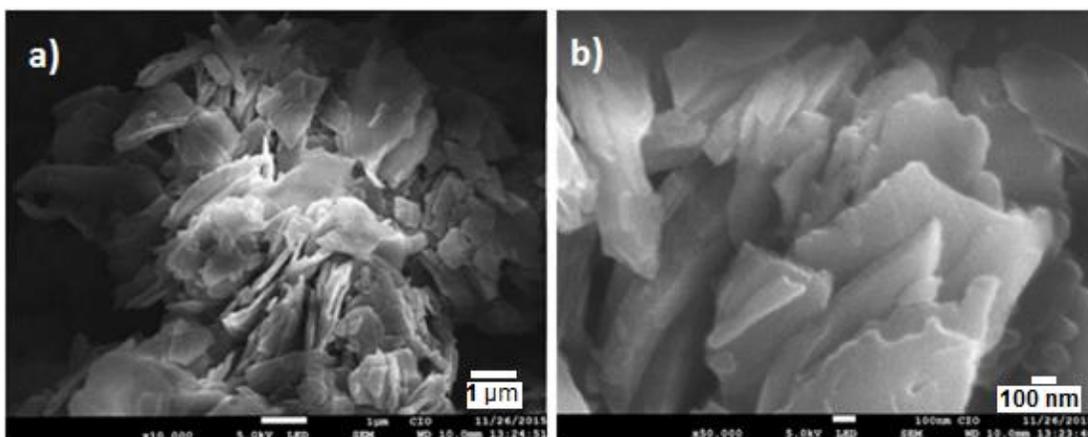


Figura 71. Imagen FESEM de la porfirina PIX.

Los compuestos sintetizados con ambos métodos se presentan para su mejor interpretación agrupados por el tipo de nanotubos utilizados. En la Figura 72-a) se muestran los nanotubos prístinos CNTP cuyo diámetro, es menor a 10 nm (9.2 nm). El compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M1 (Figura 72-b), presenta un diámetro representativo de 8.8 nm, pero a pesar de que no hubo un incremento significativo, la imagen se ve más clara en comparación con la de los nanotubos sin porfirina, lo que indica que hubo una modificación en la superficie de los nanotubos. En el compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M2, (ver Figura 72-c), el diámetro de los nanotubos aumentó a ~12.9 nm, representando un aumento de aproximadamente el 40% respecto a los CNTP, este fue el mayor incremento entre todos los compuestos CNTx-PIX.

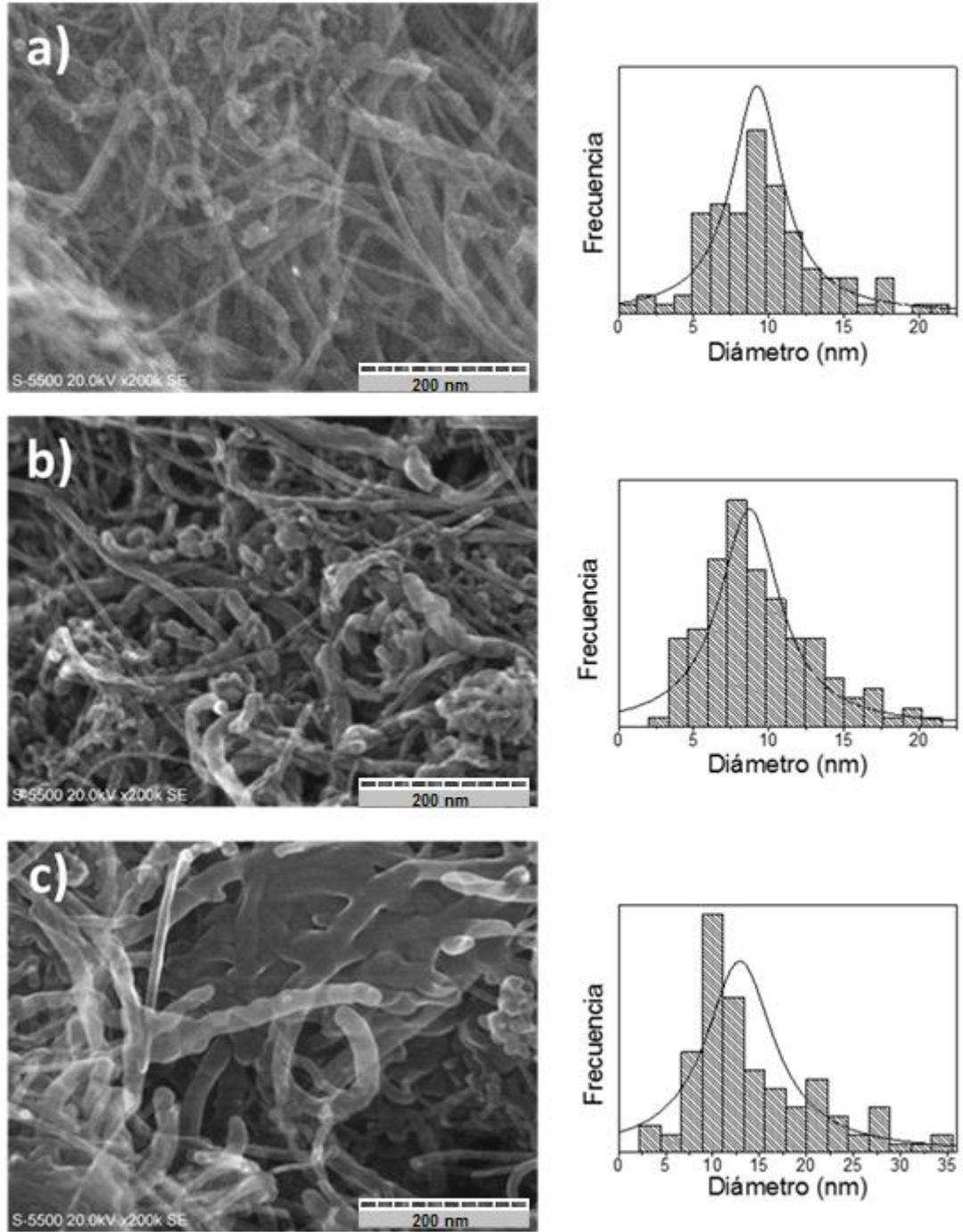


Figura 72. Imagen FESEM de nanotubos CNTP y de los compuestos CNTP-PIX, a) CNTP, b) compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M1, y c) compuesto CNTP-PIX sintetizado por el método M2.

En la Figura 73 se muestran los cambios en la morfología de los nanotubos CNT10M al mezclarse con PIX, estos nanotubos mostraron algunos acortamientos en la longitud de los mismos y su diámetro se redujo a ~7.9 nm (esto es una reducción del ~14%, con respecto a los nanotubos CNTP). El efecto de la sonicación en el proceso de síntesis del método M1 se muestra en la Figura 73-b). Parece que hubo la formación de enlaces covalentes entre PIX y los CNT, sin embargo, no hubo una cobertura uniforme sino un revestimiento localizado y poroso sobre la superficie de los CNT10M, lo que está de acuerdo con los resultados de la espectroscopia Raman, donde se observó que el compuesto CNT10M-PIX mostró la mayor disminución en la señal del compuesto PIX entre todos los compuestos sintetizados por el método M1.

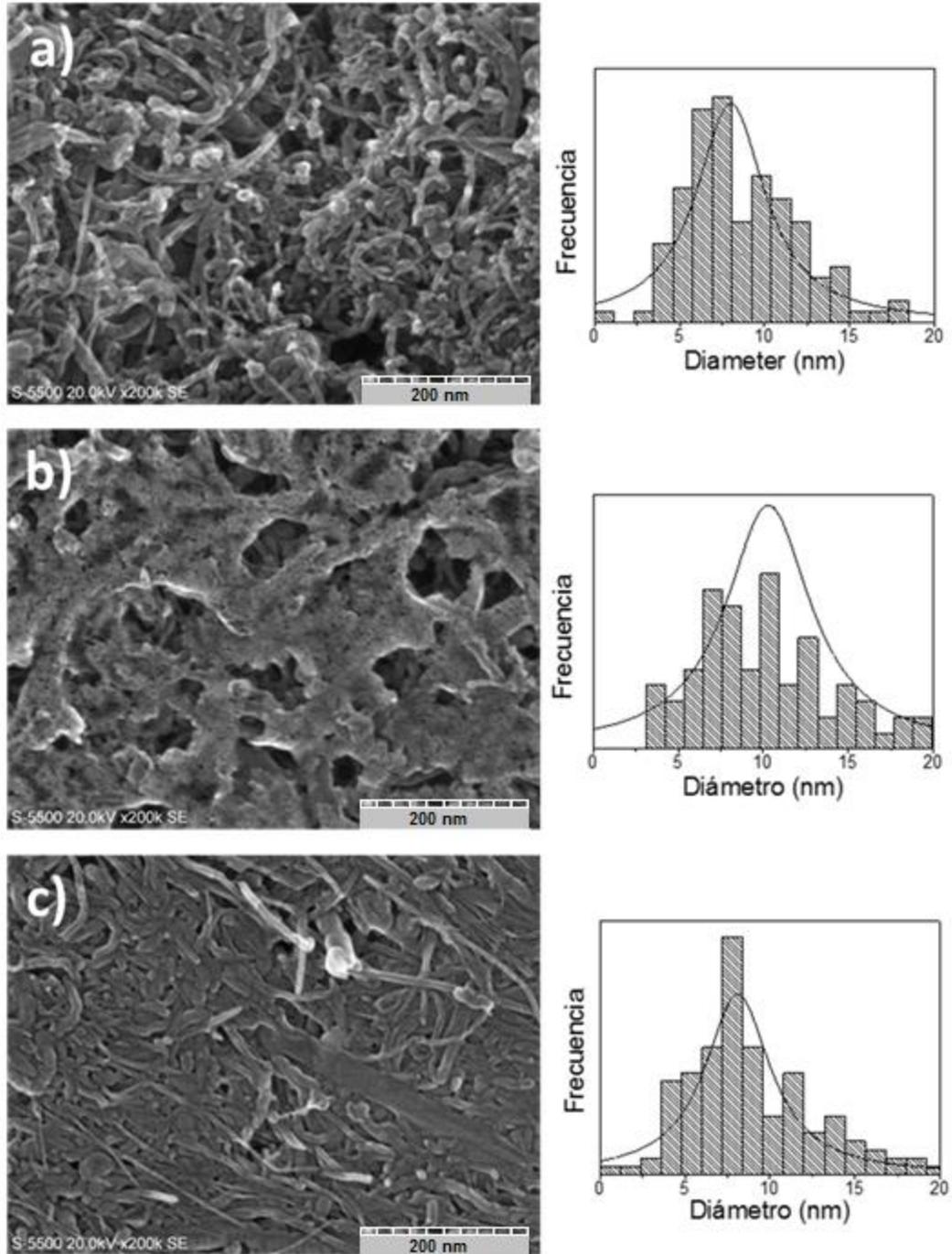


Figura 73. Imagen FESEM de los nanotubos CNT10M, y de los compuestos CNT10M-PIX, a) nanotubos CNT10M, b) compuesto CNT10M-PIX sintetizado por el método M1; c) compuesto CNT10M-PIX sintetizado por el método M2.

En la Figura 74 se muestran los nanotubos CNxMWNT, y los compuestos CNxMWNT+PIX. El diámetro de los nanotubos CNxMWNT antes de la síntesis fue de ~21.9 nm (ver Figura 74-a), y no hubo cambio significativo en este parámetro cuando el material compuesto CNxMWNT-PIX fue sintetizado por el método M1 (~21.8 nm, Figura 74-b). Para el compuesto CNxMWNT-PIX sintetizado por el método M2 (Figura 74-c), hubo un pequeño aumento en el diámetro (~22.5 nm), y se observó que la rugosidad de la superficie de los nanotubos se incrementó un poco, en comparación con la superficie lisa de los nanotubos CNxMWNT antes de la síntesis.

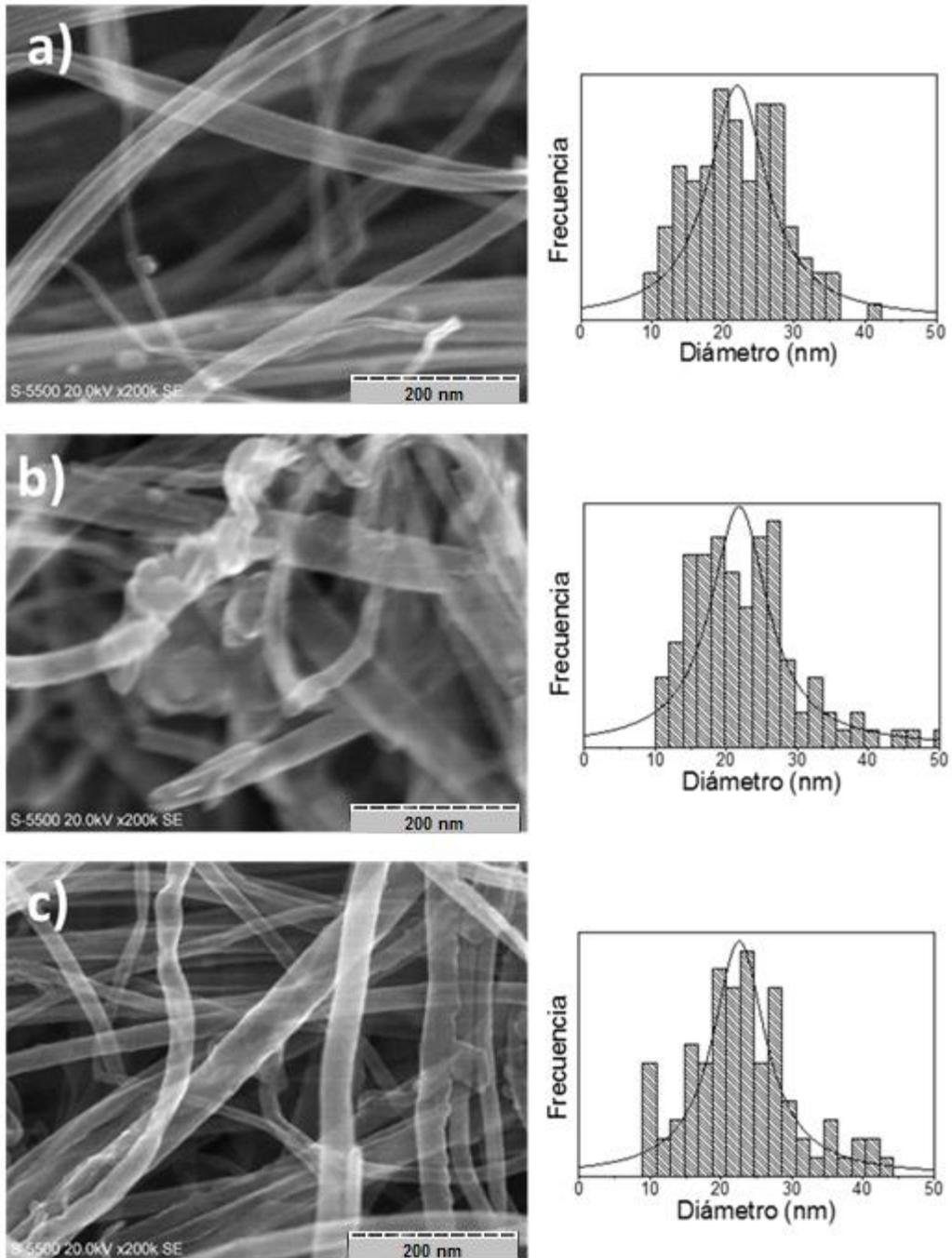


Figura 74. Imagen FESEM de los nanotubos CNxMWNT y de los compuestos CNxMWNT+PIX, a) compuesto CNxMWNT+PIX sintetizado por el método M1; c) compuesto CNxMWNT+PIX sintetizado por el método M2.

Con las imágenes anteriores (Figuras 72-74), se pueden observar las diferencias entre ambos métodos de síntesis, siendo notorio que los compuestos sintetizados por el método M1 tienen más espacio entre nanotubos que los compuestos sintetizados por el método M2, los cuales muestran mayor recubrimiento de PIX, éste resultado concuerda con los resultados de espectroscopia Raman y de TGA. La mayor cantidad de espacios vacíos en los compuestos sintetizados por el método M1 pudieron haber permitido la entrada de aire (oxígeno) entre los nanotubos de carbono produciendo una combustión más rápida del material compuesto. Otra posibilidad sería que algunas moléculas de porfirina ancladas a las paredes de los nanotubos de carbono pudieran funcionar como puntos de ignición, ambos fenómenos podrían haber producido la descomposición acelerada que se observó. En el caso de los compuestos sintetizados por el método M2, la desaceleración de la descomposición podría explicarse debido a la formación de una capa continua de PIX sobre la superficie de los nanotubos, retardando la descomposición térmica global.

3.1.1 Pruebas de remoción de cromo (VI).

Una vez que se tuvieron los resultados positivos en la formación de los compuestos hechos con nanotubos de carbono y de porfirina, el siguiente paso fue probar la efectividad de “atrapar” metales pesados; para tal efecto se realizaron pruebas en laboratorio exponiendo los materiales compuestos a soluciones conteniendo cromo hexavalente. (Cr (VI)). La metodología fue simple ya que se prepararon dos soluciones de Cr (VI) a partir de dicromato de potasio, 50 y 400 ppm, estas concentraciones se utilizaron para comprobar la influencia que tiene la concentración de la solución de cromo en la cantidad adsorbida [92]. A cada solución (10 ml) se le agregó aproximadamente 1 mg del material compuesto (Tabla 7).

Tabla 7. Masa de los materiales compuestos CNTx+PIX utilizados en las pruebas de adsorción de Cr (VI). ID significa identificador de muestra.

ID. Muestra	Masa (g)	Compuesto	Método de síntesis
Para interacción con solución de 50 ppm			
1	0.0015	CNxMWNT+PIX	M2
2	0.0018	CNTP+PIX	M2
3	0.0014	CNT10M+PIX	M2
4	0.0014	CNTP+PIX	M1
5	0.0009	CNT10M+PIX	M1
6	0.0011	CNxMWNT+PIX	M1
Para interacción con solución de 400ppm			
1	0.0021	CNTP+PIX	M2
2	0.0094	CNT10M+PIX	M2
3	0.0013	CNxMWNT+PIX	M2
4	0.0019	CNTP+PIX	M1
5	0.0024	CNT10M+PIX	M1
6	0.0010	CNX+PIX	M1

Una vez que se agregaron los nanotubos a los frascos con 10 ml de solución de cromo (VI) (Figura75), se les ajustó el pH a 4 con soluciones de HCl y NaOH 0.1 N, y se puso en una incubadora a 25°C por un tiempo total de 48 horas, tiempo en el cual se estuvo monitoreando y ajustando el pH a 4 para que se forme el hidrocromato (HCrO_4^-) y facilite la interacción de éste con las cargas positivas presentes en el material compuesto (carboxilos y grupos amino) [92 y 93]. Se llevó un registro del volumen añadido a cada solución, para posteriormente utilizarlas en los cálculos.



Figura 75. Compuestos CNTx-PIX en contacto con soluciones de Cr (VI).

El Cr (VI) fue determinado colorimétricamente por reacción con difenilcarbazida en solución de ácido. Para ello, se preparó una curva de calibración con concentración de 0.1 a 1 mg/l de Cr (VI). Cada una de las soluciones utilizadas para la curva de calibración al igual que las muestras fueron tratadas previamente con difenilcarbazida. Los resultados de la curva de calibración se utilizaron para la obtención de la gráfica que se muestra en la Figura 76. Una vez que se construyó el gráfico con la absorbancia y la concentración se hizo una regresión lineal, para obtener la intersección con el eje "Y" y la pendiente (0.1733 y 2.0308 respectivamente), posteriormente con esos datos se hizo el cálculo de la cantidad adsorbida de Cr (VI) al equilibrio para cada muestra (Tabla 8).

Tabla 8. Concentraciones al equilibrio de Cr (VI).

Muestra	Solución de Cr (VI) Concentración	Método 1		Método 3	
		Absorbancia	Concentración	Absorbancia	Concentración
Blanco	50 ppm	0.21677	0.6144025	0.21677	0.6144025
CNTP-PIX		0.49154	4 1.1735094	0.48787	6 1.1660416
CNT10M-PIX		0.45325	6 1.0955962	0.47642	9 1.1427429
CNxMMWN T-PIX		0.4647	2 1.1188949	0.4642	2 1.1178775
Blanco	400 ppm	0.22314	9 0.6273642	0.22314	9 0.6273642
CNTP-PIX		0.40415	9 0.9956866	0.41181	1.0112734
CNT10M-PIX		0.45635	9 1.1019041	0.45015	2 1.0892883
CNxMMWN T-PIX		0.34842	9 0.8822862	0.45029	1.0895732

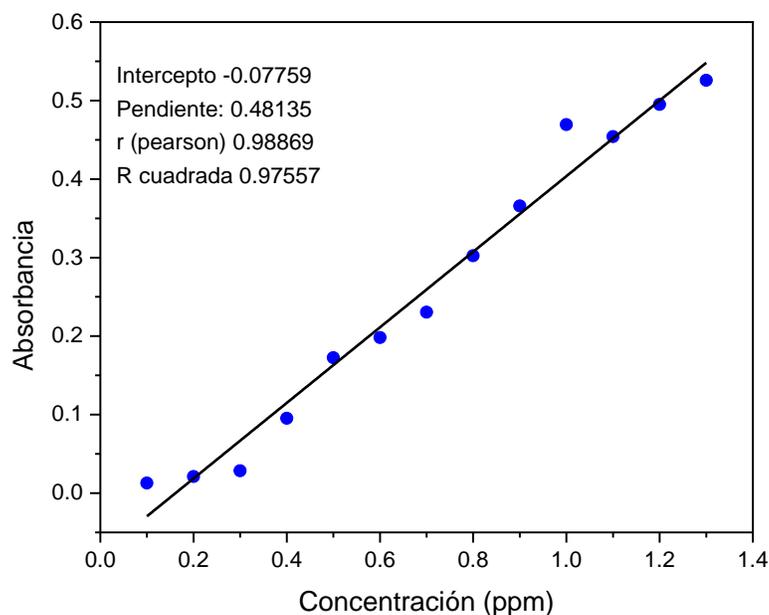


Figura 76. Resultados de la curva de calibración.

Una vez obtenida la concentración de Cr (VI) en solución, se continuó con el cálculo utilizando la ecuación de adsorción de Langmuir, (también conocida como isoterma de Langmuir), con esta isoterma se calcula cuánto Cr fue

adsorbido por cada miligramo de compuesto a temperatura constante (25°C). La isoterma de Langmuir se utiliza en sistemas de adsorción como el que se describe en este trabajo, es decir un sistema sólido-líquido, además de otros como líquido-líquido o sólido-vapor [94]. La isoterma de Langmuir se construye a partir del balance de masa entre ambas fases.

$$q = [C_i - C_e] \frac{V}{m}$$

donde:

q = Cantidad de Cr(VI) adsorbida por cada gramo de compuesto (mg/L).

C_i = Concentración inicial de Cr(VI) (mg/L).

C_e = Concentración en equilibrio de Cr(VI) (mg/L).

V = Volúmen de Cr(VI) (L).

m = Masa del adsorbente (g).

Tomando en cuenta el factor de dilución, el volumen de las soluciones (mL) utilizado en el control de pH, y la cantidad de Cr (VI) adsorbida por cada gramo de compuesto, se muestran en la Tabla 9. Como se puede observar, hay variación de metal adsorbido dependiendo del método por el cual se sintetizaron los compuestos, siendo los materiales compuestos sintetizados por el método M1 y utilizando nanotubos CNTP y CNxMWNT, los que mejores resultado dieron.

Tabla 9. Cantidad de cromo adsorbida por los compuestos con nanotubos y porfirina

Muestra	Solución de Cr (VI) Concentración	Cantidad adsorbida (mg/g)	
		Método 1	Método 2
CNTP-PIX	50 ppm	14.51	14.52
CNT10M-PIX		66.09	25.84
CNxMWNT-PIX		38.26	23.37
CNTP-PIX	400 ppm	515.49	436.28
CNT10M-PIX		234.05	65.30
CNxMWNT-PIX		1454.48	493.08

La diferencia de la cantidad de Cr adsorbida en los compuestos del M1 puede ser debido a que la cantidad de porfirinas ancladas en ellos es menor, teniendo más libertad para la interacción con el Cr. A pesar de las diferencias entre las cantidades adsorbidas por los materiales compuestos sintetizados por ambos métodos, los resultados son favorables, ya que por ejemplo, los nanotubos de carbono MWCNT por sí solos en el estudio realizado por F.A. López [95], adsorbieron la cantidad de 2.94 mg Cr por cada gramo de nanotubos en un pH de 4, y el carbón activado en medio ácido adsorbió 15.5 mg de Cr por gramo de carbón, según lo reportado por A.A. Attia [96].

4 Conclusiones.

En las pruebas de funcionalización de nanotubos de carbono hechas con diferentes concentraciones de ácidos, los que mayor grado de desorden tuvieron y por lo tanto presentaron mayor número de grupos funcionales, fueron los preparados con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (10M y 1M respectivamente) en una proporción de 3:1.

La espectroscopia Raman confirmó que los nanotubos con los que se estuvo trabajando fueron nanotubos multipared, y calculando el índice de desorden, se comprobó que los nanotubos de carbono fueron funcionalizados. En la espectroscopia de infrarrojo se corroboró que después del tratamiento con ácidos, hubo presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilos.

Respecto a la experimentación con la clorofila natural y sus derivados (extractos feofitina, clorofilida y el feofórbido), se logró la obtención y separación de cada uno de ellos a partir de hojas de caña de azúcar y de hojas de hibisco. Por medio de espectroscopia UV-Vis, se observó que existe degradación natural de los extractos de clorofila, probablemente debido a factores como son la luz, temperatura y el pH de la solución. La formación de compuestos de nanotubos de carbono con los derivados de clorofila se comprobó por espectroscopia UV-Vis, al observarse la disminución en la intensidad de las bandas Soret, ensanchamiento de las mismas, corrimiento de las bandas Soret y satélites hacia el rojo, la formación de los compuestos también se verificó por una disminución en la intensidad de las bandas características de los espectros de emisión en espectroscopia de fluorescencia. Los materiales compuestos en los cuales se observó una mayor interacción entre los nanotubos y los derivados de clorofila fueron los compuestos CNTP-Ca y CNT10M-Fa.

En espectroscopia Raman de compuestos derivados de clorofila, la intensidad en las bandas del material compuesto ocultaron las bandas *D* y *G* de los nanotubos, por lo que resultó difícil de comprobar que los nanotubos se encuentren formando parte del material compuesto, únicamente se pudo inferir

una interacción entre los nanotubos y los derivados de clorofila debido al cambio de intensidad en las bandas.

En las pruebas de formación de compuestos con porfirinas sintéticas, se comprobó el resultado obtenido de cálculos teóricos en el cual se predijo que en medio ácido era muy probable la interacción entre nanotubos de carbono y porfirinas, las evidencias experimentales mostraron que el resultado se obtuvo en forma de agregados *J*.

Al igual que en los compuestos con derivados naturales de clorofila, se sintetizaron materiales compuestos de nanotubos de carbono con la porfirina sintética protoporfirina IX, y se encontraron evidencias experimentales suficientes de la fuerte adsorción de la porfirina en los nanotubos, algunas de estas evidencias fueron la disminución de la intensidad de las bandas *Soret* y satélite en espectroscopia UV-Vis, siendo más notorio el cambio en el caso del compuesto CNT10M+PIX.

En los compuestos sintetizados con extractos naturales así como los sintetizados utilizando porfirinas sintéticas, las imágenes de microscopia mostraron concordancia con los resultados de todas las caracterizaciones, pero también se obtuvo información del grado de recubrimiento de los nanotubos. En los compuestos con derivados de clorofila, los cambios se observaron en el siguiente orden: CNT10M+*Fa*CNTP+*Fa*CN_xMWNT+*Fa*, mientras que de los compuestos sintetizados utilizando porfirinas sintéticas, entre los que se sintetizaron siguiendo el método M1 el grado de interacción fue en el orden siguiente: CNT10M-PIXCN_xMWNT+PIXCNTP-PIX, mientras que en los materiales compuestos sintetizados por el método M2 el grado de interacción fue el siguiente: CNT10M+PIX>CNTP-PIX>CN_xMWNT+PIX.

La conclusión con respecto a los materiales compuestos utilizando porfirinas sintéticas es que se logró la formación del compuesto, y con el método M2 se obtuvieron los resultados más favorables en el sentido de la síntesis de los compuestos con mayor interacción, mientras que en los compuestos sintetizados utilizando extractos naturales derivados de la

clorofila, los métodos de síntesis aún deben mejorarse debido a que hay una posibilidad de que los compuestos sigan reaccionando en función del tiempo, y tal vez esto podría ser la causa de la disminución de la intensidad de las bandas Soret y satélites del feofórbido.

En las pruebas de adsorción de cromo hexavalente utilizando materiales compuestos con porfirina sintética, se tuvieron resultados favorables en todos los compuestos, pero los compuestos sintetizados por el método M1 presentaron los mejores resultados, incluso mejores que en otros compuestos similares reportados.

5 Proyección y trabajo a futuro.

Se planea llevar a cabo pruebas de adsorción de aluminio, arsénico, y boro a nivel laboratorio con materiales compuestos sintetizados utilizando porfirinas sintéticas en muestras de agua naturales provenientes de fuentes de agua superficiales y subterráneas, manantiales, pozos de agua de la subcuenca El Salado que forma parte de la cuenca Presa La Vega-Cocula, en la Región Valles en el estado de Jalisco, en donde en estudios previos se encontraron arsénico, aluminio y boro en concentraciones altas. Finalmente se intentará hacer el mismo trabajo con los materiales compuestos sintetizados utilizando derivados naturales de clorofila y comparar su eficiencia en la adsorción de contaminantes con los materiales compuestos utilizando porfirinas sintéticas.

Anexo I

Experimentación con hojas de caña

Durante el desarrollo del trabajo, al tiempo que se utilizó la hoja del hibisco marítimo se llevó a cabo la extracción de la clorofila a partir de hojas de caña de azúcar, el uso de la planta se pensó debido a que ésta es abundante en la región de los valles y en el periodo de zafra, con la quema de la planta, se busca eliminar la hoja, así que de un producto de desecho se obtendría la materia prima para obtener las clorofilidas y feofórbidos.

En la Figura 77 se pueden observar los espectros de la clorofila (mezcla de clorofilas *Cha*, *Chb* y carotenoides) representada por la línea color verde; el espectro de la mezcla de la clorofila a (*Cha*) y los carotenoides en la línea de color rojo, y el espectro de la mezcla la clorofila-b (*Chb*) con las xantofilas en la línea de color azul, en dicho espectros, se pueden observar las bandas soret que, concuerdan con las longitudes de onda descritas en la sección "Extracción de la clorofila y separación de pigmentos" principalmente para la mezcla que contiene *Cha*, sin embargo las señales de absorción no son muy claras para la mezcla que contiene a la *Chb*, una de las causas podría ser que esta última clorofila se degrada muy rápidamente y por esa razón no se observa en los espectros UV-Vis.

Los carotenos α y β poseen máximos de absorción en el rango de 450-490 nm, en el caso de las xantófilas, una de las más importantes es la luteína que tiene máximos a los 440 nm [97]. En la Figura 78 se pueden observar los espectros de estos dos tipos de compuestos.

De las hojas de caña se extrajo la clorofila y se separaron la clorofila a de la clorofila b cada una con su pigmentos, los espectros fueron obtenidos el mismo día de la separación de los extractos. En la Figura 79 podemos observar sus espectros y que en ellos, las bandas que mejor se definieron (bandas Soret a los 408 y 404 nm) fueron las de la *Cha* y sus carotenoides, contrastantemente, el espectro de *Chb*+xantófilas no se perciben esas bandas importantes características de las clorofilas.

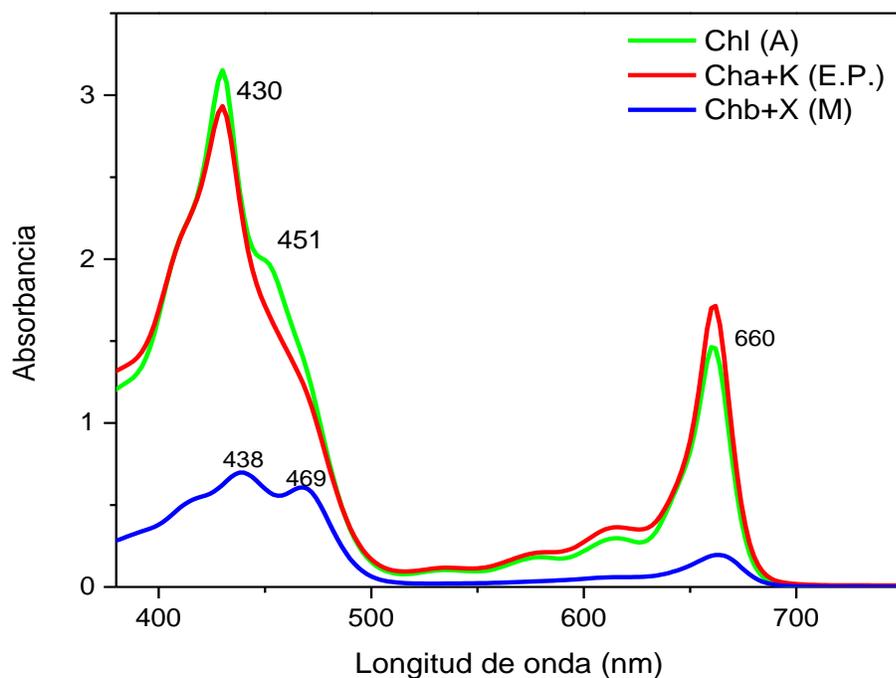


Figura 77. Espectro UV-Vis de la clorofila en acetone (A), clorofila-a y los carotenos en éter de petróleo (E.P.) y las clorofilas-b con las xantofilas en methanol (M).

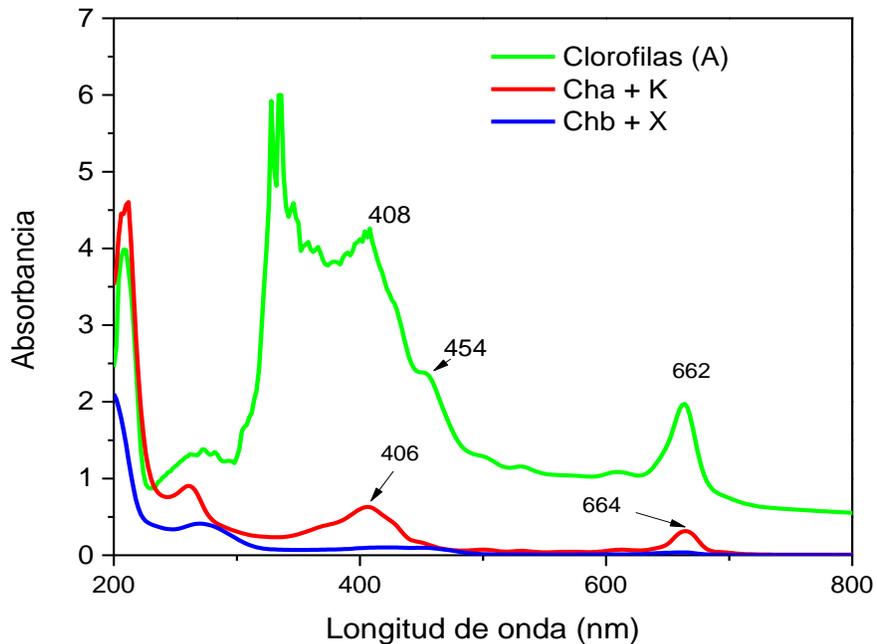


Figura 78. Espectro de absorción de las clorofilas Cha y Chb de hojas secas de caña. (A): Acetona, K: Carotenoides, X: Xantofilas.

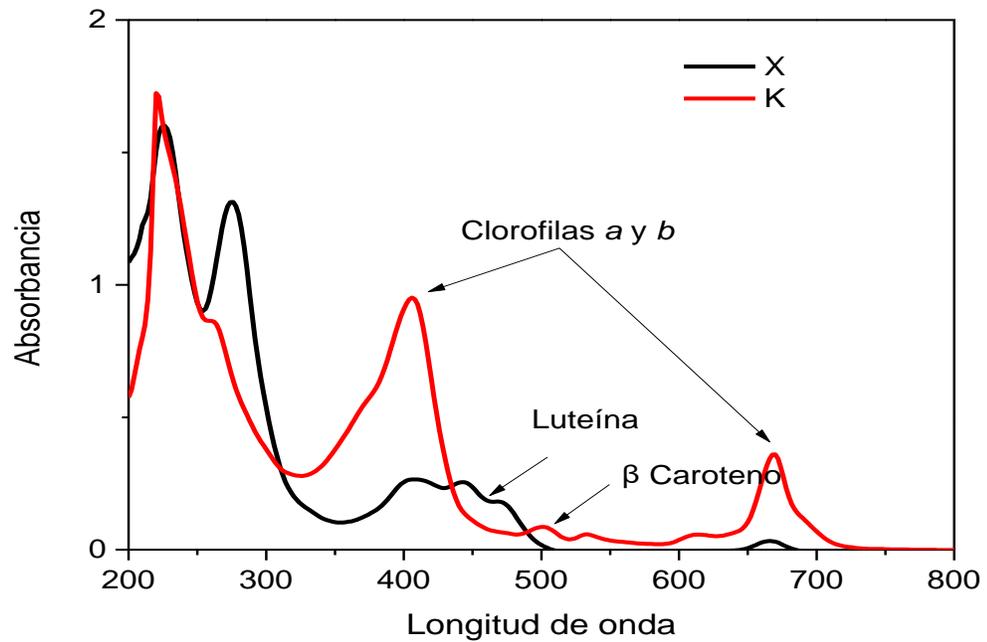


Figura 79. Espectro de los carotenos y de las xantofilas (en solución alcohólica).

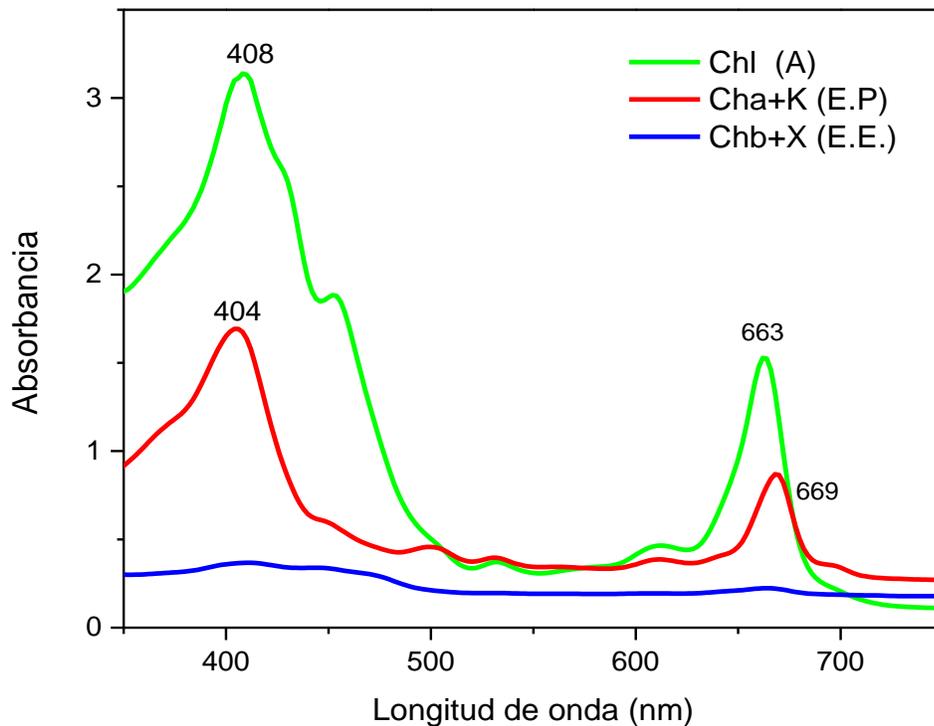


Figura 80. Espectro UV Vis de hojas de caña. La caracterización se realizó el mismo día de extracción. Los solventes en los que estaban disueltas las muestras fueron (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.

Anteriormente se habló de la degradación de la clorofila y sus derivados [98] (ver Figura 56), por lo que, habiendo la posibilidad de que ocurriera, se realizaron mediciones en distinto tiempo para comprobar o descartar dichos cambios. Comparando los espectros de los extractos recién extraídos (Figura 79) y los obtenidos 6 días después (Figura 80), se pueden observar diferencias, siendo notoria la disminución de la absorbancia en ~30%, con esta disminución de intensidad, se observa que las bandas satélite Q (500 y 531 nm) se definen mucho mejor, otra diferencia notable es que la banda Soret tuvo un corrimiento (408→404 nm). Esto es una evidencia muy fuerte de que existe una degradación natural de la clorofila y derivados con el paso del tiempo, por lo tanto fue necesario tomar precauciones al respecto, como por ejemplo el uso inmediato de los compuestos extraídos de plantas tanto para su caracterización como posteriormente para la formación de materiales compuestos.

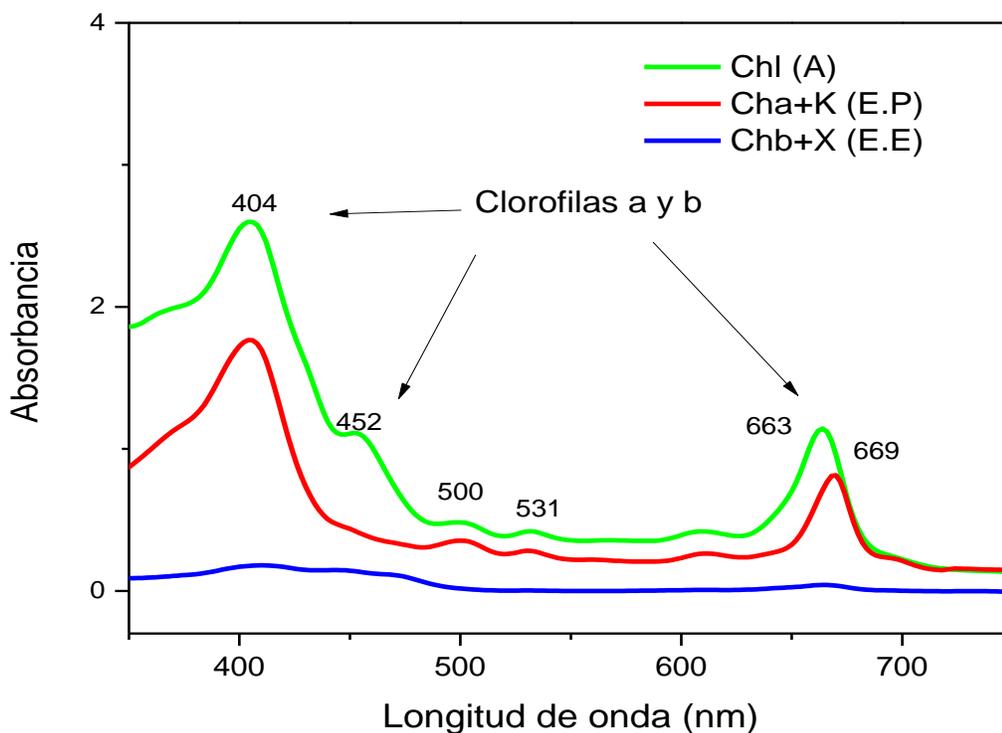


Figura 81. Espectro UV-Vis de hojas de caña (lectura después de 6 días de hecha la extracción). Los solventes en los que estaban disueltas las muestras fueron (A) acetona, (EP) éter de petróleo y (EE) éter etílico.

Es importante mencionar que durante la extracción de clorofila de hojas tanto como de hibisco y de caña de azúcar, se observó que la cantidad de clorofila Cha obtenida es menor en éstas últimas.

Formación de materiales compuestos con hojas de caña

Para la formación del material compuesto por nanotubos de carbono CNT y los derivados de la clorofila, se siguió el método descrito en la sección 2.2 de ésta tesis. Los resultados de la caracterización por espectroscopia UV-Visible se muestran a continuación.

En la Figura 82 se muestran los espectros de los DC, (la clorofila y los feoforbidos) los nanotubos de carbono funcionalizados, estos son blancos contra quien comparamos el espectro del material compuesto CNT10M-DC. Lo que se puede observar es que ni el metanol acuoso ni los CNT10M, no tienen señales que afecten la medición de los materiales compuestos, los cambios que se notan son la disminución de la banda solet, y un desplazamiento de las bandas, en el caso del compuesto CNT10M-Ca, el desplazamiento fue desde los 401 nm a los 407, en el caso de los feoforbidos, la disminución de la banda fue mayor y el desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (413 nm a 417), ambos cambios son indicativos de la interacción de los nanotubos y los derivados.

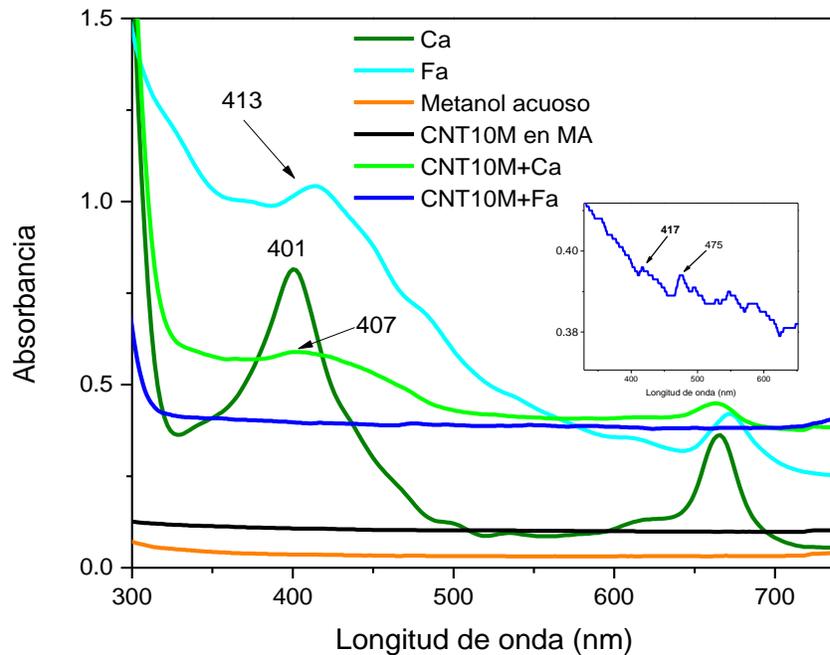


Figura 82. Espectro UV-Vis de los derivados de clorofila extraídos de las hojas de caña y de los materiales compuestos con CNT10M. MA: metanol acuoso.

Nuevamente se analizó la degradación de los materiales compuestos, esta vez después de un periodo de 15 días después de la primera medición, durante ese tiempo las muestras permanecieron en un lugar seco y oscuro a temperatura ambiente (25°C). En la Figura 836 se puede observar que las bandas Soret (416 nm) y satélite (664 nm) en el espectro inicial (espectro 1), parecen desaparecer en el espectro después de 15 días (espectro 2), aunque podría ser que con el paso del tiempo reaccionen mejor con los nanotubos CNT10M y la banda que ahora aparece en los 330 nm sea una combinación de la Ca y de los nanotubos CNT10M.

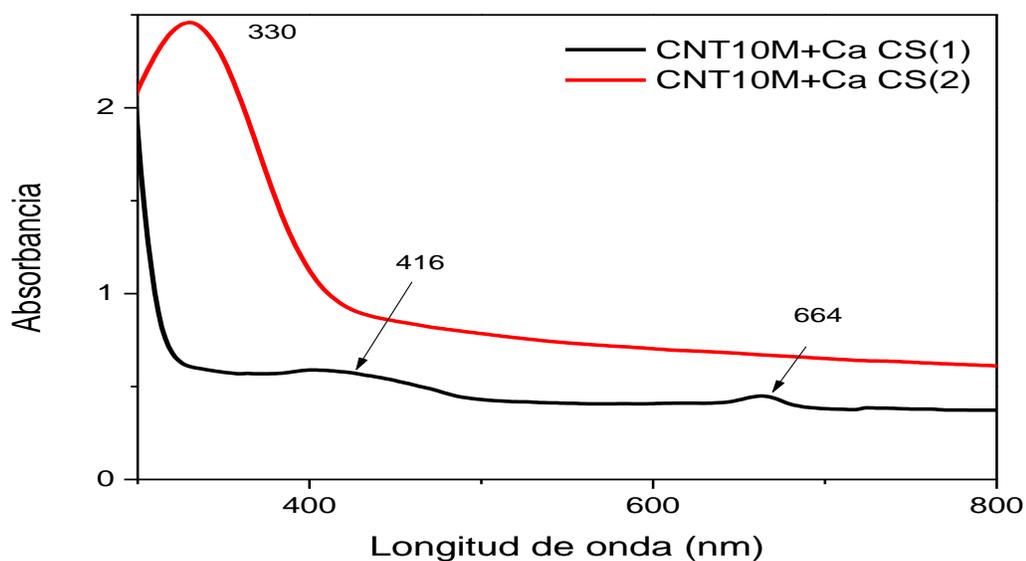


Figura 83. Estudio de estabilidad por UV-Vis del compuesto CNT10M+Ca, Las mediciones se hicieron con 15 días de diferencia, siendo (1) el día 0 y (2) después de transcurrido el tiempo.

En el espectro de la Figura 83, se muestra el compuesto CNT10M+Fa en donde se observa un fenómeno parecido al que ocurre con el compuesto CNT10M+Ca, las bandas que aparecen en el espectro (1) a los 417, 483, 571, ya no se perciben en el espectro (2) en color rojo, y aparece por el contrario una banda muy bien definida en los 330 nm.

Los resultados de la caracterización Raman de los extractos de hojas de caña, que se muestran en la Figura 84, tienen una banda muy intensa en los 942 y 656 cm^{-1} para la clorofilida y para el feofórbido respectivamente, en ambos casos se ven otras dos bandas cercanas a los 2950 y 2842 cm^{-1} .

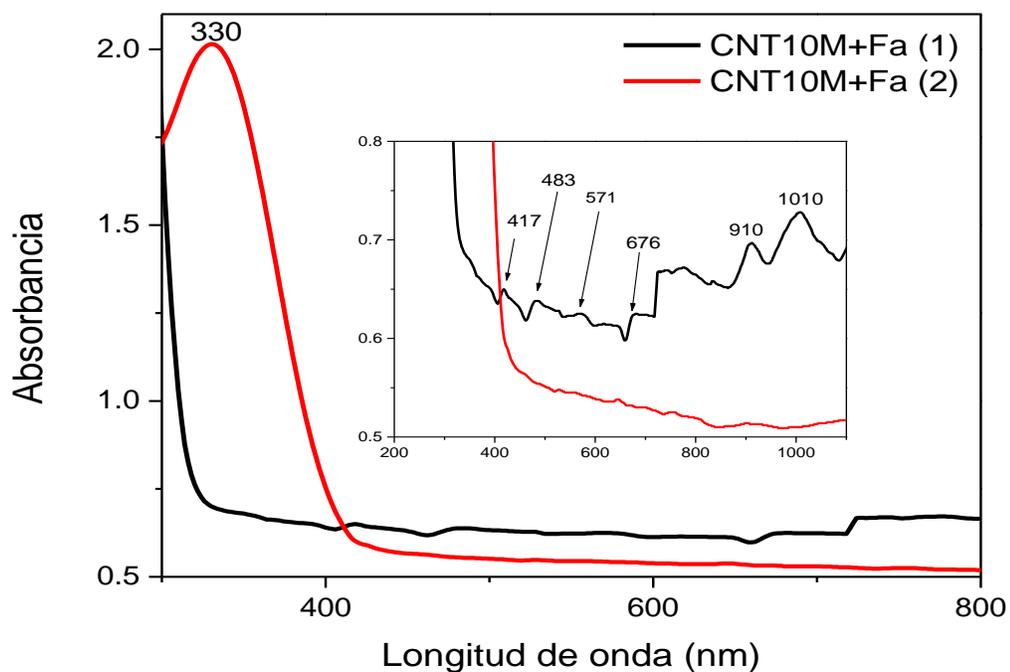


Figura 84. Espectro UV-VIS del compuesto CNT10M+Fa de hojas de caña, analizados con 15 días de diferencia. Espectro (1) con los compuestos recién preparados, espectro (2), después de 15 días.

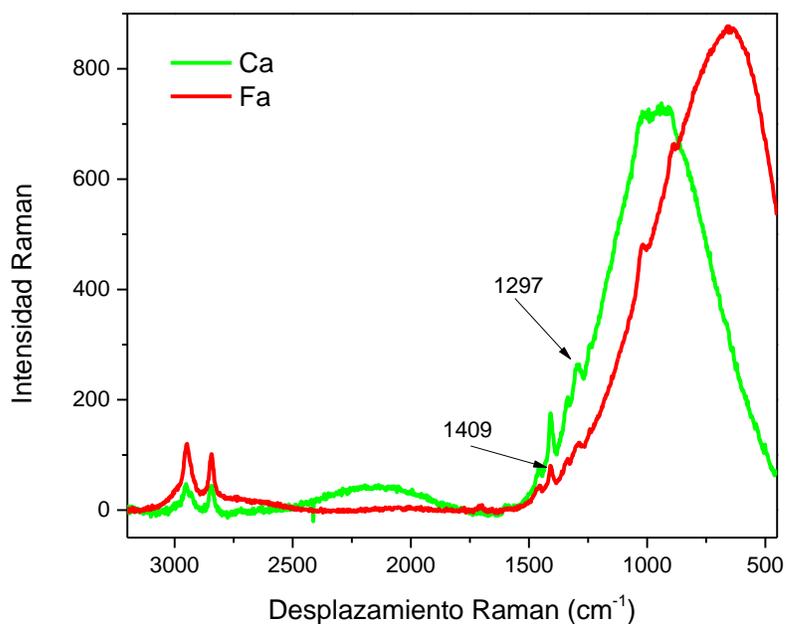


Figura 85. Espectro Raman de los derivados de clorofila: clorofilida-a (Ca) y feofórbido-a(Fa).

Los materiales compuestos basados en nanotubos CNT10M y extractos de hojas de caña, presentan bandas intensas en sitios muy semejantes a los de los extractos puros (Figura 85, 2950 y 2848 cm^{-1}), además de otras bandas, de las cuales, dos de ellas podrían ser asignadas a las bandas *D* y *G* de los CNT ya que están muy cerca de donde éstas aparecen (1550 y 1350 cm^{-1} respectivamente). En el material compuesto CNT10M+Ca esas dos bandas aparecen a 1434 y 1310 cm^{-1} , mientras que en CNT10M+Fa están en 1420 y 1333 cm^{-1} . Las bandas que presentan *blueshift* cambian de 2842 a 2854 cm^{-1} en el material compuesto CNT10M+Fa, y de 1408 a 1426 cm^{-1} en el compuesto CNT10M+Ca.

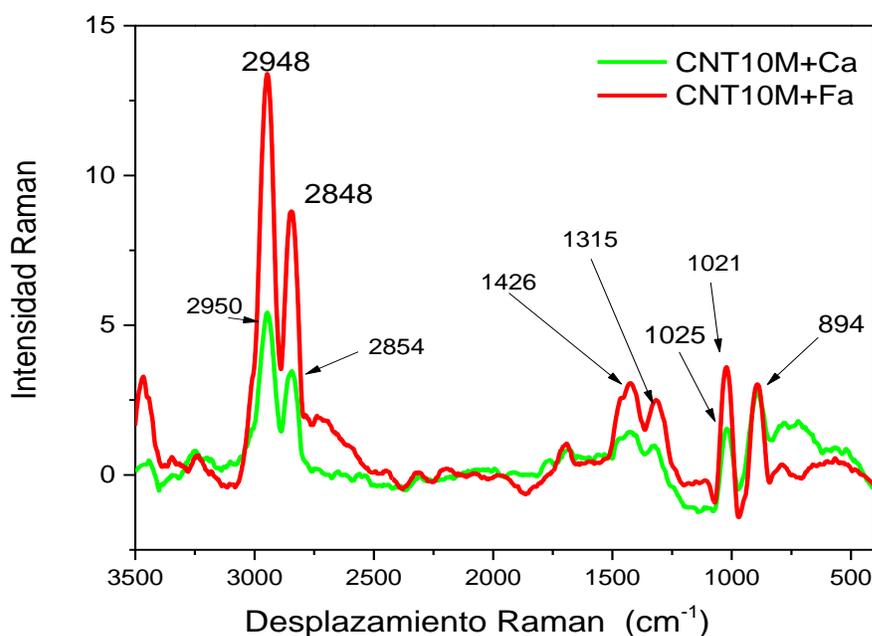


Figura 86. Espectro Raman de materiales compuestos de CNT10M y extractos de hojas de caña.

Caracterización por microscopía de fuerza atómica.

Las siguientes imágenes fueron obtenidas usando la técnica microscopía de fuerza atómica, para ello, se hizo uso del *spin coating* para poder depositar una gota de solución conteniendo material compuesto con nanotubos de carbono y los derivados de clorofila sobre hojas de mica, éste material es

especial para dicha técnica ya que proporciona una superficie limpia y uniforme. En la Figura 87 se muestra la micrografía de lo que posiblemente es un grupo de nanotubos de carbono funcionalizados (*CNT10M*) mezclados con feofórbido-a de hojas de hibisco (*CNT10M+Fa*). En esta imagen se observa algo que parece ser un nanotubo el cual sale de unas masas en forma redondeada que podrían ser los feofórbidos.

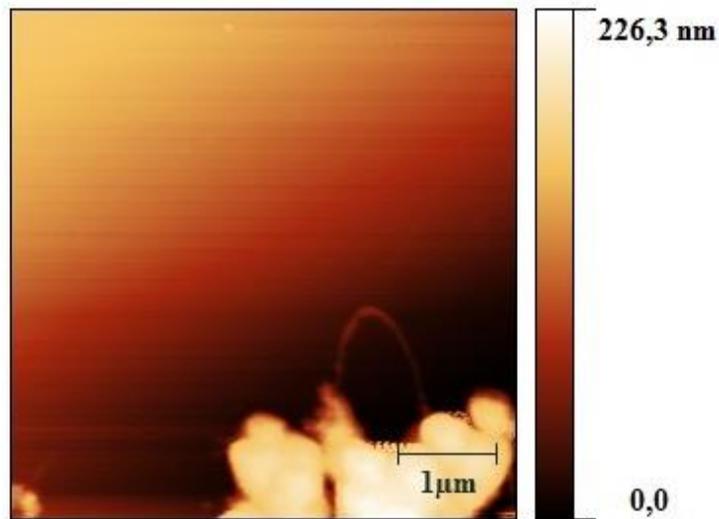


Figura 87. Imagen AFM del compuesto *CNT10M+Fa*.

En la Figura 87 se muestra la micrografía tomada del compuesto de nanotubos funcionalizados (*CNT10M*) con clorofilida-a (*Ca*) de hojas de caña (*CNT10M+Ca*), en las que se pueden observar lo que parecen agregados de nanotubos de carbono, con longitudes de 0.5-1.0 μm y diámetros de 110-380 nm.

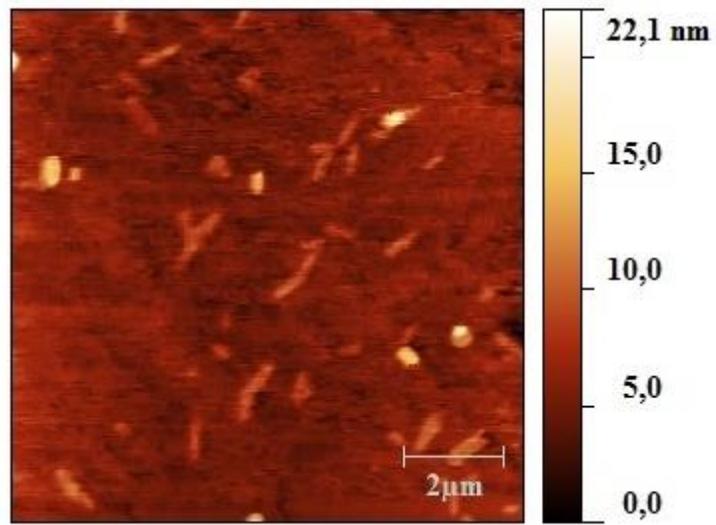


Figura 88. Imagen AFM del compuesto CNT10M+Ca, la Ca se extrajo de hojas de caña.

Con la experimentación y caracterización llevada a cabo hasta este punto, se pueden concluir varios puntos: 1) se logró la separación de los diferentes tipos de clorofila, 2) se observó que ocurre un proceso natural de degradación de clorofilas y derivados, extraídos de fuentes naturales, 3) el hibisco marítimo *Hibiscus Tiliaceus L.*, es una fuente de clorofila más rica que las hojas de caña.

Anexo II

Trabajos publicados

Anexo II.I

Artículo

**Synthesis and characterization of
multiwalled carbon nanotubes-
protoporphyrin IX composites using
acid functionalized or nitrogen
doped carbon nanotubes**



Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-protoporphyrin IX composites using acid functionalized or nitrogen doped carbon nanotubes



Miriam M. Tostado-Plascencia^a, Marciano Sanchez-Tizapa^{a,*}, Adalberto Zamudio-Ojeda^b, Amaury Suárez-Gómez^a, Rocío Castañeda-Valderrama^a, María Alejandra Carreón-Alvarez^a, Juan Pablo Morán-Lázaro^a, Pathiyamattom Joseph-Sebastian^c, Ivan Salgado-Transito^d

^a Departamento de Ciencias Naturales y Exactas, Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara, Carretera Guadalajara-Ameca, Km 45.5, CP. 46600 Ameca, Jalisco, Mexico

^b Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán #1421, esq. Calzada Olímpica, CP. 44430 Guadalajara, Jalisco, Mexico

^c Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, Temixco, Mor. 62580, Mexico

^d CONACYT, Centro de Investigaciones en óptica, - Prof. Constitución 607, Fracc. Reserva Loma Bonita, C.P. 20200 Aguascalientes, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 August 2016

Received in revised form 13 September 2016

Accepted 14 September 2016

Available online 08 October 2016

Keywords:

Multiwalled

Carbon nanotube

Protoporphyrin

Conjugate

Composite material

Raman spectroscopy

ABSTRACT

In this research we describe the synthesis and characterization of composite materials based on multiwalled carbon nanotubes and protoporphyrin IX. We compare the results of using three types of carbon nanotubes: pristine (diameter < 10 nm), acid functionalized (diameter < 10 nm), and nitrogen doped carbon nanotubes (diameter ≈ 20 nm). Carbon nanotubes were mixed with protoporphyrin IX via two simple and straightforward methods using sonication, or heating-stirring. The characterization of the composites was done by Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, ultraviolet-visible and fluorescence spectroscopy and infrared spectroscopy. A diversity of coatings of the nanotubes by protoporphyrin were obtained depending on the type of nanotube used or the method of synthesis. Some carbon nanotubes increased their diameter up to 40% after the reaction with protoporphyrin. Percentages by weight up to 20% of protoporphyrin were measured by thermogravimetric analysis. We obtained experimental evidences by different techniques of the electronic interaction and the formation of covalent bonds between both constituents, above all for the composites using nanotubes < 10 nm in diameter. Some of these evidences were ~98% of fluorescence quenching, reduction in the intensity of the absorption bands in ultraviolet visible spectroscopy, strong reduction in the intensity of some bands in Raman spectroscopy, red and blue shifts, as well as the presence of new absorption bands in infrared spectroscopy. Nitrogen doped carbon nanotubes showed low chemical reactivity to protoporphyrin IX, perhaps due to their lower acceptor character as they could have charge transfer from nitrogen dopants to the nanotube network, or because of their metallic character.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon nanotubes (CNT) have held a fundamental role in the field of nanotechnology due to their unique structural, mechanical and electronic properties [1,2,3]. Carbon nanotubes have high conductivity and large aspect ratio which help them to form a network of conductive tubes. Outstanding mechanical properties of carbon nanotubes are derived from a combination of stiffness, strength, and tenacity [4,5,6]. Their interesting electronic and mechanical properties can be used in numerous applications, such as field-emission displays, [7] nanocomposite materials [8], nanosensors, [9,10] and logic elements [11]. Another important application is the use to control the pollution due to its

strong affinity for the organic pollutants and heavy metals [12,13,14]. However despite having excellent physical properties, they have a weak chemical reactivity on its surface, which inhibits some of its possible applications. To overcome this problem, is necessary to perform the functionalization of its outer walls by chemical or physical oxidation treatments [15,16]. Another important modification technique of CNT is the grafting of several molecules to the wall of carbon nanotubes for specific purposes. It has been observed that the addition of –COOH groups reduce the bioactivity and pathogenicity of the nanotubes [17]. The tailoring of glassy carbon electrodes with carbon nanotubes has been reported for the detection of low potential β-nicotinamide adenine dinucleotide [18]. Another important application of carbon nanotubes composites is the combination with polymers, changing the mechanical properties [19,20], or changing the electrical properties [21]. The influence of chemical cross-links between a single-walled nanotube and a polymer matrix has also been studied [22].

* Corresponding author.

E-mail address: msanchez@valles.udg.mx (M. Sanchez-Tizapa).

A promising field of research in CNT composites is the union of the nanotubes with porphyrins or compounds derived from chlorophyll. The study of these type of composites is interesting because CNT are well known by their electron acceptor properties, and porphyrins have donor properties, therefore the union of both materials produces composites with new properties [23]. There are several studies about the interaction between both materials, most of them have used single walled carbon nanotubes (SWCNT) as it is more easy to get porphyrins grafted to this type of nanotubes, compared with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). Composites of poly(methyl methacrylate) carrying porphyrin units with SWCNT showed quenching of the photoexcitation of the chromophores resulting in the creation of long-lived radical ion pairs [24]. Evidences of energy transfer in non-covalent carbon nanotube/tetraphenylporphyrin composites have been found from photoluminescence excitation experiments, it was found a tremendous increase in the porphyrin recovery upon incorporation in the composite [25]. Satake et al. synthesized porphyrin/SWCNT composites by condensation of tetraformylporphyrins and diaminopyrenes on carbon nanotubes, the degree of interaction between single walled carbon nanotubes and porphyrin was evaluated by ultraviolet-visible and fluorescence. The Soret and Q bands of porphyrin moieties were significantly broadened and the fluorescence was almost quenched [26]. A derivatized porphyrin with long alkyl chains, 5,10,15,20-tetrakis(hexadecyloxyphenyl)-21H,23H-porphine, has been found to be selective toward semiconducting SWCNT in presumably non-covalent interactions, resulting in significantly enriched semiconducting single walled carbon nanotubes in the solubilized sample and predominantly metallic SWCNT in the residual solid sample according to Raman, near-infrared absorption, and bulk conductivity characterizations [27]. Murakami et al. reported the first finding about porphyrin molecules dissolving SWCNT in organic solutions [28]. The research of Bassioui et al. is important because they used different experimental techniques as well as molecular mechanics calculations to analyze the adsorption of meso-tetraphenylporphine, and hemin (a natural porphyrin), onto the surface of SWCNT, they found that the strongest interaction was with SWCNT. Specifically Co-tetraphenylporphine, was able to intercalate and considerably disperse SWCNT bundles [29].

There are fewer reports about composites of MWCNT with protoporphyrin IX (PIX), as multiwalled nanotubes are less reactive compared with SWCNT. MWCNT mixed with PIX have been used in photoactivated antimicrobial studies and were found highly effective against *Staphylococcus aureus* upon irradiation with visible light [30], and in the tracking technologies of carbon nanotubes in vitro and in vivo experiments [31]. However we had not found exhaustive reports about the synthesis and characterization of composites based on protoporphyrin IX and multiwalled carbon nanotubes. In this work we present the synthesis and characterization of composite materials based on MWCNT and PIX. Methods of synthesis adapted from syntheses reported for SWCNT are presented. The comparison of the use of three types of carbon nanotubes: pristine (diameter <10 nm), acid functionalized (diameter <10 nm), and nitrogen doped carbon nanotubes (diameter ~20 nm) is reported.

2. Materials and methods

Pristine carbon nanotubes (CNTP) were obtained from Nanostructured and Amorphous Materials Inc. and were used as received. CNTP were acid-oxidized by sonication for 1 h in a solution of nitric acid 10 M and sulfuric acid 1 M, these nanotubes will be called as CNT10M. After the process of oxidation, CNT10M were rinsed and filtered with deionized water until the filtered water had neutral pH. Nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes (CNxMWNT's) were synthesized by pyrolyzing a ferrocene/benzylamine solution [32,33]. The aqueous solution containing 2.5% by weight of ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) was obtained from Sigma-Aldrich $\geq 99.97\%$, and was dissolved in benzylamine ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) Sigma-Aldrich 98%. The latter acted as the nitrogen source.

The solution was introduced inside an aerosol generator [34], and the mist produced by the generator was directed (using a silica tube) to a furnace operated at 850 °C. The carrier gas was Ar flowing at a rate of 2.5 L/min. The reaction was set to 15 min, and CNxMWNT's rugs were deposited on the inner surface of the silica tube. Samples were obtained by scratching the inner surface of the silica tube. The PIX powder was obtained from Sigma-Aldrich Corp. $\geq 95\%$ and was used as received. Two methods were carried out to prepare the composites, in both methods the three types of carbon nanotubes were used. Method 1 (M1), 40 mg of MWCNT were dispersed in 20 mL of *N,N*-dimethylformamide (*N,N*-DMF $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), and the mixture was sonicated for 15 min. After that, 10 mg of PIX were suspended in 5 mL of *N,N*-DMF and were added to the CNT solution, all the mixture was sonicated for 60 min. Method 2 (M2), 20 mg of MWCNT were dispersed in 10 mL of *N,N*-DMF by sonication for 15 min, after, 5 mg of PIX previously dispersed in 5 mL of *N,N*-DMF were added, and the mixture was stirred for 24 h at 75 °C. The latter procedure was adapted from the methodology of Zhao et al. [35]. In both methods some aliquots were taken before filtering, in order to carry out optical characterizations. The mixture was filtered using Whatman filter, (110 nm of pore diameter). The powders were washed until the filtered water had neutral pH, after were dried at 60–75 °C. Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy was done in a Shimadzu 3600 spectrophotometer. Raman spectroscopy was carried out in a Raman DXR microscope of ThermoScientific using laser with 633 nm of wavelength. Fluorescence spectroscopy was done in a Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, the excitation wavelength was 402 nm. Infrared studies (Attenuated total reflectance, ATR) were done in a Varian-660 unit. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was carried out using a Hitachi S-5500 scanning electron microscope, and a Jeol JSM-7800F field emission scanning electron microscope. Measurements of the diameter of carbon nanotubes were realized using the software Gwyddion (Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out using a TA Instruments Q500 analyzer; the conditions of the analysis were in a flux of oxygen of 5 mL/min and a heating ramp of 10 °C/min in the range from 25 to 800 °C.

3. Results and discussion

Protoporphyrin IX (Fig. 1) is a tetrapyrrole containing 4 methyl, 2 propionic and 2 vinyl side chains, this molecule is a metabolic precursor for hemes, cytochrome c and chlorophyll. PIX is produced by oxidation of the methylene bridge of protoporphyrinogen by the enzyme protoporphyrinogen oxidase. PIX was chosen because it has two carboxyl groups ($-\text{COOH}$) that increase its possibility to react with carbon nanotubes in order to overcome the low reactivity of MWCNT that has been an obstacle for the synthesis of MWCNT-porphyrins composites with high grade of interaction.

Fig. 2 shows the Raman spectra of the carbon nanotubes. We observed the characteristic spectra of multiwalled carbon nanotubes, as the disorder band (D) was present and there were no radial breathing mode band. The main difference among the nanotubes was the disorder index (D_i) calculated from the relation between the intensities of the disorder band (I_D) and the graphene band (I_G), $D_i = I_D/I_G$. The sharp and well defined Raman peaks observed for CNTP indicated that these nanotubes had few defects. It could be also observed that the functionalization of nanotubes produced an increase of ~30% in the intensity of the disorder band (see Table 1). The increase in I_D means that CNT10M had several defects, for example broken bonds and there was the formation of oxidized groups ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$) grafted to the nanotubes wall [36]. In the case of CNxMWNT's the significant increase in the D_i implied the presence of nitrogen dopants and defects in this type of nanotubes, and a possible charge transfer from nitrogen dopants to the carbon atoms [37].

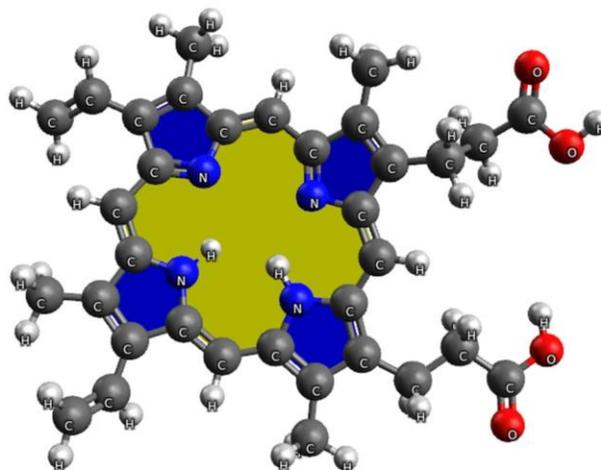


Fig. 1. Protoporphyrin IX molecule.

Fig. 3 shows the Raman spectrum of the solvent *N,N*-DMF that was used in the syntheses, as well as the spectra of the nanotubes dispersed in *N,N*-DMF, the spectra of CNT10M and CNxMWNT's were vertically translated. It was observed in carbon nanotubes spectra that the G and D bands were lost and the intensity of *N,N*-DMF bands diminished strongly. Fig. 4a) shows the Raman spectra of the composites synthesized by the method M1 (sonication) compared with the spectrum of PIX. PIX showed a main peak at 1542 cm^{-1} , and there was a strong decrease in the intensity of this peak for the composites with the three types of nanotubes. There was also the shift of main peak to 1530, 1529, and 1540 cm^{-1} for CNxMWNT's-PIX, CNTP-PIX and CNT10M-PIX respectively. The shift to lower energies (bathochromic shift or redshift) is indicative of the formation of supramolecular assemblies i.e. the formation of *J* aggregates. This fact suggests the formation of conjugates CNT-PIX via the formation of a PIX monolayer covering the surface of the nanotubes [38]. There was also the increase of the intensity of another band at $\sim 935\text{ cm}^{-1}$ for the composites. An even more stronger

redshift was observed for the second band to 912 and 900 cm^{-1} for CNTP-PIX and CNT10M-PIX respectively. The interaction between CNT and PIX could be occurring because of stronger interactions between π electrons of PIX with π electrons of CNT. From the Fig. 4a) it could be deduced that among the materials synthesized by method M1 the stronger interaction was between PIX and CNT10M. Regarding to materials synthesized by the method M2 (heating-stirring, Fig. 4b and c) it could be seen an even more stronger decrease up to one order for the band at 1542 cm^{-1} . A shift to 1517, 1545 and 1533 cm^{-1} was also observed for CNxMWNT's-PIX, CNT10M-PIX respectively. The redshift observed for CNxMWNT's-PIX and CNTP-PIX associated with the reduction in the intensity is indicative again of the formation of *J* aggregates, however the slight hypsochromic shift (shift to higher energies) observed for CNT10M-PIX could be indicative of the formation of *H* aggregates, it could be because of a stronger interaction between CNT10M and PIX, throughout the formation of aggregates of the type CNT-PIX-PIX-CNT [38]. For this method the best interaction of PIX was with CNTP as the intensity was the lowest. This is an advantage because carbon nanotubes could be used without any treatment to synthesize these composites. Summarizing, it is clear that the method M2 produces composites with stronger interaction between carbon nanotubes and PIX than the method M1. Among the composites synthesized by the method M2, the stronger interaction of PIX was with CNTP. On the other side, in the method M1 the strongest interaction of PIX was with CNT10M.

The results of FESEM were grouped according to the type of the carbon nanotubes. Fig. 5 shows the changes in the morphology of CNTP as they were mixed with PIX. Fig. 5a) is the image of CNTP, the diameter of these nanotubes was $\sim 9.2\text{ nm}$ (Table 2), according to the supplier data ($<10\text{ nm}$). CNTP-PIX composite synthesized by method M1 (Fig. 5b) did not show visible change, these sample showed an average diameter of $\sim 8.8\text{ nm}$. Nevertheless, several facts as the quenching of the PIX signal

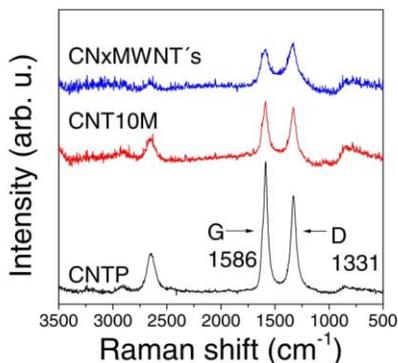


Fig. 2. Raman spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes.

Table 1
Disorder index of carbon nanotubes calculated from Raman spectroscopy.

Material	$D_1 = I_D/I_G$
Pristine multiwalled carbon nanotubes (CNTP)	0.72
Acid functionalized multiwalled carbon nanotubes (CNT10M)	0.95
Nitrogen doped carbon nanotubes multiwalled (CNxMWNT's)	1.17

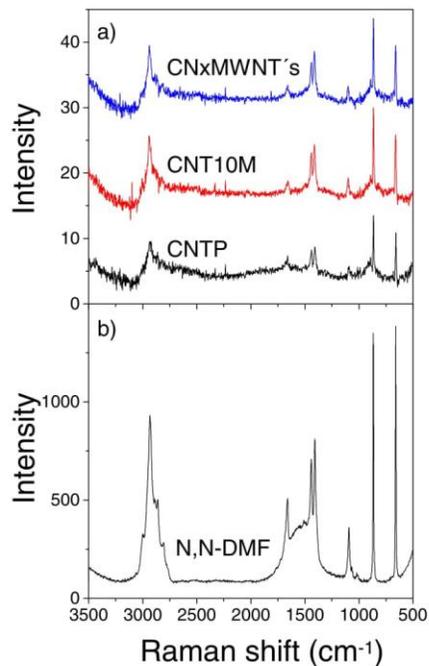


Fig. 3. Raman spectroscopy of: a) carbon nanotubes dispersed in *N,N*-DMF; b) *N,N*-DMF.

in the Raman measurement, the accumulation of samples to the right in the histogram, and the fact that was easy to obtain clearer images for this sample suggest that there was a thin film of PIX covering CNT. The composite CNTP-PIX synthesized by the method M2 is presented in Fig. 5c. The diameter increased to ~12.9 nm, representing an increase of ~40% relative to CNTP, this was the highest increase among all the samples (see Table 2), this increase was in agreement with the strongest quenching of the signal of the PIX at 1542 cm^{-1} in Raman spectra (Fig. 4c). It seemed to be that there were two kinds of interactions for this sample: 1) the formation of the bond CNTP-PIX, and 2) the formation of the complex CNTP-PIX-PIX-CNTP for glued carbon nanotubes, however, in the Raman spectra (Fig. 4c) a significant red shift was observed, therefore the first type of interaction might be predominant.

Fig. 6 shows the changes in the morphology of CNT10M and its composites. CNT10M nanotubes showed some shortening and the diameter was reduced to ~7.9 nm (reduction of ~14%, Fig. 6a). The effect of the sonication on the synthesis of the method M1 is shown in Fig. 6b). It was observed that there was the attachment of PIX on CNT, however it seems that there was not a uniform covering but a localized and porous coating on the surface of entangled CNT, this fact is in agreement with the results of Raman spectroscopy (Fig. 4a), where this composite showed the strongest decrease in the signal of PIX among the composites synthesized by the M1. The effect of acid functionalization could be appreciated in Figs. 5b and 6b), i.e. CNTP were covered with a thin film of PIX when they were treated by method M1 (Fig. 5b), while for CNT10M there was an easy and fast reaction between CNT10M and PIX (Fig. 6b), however the reaction was localized in some points, above all on exposed CNT. The morphology of the composite

CNT10M-PIX synthesized by the method M2 is shown in Fig. 6c). Practically there was no difference in diameter (~8.1 nm vs. 7.9 nm of CNT10M), nonetheless, we could observe a uniform and thin film of PIX covering the CNT10M. Despite of the thin film the quenching of the signal of the PIX in Raman spectra (Fig. 4c) was twice stronger compared with the strongest quenching of composites synthesized by

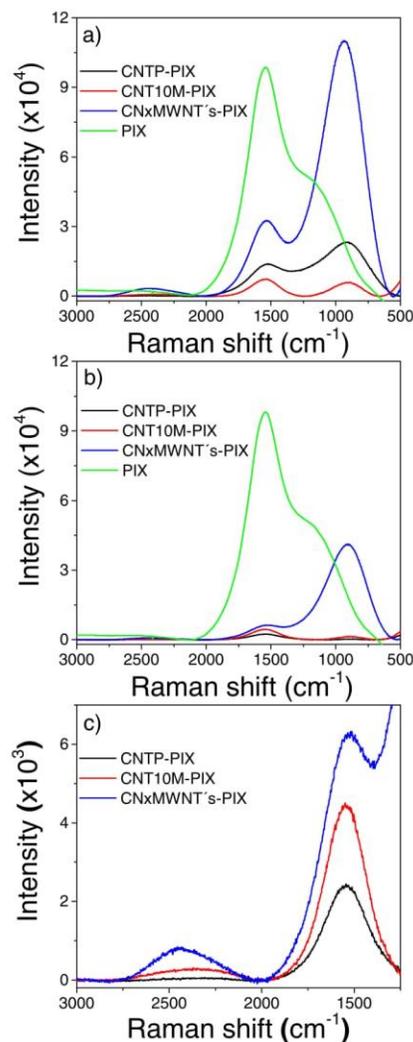


Fig. 4. Raman spectroscopy of solutions of PIX and composites of carbon nanotubes-PIX synthesized by: a) method 1 (sonication); b) method 2 (heating and stirring); c) vertical zoom of Figure b) to show the vibrational modes of the composites. *N,N*-DMF was the used solvent.

method M1. Another remarkable point is the fact that only for this sample we observed a slight hypsochromic shift in Raman measurements, suggesting the predominance of *H* aggregates. It could be observed also that most of the carbon nanotubes were glued, this fact could be another indicative of the formation of *H* aggregates, i.e. the formation of supramolecular interactions of the type CNT10M-PIX-PIX-CNT10M.

FESEM results of CNxMWNT's are shown in Fig. 7. The diameter of the as received nanotubes was ~21.9 nm (Fig. 7a), and there was no significant change in this parameter when CNxMWNT's were treated by the method M1 (~21.8 nm, Fig. 7b, Table 2). For CNxMWNT's treated by the method M2 there was a small increase in the diameter (~22.5 nm, Fig. 7c, Table 2). There were not important changes for CNxMWNT's treated by M1, in contrast, for CNxMWNT's treated by M2 we could see that the roughness of the nanotubes surface was increased compared with the flat surface of the nanotubes as received. The increased roughness and the slight increase in the diameter for this composite were in agreement with the decrease of the Raman signal. It was noteworthy that CNxMWNT's treated by the method M2

showed a quenching in the Raman signal up to one order higher compared with CNxMWNT's treated by M1 suggesting a stronger interaction.

Fig. 8 shows the TGA analysis of PIX, there were 3 main stages in the process of thermal decomposition. Analyzing the PIX (Fig. 1), this molecule is a macrocyclic ring with methyl and —COOH groups attached. The molecular mass of the PIX molecule is 562 g/mol, being the mass of the ring 54% of the total mass, correlating this data with the thermogram we could deduce that the initial 26% of the mass loss (25–360 °C) could be assigned to the breaking and decomposition of some more reactive and external double bonds outside of the ring (—C=C—, >C=O). The second part of the thermogram (50%, 360–540 °C) could be assigned to the thermal decomposition of the macrocyclic ring, in agreement with the research of Pop et al., who have reported that the decomposition of the ring occurs at temperatures in the range of 350–900 °C [39]. Finally, the last 24% mass loss (540–650 °C) could be assigned to the decomposition of the remaining parts with strong single bonds. The TGA analysis of the composites synthesized by method M1 is

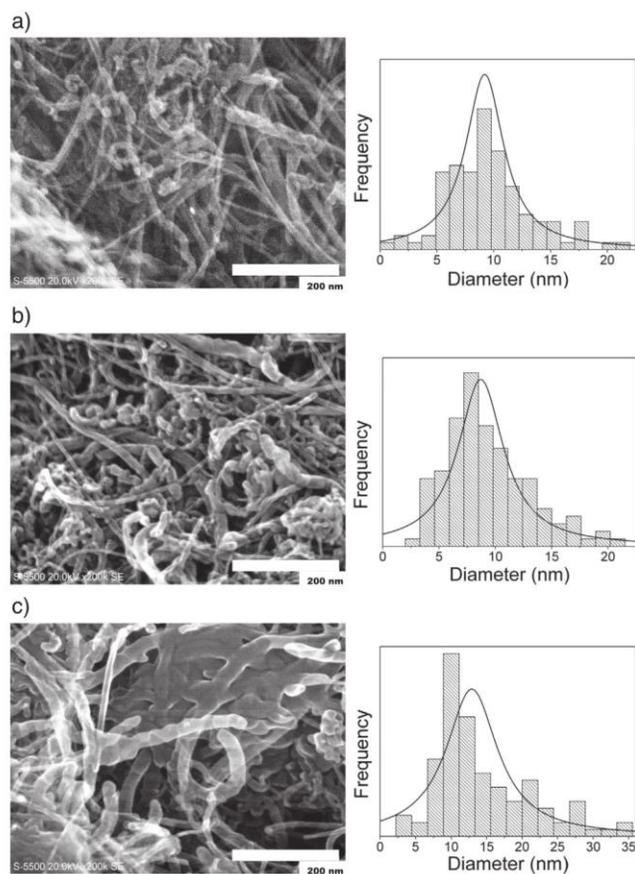


Fig. 5. FESEM images of CNTP and composites CNTP-PIX, a) CNTP; b) CNTP-PIX synthesized by method M1; c) CNTP-PIX synthesized by method M2.

Table 2
Carbon nanotubes representative diameter.

CNT	Initial diameter (nm)	Method M1 (nm)	Method M2 (nm)
CNT			
CNTP	9.2	8.8	12.9
CNT10M	7.9	10.3	8.1
CN _x MWNT's	21.9	21.8	22.5

presented in Fig. 9, and Table 3 summarizes the decomposition temperatures of the composites, as well as the percentage by weight of PIX calculated from thermograms. Percentages of PIX in the composites synthesized by method M1 was low (~10%), but this result was similar with previous reports using MWCNT (8–9%) and SWCNT (~22%) [40]. The main difference between carbon nanotubes and their respective composites was a shift of decompositions to lower temperatures,

however in the graph of the derivatives only one important peak was observed.

For the composites prepared by the method M2 (Fig. 10) there was a significant increase in the percentage by weight of PIX (~20% for CNTP-PIX and CNT10M-PIX). Besides the high percentage of PIX, there was the presence of even more decomposition peaks (at lower temperatures) than for PIX alone. The TGA results were in agreement with the results of Raman spectra and FESEM studies reported above. i.e. for method M1 the stronger interaction was between PIX and CNT10M and for method M2 the stronger interaction was between PIX and CNTP. Comparing the graphs of the derivatives (Figs. 9b and 10b) and regarding the composites CNTP-PIX and CNT10M-PIX we can see faster decompositions for composites synthesized by the method M1 compared with the decompositions of CNTP and CNT10M respectively. For composites coming from method M2 the decompositions were slower than the ones of CNTP and CNT10M. The most remarkable change was observed

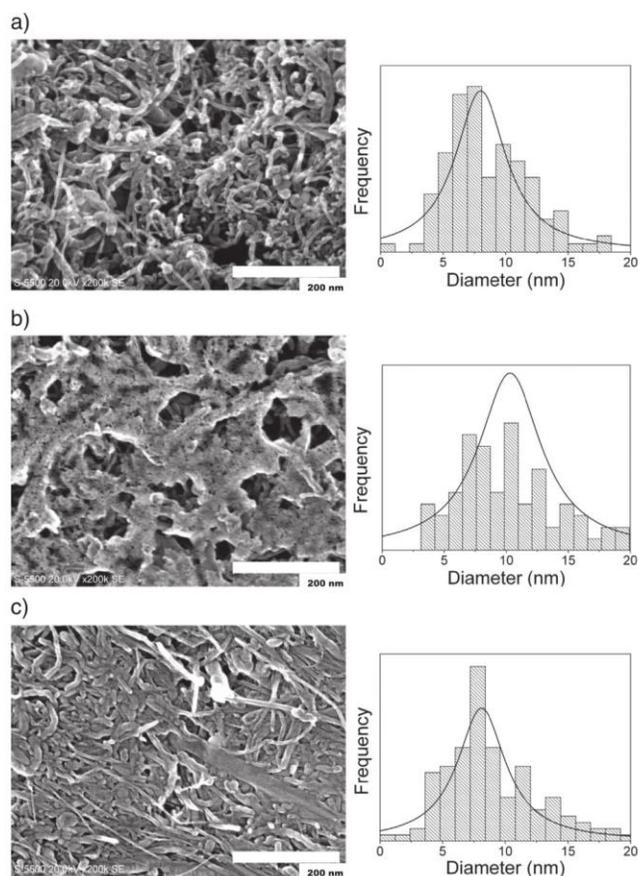


Fig. 6. FESEM images of CNT10M and composites CNT10M-PIX. a) CNT10M; b) CNT10M-PIX synthesized by method M1; c) CNT10M-PIX synthesized by method M2.

for CNTP-PIX synthesized by M1 that presented 86% faster decomposition compared with CNTP, while, the same compound synthesized by M2 showed 30% slower decomposition. When we saw at the FESEM figures we could see that the composites synthesized by M1 have several void spaces between carbon nanotubes, contrary to composites synthesized by M2 that show complete PIX coatings covering the nanotubes. The void spaces in M1 composites could let the entry of oxygen inside the entangled carbon nanotubes enabling the faster combustion, or it could also be possible that some PIX molecules grafted in the carbon nanotubes wall could work as ignition points, both phenomena could accelerate the decomposition of CNT. In the case of composites synthesized by method M2 the slowing of the decomposition could be explained because of the formation of a continuous PIX layer on nanotubes surface protecting them from oxidation and slowing the overall thermal decomposition. In the case of CNxMWNT's-PIX we observed a decrease in the decomposition speed relative to CNxMWNT's

alone (16% for M1, 22% for M2). Following the same reasoning used for nanotubes < 10 nm in diameter, we could deduce that a thin and uniform film of PIX was covering CNxMWNT's treated by method M1, and a more thicker PIX layer was formed in the surface of the nanotubes treated by method M2.

UV-VIS spectroscopy results of composites synthesized by method M1 are shown in Fig. 11. UV-VIS spectroscopy measurements of composites synthesized by method M1 are presented in the Fig. 11a). The spectra of *N,N*-DMF and CNTP have no special characteristics in the range of study. Only the spectrum of CNTP is shown because the spectra of CNT10M and CNxMWNT's were similar. The spectrum of PIX show the characteristic Soret band at 405 nm and up to four Q bands (506, 540, 576, and 631 nm). Table 4 shows changes in the heights of the Soret band for the different materials. The absorption spectra of all the composites show evidences of the presence of both constituents. The strongest interaction was with CNT10M as the Soret band almost

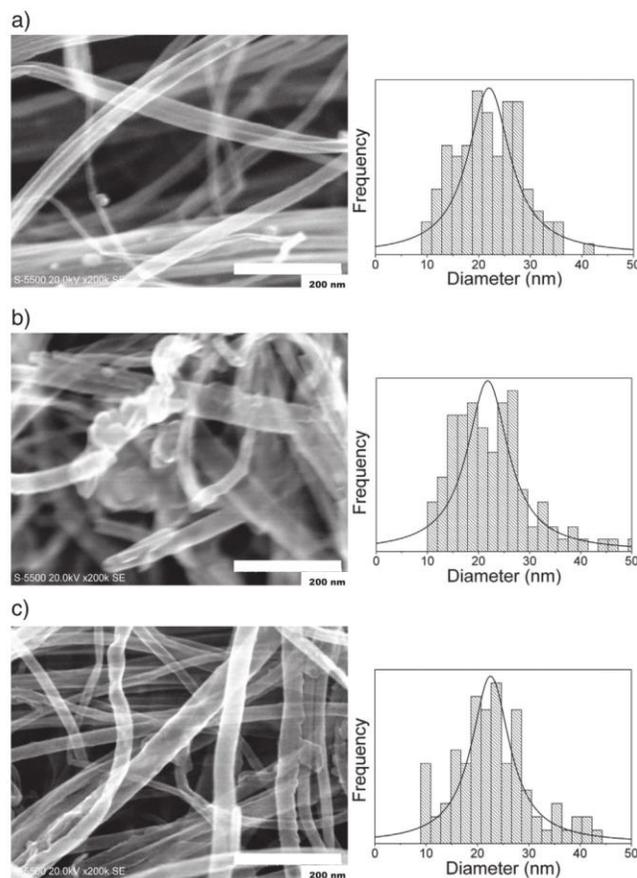


Fig. 7. FESEM images of CNxMWNT's and composites CNxMWNT's-PIX, a) CNxMWNT's; b) CNxMWNT's-PIX synthesized by method M1; c) CNxMWNT's-PIX synthesized by method M2.

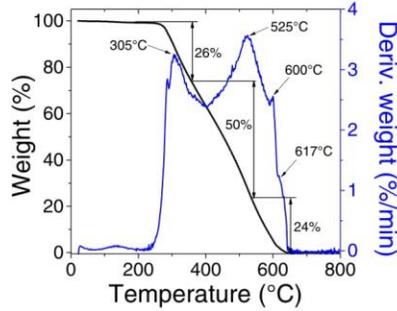


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of PIX.

disappeared and the Q bands became not visible, this results was in accordance with all the characterizations shown above. This effect could be due to the strong π plasmon absorption bands of CNT throughout the visible part of the spectrum, that completely mask the transitions of PIX [41]. Associated with the quenching of the absorption, a redshift of the Soret band was observed, evidencing the formation of J aggregates. On the other side, for CNTP-PIX it was observed a small blueshift of 2–3 nm for Q bands suggesting the possibility of the formation of H

Table 3
Thermal decomposition temperature of materials and percentage by weight of PIX in composites.

Method	Material	Decomposition temperature (°C)	Percentage by weight of PIX (%)
M1 (sonication)	CNTP	601	–
	CNT10M	616	–
	CNxMWNT's	545	–
	PIX	305, 525, 600, 617	–
	CNTP-PIX	596	10
M2 (heating and stirring)	CNT10M-PIX	590	11
	CNxMWNT's-PIX	538	5
	CNTP-PIX	318, 437, 532, 569, 583	23
	CNT10M-PIX	594	19
	CNxMWNT's-PIX	539	4

aggregates. The UV-VIS spectra of the composites synthesized by method M2 are shown in the Fig. 11b). Comparing the absorption spectra of these composites, all of them showed similar changes, as it can be deduced from the changes in the height of the Soret band (Table 4). In general, we could say that – in line with previous characterizations – in most of the cases there was strong electronic transference between both constituents of the composites.

Another characterization to know the extent of the electronic communication between PIX and carbon nanotubes was the measurement of the fluorescence (Fig. 12). The PIX showed two fluorescence bands,

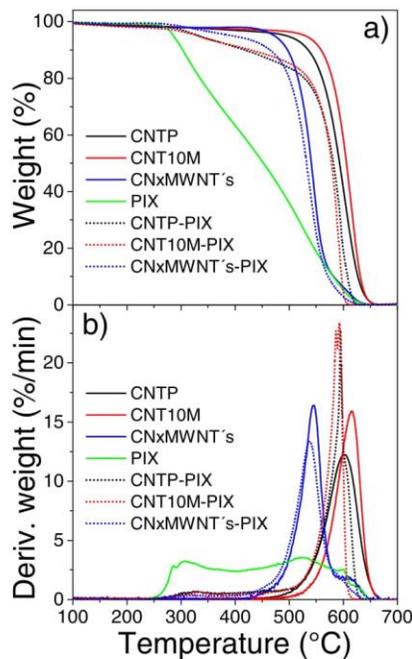


Fig. 9. Thermogravimetric analysis of composites synthesized by method M1 (sonication), a) weight loss; b) derivatives of the percentage related to time.

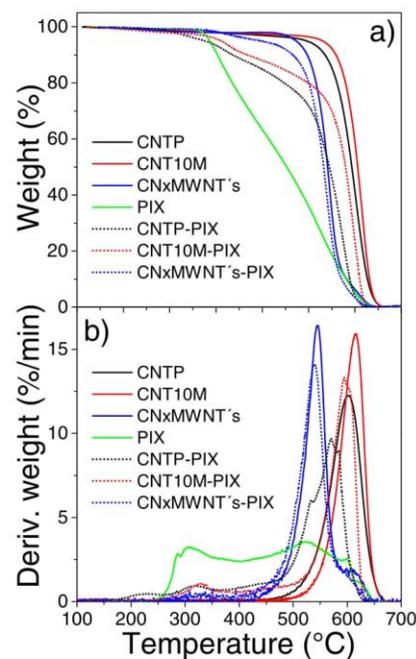


Fig. 10. Thermogravimetric analysis of composites synthesized by method M2 (heating and stirring), a) weight loss; b) derivatives of the percentage related to time.

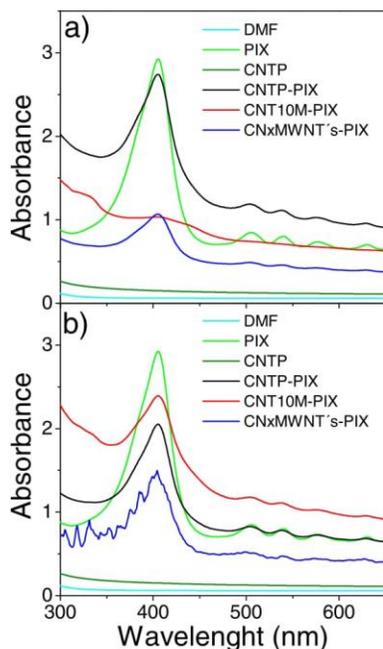


Fig. 11. UV-VIS spectroscopy of composite materials, a) composites synthesized by method M1; b) composites synthesized by method M2.

the first one at ~ 637 nm and the second one at ~ 700 nm. According to the material safety data sheet, its emission should have been appeared at 633 nm, therefore, considering the maxima at 637 nm, and setting the spectra of the composites in relation with the spectrum of PIX, a fluorescence quenching of $\sim 98\%$ was calculated for all the composites, indicating a good electronic transference between PIX and carbon nanotubes, above all for the composites using nanotubes of diameter < 10 nm.

Fig. 13 shows results of ATR, only the results of PIX, CNT10M and CNT10M-PIX are presented. The spectrum of PIX was similar to the one of tetraphenylporphyrin [39]. In this spectrum the strong band at 3313 cm^{-1} could be assigned to the bending mode $\delta_{\text{N-H}}$. Several bands were also observed in the range from 2600 to 3100 cm^{-1} that could be assigned to the stretching mode of the bonds C–H ($\nu_{\text{C-H}}$) [37]. The characteristic zone rich in bands of the porphyrins was found in the range from 550 to 1700 cm^{-1} . Some of this bands and their assignation are: 1431 cm^{-1} (stretching $\nu_{\text{C=N}}$), 1407 cm^{-1} (stretching of pyrrole

Table 4
Height of the Soret band peak of the materials measured from UV-VIS spectroscopy.

Material	M1 sonication (absorbance units)	M2 heating and stirring (absorbance units)
PIX	2.20	2.20
CNTP-PIX	1.27	1.13
CNT10M-PIX	0.10	0.88
CNxMWNT's-PIX	0.49	0.91

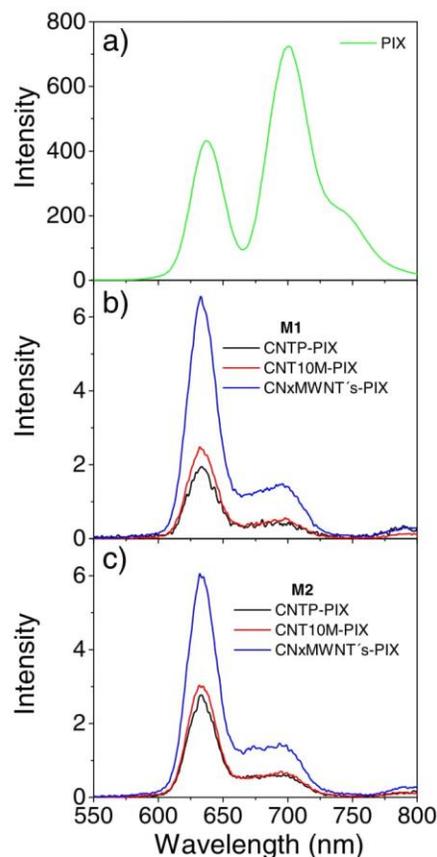


Fig. 12. Fluorescence spectroscopy of PIX and composite materials, a) PIX; b) composites synthesized by method M1; c) composites synthesized by method M2.

bond $\nu_{\text{C-H}}$), 987 cm^{-1} (bending $\delta_{\text{C-H}}$), 850 cm^{-1} (wagging $\gamma_{\text{C-C}}$), and 786 cm^{-1} (wagging $\gamma_{\text{C-H}}$) [39]. When CNT10M were mixed with PIX, there was remarkable differences which are shown in the boxes drawn in the spectrum of CNT10M-PIX. The principal differences were in the region of —OH groups ($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$) and in the region of the carbonyl groups (1640 cm^{-1} , 1660 cm^{-1}) [42]. Fig. 13b is a zoom of the region I ($3550\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$). In this figure it was observed four new strong absorptions that there were not present in the spectra of both constituents when were measured separately. Fig. 13c) shows the region II ($2700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), in this region it was noteworthy the increase in the intensity of the bands at 2885, 2910 and 2979 cm^{-1} for the spectrum of the composite. As this region is related with the stretching of the different bonds C–H ($\nu_{\text{C-H}}$), and it seemed that these bands were already present in CNT10M, the increase in their intensity suggest a notable functionalization of the CNT with PIX, as it seems to be a sum of the intensity of the bands of PIX plus the intensity of the bands of CNT10M.

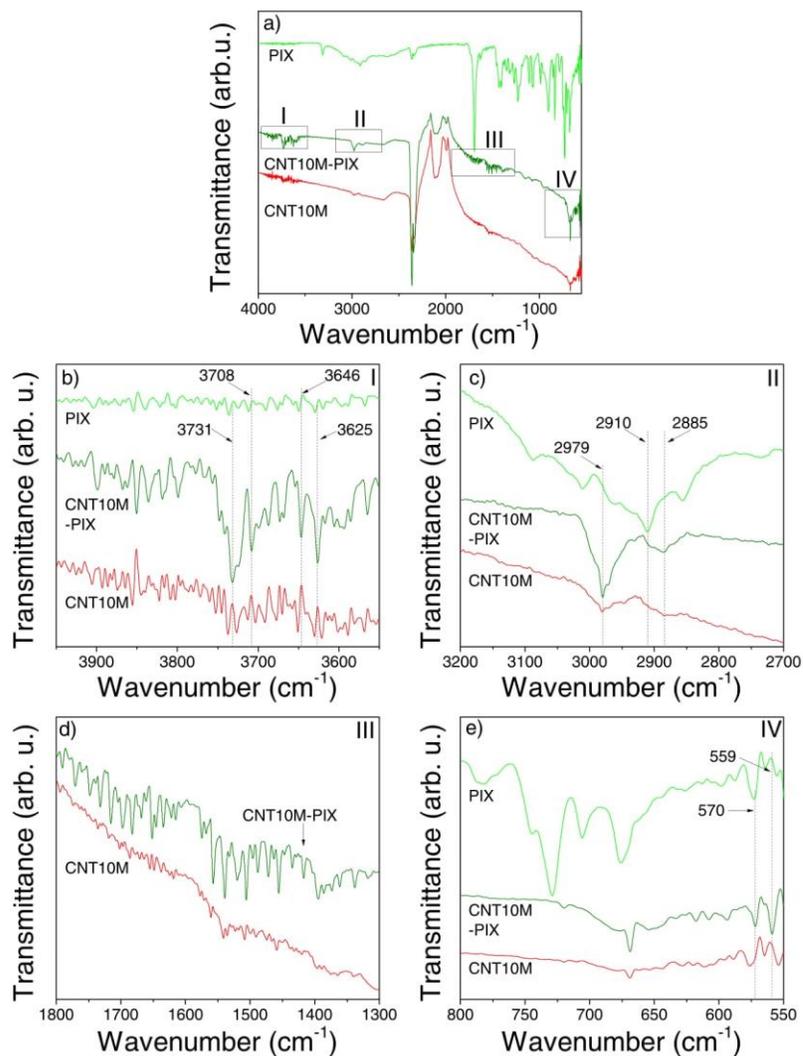


Fig. 13. FTIR spectroscopy of: a) PIX, CNT10M and CNT10M-PIX composite synthesized by method M2; b) zoom in the range 3550–3950 cm^{-1} ; c) zoom in the range 2700–3200 cm^{-1} ; d) zoom in the range 1300–1800 cm^{-1} ; e) zoom in the range 550–800 cm^{-1} .

The region III (Fig. 13d), shows basically the increase in the intensity of CNT10M absorptions. Finally, in the region IV (Fig. 13e, 550–800 cm^{-1}), it could be observed the formation of two new bands at 570 and 559 cm^{-1} in the composite spectrum, in particular, the first band could be evidencing the presence of PIX in the composite. Summarizing, by ATR there was enough evidence of the formation of a composite material throughout the formation of covalent bonds between CNT10M and PIX.

4. Conclusions

In this work we have addressed to the synthesis and characterization of composites based on multiwalled carbon nanotubes and protoporphyrin IX. After analyzing the interaction of protoporphyrin IX with multiwalled carbon nanotubes by different analytical techniques we have shown that protoporphyrin IX has strong affinity to multiwalled carbon nanotubes of small diameter. We demonstrated that using simple and straightforward

methods it was possible to synthesize covalent-linked composites. A variety of coatings of the carbon nanotubes by protoporphyrin IX was observed depending on two factors, the method of synthesis, and the type of carbon nanotubes. The percentages by weight of protoporphyrin grafted to multiwalled carbon nanotubes were similar to the ones reported previously for single walled carbon nanotubes. It was advantageous that despite the use of pristine carbon nanotubes, composite materials with high percentage by weight of protoporphyrin were synthesized. With the method of heating-stirring it was possible to synthesize hybrid materials with strong covalent interactions, no matter if the carbon nanotubes were pristine or acid functionalized. The weak interaction of the protoporphyrin with nitrogen doped carbon nanotubes could be explained because of the lack of acceptor sites in the nanotubes to receive the electrons coming from the protoporphyrin as the acceptor sites could be filled with electrons coming from the internal nitrogen dopants. Another reason of the low reactivity could be the metallic character, which is a characteristic of large diameter carbon nanotubes. The materials synthesized in this research could show interesting properties in several applications, for example as ammonia gas sensors, where the protoporphyrin covering the nanotube could reduce the chemisorption of ammonia in carbon nanotubes.

Acknowledgments

We acknowledge the PhD scholarship for Miriam Marcela Tostado Plascencia from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), México. We are grateful to Dr. Celso Velazquez Ordoñez and Mtra. Karely Chamé Fernández for fluorescence measurements, to Dra. María Luisa Ojeda García for infrared measurements, to Ing María Christian Albor Cortés for SEM analysis, to Mtro. José Campos Álvarez for FESEM studies, to Dra. Patricia Eugenia Altuzar Coello for TGA analysis. We acknowledge infrastructure support from the project CONACYT-LIFYCS-123122, and the project SEP-CONACYT Ciencia Básica 2011, 167833.

References

- [1] J. Choi, Y. Zhang, Properties and applications of single, double- and multi-walled carbon nanotubes, Sigma-Aldrich Co. LLC, Aldrich Materials Science, 2016.
- [2] X. Peng, S.S. Wong, Functional covalent chemistry of carbon nanotube surfaces, *Adv. Mater.* 21 (2009) 625–642.
- [3] C. Prabhakar, K.B. Krishna, A review on carbon nanotubes, *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2 (2011) 850–854.
- [4] S. Belluci, Carbon nanotubes: physics and applications, *Phys. Status Solidi C* 2 (2005) 34–47.
- [5] H.G. Chae, S. Kumar, Rigid-rod polymeric fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 791–802.
- [6] M. Meo, M. Rossi, Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 1597–1605.
- [7] Z. Liu, L. Jiao, Y. Yao, X. Xian, J. Zhang, Aligned, ultralong single-walled carbon nanotubes: from synthesis, sorting, to electronic devices, *Adv. Mater.* 22 (2010) 2285–2310.
- [8] M.T. Byrne, Y.K. Gun'ko, Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1672–1688.
- [9] B.L. Allen, P.D. Kichambare, A. Star, Carbon nanotube field-effect-transistor-based biosensors, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1439–1451.
- [10] M. Sanchez, M.E. Rincón, Effect of multiwalled carbon nanotube functionalization on the gas sensing properties of carbon nanotube-titanium dioxide hybrid materials, *Diam. Relat. Mater.* 21 (2012) 1–6.
- [11] P. Sharma, P. Ahuja, Recent advances in carbon nanotube-based electronics, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2517–2526.
- [12] C. Wang, H. Liu, J. Chen, Y. Tian, J. Shi, D. Li, C. Guo, Q. Ma, Carboxylated multi-walled carbon nanotubes aggravated biochemical and subcellular damages in leaves of broad bean (*Vicia faba* L.) seedlings under combined stress of lead and cadmium, *J. Hazard. Mater.* 274 (2014) 404–412.
- [13] N.M. Mubarak, J.N. Sahu, E.C. Abdullah, N.S. Jayakumar, Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes, *Sep. Purif. Rev.* 43 (2014) 311–338.
- [14] R. Kumar, M.A. Khan, N. Haq, Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1000–1035.
- [15] Y. Xing-bin, B. Kang, Y. Yang, Dispersing and functionalizing multiwalled carbon nanotubes in TiO₂ sol, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 25844–25849.
- [16] S. Kumar, I. Kaur, N. Kumari, S. Jain, K. Dharamveer, V.K. Jindal, N.K. Verma, L.M. Bharadwaj, Atomic microscope manipulation of multiwalled carbon nanotubes with reflux and ultrasonic treatments, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 19–26.
- [17] T.M. Sager, M.W. Wolfarth, M. Andrew, A. Hubbs, S. Friend, T. Chen, D.W. Porter, N. Wu, F.Y. Raymond, F. Hamilton, A. Holian, Effect of multi-walled carbon nanotube surface modification on bioactivity in the C57BL/6 mouse model, *Nanotoxicology* 8 (2014) 317–327.
- [18] M. Musameh, J. Wang, A. Merkoci, Y. Lin, Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 743–746.
- [19] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon* 44 (2006) 1624–1652.
- [20] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, Single walled nanotube-polymer composites: strength and weakness, *Adv. Mater.* 12 (2000) 750–753.
- [21] W. Bauhofer, J.Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486–1498.
- [22] S.J.V. Frankland, A. Caglar, M. Griebel, Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 3046–3048.
- [23] D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, Carbon nanotubes in electron donor-acceptor nanocomposites, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 871–878.
- [24] D.M. Guldi, G.M.A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis, M. Prato, Integrating single-wall carbon nanotubes into donor-acceptor nanohybrids, *Adv. Mater.* 17 (2005) 871–875.
- [25] C. Roquelet, D. Garrot, J.S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, P. Roussignol, A. Delaire, E. Delaporte, Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 141918 (1–3).
- [26] A. Satake, Y. Miyajima, Y. Kobuke, Porphyrin-carbon nanotube composites formed by noncovalent polymer wrapping, *Chem. Mater.* 17 (2005) 716–724.
- [27] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K.A.S. Fernando, S. Kumar, L.F. Allard, Y.P. Sun, Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2004) 1014–1015.
- [28] H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, Noncovalent porphyrin functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 481–485.
- [29] M. Bassiouk, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, E. Alvarez-Zaucó, M. Martínez-Herrera, A. Rojas-Aguilar, I. Puente-Lee, Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with porphyrins, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 168–177.
- [30] I. Banerjee, D. Mondal, J. Martin, R.S. Kane, Photoactivated antimicrobial activity of carbon nanotube-porphyrin conjugates, *Langmuir* 26 (2010) 17369–17374.
- [31] F. Jia, L. Wu, J. Meng, M. Yang, H. Kong, T. Liu, H. Xu, Preparation, characterization and fluorescent imaging of multi-walled carbon nanotube-porphyrin conjugate, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8950–8957.
- [32] M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, M. Ruhle, Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes, *Chem. Commun.* 23 (2000) 2335–2336.
- [33] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 424 (2006) 345–352.
- [34] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Ruhle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols, *Chem. Phys. Lett.* 338 (2001) 101–107.
- [35] H. Zhao, Y. Zhu, C. Chen, L. He, J. Zheng, Synthesis, characterization, and photophysical properties of covalent-linked ferrocene-porphyrin-single-walled carbon nanotube triad hybrid, *Carbon* 50 (2012) 4894–4902.
- [36] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 728–736.
- [37] S.H. Eilm, H.L. Eilm, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, W. Ji, J.Y. Lee, J. Lin, Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045402 (1–6).
- [38] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P.V. Kamat, Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes, J- and H-aggregates to nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11884–11885.
- [39] S.F. Pop, R.M. Ion, M.C. Corobeu, V. Raditoiu, Spectral and thermal investigations of porphyrin and phthalocyanine nanomaterials, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 (2013) 906–911.
- [40] D. Baskaran, J.W. Mays, X.P. Zhang, M.S. Bratcher, Carbon nanotubes with covalently linked porphyrin antennae: photoinduced electron transfer, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6916–6917.
- [41] C. Cioffi, S. Campidelli, C. Ssoambar, M. Marccaccio, G. Marcolongo, M. Meneghetti, D. Paolucci, F. Paolucci, C. Ehi, G.M.A. Rahman, V. Sgobba, D.M. Guldi, M. Prato, Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3938–3945.
- [42] M. Sánchez, M.E. Rincón, Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques, *Sensors Actuators B Chem.* 140 (2009) 17–23.

Anexo II.II

Reporte técnico



Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

**Designing a network of sampling wells for groundwater quality
evaluation at Presa La Vega-Cocula Basin, Jalisco**

Technical Report

March, 2014

M.C. Miriam Marcela Tostado Plascencia

Prof. Dr. María del Carmen Hernández Rendón

1

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

Contents

1. Introduction.....	5
2. Description of the Study Area.....	6
2.1 Geology.....	7
2.2 Hydrology.....	8
2.2.1 Superficial water.....	8
2.2.2 Groundwater.....	9
3. Data distribution.....	9
3.1 Heavy metals.....	11
3.2 Contaminants and potential sources encountered in the study area....	12
3.3 Selection of Pollutant.....	13
3.4 Arsenic and water pollution.....	13
4. Data Analysis.....	15
4.1 Spatial Distribution.....	15
4.2 Regions for the analysis.....	15
4.2.1 Group I.....	16
4.2.1 Group II.....	17
4.3 Data analysis.....	20
4.3.1 Statistical analysis: Physical and chemical behavior (hydrological sources).....	20
4.4 Spatial Analysis.....	24
4.4.1 Regions of influence of the data sites (Voronoi Maps).....	24
5 Procedure for selecting sampling wells.....	25
5.1 Stream analysis.....	30
5.2 Selection of wells.....	36
6 Results.....	41
6.1 Sampling sites selected.....	41



Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

6.2 Conclusions.....42
References Cited.....44

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

Table of Figures

Figure 1 Location of Presa La Vega-Cocula Basin.....	7
Figure 2 Geology and Distribution of the data.....	11
Figure 3 Location of the contaminated sites with arsenic.....	14
Figure 4 Groups formed from data distribution.....	16
Figure 5 Group I, arsenic over La Vega dam.....	17
Figure 6 Arsenic distribution in Group II.....	19
Figure 7 Voronoi regions for groups I and II.....	25
Figure 8 Agriculture area in Salado sub-basin.....	27
Figure 9 Potential pollution sources located in El Salado sub-basin.....	28
Figure 10 Rock type considered for the wells selection.....	29
Figure 11 Feozem soil Type.....	30
Figure 12 Flow direction of the main currents in Salado sub basin.....	31
Figure 13 Potential sources of arsenic close to the currents.....	32
Figure 14 Streams connecting potential pollution sources and arsenic sites.....	33
Figure 15 Wells and springs obtained in the selecting process.....	34
Figure 16 Wells and springs selected for Hervores de la Vega reservoir.....	35
Figure 17 First springs and wells obtained from the selecting process, (a) Results from places that discharge into the dam (b) sites not involved directly with those places with arsenic concentration.....	36
Figure 18 Distribution of the wells and springs selected.....	38
Figure 19 Wells located in the north part of La Vega dam.....	39
Figure 20 First wells selection located at the south part of La Vega dam.....	40
Figure 21 Distribution of the wells selected in Salado River.....	41
Figure 22 Sites selected for sampling.....	42

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

1. Introduction

It is well known that heavy metals although are essential for human health in trace quantities (iron, copper, zinc), some others such as mercury and lead have unknown effect on live organisms (Reena Singh, 2011), and if the concentration is higher they become dangerous, causing serious illness such as kidney and liver disorders, and in some cases, death (INECC, Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2009). In La Vega-Cocula basin, heavy metals like arsenic, copper, and lead; besides boron has been found in water, in some cases reaching concentrations higher than limits established by Mexican standards. The risk of using that contaminated water (a big part of groundwater in this area is used for crops irrigation), is that heavy metals could be incorporated to the chain food as they can be absorbed in some extent by plants and some crops (Cabezas, 2004).

The pollution by heavy metals in the basin may come from two main sources, one is related to the use of pesticides and herbicides in agriculture and the other is geothermal activity (Ginmeno-García, 2002) and (Restrepo-Martines, 2004)

Regarding to geothermal sources, are present in two places: La primavera and Hervores de la Vega, the first is located in the northeastern part in the recharge area and has been studied to evaluate the capacity of generate electrical energy (Rosas-Elguera, 1992) (Christian Arturo Ordaz Méndez, 2011) the second one is located in the municipality of Teuchitlán, Jalisco and the water is used to recreation purposes (CONAGUA, 2009).

As above mentioned, the risk that heavy metals represent for health, deserves itself to take the necessary measures to prevent the spread of contamination, in this case in the aquifer from which water is extracted, but first is necessary to know the affected area and the current conditions in which the pollutants are along the aquifer to take appropriate decisions concerning to remediation. One method to do this is taking samples on the existent wells and rivers and determines the quality of the water by analyzing the components.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

In the whole basin there are 897 wells and 79 springs (CONAGUA, 2013), but analyze water of each well could be expensive and would take a lot of time, that is why it is important to find some strategic places where heavy metals are likely to be encountered. In this work the main objective is to find those sites, and for this purpose we will use information from government agencies such as topographic and geological charts, geo-referenced wells information, chemical analysis results from studies carried out in the region, lithological cuts etc. But, a serious issue to overcome is the poor distribution of the available data. What we will do is to organize all the information obtained to facilitate the data analysis, to minimize the lack of information, we will use geographic information systems as an auxiliary tool to do interpolations and spatial analysis, the idea is to mix the layers of information (physical and chemical) that we will generate, in such a way that we can have as a result the strategic sites where due to its characteristics are the most vulnerable to contaminated with heavy metals.

2. Description of the Study Area

Presa La Vega-Cocula basin is one of the three hydrological basins that form Río Ameca Watershed, it belongs to the sub-hydrological region RH14 of Jalisco, and is located in the western part of Guadalajara Jalisco, Mexico. La Vega Cocula is also divided in two sub basins, Río Salado and Río Cocula (Figure 1) Presa La Vega is the main hydraulic structure of the region with a capacity of forty four millions cubic meters (Mm^3), the Salado and Teuchitlán Rivers supply water to the dam and from here Ameca River arises and flows into the Pacific Ocean.

In the study area, a warm humid climate predominates with average temperatures of 12-18 °C, and average rainfall of between 700 and 1,000 mm (SEMARNAT, 2010). The main activities are: agriculture, livestock, forest exploitation, sugar mill, and tequila factories, among others (CUValles, 2006). There are two sugar mill industries in the region, one located in Ameca and another in Tala which is the largest sugar mill in the state. Land use is mainly for farming corn, sugar cane, agave, wheat, and sorghum (INEGI, 2013). The Mining district located in the basin is Etzatlán-Ameca where gold, silver, lead,

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

zinc, and copper are exploited (MOET, 2006), in the northern part of Ameca has had agriculture and mine since to many decades.

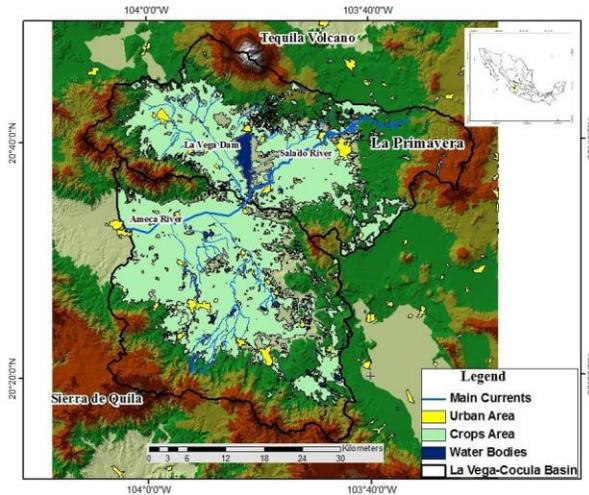


Figure 1 Location of Presa La Vega-Cocula Basin

2.1 Geology

volcanic rock prevail in the study area (andesite, basalt, breccia, rhyolite and granite among other), and in the valleys sedimentary rocks is most abundant (sandstone, conglomerate and shales), the oldest rocks of acid composition and granitic texture are in the south part of Cerro Grande de Ameca and in the foothills of Sierra de Quila, the youngest are rhyolitic rocks from Quaternary and are in La primavera (CONAGUA, 2000). The soils are from alluvial and residual origin with a predominance of medium texture haplic

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

feozem and regosol eutric of medium textured and fine structure luvisol chromic (OEIDRUS)

The subsoil rocks in Ameca valley consist in rocks of rhyolitic composition and low permeability in the southern part of the sierra of Quila, in the central part are interstratified with rocks of basaltic-andesitic composition. These basic rocks have an intense fracturing which gives them high secondary permeability that at the time is reduced due to alteration of the original rock. Over to these volcanic rocks, there is a package of lacustrine and alluvial material with different thicknesses (Ávila-Rojo, 2003).

In Tala valley, there are ignimbrites and tuffs with high content of pumice with high permeability located around La Vega dam. Tequila volcano has a mixture of basaltic lava, breccia and scoria that together with the fractures of the rocks gives good permeability to form aquifers (CONAGUA, 2000).

Sierra la Primavera has been studied because of its geothermal potential for electricity generation (Rodrigo-Cervantes, 2009), is mainly composed of igneous and extrusive acid rocks (tuff, pumice, rhyolite, obsidian and basaltic andesite). The most characteristic lithological unit in the region is "Tala Tuff" pumice consisting and lithic andesite in lesser proportion. This material is highly permeable allowing rapid water infiltration and subsequent recharge. The soil in La primavera is regosol and litosol (92 and 8% respectively).

Hervores de La Vega the other place that has been studied too due to its geothermal potential is located in the confluence of the Etzatlán and Río Salado Valleys, the main hot spring zone is in the oriental part of "Sierra de la Laja" formed with a granitic basement covered by a sequence of sandstones, siltstones and shales covered at the time by andesite. The temperature of the water is between 82 and 97 °C with gas emission and boron concentrations of 30 ppm (Hiriart-Le Bert, 2011).

2.2 Hydrology

2.2.1 Superficial water

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

In La primavera the runoff goes mainly to La Vega Dam (INE, 1987). In this place, arises around 20 currents that supply the basin (SEMARNAT, 2000), some of the most important are: Ahuisculco, Tortugas, Zarco, and Salado River, the last one with temperature of 70-80 °C and it is the main supply of La Vega Dam. The hydrographic network of the region tends to be dendritic radial from the highlands to the valleys.

La Vega Dam is important for the hydrological regime because major currents converge to the Dam and hence Ameca River originates, the water of the dam is used in to irrigate around 8,000 hectares of the Ameca valley. On the other hand, in the southern part of the basin, in Sierra de Quila arise Cocula and San Martín streams that cross the Ameca valley until they converge with Ameca River.

2.2.2 Groundwater

The basin is overlying in the Ameca Aquifer, which has an area of approximately 3000 square kilometers and it is estimated an annual recharge of 2140 million cubic meters (CEA, 2013). Valleys of Tala and Teuchitlán are overexploited and the groundwater is used to irrigate cane crops, the depth of the wells in this area is around 150-200 meters. The important recharge areas are: Tequila volcano in the north part, La primavera in the eastern part and Cerro Grande de Ameca in less proportion and in the south Sierra de Quila. The materials that constitute the main aquifer have a thickness of 100 meters in Cocula, San Martín and Buenavista, in Ameca is around 300 meters in thickness. In Tala, groundwater flows toward La Vega dam which is the site of discharge of the aquifer. According to CONAGUA (2000), groundwater follows the direction of the main superficial currents, especially Salado and Ameca Rivers. Ameca aquifer supports big agricultural developments in the region, only in the basin the water extracted is used for supply 162,857.35 hectares of growing crops (OEIDRUS, Jalisco).

3. Data distribution

During this work, the data collected from government agencies and previous studies include data from the years 2005 to 2008, the data includes well

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

logs, well construction information, chemical analysis (superficial and groundwater), and the location of the network of wells in the region that are used to supply water, the information is not homogeneous for all the sites.

The database gathered in this work included:

- 897 groundwater wells located over La Vega-Cocula basin. Water is used for multiple services like agricultural, urban, livestock, industrial, services, and public.
- 15 Lithological cuts
- 23 Sites with chemical analysis of superficial water in different years
- 20 Sites with chemical analysis of groundwater in different years
- Geology chart 1:1 000 000
- Land use chart 1: 250 000
- Topographic chart 1: 50 000

Figure 2 illustrates the data obtained with chemical analysis, we can see that are few and gather in some small areas in comparison with the area of the basin and with the network of wells used to supply water.

Wells with chemical analysis information, approximately 50% of the data are groundwater samples and the other half are superficial. Chemical and physical parameters include temperature, pH, conductivity, heavy metals (arsenic, aluminum, lead, copper, and chromium), some major ions like sodium, chlorides, magnesium, sulfates, among others. These parameters could give an idea of the temporal changes, but only in certain zones due to the lack continuity and homogeneity in the data.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

from aquatic ecosystem by natural processes since they are not biodegradable (Rojas, 2011). Heavy metals tend to form mineral and organic associations through ionic exchange, adsorption, and chelation, being accumulated in river, lakes, and sea sediments, but can they can be easily removed from solid to liquid phase and vice versa.

3.2 Contaminants and potential sources encountered in the study area

In the basin there are two geothermal reservoirs, they have been studied due to its potential in electricity generation. Both are in the Salado sub basin, La Primavera is located in the north-eastern part while Hervores de la Vega is located in the south of the sub basin, both are considered as potential sources of heavy metals and the origin of high concentrations of boron (Peña-García L., 2013). For this case, the springs located in the area corresponding to the geothermal reservoirs are going to be used as the source due to its natural composition in arsenic.

Agriculture is one of the main activities, the use of fertilizers and pesticides in the crops area, can contribute to groundwater pollution, about this there are some evidence that the basin is polluted by agricultural drainage water from the municipality of Ameca and Teuchitlán (García, 2008) and (Monteros-Curiel E., 2009). In the basin are located two sugar mills, some wastewaters and one site for the final disposal of solids.

In the data obtained, the elements measured were arsenic, aluminum, boron, zinc, nitrates, among other data. For arsenic in 16 of 19 cases the values were greater than 0.05 mg/l (from Mexican standards NOM-127-SSA1-1994), in the case of aluminum, values were higher than 0.2 mg/l. During the work accomplished in my bachelor, groundwater samples located close to the municipality of Ameca were analyzed and we find high levels of boron, zinc, and nitrates (the maximum values in each case were 175.64, 76.91, 51.34 mg/l respectively). Recommended concentrations of boron in water for irrigation have a range from 0.3 to 10 mg/l (SAG), the concentration of this element in the samples were even higher, the normal levels in superficial water is 0.1 mg/l (ATSDR, 2010) groundwater can contain high levels but

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

are related to places close to faults and geothermal areas (Martínez-Vidal, 1990).

3.3 Selection of Pollutant

From the data collected in this work, we find laboratory data with; arsenic, aluminum, copper iron, and lead, also boron, unfortunately the data are not enough in all cases, that is to say, the information comes from multiple sources and consequently the content of the information differs according to the objective of the work.

The lack of information made it difficult to analyze the remaining heavy metals encountered during this work. Based in the number of data, arsenic has 19 data iron 11, manganese 9, aluminum 5, zinc 3, and chromium 1. This lead us to make a decision in order to perform a more representative and precise analysis and consequently better results, in this way the element with which we can work is arsenic, due it has data enough to carry out this work. This paper will be then a first approach to achieve a complete network of strategically selected sites in the basin to monitor heavy metals. Figure 3 illustrates the sites with arsenic.

3.4 Arsenic and water pollution

Arsenic main sources come from natural origin like volcanic eruptions and hydrothermal activity, mining activities or the use of pesticides (Auge, 2009). Is found in soil and minerals commonly as an impurity in metallic minerals, it is produced on a commercial scale as arsenic trioxide or as pure metal and is used in various products and it is also obtained as a secondary product in the cooper, gold, lead, tin and zinc production.

Arsenic is naturally released to the environment through the weathering of sulphide minerals which can form soils with high concentrations of arsenic

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

that can be dissolved in water. In high concentrations arsenic can be toxic. The limits established for fresh water is 0.01 parts per million (ppm), the Environment Protection Agency (EPA) established limits to the industry about the quantities of arsenic that can be released to the environment and restricted or canceled its use in pesticides.

Concentrations of arsenic in igneous rocks are generally lower than 5 ppm; sedimentary rocks have a higher variability in the content of arsenic, with mean values of 28.40 ppm (Restrepo-Martines, 2004). Arsenic contents in soils have mean values between 5-10 ppm and can be founded being part of the structure or adsorbed in the surfaces of iron oxides. Arsenic can substitute to Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} in many minerals structures and can be adsorbed in clay edges, also on the surface of carbonates but in lesser amount. Arsenic adsorption can be conditioned by the presence of competitive ions. Desorption of arsenic from solid phase is conditioned by pH changes, the occurrence of redox reactions, the presence of competitive ions and the crystalline structure of the solid phase.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

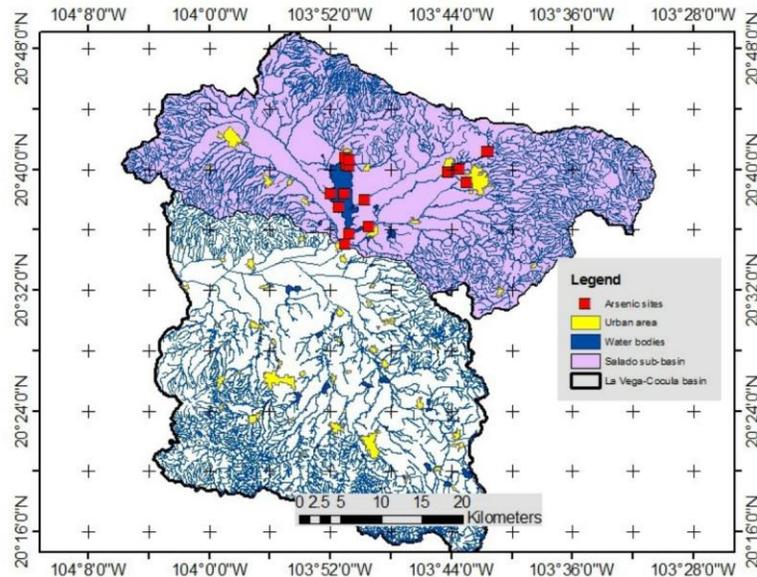


Figure 3 Location of the contaminated sites with arsenic

Even when this practice is being reduced insecticides, herbicides, rodenticides, and fungicides can be produced using arsenic. Inorganic compounds of arsenic are used mainly for Wood preserving (Cabezas, 2004). The organic compounds of arsenic are used for the elaboration of pharmaceutical products (Ginmeno-García, 2002).

The existence of high arsenic content from natural origin is controlled by three factors: arsenic primary source (geosphere and atmosphere), mobilization-retention processes between the solid and liquid phase, and the arsenic transport as aqueous species in water. The oxidation state of arsenic and therefore its mobility are fundamentally controlled by redox conditions

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

and pH. Arsenic is a singular element by its sensitivity to mobilize in typical pH values of groundwater (6.5-8.5).

Human activities that can contribute to the increment of the arsenic concentration in the environment are the extraction or excavation due that those activities expose the mineral to weathering processes. In groundwater anthropogenic contamination is common due to the tendency of arsenic to adhere to the sediments, being the main risk to water sources the natural release from geological materials.

4. Data Analysis

4.1 Spatial Distribution

The information gathered originally was made for different purpose than ours; as a result we find conflict about the data distribution and the homogeneity of the content. Samples were taken in different places or years, the analyses were carried out by different laboratories, and may could say it is an advantage, but results are not the same in all the cases. As we observed in Figure 3 the distribution of sites with arsenic content are located in Salado sub basin hence the study area was reduced to such place.

4.2 Regions for the analysis

The sites over el Salado sub-basin are clustered in two different places (Figure 4), one of them is located over La Vega dam, and the other close to the municipality of Tala. Trying to make more accurate our analysis, we decided to carry it out in group I and group II.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

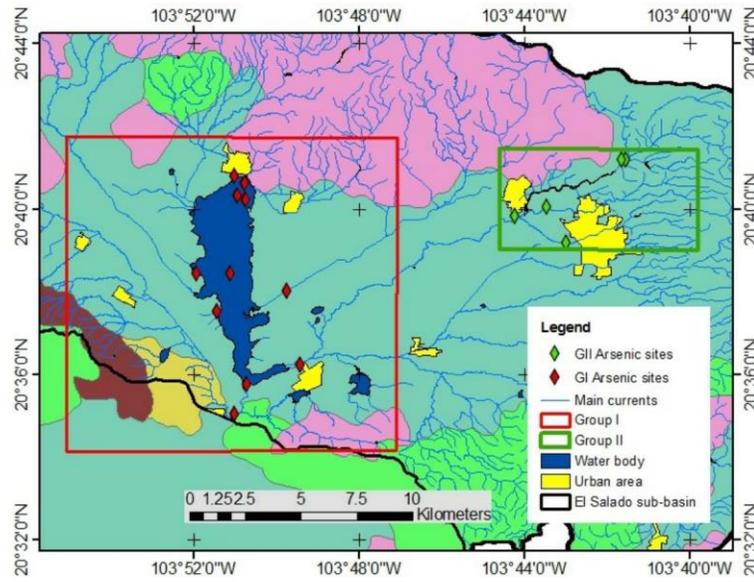


Figure 4 Groups formed from data distribution

4.2.1 Group I

Arsenic in this zone are over La Vega dam, about sources of pollution near the site, on the west side of the dam there is geothermal activity from Hervores de La Vega that may be contributing with the arsenic content, in the same site there is a place used to of final disposal of solids, such places are characterized by being outdoors and without coatings that prevent leachate infiltration to the ground, in the north part three sewage sites from some villages of the municipality of Teuchitlán are discharged directly to the dam (Figure 5) besides this, there is agricultural activity around and most of the currents goes to the dam transporting with them rest of fertilizers and pesticides.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

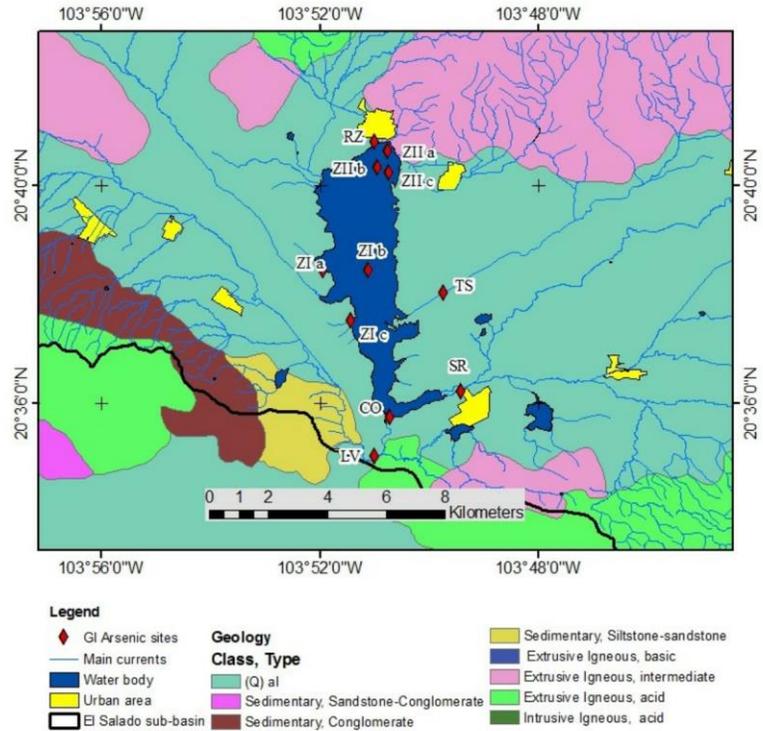


Figure 5 Group I, arsenic over La Vega dam

4.2.1 Group II

Group II (Figure 6) is located in the northeastern part of the basin, the municipalities close to this area are El Refugio and Tala, where it is located the bigger sugar mill of Jalisco state, here in 2013 the sugar produced was 242,739 tons from 2'006, 418.20 tons of cane sugar (Martínez, 2013). In this



Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

group, arsenic was founded in six different sites; four of them were sampled in 2008, two in 2009 and one more in 2010.

For this group and in this part of the basin, the main collector is Salado River; it is formed at the top of La Primavera forest, where geothermal reservoir is located; on its way to the La Vega dam some intermittent streams are added, the vast majority come from the same area, downstream over Salado river and after of the sugarmill discharge, there are two streams: Gamboa and Zarco that contain wastewater coming from the municipality of Tala.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

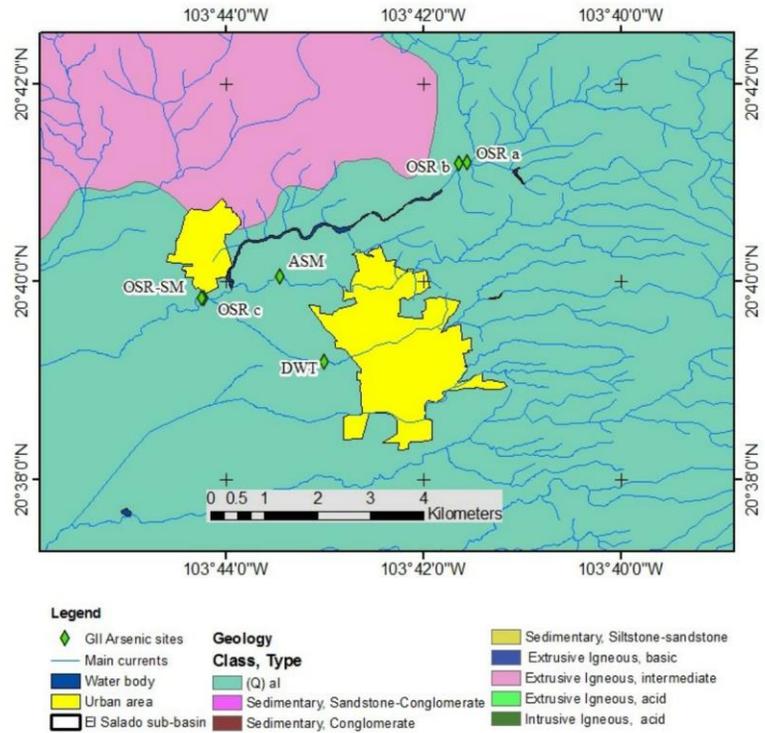


Figure 6 Arsenic distribution in Group II

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

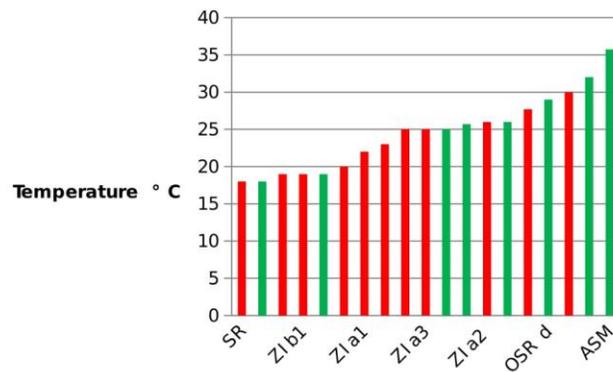
4.3 Data analysis

4.3.1 Statistical analysis: Physical and chemical behavior (hydrological sources)

It is possible that the concentration of arsenic in natural water is controlled largely by solution-solid processes interaction. There are two types of geochemical processes in the interaction of solid-aqueous phases that control the arsenic mobilization in water: adsorption-desorption and precipitation-dissolution reactions of the solid phase. Adsorption of arsenic can be conditioned by the presence of competing ions like phosphates, aluminum and manganese.

In general, factors that influence the mobilization of heavy metals (among them arsenic) in the soil are the soil characteristics: pH, ionic composition of the solution, organic matter, texture, among others (Prieto Méndez, 2009,).

Graph 1 shows the temperature ranges of the samples taken in the study area for both groups, the highest temperature was 35.73 of sample ASM in group II taken in December 2010 and is located after the sugar mill.



Graph 1 Temperature of the samples. Red color for samples of group I, green for samples of group II

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

Inside groups I and II as can be seen in Graph 2, although the samples were taken at different dates, the pH of most of the samples are in the basic, but the largest variation was in the samples of group II, they had most acid and basic pH values. Acid values of pH are in places where wastewaters are located or after sugar mill discharge.



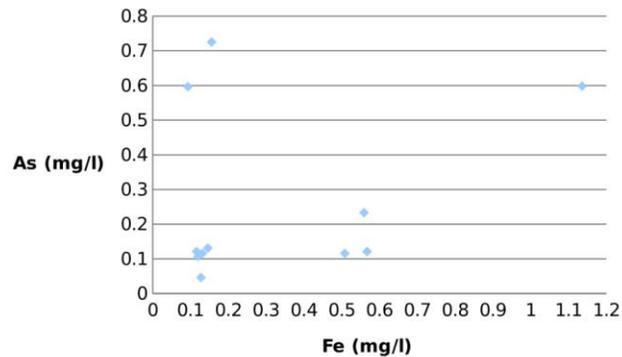
Graph 2 Variation of the pH of the samples of groups I and II

Acid values of pH (5.48 and 5.51) for the samples of group II are in sites OSR-SM and DWT and were measured in January 2008; basic values of pH value were taken in May and June. There is a coincidence between the date and the measured values except in sample OSR that had the highest value of pH (8.68) and was taken in January 2008.

Graph 3 displays the variation of arsenic (As) concentration on pH of all the samples in both groups. Again group two had more variations in the results with lowest and highest concentrations of arsenic; the highest concentration (7257 mg/l) was found in alkaline pH and the low concentration (0.1212 mg/l) was in a pH value of 7.29.

In group I, concentration were more homogeneous, vast majority of pH values were alkaline and we can say that the trend is to increase the arsenic

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

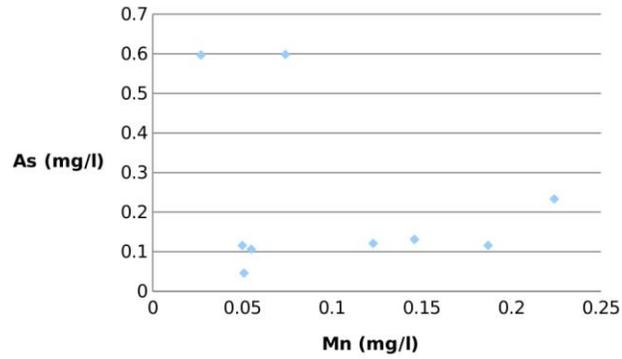


Graph 4 Comparison of iron content against of arsenic

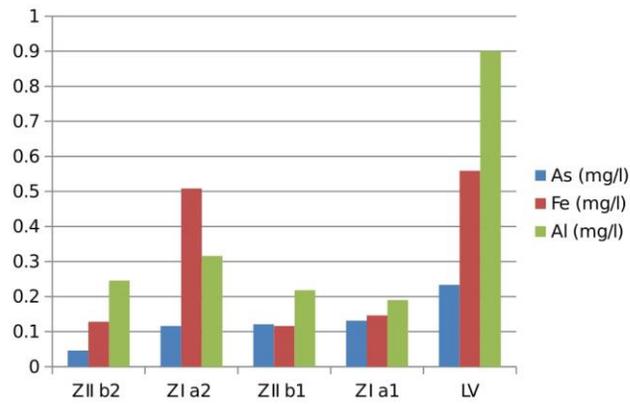
Aluminum (Al) and Manganese (Mn) are some of the ions that compete for space with arsenic; in the case of the samples, the content of Mn is high when As is low as we can see in Graph 5 also, we can see that only two of the samples in group II had data. In the case of Aluminum, unfortunately we cannot know if the behavior is similar due that we have few data to construct a graphic and also enough to compare.

Graph 6 illustrates the differences in the concentration of some ions (As, Fe and Al) of some samples. Arsenic content doesn't follows some defined behavior according to the other elements, but in the case of the site ZII b (samples b1 and b2), the arsenic content seems to decrease while aluminum increases, in the last sample pH is less alkaline that in b1. Looking for some explanation, we saw that when the content of dissolved oxygen is considerably high in sample b1 respect to sample b2, the arsenic content is higher.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management



Graph 5 Comparison of concentrations of arsenic and manganese



Graph 6 Concentration of As, Al and Fe of some samples

4.4 Spatial Analysis

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

Statistical analysis was done in order to see if the data showed some trend or relationships between data. In this work we used geographic information systems (GIS) to process and analyze our data and charts and we used to visualize the results.

The work and the changes that were made in this analysis were made based on the information and data required, also we used some appropriate tools and all according to the result we wanted to get.

4.4.1 Regions of influence of the data sites (Voronoi Maps)

As we can see in Figure 7, arsenic data are distributed in El Salado sub-basin and far enough to be separate into two groups. To continue with the analysis, taking into account the data distribution and the number of samples, we use Voronoi diagrams method, with this we obtained polygons or regions formed by the nearest places where arsenic was founded. The boundary lines of the polygons represent lines equidistant to the plane between two neighboring points of arsenic; these polygons have the unique property that any place within itself is more closely associated with their respective attribute control point, for our case concentration of arsenic. Figure 7 shows the Voronoi maps or polygons for each group. Each polygon formed by the arsenic sites sampled represents for us the area where we have more probabilities to find arsenic in concentration defined by the polygon.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

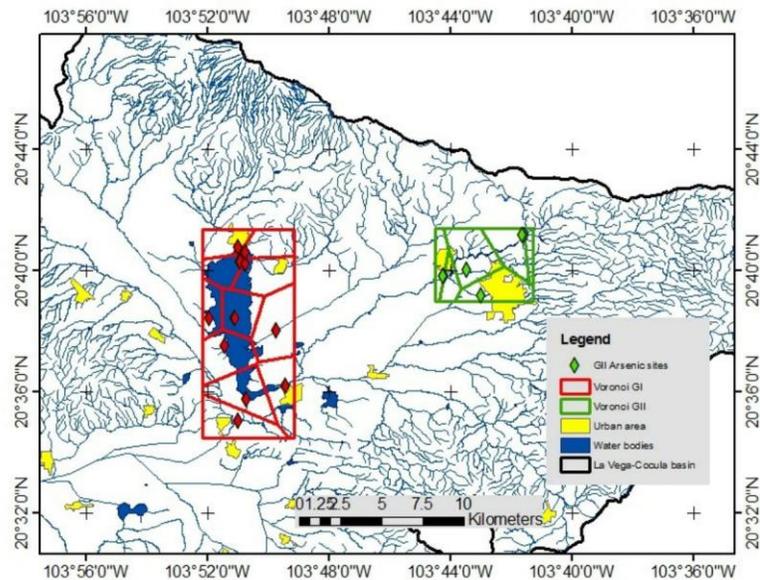


Figure 7 Voronoi regions for groups I and II

5 Procedure for selecting sampling wells

Until this point we have been reduced the study area to El salado sub basin, and with the decision taken we have automatically discarded the wells used for water supply those located out of the basin groups I and II and out from of Voronoi polygons too.

Onwards, procedure for selecting wells is carried out using GIS tools and considering the next features:

- Land use
- Pollution sources located in the area

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

- Rock type
- Soil type
- Streams
- Wells used for water supply

With 1:50 000 scale topographic chart, we use the polygons that represent the area used for agriculture (Annual temporary farming, semi-permanent agriculture humidity and irrigation) our interest in the land use, particularly agriculture, lies in the use of fertilizers, herbicides, pesticides and additives to control soil pH (Figure 8).

Natural or anthropogenic potential pollution sources identified in the basin are: Final disposal of solids, sewage, sugar mill and springs arising from geothermal reservoirs, all are considered because of its contribution to arsenic mobility (organic matter, pollution of leachates, and arsenic from geothermal water); Figure 9 shows the sites where the sources are located.

Rock types from geology charts that are relevant for our work are sedimentary and alluvial, (Figure 10). Sedimentary due to its particle size, porosity, and exchange surface, alluvial which is an unconsolidated rock because of its permeability, all of the above are good characteristics to contain water and arsenic in solid or liquid phase.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

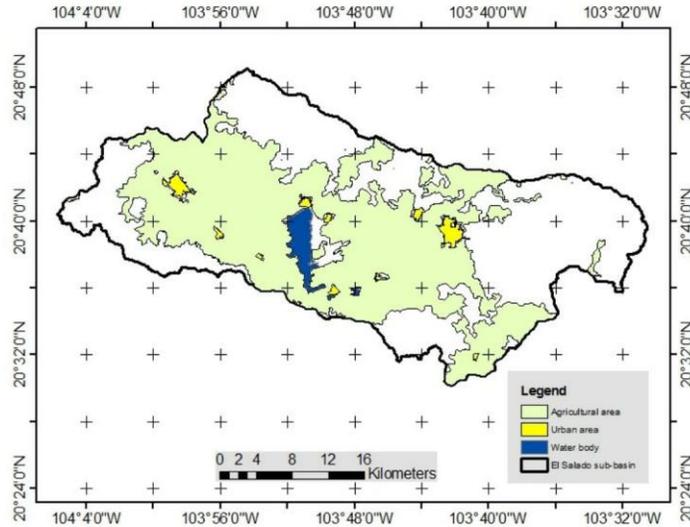


Figure 8 Agriculture area in Salado sub-basin

Soil type is important to consider because in this case, feozem soils are fertile and suitable for cultivation, deep and rich in organic matter, giving high possibilities to incorporate and hold arsenic due to the characteristics mentioned above. Figure 11 shows the area where is located. The empty area corresponds to regosol eutric soil that is characterized by being covered with a hard and crusty layer that prevents water infiltration; this promotes surface runoff and thus erosion.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

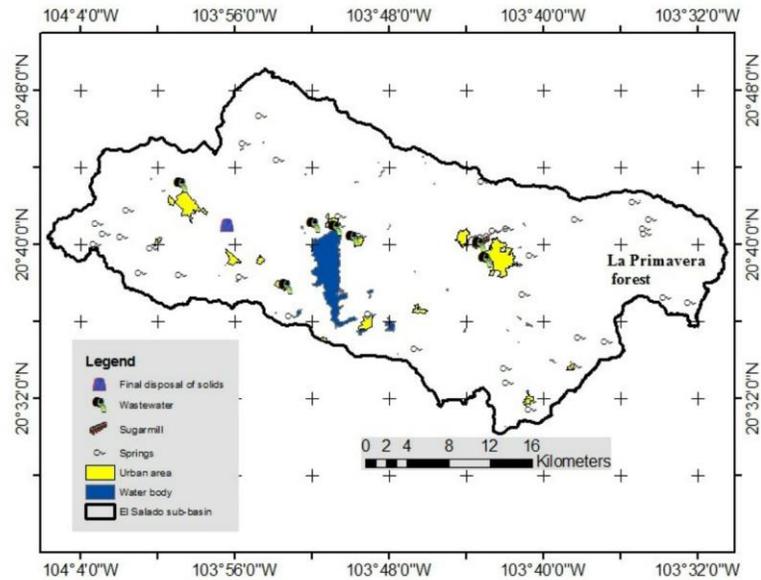


Figure 9 Potential pollution sources located in El Salado sub-basin

The importance of the chosen layers together with main currents, Voronoi polygons, springs and the water supply wells is how they can interact to bring, infiltrate, mobilize from one phase to another, and transport arsenic. Next step is to combine those layers to find the area in which most of the features coincide.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

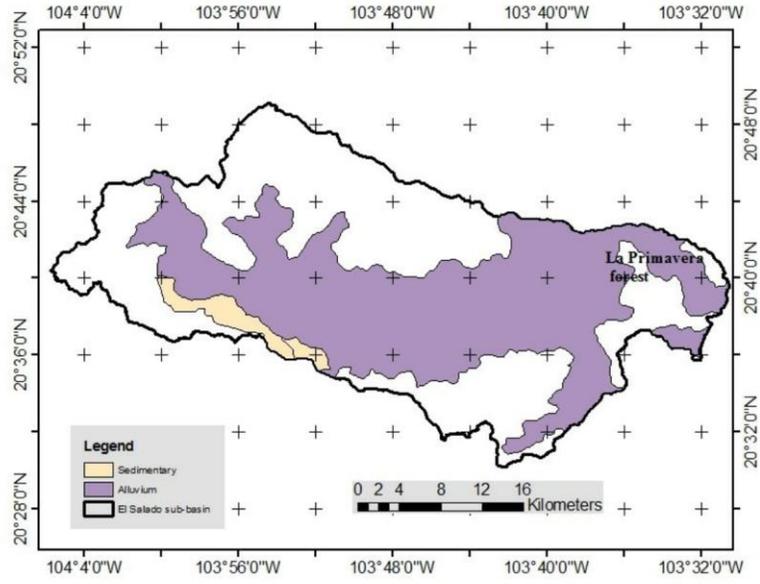


Figure 10 Rock type considered for the wells selection

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

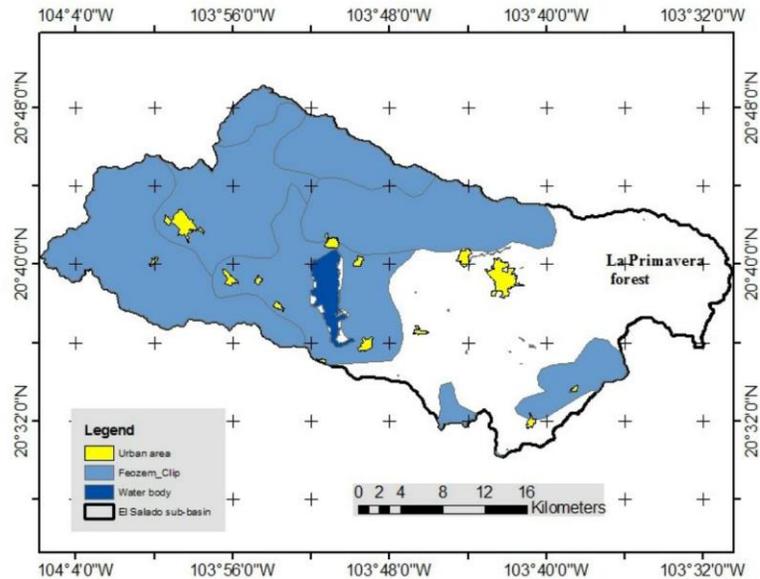


Figure 11 Feozem soil Type

5.1 Stream analysis

The sites sampled during previous studies only show the concentration of some elements but did not mention something about the source or origin of them, samples were taken from superficial water in all cases, with the purpose to look for more information related to this contaminant, we used a hydrographic and geometric network that represents and models the water flow, with this we can visualize the flow direction of the currents and then find the up and down stream, with the result obtained (Figure 12) we can follow the origin of the flow and this let us see if there is some pollution source far from the area but that may contribute or influence to the arsenic concentrations.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

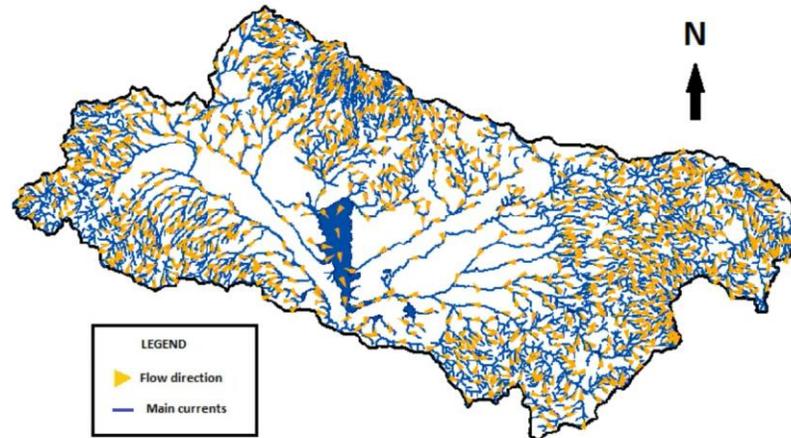


Figure 12 Flow direction of the main currents in Salado sub basin

Using flow direction of the streams and assuming that there is some relationship between source of pollution and arsenic content in the sites where it was found it is easy to look if the pollutants of potential sources can be transported and realize whether or not related to the contaminated sites downstream. Figure 13 shows the sources that are close to the streams; here we found some wastewaters, final disposal of solids, and some springs that are in the geothermal sites of La Primavera and Hervores de la Vega, these sites will be considered for the selection of sampling wells.

After of identify the streams related to polluted sites, we extracted each stream and we applied an arbitrary 500 meters buffer over them in order to cover lateral infiltration around them because our sites and hence samples are going to be from groundwater, the result layer is shown in Figure 14.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

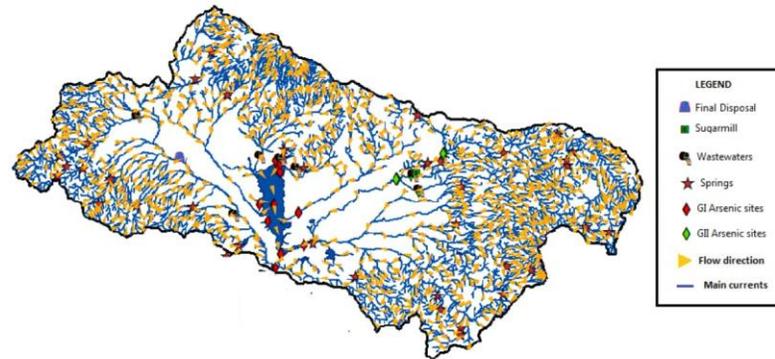


Figure 13 Potential sources of arsenic close to the currents

As described before we find the next results:

- a. Cocoliso stream has close to it two wastewaters discharge points, one site for the final disposal of solids and springs from Hervores de la Vega reservoir.
- b. El Grande stream has one wastewater discharge point
- c. Teuchitlán has one wastewater discharge point an two springs not related to geothermal reservoir
- d. Los lobos stream has one wastewater discharge point an one spring which is not related to geothermal reservoir
- e. In Salado River two wastewaters and one sugar mill are located and springs from La primavera reservoir
- f. Zarco and Chapulimita streams have not sources of pollution but have some springs that are not from geothermal reservoir, but they were considered and extracted anyway because they come across crops area and feds La Vega dam which is the place were arsenic was founded.

For the sources of pollution like sugar mill, wastewaters, and final disposal a 500 m buffer was applied over each point with the purpose to cover lateral

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

infiltration around them. In the case of springs and drainage point of the basin (this last obtained from hydrology chart), we applied a 1.5 and 2 kilometers buffer respectively, for the springs because they are directly related with arsenic content and about drainage due that is an important point of infiltration of the basin.

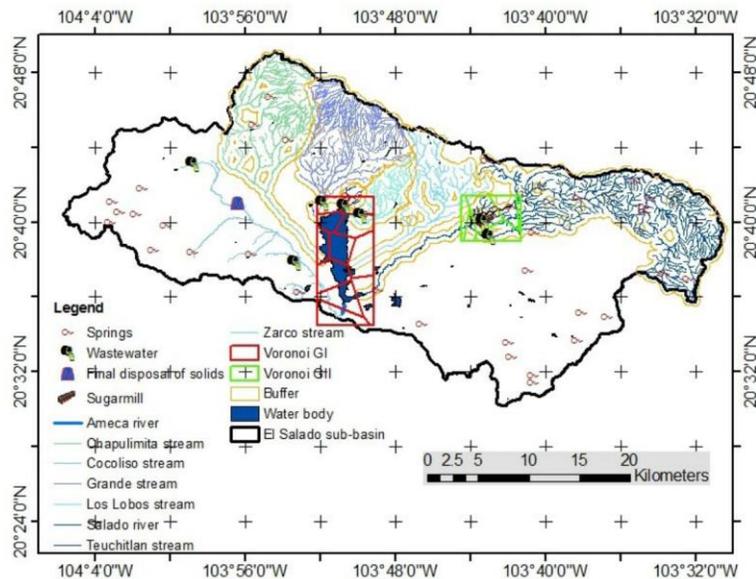


Figure 14 Streams connecting potential pollution sources and arsenic sites

In our way to find the area with most of the features that favor the presence of arsenic, we combine the layers above mentioned (land use, geology, and so on). Table 1 shows such combinations; thereafter the area obtained was intersected with Voronoi polygons, the resulting areas finally were intersected with wells and springs. Figure 15 illustrates all the sites that were

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

intersected. Springs were intersected with the buffer applied to the currents that carry water to contaminated sites; the result is shown in same figure of the selected wells.

Table 1 Layers used in the selection process of the wells

	Features	Layer	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
1	Rock type:	Sedimentary							
		Alluviums							
2	Land use	Agricultural							
3	Soil type	Feozem							
4	Potential pollutions sources	Sewage, springs, sugarmill, final disposal							
		Buffer of main currents							
Voronoi		GI							
		GI1							
Wells network									

With this selecting procedure we have now forty-six wells from 897 we have initially and eighteen springs.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

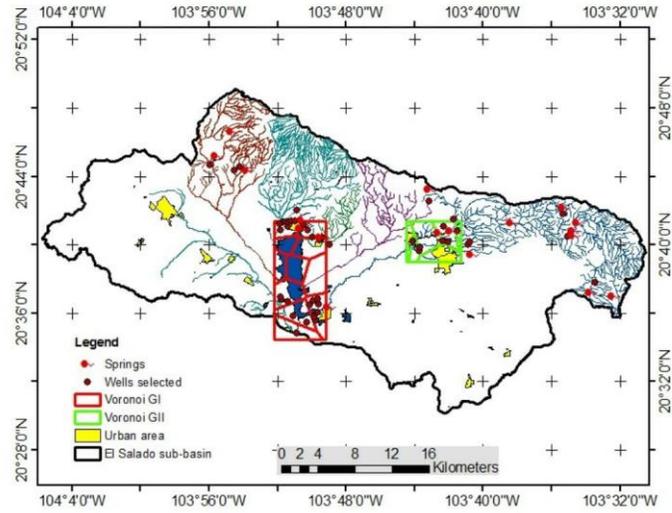


Figure 15 Wells and springs obtained in the selecting process

Figure 16 illustrates the location of all the sources close to Cocoliso stream; the springs that are located close to Hervores de la Vega reservoir, and the wells that were intersected along the 500 m buffer of the river.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

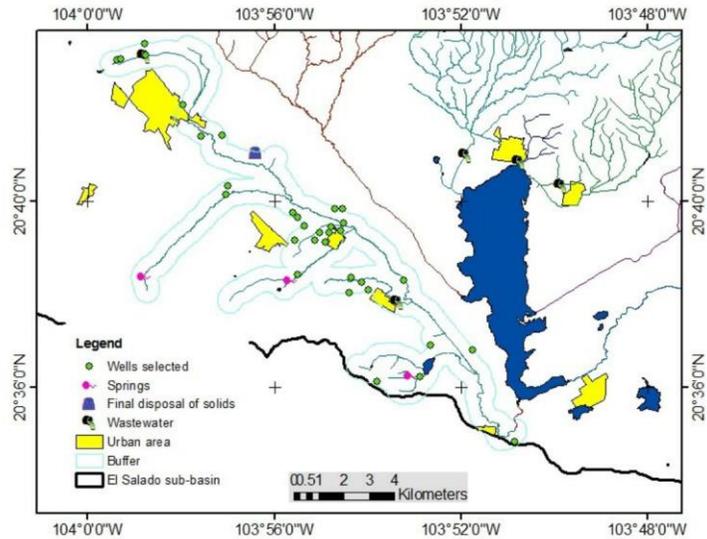


Figure 16 Wells and springs selected for Hervores de la Vega reservoir

Figure 17 contain the sites (wells and springs) obtained from the selecting processes, as we can see there is a connection between the potential origin of arsenic and the streams than can be the transport of the pollutant to the dam. From the previous process we obtained 80 wells and 21 springs, all of them are related with mobility and arsenic content therefore are more likely to contain arsenic in groundwater.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

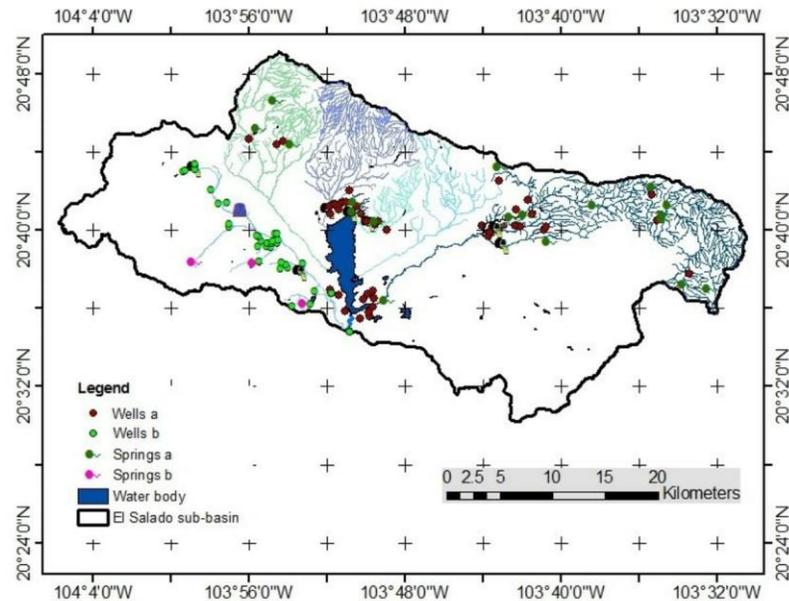


Figure 17 First springs and wells obtained from the selecting process, (a) Results from places that discharge into the dam (b) sites not involved directly with those places with arsenic concentration

5.2 Selection of wells

From 80 wells and 21 springs we have until now, thinking about its location over the basin, we believe we can further reduce the number of sites, especially analyzing those wells outside of the Voronoi polygons and far from the reservoirs. If we observe the results, there are some springs that are not close to the geothermal areas, in La Primavera for example, we can take into account those springs that are in the way of the currents that go to Salado

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

River and are discharged in La Vega dam which is the site where arsenic was found (thinking that groundwater can follow a similar pattern), in this way, eight springs located in the southeast part of the basin are automatically discarded.

About the wells obtained out of Voronoi polygons, the criteria is first that we can discard those located far from reservoirs and at the same time are upstream from pollution sources, all the above mentioned is based in the fact that the concentration of arsenic they can contribute is too small and second because we can consider that they have no relationship with arsenic content of the sites sampled, in this way we have discarded another five sites related with Chapulimita, Grande, and Zarco streams.

In the case of the wells obtained in Cocoliso stream, we consider that the most important places to take a sample in this part are those wells located downstream from springs, final disposal and wastewater sites but are at the same time are over to the main current or at least nearest to it, the result then is quite different, because from 31 wells we can reduce the number to only five wells. About the springs in this part, as we mention before, all the springs related to geothermal reservoirs are important and included.

Figure 18 illustrates the selected wells and as we can see are clustered, there are many wells located in a small area. We will analyze in more detail these wells and see if we can reduce the number by choosing representative sites instead include all.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

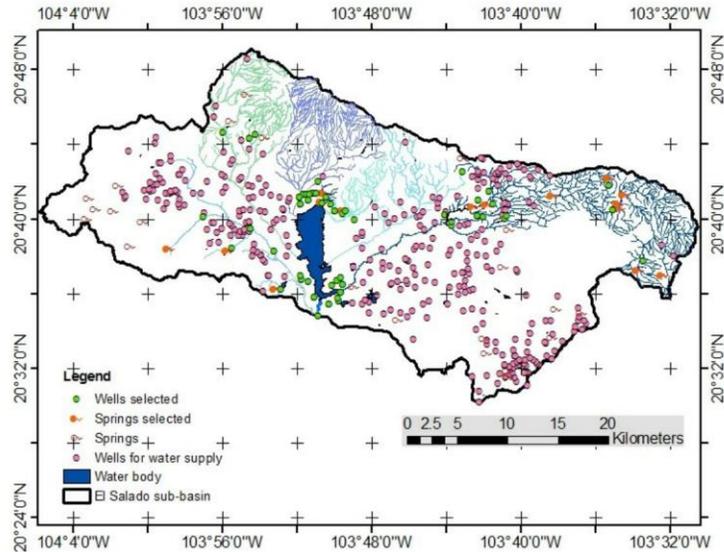


Figure 18 Distribution of the wells and springs selected

In the north part of the basin, there are three currents that feeds the dam: Grande, Teuchitlán and los Lobos stream, each has wastewater discharge, this makes them be the main area where to obtain a sample, also considering that upstream each discharge point, there is not some other potential source of pollution.

In Figure 19 there are located inside of the blue circle (buffer of 500 meter around wastewater) some wells. As we can see the other sites where wells are located are upstream of wastewaters and have no other potential source of arsenic because the springs near are not from geothermal reservoir. The best places to get a sample under this criterion are the closest to the dump; with this we discard thirteen more wells.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

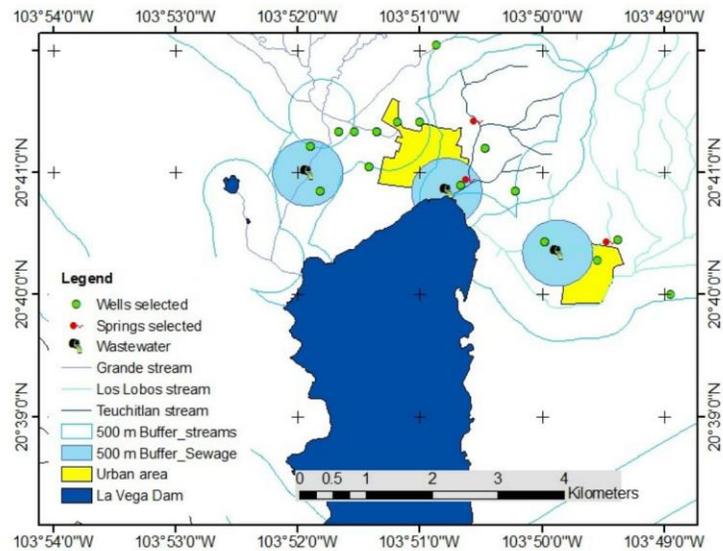


Figure 19 Wells located in the north part of La Vega dam

In the south part of La Vega dam, we do not have pollution sources close to the clustered wells. Ameca River arises in this part and it is formed with accumulated water from el Grande, los Lobos, Teuchitlán, Salado, Chapulimita and Zarco springs. Other important thing to consider is that the drainage point of the basin is located there. For this area the selection of the wells is based in Voronoi polygons trying to no include two wells located in the same area.

Figure 20 illustrates the distribution of the sites before to apply the criteria to make the new selection of wells; we wanted to use Voronoy polygons because they are representative of the arsenic concentration in each area and if we include the buffer area as an auxiliary to make the decision, the wells selections become easy to do and we dismiss nine wells.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

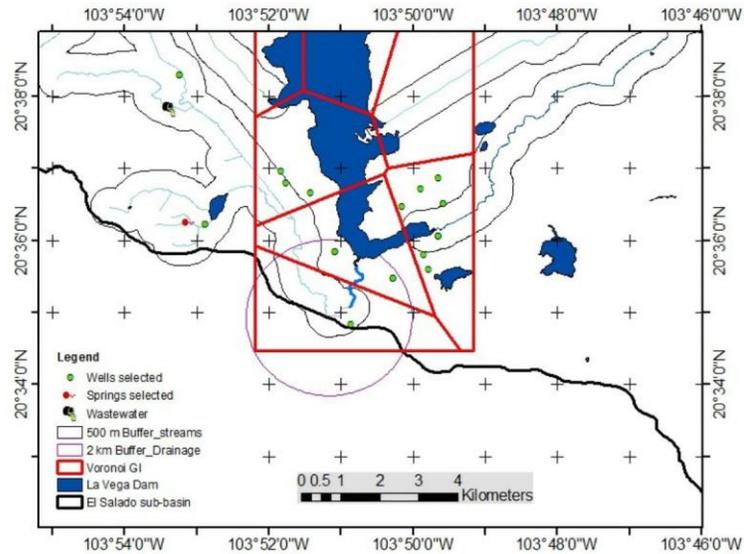


Figure 20 First wells selection located at the south part of La Vega dam

For the other set of clustered data located over Salado River and in the municipality of Tala, as we can see in the Figure 21, most are close to the urban area and a few close to the currents that feed the river. For this part, thinking that La primavera geothermal reservoir could be the main source of arsenic to La Vega dam and being El Salado River its main collector and tributary, the selection of the wells should be done thinking in the changes in arsenic concentration that may happen along the river from its origin to the temporal storage site in the dam.

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

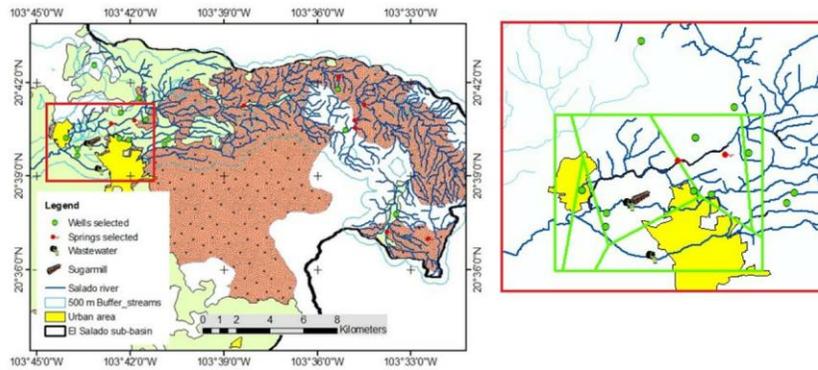


Figure 21 Distribution of the wells selected in Salado River

The selection of the wells should be made also considering the Voronoi polygons when the wells are too close, also we should consider places like the sugar mill and wastewaters.

6 Results

In chapter 5 we related fields that favor the presence and mobility of arsenic and by intersecting those resulting areas with the wells network, we obtained some wells and springs as we can see it in Figure 17 but even when we obtained some wells now it is important to analyze them trying to find some advantage from one well to another, our purpose is to make it efficiently and at low cost.

6.1 Sampling sites selected

Figure 22 contain the final sites selected, total are 6 springs and 18 wells. The location of these sites is close to those where arsenic was found and related with the potential sources of arsenic and the activities which may

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

alter the content of arsenic in water, also it is noticeable the distribution of those sites, now is better than in the Figure 18.

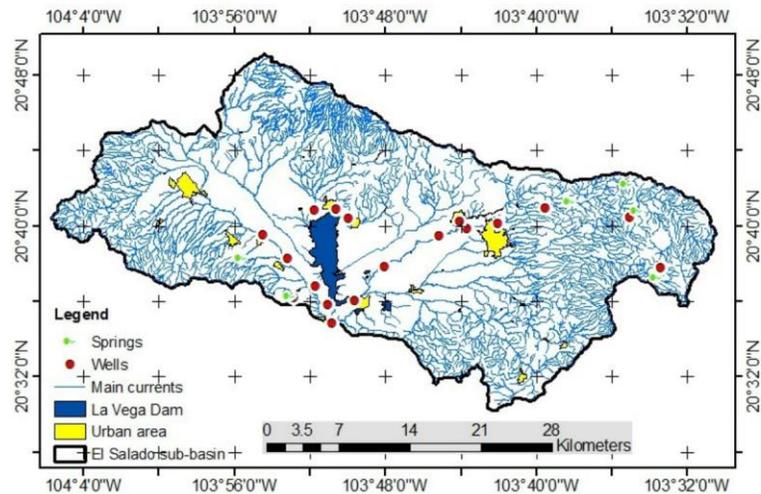


Figure 22 Sites selected for sampling

6.2 Conclusions

This document describes the process carried out to select sites with high probability of containing arsenic; with the selection procedure of those sites with features that favor the presence and mobility of arsenic, we have high degree of confidence to find it in the sites and more than that, there is the possibility to observe by making an analysis of water samples, the differences in concentration between an apparently pure geothermal sample and the changes in concentration due to reactions that may be happening when they interact or reach wastewaters.



Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

Although the information we gather from previous studies was less than we expected, and the distribution was not good for our purpose, we found the way to overcome these obstacles and try to do our best effort with the available information found it. The location of those sites is good enough for the purpose of get samples to find arsenic and heavy metals related to geothermal zones and are a good starting point for a network of monitoring wells that can be improved as more information is obtained.



Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

References Cited

- ATSDR. (2010). *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Resumen de salud Pública Boro*. Retrieved December 2013, from http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs26.pdf
- Auge, M. (2009). Arsénico en el agua subterránea.
- Ávila-Rojo, J. (2003). Características Geológicas asociadas a los procesos de hundimiento en el valle de Ameca, Jalisco. *Revista Geografía y Gestión Territorial.*, No. 6-7 Vol.3.
- Cabezas, J. e. (2004). Absorción y acumulación de metales pesados en tres especies vegetales en suelos enmendados con lodos de depuradora. *Environmental Biotechnology and Engineering*.
- CEA. (2013). *Comisión Estatal del Agua, Jalisco*. Retrieved from <http://www.ceajalisco.gob.mx/reg11.html>
- Christian Arturo Ordaz Méndez, M. F. (2011). Potencial geotérmico de la República Mexicana. *Geotermia*, Vol. 24, No.1.
- CONAGUA. (2000). Retrieved in November 2013 from <http://www.ceajalisco.gob.mx/sia/acuiferos/Ameca.pdf>
- CONAGUA. (2000). Determinación de la Disponibilidad de Agua en el Acuífero Ameca.
- CONAGUA. (2009). Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea, acuífero (1409) Ameca Estado de Jalisco.
- CONAGUA. (2013). Retrieved from Registro Público de Derechos del Agua (REPDA): <http://www.conagua.gob.mx/Repda.aspx?n1=5&n2=37&n3=115>
- CUValles. (2006). *Centro Universitario de los Valles. Plan de Manejo Presa La Vega*. Retrieved September 2013, from http://web.valles.udg.mx/vallesweb/?q=extencion_vinculacion/presa_vega/inicio

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

- García, M. (2008, March 22). Contaminados 80% de los ríos en Jalisco. *El Occidental*, p.
<http://www.oem.com.mx/eloccidental/notas/n636802.htm>.
- Ginmeno-García, V. a. (2002). Impacto de la Actividad Agrícola sobre el Aporte de Metales Pesados en Suelos del Parque Natural de la Albufera de Valencia. *Dossiers Agraris ICEA. Sòls contaminats*.
- Hiriart-Le Bert, G. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía. México, DF.
- INE. (1987). Estudio de Impacto Ambiental para la Explotación de Piedra Pómez en la Sierra La primavera.
- INECC. (2009). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Retrieved November 2013, from <http://www.inecc.gob.mx/sqre-metales>
- INECC. (2009). Metales Pesados.
- INEGI. (2013). *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. Retrieved September 2013, from <http://www.inegi.org.mx/>
- Martínez, J. (2013, October 11). *Zafranet*. Retrieved March 2014, from <http://www.zafranet.com/2013/10/jos-mara-martnez-tala/>
- Martínez-Vidal, J. D. (1990). Estudio de la contaminación por Boro de las aguas de los campos de Nijar y de Dalias y de Cuencas Bajas de los Ríos Adra y Andrax.
- MOET. (2006). Modelo de Ordenamiento Ecológico Territorial del Estado de Jalisco. Guadalajara,, Jalisco: Secretaría del Medio Ambiente para el desarrollo Sustentable.
- Monteros-Curiel E., A. L. (2009). La contaminación del Río Ameca y su impacto en la Salud. *Estrucplan.com*.
- OEIDRUS. (n.d.). Retrieved November 2013, from <http://www.oeidrusportal.gob.mx/oeidrusjalisco/microcuencas/>

Integrated Modeling Approach for Sustainable Groundwater Resources Management

- Peña-García L., R. M. (2013). Las Aguas Subterráneas en Jalisco Una aproximación a su situación actual. 15, 20.
- Prieto Méndez, J. G. (2009,, October). *Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua tropical and Subtropical Agroecosystems*. Retrieved March 17, 2014, from <http://redalyc.org/articulo.oa?id=93911243003>
- Reena Singh, N. G. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian J Pharmacol.* , 43(3): 246-253. .
- Restrepo-Martines, C. (2004). Las Fuentes Hidrotermales y los Metales Pesados. *III Simposio Ibérico sobre Geología, Termalismo y Sociedad Arenys de Mar*, (pp. 2- 4 de Julio 2004 C. 01 pp. 9 - 14). Maresme, Catalunya.
- Rodrigo-Cervantes, F. (2009). Proyecto de aprovechamiento Geotérmico en el Bosque de la Primavera por la CFE. *VIII Congreso Nacional de tecnología Ambiental. Universidad Tecnológica de Jalisco*. Guadalajara.
- Rojas, C. (2011). Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del Río San Pedro, previos a la construcción de una hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit, México.
- Rosas-Elguera, R. M.-F. (1992). Modelo Geológico y evaluación del Campo Geotérmico La Primavera, Jal., México. *Geofísica Internacional*, Vol. 31, Num 4, pp. 359-370.
- SAG. (n.d.). *Servicio Agrícola y Ganadero*. Retrieved December 2013, from <http://biblioteca-digital.sag.gob.cl>
- SEMARNAT. (2000). *Programa de Manejo área de protección de flora y fauna la primavera México*.
- SEMARNAT. (2010). Atlas Geográfico del Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Anexo IV

Estancia y participación en congresos

CERTIFICATE EXCEED



This is to certify that

Miriam Marcela Tostado Plascencia

took part in the international Exceed Guest Chair Team at the
Technical University of Braunschweig, Leichtweiß-Institute, Department of "Hydrology,
Water Resources and Pollution Control"

and carried out research on

*"Sampling wells network design for groundwater quality evaluation at
Presa La Vega-Cocula Basin, Jalisco-Mexico."*

from August 1, 2013 to March 31, 2014.

Braunschweig, March 31, 2014



Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır
Exceed Chairman
Excellence Center for Development Cooperation
Sustainable Water Management



Prof. Dr. Matthias Schöniger
Leichtweiß-Institute
Department of Hydrology, Water Resources
and Pollution Control



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

Extiende la presente

CONSTANCIA

A

Tostado-Plascencia M., Sanchez-Tizapa, M., Zamudio-Ojeda, A. Carreón-Álvarez, M.A.

Por la presentación del trabajo:

Nanotubos de carbono funcionalizados con clorofila

En el marco de las actividades del: **Coloquio de Nanomateriales para Aplicaciones en Energía solar, Medio ambiente y Salud.**

ATENTAMENTE

"Piensa y Trabaja"
AMECA, JALISCO; A 27 DE AGOSTO DE 2014


Dr. Iván Guillén Escamilla
Coordinador de la Maestría en
Ciencias Físico Matemáticas


Dr. José G. Rosas Elguera
Director de la División de
Estudios Científicos y Tecnológicos


Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia
Coordinador del Doctorado
en Ciencias Físico Matemáticas



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

Extiende la presente

CONSTANCIA

A

Miriam M. Tostado Plascencia

Por haber impartido la Ponencia:

Elaboración de material compuesto de nanotubos de Carbón y clorofila para remoción de metales pesados en aguas

En el marco de las actividades del **2º Coloquio de Nanomateriales para Aplicaciones en Energía Solar, Medio Ambiente y Salud**, llevado a cabo del 24 al 28 de Agosto de 2015 en el Centro Universitario de los Valles.

ATENTAMENTE

"Piensa y Trabaja"
AMECA, JALISCO A 28 DE AGOSTO DE 2015


Dr. Víctor Manuel Castillo Girón
Secretaría Académica


Dr. José Luis Santana Medina
Rector de Centro


Dr. José Guadalupe Rosas Elguera
Director de la División de Estudios
Científicos y Tecnológicos



Otorga la presente

CONSTANCIA

a:

M. Tostado-Plascencia, M. Sanchez-Tizapa, A. Zamudio

Por su participación con el cartel

Síntesis y caracterización de materiales compuestos de nanotubos
de carbono con derivados de clorofila

presentada en el marco del 1er. Seminario **CUTonalá - DAAD**

"Biorefinerías para la producción de energía y materiales avanzados".

realizado en las instalaciones del Centro Universitario los días 28 y 29 de abril del 2016.

Atentamente

"Piensa y Trabaja"

Tonalá, Jalisco. Abril del 2016

Dra. Ruth Padilla Muñoz

Rectora

Mtro. Albert Héctor Medel Ruiz

Secretario Académico del CUTonalá

Mtra. Ulrike Pleß

Representante DAAD Guadalajara

Dr. Marco Antonio Pérez Cisneros

Director de la División de Ciencias del CUTonalá

DAAD

Deutscher Akademischer Austauschdienst
Servicio Alemán de Intercambio Académico



August 2016

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Miriam Marcela Tostado Plascencia, Marciano Sánchez Tizapa, Adalberto Zamudio Ojeda* presented the contribution: **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON CARBON NANOTUBES AND NATURAL OR SYNTHETIC PORPHYRINS**, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XXV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2016.

Sincerely,


José Gerardo Cabañas Moreno
President



SM-T-0206

Awards the following

Certificate

to:

Miriam Tostado Plascencia

For contributing to the poster entitled:

*"Synthesis of composites made with multiwalled carbon nanotubes - porphyrins
and its application in chromium removal"*

at the international conference Nanotech 2016 Puerto Vallarta, Jalisco.

Puerto Vallarta, Jalisco,
November 14th - 18th 2016.



Dr. Bertha Molina Brito



Dr. Iván Guillén Escamilla





August 2017

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Miriam Marcela Tostado Plascencia, Marciano Sanchez Tizapa, María Alejandra Carreón Álvarez, Héctor Huerta Ávila, Juan Pablo Morán Lázaro, Alex Guillén Bonilla, Francisco Eduardo Oliva Ibarra, Celia de la Mora Orozco, Irma Julieta González Acuña, Adalberto Zamudio Ojeda* presented the contribution: **REMOVAL OF ALUMINUM, ARSENIC, CHROMIUM, AND BORON BY COMPOSITES BASED ON MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND PROTOPORPHYRIN IX.**, in the Materials and the Environment Symposium at the XXVI International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 20th to 25th, 2017.

Sincerely,


Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.
Claudia Gutiérrez-Wing
President



SM-001

Ameca, Jalisco, Mexico, July 24th 2017

Dear Miriam Tostado Plascencia
Departamento de Ciencias Naturales y Exactas
Centro Universitario de los Valles
Universidad de Guadalajara

We are pleased to inform you that your abstract entitled:

***"REMOVAL OF ALUMINUM, ARSENIC, CHROMIUM, AND BORON BY COMPOSITES BASED ON
MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND CHLOROPHYLL DERIVATIVES"***

Authored by:

M. M. Tostado Plascencia
M. Sánchez Tizapa
C. De la Mora Orozco
I. J. González Acuña
A. Zamudio Ojeda

Has been accepted for the ***13th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology (Nanotech 2017)***, in short talk mode, to be held from 06th to 10th of November in the *Gran Salon Club* in the Crown Paradise Club Hotel, Puerto Vallarta, Jalisco, Mexico.

With kind regards

The organizing committee
Nanotech 2017

www.nanotech.cuvalles.udg.mx

Bibliografía

[1] Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). Consultado en noviembre de 2016 en:

<http://cuentame.inegi.org.mx/poblacion/habitantes.aspx?tema=P>

[2] Consejo consultivo del agua. Consultado en

<http://www.aguas.org.mx/sitio/index.php/panorama-del-agua/diagnosticos-del-agua>

[3] Comisión Estatal del Agua, Jalisco (CEA), consultado en noviembre de 2016 en http://www.ceajalisco.gob.mx/contenido/plantas_tratamiento/

[4] Delgadillo-López A., González-Ramírez C., Prieto-García F., Villagómez-Ibarra J., Acevedo-Sandoval O. 2011. Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 14 (2011): 597- 612

[5] Núñez-López, R., Meas-Vong, Y., Ortega-Borges, R., y Olguín-Palacios E. Fitorremediación: Fundamentos y aplicaciones. *Ciencia Julio-Septiembre* (2004). pp 69-82, 2004.

[6] Prabha K. Padmavathamma and Loreta Y. Li, 2007. Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants. *Water Air Soil Pollut* (2007) 184:105–126. DOI 10.1007/s11270-007-9401-5 Metals in Plants

[7] P.R. Castillo, S.E. Sanchez, H.L. Ortiz, Análisis comparativo de la acumulación de metales pesados utilizando plantas del género *Pelargonium* sp.

[8] Hendrik Küpper, Ivan Setlík, Martin Spiller, Frithjof C. Küpper, and Ondrej Prasil. 2002. Heavy metal induced inhibition of photosynthesis: Targets of in vivo heavy metal chlorophyll formation. *J. Phycol* 38,429-441(2002).

- [9] EU-OSHA consultado en <https://osha.europa.eu/es/tools-and-publications/publications/e-facts/e-fact-73-nanomaterials-in-the-healthcare-sector-occupational-risks-and-prevention>
- [10] Y. Song, X. Li, X. Du. Exposure to nanoparticles is related to pleural effusion, pulmonary fibrosis and granuloma, *European Respiratory Journal* 34b(2009) 559–567
- [11] Jia G, Wang H, Yan L, Wang X, Pei R, Yan T, Zhao Y, Guo X. 2005 Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene. *Environ Sci Technol.* 2005 Mar 139 (5):1378-83
- [12] Natural Zone, La fitorremediación, el uso de plantas para la descontaminación. (2017) Tomado de: <http://natzone.org/index.php/270-la-fitorremediacion-el-uso-de-plantas-para-la-descontaminacion>
- [13] M.O. Senge, 1993. Recent advances in the biosynthesis and chemistry of chlorophylls. *American Society for Photobiology. Photochemistry and Photobiology*, Vol. 57, No. 1, pp. 189-206, 1993.
- [14] A. Satake, Y. Miyajima, Y. Kobuke, Porphyrin-Carbon Nanotube Composites Formed by Noncovalent Polymer Wrapping, *Chem. Mater.* 17 (2005) 716-724.
- [15] C. Roquelet, D. Garrot, J.S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, P. Roussignoll, A. Delaire, E. Deleporte, Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 141918 (1–3).
- [16] T. Flores Guía y J. Sandoval, Nanotubos de carbono: Aplicaciones electroquímicas, *Cienciacierta* 18. (2009) Revista de divulgación científica.
- [17] John Lucien Rigueur, 2012. Tesis Multiwalled carbón nanotube films: fabrication techniques and applications. Faculty of the Graduate School of Vanderbilt. University Nashville, TN.

[18] Y. Xing-bing, beng Kang Tay and Yi Yang, Dispersing and functionalizing multiwalled carbón nanotubes in TiO₂ sol. School of electrical and electronic engineering, Nanyang technological university, singapore. American Chemical Society 2006

[19] Kuiyang Jiang, Ami Eitan, Linda S. Schdler, Pulickel M. Ajayan, Richard W. Siegel, Nicole Grobert, Martine Mayne, Marisol Reyes-Reyes, Humberto Terrones, and Mauricio Terrones, 2003. Selective Attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes. American chemical society. Volume 3 Number 3.

[20] Sunil Kumar, Inderpreet Kaur, Nitu Kumari, Sanyog Jain, Keya Dharamveer. V.K. Jindal, N. K. Verma, Lalit Mohan Bharadwaj. 2012. Atomic forcé microscope manipulation of multiwalled and single walled carbon nanotubes with reflux and ultrasonic treatments. Springer Appl Nanosci. DOI 10.1007/s 13204-012-066-9.

[21] P. Atienzar Corvillo, P. 2007. Tesis doctoral Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Universidad politécnica de Valencia, Depto. de química. Instituto de tecnología química (UPV-CSIC). 23] [79]

[22] A. L. Elías, P. Ayala, A. Zamudio, M. Grobosch, E. Cruz Silva, J. M. Romo Herrera, J. Campos-Delgado, H. Terrones, T. Pichler, and M. Terrones. 2010. Spectroscopic Characterization of N-Doped Single-Walled Carbon Nanotube Strands: An X-ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Study. J. Nanosci. Nanotechnol. 2010, Vol. 10 No xx. Doi:10.1166/jnn.2010.2009.

[23] M. Andrade Guel, L. López-López, A. Sáenz Galindo, Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas, Rev Mex Cienc Farm 43 (3) 2012.

[24] Yuan Tian, Bin Gao, Verónica L. Morales., Lei Wu, Yu Wang, Rafael Muñoz-Carpena., Can Cao, Qingguo Huang., Liuyan Yang. 2012. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. Chemical Engineering Journal 210 (2012) 557–563.

[25] Uthaitip Injanga., Peeyanun Noyroda., Weena Siangprohb., Wijitar Dungchaia., Shoji Motomizuc., Orawon Chailapakula. 2010. Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping

voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. *Analytica Chimica Acta* 668 (2010) 54–60

[26] M.A. Salam, G. Al-Zhrani, S.A. Kosa, Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline: Kinetic Study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Journal of Environmental Management* 92 (2011) 407-418 [28] [30]

[27] Yit Thai Ong, Abdul Latif Ahmad, Sharif Hussein Sharif Zein and Soon Huat Tan, 2010. An environmental protection and green engineering perspective. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 27, No. 02, pp. 227 - 242, April - June 2010, ISSN 0104-6632

[28] F.A. López Gómez, F.J. Alguacil, T. Álvarez Centeno, A. Cerpa, Utilización de nanotubos de carbono para la eliminación de metales tóxicos en aguas, *Congreso Nacional de Medio Ambiente* (2014) 19 pp. [56] 99]

[29] A. Stafiej and K. Pyrzynska, Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.008>

[30] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson, Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping, *Carbon* 44 (2006) 1429–1437.

[31] P. Ayala, R. Arenal, M. Rummeli, A. Rubio, T. Pichler, The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications, *Carbon* 48 (2010) 575-586

[32] A. Zamudio Ojeda, Síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono: Anclaje de nanopartículas de plata en nanotubos de carbono: Teoría y experimento, (2006) Tesis de doctorado realizada en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

[33] V. J. González Velázquez, Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones, Tesis doctoral, Universidad Carlos II de Madrid, Leganés, 22 de Mayo de 2015.

[34] T. Sharifi, F. Nitze, H. Reza Barzegar, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski T. Wagberg, Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes

produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion, *Carbon* 50 (2012) 3535-3541.

[35] C. Santana, A. García, J. Pérez, L Hoyos, J. Bustamante, V. Martínez, Nanotubos de carbón dopados con nitrógeno para un tratamiento anti-ateroesclerótico *Revista Colombiana de Materiales* N. 5 pp. 86-92.

[36] M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seegera and M. Rühle, Novel nanoscale gascontainers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes, *Chem. Commun.*, 2000, 2335–2336.

[37] Oregon State University, Chlorophyll and chlorophyllin. Consultado en junio de 2014 en <http://pi.oregonstate.edu/infocenter/phytochemicals/chlorophylls/#intro>

[38] C. Bastien and S. Hörtensteiner, Mechanism and Significance of Chlorophyll Breakdown. *J Plant Growth Regul* (2014) 33:4–20. DOI 10.1007/s00344-013-9392-y.

[39] C.A. Rebeiz and P. A. Castelfranco, Chlorophyll Biosynthesis in a Cell-Free System from Higher Plants. *Plant Physiology*, Vol. 47, No. 1 (Jan. 1971), pp. 33-37.

[40] A. Drzewiecka-Matuszek, A.S. Andrzej Karocki, G. Stochel, L. Fiedor, Effects of heavy central metal on the ground and excited states of chlorophyll. *J Biol Inorg Chem* (2005) 10: 453–462. DOI 10.1007/s00775-005-0652-6.

[41] P.S. Wooley, B.J. Keely, and R.E. Hester, Chlorophyll and pheophytin derivatives in geochemical transformation pathways: A Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopic study. *Biospectroscopy*.1998; 4(3):147-59.
[42] [63]

[42] X. Hu, A. Tanaka and R. Tanaka, Simple extraction methods that prevent the artifactual conversion of chlorophyll to chlorophyllide during pigment isolation from leaf samples. *Plant Methods* 2013, 9:19.

[43] Ana María Fernández Ocaña, Consultado en enero de 2016 en:

<http://www4.ujaen.es/~amocana/F.V/Espectro%20de%20absorcion%20de%20Opigmentos.pdf>

[44] M. Varela Cerdá, El problema de la determinación de clorofila a en el fitomicrobentos: Discusión sobre la metodología. Instituto español de Oceanografía. Oecología acuática 5 (1981), 7-19. Universidad de Barcelona.

[45] M. Valera-Cerdá, Las porfirinas. MoleQla, Revista de química de la universidad Pablo de Olavide. Septiembre de 2013 No. 11. Sevilla España.

[46] N. Yamauchi, F. Hashinaga and S. Ito, Chlorophyll Degradation (Citrus sphaerocarpa with Hort. ex greening of Kabosu Tanaka) Fruits, J. Japan. Soc. Hort. Sci. 59 (4): 869-875. 1991.

[47] J. Warren and Allison G. Smith, 2009. Tetrapyrroles: birth, life and death. Libro electrónico. Series: Molecular Biology Intelligence Unit. Springer ISBN 978-0-387-78518-9.

[48] R. Ditya Sandiningtyas and V. Suendo, Isolation of chlorophyll a from spinach and its modification using Fe⁺² in photostability study, Third International Conference on Mathematics and Natural Sciences (2010), pp. 859-873.

[49] É.M. Ní Mhuircheartaigh, S. Giordani, D. MacKernan, S.M. King, D. Rickard, L.M. Val Verde, M.O. Senge, and W.J. Blau. Molecular Engineering of Nonplanar Porphyrin and Carbon Nanotube Assemblies: A Linear and Nonlinear Spectroscopic and Modeling Study. Journal of Nanotechnology. Volume 2011 (2011), Article ID 745202, 12 pages.

[50] L. Álvarez-Francés, Autoensamblado de porfirinas. Revista MoleQla Número 9. ISSN 2173-0903 Editado el 21 de Marzo de 2013. Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España.

[51] W. Orellana, Strong interaction of porphyrins on (6, 5) carbon nanotubes with full surface coverage: Ab-initio calculations. Applied Physics Letters 105, 023110 (2014); doi: 10.1063/1.4890591.

[52] H. Li, B. Zhou, Y. Gu, W. Wang, K.A. Shiral Fernando, S. Kumar, L.F. Allard, and Y. Sun, 2003. Selective Interactions of Porphyrins with

Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 1014-1015. JACS communications

[53] H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites, Chemical Physics Letters 378 (2003): 481-485.

[54] D.M. Guldi, G.M. A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis, and M. Prato, Integrating Single-Wall Carbon Nanotubes into Donor-Acceptor Nanohybrids. DOI: 10.1002/anie.200461217 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[55] H.Z. Zhao, Y.Y. Chang y C. Liu, Electrodes modified with iron porphyrin and carbon naotubes: application to CO₂ reduction and mechanism of synergistic electrocatalysis. J.Solid State Electrochem (2013) 17:1657-1664. DOI 10.1007/s10008-013-20-27-1.

[56] C. Zhi Huang, Q. Gen Liao, Y. Fang Li, Non covalent porphyrin funtionalized miulti-walled carbon nanotubes as an optical probe for specific DNA detection. ScienceDirect 75 (2008) (2007): 163-166.

[57] D. Baskaran, J.W. Mays, X.P. Zhang and M.S. Bratcher, Carbon nanotubes with covalently linked porphyrin antennae: photoinduced electron transfer. American Chemical Society 125 (2005): 6916-6917.

[58] C. Wang, R. Yuan, Y. Chai, S. Chen, Y. Zhang, F. Hu, M. Zhang, Non-covalent iron (III)-porphyrin functionalized multi-walled carbon naotubes for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and nitrite. Electrochimica Acta 62 (2012) (2011): 109-115.

[59] A. Rushi, K.Datta, P.Ghosh, A.Mulchandani, M.D.Shirsat, Iron tetraphenyl porphyrin functionalized single wall carbon nanotubes for the detection of benzene, Materials Letters 96 (2013) 38-41.

[60] B. Ballesteros, G. De la torre, C. Ehli, G.M. A. Rahman, F. Agulló-Rueda, D.M. Guldi, and T. Torres, Single-wall carbon nanotubes bearing covalently linked phtalocyanines- photo induced electron Transfer. American Chemical Society 129.16 (2007): 5061-5068.

[61] Malvern Zetasizer nano series user manual, MAN0485 Issue 1.1 April 2013. Copyright © 2007, 2009, 2012, 2013 Malvern Instruments Ltd.

[62] Tony Owen, Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna, conceptos básicos (2000). Agilent Technologies. 138 pp. publicación 5980-1397ES.

[63] Gary Ellis y Joe Hodkiewicz, Introducción a la espectroscopía Raman como herramienta para la caracterización de Grafeno y nanoestructuras de carbon. ThermoFisher Scientific

[64] Thermo Nicolet Corporation. Spectroscopy, Dec 2001, Vol. 16 Issue 12, p132.

[65] Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging. M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31669-4.

[66] Mark MacKinnon, Thermogravimetric analysis (TGA) and Differential scanning calorimetry (DSC). Lab Test Methods (2014). Presentation/conference.

[67] C. Dupas, P. Houdy and M. Lahmani, 2007. Nanoscience, nanotechnology and Nanophysics. Libro. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007. 823pp

[68] M.C. Reséndiz González y J. Castrellón-Urbe, Microscopio de Fuerza Atómica, Encuentro de Investigación en IE, 17—18 marzo, 2005.

[69] A. Alyamani and O. M. Lemine, FE-SEM Characterization of Some Nanomaterial. Consultado en:

http://cdn.intechopen.com/pdfs/30948/InTechFe_sem_characterization_of_some_nanomaterials_.pdf

[70] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 424 (2006) 345–352.

[71] M. Abdel Salam, R. Burk, Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol, *Arabian Journal of Chemistry* (2017) 10, S921–S927.

[72] Tostado-Plascencia, M y Hernández Rendón, M. C. Designing a network of sampling wells for groundwater quality evaluation at Presa la Vega-Cocula Basin, Jalisco. Technical report. March (2004). 46 pp.

[73] H. Zhao, Y. Zhu, C. Chen, L. He, J. Zheng, Synthesis, characterization, and photophysical properties of covalent-linked ferrocene–porphyrin–single-walled carbon nanotube triad hybrid, *Carbon* 50 (2012) 4894-4902.

[74] E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri, editors *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, ISBN: 9780875530130.

[75] V.J. Cruz-Delgado, C.A. Ávila Orta, O. Pérez Camacho, M. García Zamora, V.E. Comparán Padilla y F.J. Medellín Rodríguez, Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos, *Ide@s CONCYTEG*, 6(72), Junio 2011pp. 675-692.

[76] L.F. Giraldo M. Síntesis y funcionalización de nanotubos de carbono y silicato. *Scientia et Technica* Año XIII, No 36, Septiembre de 2007. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.

[77] I. Boyer, A. Karam, C. Albano, W. García, C. Urbina de Navarroc, G. González, Caracterización de nanotubos de carbon recubiertos con nanohidroxiapatita, *Acta Microscopica* Vol. 19, No. 2, 2010, pp. 196 – 201.

[78] Concepción Domingo y Gonzalo Santoro, Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, óptica pura y derivada (2007) Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano.

[79] F. Amézquita López, D. Mendoza Olivares, Interpretación de la región Infrarroja, Manual de prácticas para el curso de química analítica, Universidad de Guanajuato, consultado en

<http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Apendices%20IR.pdf>

[80] Pierre Brat, Jean Christophe Valmalette, Christian Mertz, George de Sousa, Aviv Dombrovsky, Maria Capovilla y Alain Robichon. Analysis of carotenoid compounds in aphids by Raman imaging and mass spectrometry Consultado en Agosto de 2017 en:

<https://www.nature.com/protocolexchange/protocols/2474>

[81] Susana E. Jorge-Villar, Howell G. M. Edwards and Mark R. D. Seaward, 2005. Raman spectroscopy of hot desert, high altitude epilithic lichens. *Journal of The Royal Society of Chemistry Analyst*, 2005, 130, 730–737.

[82] Jurado Capel, L. 2012. Tesis, Estudio de madurez y/o conservación de tomates empleando técnicas espectroscópicas moleculares. Universidad de Oviedo

[83] Parab NDT, Tomar V (2012) Raman Spectroscopy of Algae: A Review. *J Nanomedic Nanotechnol* 3:131. doi:10.4172/2157-7439.1000131.

[84] M. Harsha Vardhan Reddy Rusul M. Al-Shammari a, Nebras Al-Attar a, Luke Rogers, Sergio Lopez, Robert J. Forster, Mathias O. Senge, Tia E. Keyes, James H. Rice, Fractal structures in n-phenyl-porphyrin J-aggregate films. *Materials Chemistry and Physics* 143 (2014) 963e968

[85] Sanchita Sengupta and Frank Würthner, Chlorophyll J-Aggregates: From Bioinspired Dye Stacks to Nanotubes, Liquid Crystals, and Biosupramolecular Electronics. *Accounts of chemical research*, 2498–2512 (2013) Vol. 46, No. 11

[86] Vazquez-Contreras, Edgar, 2003. UNAM. Consultado el 20 de noviembre de 2015 en:

<http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/constante%20dielectrica%20agua.html>

[87] Y. Beltrán Delgado, Humberto Quevedo, E. Reynaldo de la Cruz, Yanelis Quevedo Morlaes, Rosa Catalina Bermúdez Savón, Contenido de fenoles totales en extractos de *Pleurotus* obtenidos con solventes de diferente polaridad. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*. 2013; 32(2):121-129

[88] T. Hasobe, S. Fukuzumi, P.V. Kamat, Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. J- and H-aggregates to nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 11884–11885.

[89] J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815–10837, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

[90] S.F. Pop, R.M. Ion, M.C. Corobea, V. Raditoiu, Spectral and thermal investigations of porphyrin and phthalocyanine nanomaterials, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 13 (2013) 906–911.

[91] D. Baskaran, J.W. Mays, X.P. Zhang, M.S. Bratcher, Carbon Nanotubes with Covalently Linked Porphyrin Antennae: Photoinduced Electron Transfer, *J. AM. CHEM. SOC.* 2005, 127, 6916-6917

[92] Reha Yavuz, İlkün Orbak and Nilgün Karateppe (2006) Factors Affecting the Adsorption of Chromium (VI) on Activated Carbon, *Journal Factors*

[93] Roberto Leyva, José V. Flores, Paola E. Díaz y María S. Berber (2008). Adsorción de Cromo (VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado. *Información Tecnológica Vol. 19(5)*, 27-36 (2008)

[94] Federico D. Sandoval-Ibarra, José L. López-Cervantes y Jesús Gracia-Fadrique, Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.03.002>

[95] F.A. López Gómez, F.J. Alguacil, T. Álvarez Centeno, A. Cerpa, Utilización de nanotubos de carbono para la eliminación de metales tóxicos en aguas, *Congreso Nacional de Medio Ambiente* (2014) 19 pp.

[96] A. A. Attia, S. A. Khedr and A. Elkholy, Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* Vol. 27, No. 01, pp. 183 - 193, January - March, 2010.

[97] A. Martínez Martínez, A., Carotenoides, 2003, Universidad de Antioquía, Febrero de 2003. 10pp. Consultado en:

http://www.academia.edu/7513324/UNIVERSIDAD_DE_ANTIOQUIA_CAROTENOIDES

[98] C. Escudero-Rodriguez, C. Homoasociación de porfirinas sulfonadas. Tesis de doctorado realizada en la Universitat de Barcelona. (2007), 150 pp. Capítulos I y II.

[99] National Institute of Standards and Technology NIST, U. S. Department of Commerce Libro web de química, consultado en Agosto de 2016 en: <https://www.nist.gov/>

[100] Afsaneh Farihi and Hassan Hosseini-Monfared, A recyclable Mn–porphyrin catalyst for enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins using molecular dioxygen. *New J.Chem.* 2016 40, 5032.