

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Vicerrectoría de Investigación y Extensión
Dirección de Proyectos

Informe final de Actividad de Fortalecimiento

Aplicaciones ambientales de la nanotecnología: Desarrollo de un sensor para la detección de contaminantes químicos en aguas superficiales de acueductos rurales y de una metodología para el tratamiento de agua, utilizando nanotubos de carbono.

Máster Noemy Quirós Bustos¹
M.Sc. Juan Scott Chaves²
Dra. Paola Vega³
Dra. Floria Roa⁴

abril, 2012

¹ Máster Noemy Quirós Bustos. Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo: nquiros@itcr.ac.cr

² Máster Ing. Juan Scott Chaves Noguera. Escuela de Ingeniería en Electrónica, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo: jschaves@itcr.ac.cr

³ Dra. Ing. Paola Vega Castillo. Escuela de Ingeniería en Electrónica, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo: pvega@itcr.ac.cr

⁴ Dra. Floria Roa Gutierrez. Escuela de Química, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo: froa@itcr.ac.cr

Contenido

Resumen e Introducción	2
Metodología.....	9
Resultados y Discusión	10
Conclusiones.....	55
Bibliografía	55
Apéndices.....	60

RESUMEN:

Una de las principales preocupaciones de la humanidad es el acceso a agua de calidad para satisfacer sus necesidades. Sin embargo, la calidad de la misma se ha visto afectada en las últimas décadas debido a su uso desmedido y a la contaminación con sustancias químicas y microbiológicas de origen antropogénico. Por ello se hace necesaria la búsqueda de alternativas que permitan no solo el tratamiento de forma efectiva sino también la detección temprana de contaminantes presentes en el agua. Surge entonces la opción de utilizar la nanotecnología como opción para la remoción y detección de contaminantes en agua, por medio de la funcionalización de nanotubos de carbono, los cuales se ha demostrado que pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros. Así, el objetivo de este trabajo fue seleccionar un contaminante químico que pueda ser removido así como la escogencia de una ruta de funcionalización de nanotubos de carbono que permita la remoción del contaminante seleccionado. El resultado fue el estudio de la remoción del llamado Bromacil -perteneciente a la familia de los Uracilos- que es una sustancia química que se utilizan para el control de plagas en los cultivos –principalmente de piña y cítricos- pero que debido al crecimiento de las actividades agrícolas y a su uso de forma descontrolada se ha encontrado en fuentes de agua potable, poniendo en riesgo la salud de las personas. De esta forma se logró además recomendar la funcionalización de los nanotubos aplicando primero oxidación y posterior adición de aminos para lograr la remoción de dicho contaminante.

PALABRAS CLAVE

Nanotubos de carbono, nanotecnología, bromacil, purificación de agua

Introducción

Uno de los mayores problemas de la humanidad es el acceso al agua de calidad para el consumo humano. El volumen total de agua de la Tierra se estima en unos 1.370 millones de km^3 . Sin embargo, solamente de 0,5 a 1 millón corresponden a agua dulce (ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.) y aproximadamente 25 millones a los casquetes polares tal como se muestra en la figura 1. Por otra parte, la cantidad total de agua debido a precipitaciones meteorológicas es en promedio 120 km^3 . El consumo humano de agua se estima en unos 250 m^3 por persona por día (incluyendo el consumo para uso doméstico, industrial y agrícola). Este consumo varía mucho de un país a otro, desde unos 100 m^3 por persona y día en los países pobres hasta 1.500 m^3 por persona y día en los países más ricos. (Mohamed, 2005).

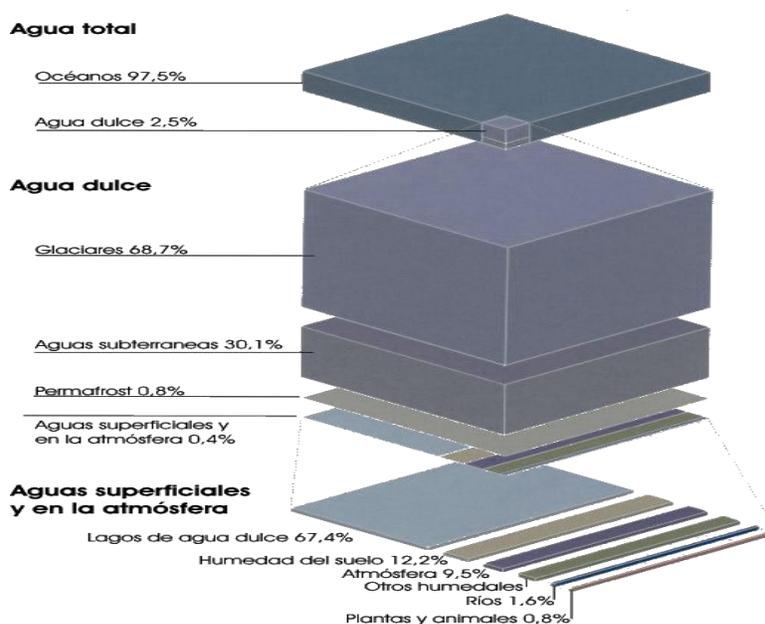


Figura 1. Distribución del agua en el planeta. Fuente: Villalobos, 2008.

La figura 1 muestra que a pesar de que nuestro planeta posee una enorme cantidad de agua, la cantidad disponible para satisfacer las necesidades de la población es pequeña y a esto se suman los siguientes problemas:

1. Clima variable (sequías, inundaciones y el calentamiento global que conlleva un cambio climático).
2. Contaminación de origen antropogénico: la cual puede deberse al mal manejo de residuos sólidos, aguas residuales sin tratar provenientes de actividades domésticas e industriales, disolución de gases nocivos, entre otros.
3. Falta de sensibilización de la población: la cual al tener una falsa y antigua idea de que este es un “recurso inagotable” la utilizan de forma desmedida.
4. Demanda creciente: En el mundo hay más de mil millones de personas sin acceso a “agua segura” para satisfacer sus niveles mínimos de consumo (GWP, 2004). Por ejemplo en Costa Rica el 63% del agua que se consume proviene de nacientes, 23% de pozos y un 10% de quebradas. El 93,8% del agua utilizada en las actividades humanas es tomada de fuentes superficiales, siendo los principales usos la generación hidroeléctrica, suministro de agua potable, riego, industria y recreación (GWP, 2004). Esta demanda de los diferentes sectores tiende a incrementarse, pero la disponibilidad de agua de calidad se está reduciendo, debido a su sobre uso y al incremento de su contaminación poniendo en riesgo la salud de la población y el equilibrio de los ambientes naturales (GWP, 2004).

Por lo anterior, la protección del agua es un tema de interés global ya que el acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad. Sin embargo, los tratamientos que deben darse al agua sufren diversos problemas, entre los que se pueden mencionar:

1. Altos costos de tratamiento: Los tratamientos que se le dan al agua muchas veces implican costos muy elevados, lo cual impide implementarlo en muchos sectores. Entre los tratamientos actualmente disponibles está la

remoción de materia orgánica coloidal y material húmico del agua potable - las cuales no se pueden eliminar por filtración- por ello se recurre a procesos de floculación y coagulación con sulfato de aluminio, que es muy efectivo en la remoción de contaminantes. Sin embargo, estos procesos resultan muy caros. Se estima que solamente en Costa Rica son importadas anualmente alrededor de 3000 toneladas de sulfato de aluminio, lo que equivale a medio millón de dólares por año (costo en aduanas) durante los últimos 5 años (PROCOMER, 2005) y a esto habría que sumarle otros costos como la importación de floculantes y de cloro para desinfecciones posteriores y otra serie de aspectos que elevan el costo de este tipo de tratamiento.

2. Los tratamientos convencionales no retienen contaminantes químicos específicos: Otro ejemplo es el uso de carbón activado que presenta buenos resultados en la remoción de sustancias coloreadas, pero con una de las desventajas: requiere de mantenimiento frecuente, no remueve metales pesados, nitratos ni bacterias y además genera residuos que no son de fácil disposición. En el caso de las membranas para la eliminación de contaminantes, especialmente las membranas de ósmosis inversa, no retienen los virus ni sustancias húmicas, además de que las membranas son muy caras, se descomponen y hay desperdicio de agua por retrolavado. (Leal,2010).
3. Detección de contaminantes es poco sensible: muchas sustancias químicas a pesar de encontrarse en el agua en cantidades muy pequeñas (por ejemplo en el rango de partes por millón o $\mu\text{g/l}$) tienen un efecto significativo en la salud pública debido a su acumulación ante una exposición prolongada, sin embargo los equipos de detección convencionales no logran medirlos en concentraciones muy bajas.

4. Contaminación con plaguicidas: Uno de los contaminantes del agua son los plaguicidas, que son sustancias químicas usadas para combatir plagas e insectos en diversos cultivos. Su presencia en el agua ha aumentado debido al crecimiento en las actividades agrícolas a nivel mundial y una sobredosificación en su aplicación en los cultivos, contaminando así fuentes de agua superficial y subterránea. En Costa Rica el uso descontrolado de agroquímicos, y el poco o nulo control sobre las actividades agrícolas, han afectado al recurso hídrico y han provocado un deterioro en su calidad. Un caso específico es el uso descontrolado del plaguicida conocido como bromacil, que ha afectado la calidad de diversas fuentes de agua en varias regiones de este país, debido principalmente al auge en cultivo de piña en los últimos años. (Salazar,2009).

Es así como emerge la necesidad de desarrollar formas de tratamiento alternativas, innovadoras y de bajo costo para la detección y remoción de contaminantes del agua. Una alternativa para implementar esto es el uso de nanotubos de carbono, dado que sus características son sumamente favorables para esta tarea, porque permiten implementar no sólo la tecnología de remoción, sino también la medición del contaminante. Con estos se podrían desarrollar sensores para crear equipos de detección altamente sensible para diagnosticar rápidamente "*in situ*" un contaminante específico, así como su posterior remoción. Con lo anterior se lograría obtener una forma innovadora, eficiente y de bajo costo para la medición y eliminación de contaminantes que contribuya a mejorar la calidad de agua y a evitar que se presenten efectos a la salud.

Dentro de las ventajas de utilizar los nanotubos de carbono en aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes del agua, se tienen:

1. Pueden sintetizarse en forma de polvo o bosques, lo cual permite realizar fácilmente pruebas de laboratorio; la síntesis de bosques de

nanotubos implica un alto potencial para el escalamiento del método de remoción.

2. Pueden depositarse en múltiples sustratos para lograr arreglos de sensores y sustratos removedores de contaminantes que pueden adherirse a tuberías que descarguen el agua contaminada, o a las superficies de sus contenedores, para crear prototipos de sistemas descontaminantes.
3. Son altamente versátiles, dado que es posible funcionalizarlos para remover un tipo específico de contaminante.
4. Permiten implementar sensores de bajo costo y potencialmente de sensibilidad molecular, realizando la detección del contaminante por medio de un cambio en la corriente del sensor.
5. Se ha demostrado que estos pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros.

La detección de contaminantes se realiza con transistores de efecto de campo (FETs por sus siglas en inglés) basados en nanotubos de carbono. El transistor consiste en un sustrato sobre el cual se deposita un dieléctrico delgado y sobre este se depositan los nanotubos de carbono entre dos contactos. El sustrato actúa como compuerta trasera (back gate), que permite aplicar un voltaje que genera un campo eléctrico el cual favorece el flujo de corriente entre los contactos eléctricos a los lados del nanotubo de carbono cuando se aplica una diferencia de potencial entre ellos. La corriente del transistor cambia en respuesta al anclaje de una molécula contaminante en el nanotubo, dado que la molécula ocasiona un cambio en la conductancia del transistor. (Cui,Y et al, 2001), con la ventaja de poder detectar el plaguicida en cantidades muy pequeñas. La figura 2 muestra un ejemplo de implementación del transistor, el cual se convierte en sensor al funcionalizar el nanotubo para atrapar el contaminante.

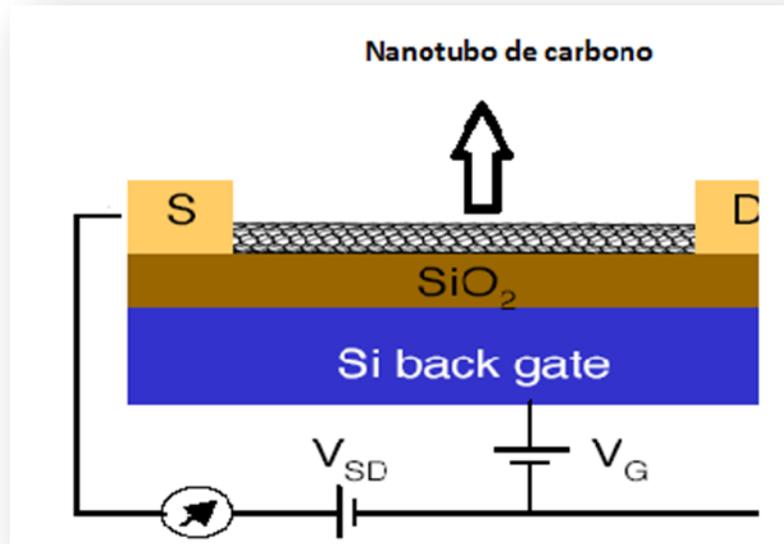


Figura 2. Esquema de canal de transmisión de nanotubo. Fuente Gruner, 2005.

Es por lo anterior se trabajó en la búsqueda de métodos de funcionalización de nanotubos de carbono que permitirá desarrollar una forma de detección y eliminación de un contaminante presente en agua para consumo humano, además ampliar el conocimiento en la aplicación de los nanotubos de carbono como removedores y detectores de sustancias químicas.

Al llevar a cabo esta investigación, se pretendió dar respuesta a la siguiente pregunta:

¿De qué forma pueden funcionalizarse los nanotubos de carbono para que estos puedan ser usados para la detección y remoción de algún contaminante en agua de consumo humano y con ello contribuir a mejorar la calidad de agua de sectores agrícolas que presentan problemas con este tipo de contaminación? Para ello se procedió a realizar una búsqueda bibliográfica de las características de los nanotubos de carbono, formas de funcionalización existentes y la escogencia de

un contaminante que pueda ser removido por medio de los nanotubos de carbono funcionalizados.

El objetivo de esta investigación fue ***“Determinar los principales contaminantes químicos del agua que no pueden eliminarse por métodos primarios de tratamiento, así como sus características químicas y físicas y de compatibilidad con los nanotubos de carbono que permitan su detección y captura con nanotubos de carbono funcionalizados”***.

Metodología

Se llevó a cabo una búsqueda y recopilación de información de los principales contaminantes que son de difícil remoción en el agua para consumo humano, así como de las principales características de los nanotubos de carbono y sus tipos de funcionalización. Lo anterior realizando búsquedas en:

- Bases de datos de alta confiabilidad de revistas indexadas y reconocidas a nivel mundial.
- Tesis de grado y postgrado en este tema.
- Se buscaron trabajos de investigación que se hayan hecho a nivel mundial en este tema.
- Se realizó una búsqueda en internet, en páginas de universidades o de catálogos de revista científicas en línea. Para ello también se utilizó el buscador “Scholar Google”, el cual refiere a páginas científicas de interés.

Además se llevó a cabo una búsqueda de datos de Acueductos y Alcantarillados así como de análisis llevados a cabo por el Laboratorio IRET de contaminantes que presenten problemas de remoción en acueductos rurales de Costa Rica.

Resultados y Discusión

Lo primero que se llevó a cabo, como parte de las actividades planteadas, fue una revisión bibliográfica extensa de la literatura, en la que se pudo determinar las principales características de los nanotubos de carbono, los tipos de funcionalización existentes y con base en ello determinar qué contaminantes químicos del agua potable se podrían remover con nanotubos de carbono funcionalizados y que no se hayan estudiado anteriormente.

De esta forma se logró obtener el siguiente resumen que muestra la recopilación de información obtenida:

Nanotecnología:

La nanotecnología se refiere al estudio, manejo y aplicación a escala nanométrica - de 1-100 nanómetros (nm) de rango- de la materia que incluye su manipulación a nivel atómico, molecular o supramolecular. Lo anterior ha permitido crear máquinas, sistemas, compuestos y en general los llamados nanomateriales que poseen propiedades y funciones innovadoras por la pequeña estructura que poseen.

Los procedimientos que permiten la fabricación de materiales pueden clasificarse en procedimientos **“top-down”** y **“bottom-up”** donde el primer término se refiere a un procedimiento convencional donde se parte de un material macroscópico que se va reduciendo de tamaño por métodos adecuados hasta lograr el material deseado mientras que el segundo término se refiere a la manipulación de átomos y moléculas que se van uniendo hasta construir los materiales que se requieren. Así, la nanotecnología está relacionada con procesos **“bottom-up”**, cuya secuencia se muestra en la figura 3, que permiten el desarrollo de nanomateriales con

características únicas o que vienen a mejorar las características de los ya existentes, permitiendo además su uso en distintas disciplinas como la medicina, química, biología, agricultura, ambiente, electrónica, alimentos, entre otros.



Figura 3. Esquema de obtención de nanomateriales por medio de procedimientos **“bottom-up”**.
Fuente: Elaboración propia.

Como se observa en la figura 4, los nanomateriales comúnmente se clasifican de acuerdo a sus dimensiones de la siguiente forma:

- I. Dimensión cero (0-D)
- II. Unidimensional (1-D)
- III. Bidimensional (2-D)
- IV. Tridimensional (3-D) (Ashby,2009)

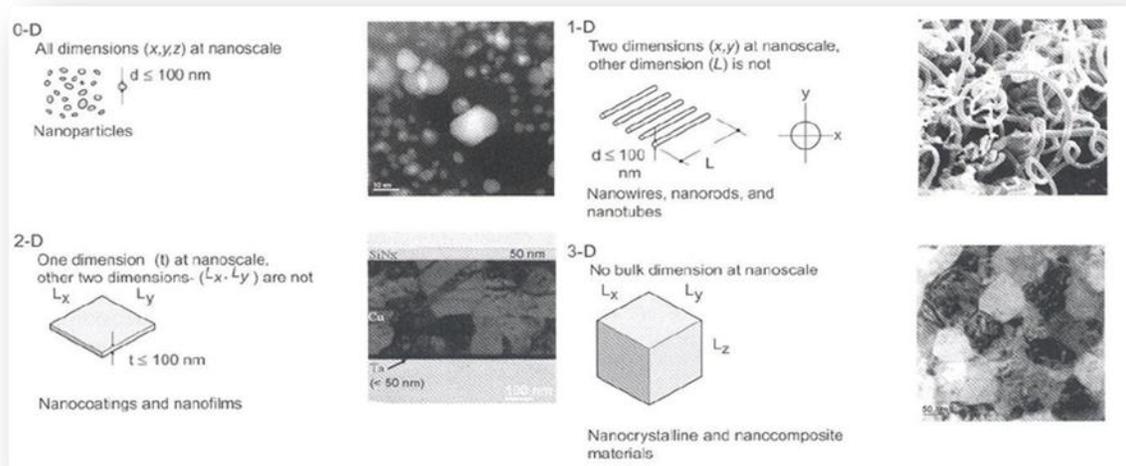


Figura 4. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a su dimensión. Tomado de (Ashby,2009)

Esta clasificación se refiere a la cantidad de dimensiones que poseen mayor a los 100 nm. Así por ejemplo, las nanopartículas son materiales que se clasifican como 0-D debido a que sus tres dimensiones se encuentran por debajo de los 100 nm. Además existen otros materiales de suma importancia como nanofibras, nanocables y en especial han tomado auge los llamados nanotubos, materiales que se clasifican como 1-D debido a que una de las tres dimensiones es mayor a los 100 nanómetros (Ashby,2009). Los nanotubos son estructuras tubulares cuyo diámetro se encuentra en la escala del nanómetro y aunque existen nanotubos de diversas sustancias como silicio o boro, los más estudiados son los nanotubos hechos de carbono.

Tipos de Nanotubos de carbono:

El carbono posee diferentes formas alotrópicas dentro de las cuales se encuentran el grafito, formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 ; el diamante, formado por átomos de carbono con hibridación sp^3 , así como los llamados fullerenos en el que los átomos de carbono se enlazan formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas presentando así

hibridaciones sp^2 y sp^3 . Otros tipos de formas de alotrópicas son el carbono amorfo así como otras descubiertas recientemente llamadas nanoespumas de carbono donde éste se enlaza en hexágonos y heptágonos (Blin, R et al, 2006) y las nanocuerdas de diamantes (Gong, J et al, 2004).

Dentro de esta gama de formas alotrópicas destacan los llamados nanotubos de carbono como los que se observan en la figura 5, que fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima al observar la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de descargas de arco eléctrico, como subproducto minoritario de la síntesis de fullereno (Gogotsi, 2006).

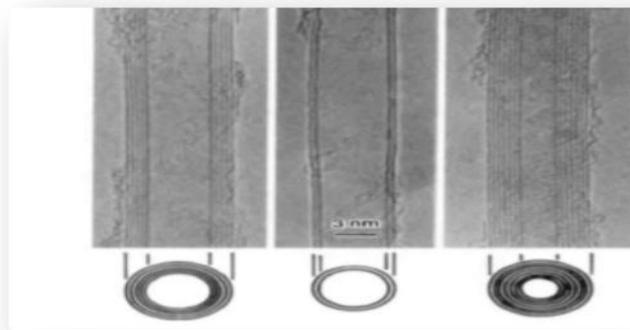


Figura 5. Imágenes de microscopio de transmisión electrónica de los nanotubos de carbono publicada por Iijima en 1991. Tomado de Deek, C, 2009.

Así, los nanotubos de carbono son moléculas que como se muestra en la figura 6 poseen una estructura análoga a una lámina de grafito (anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2) arrollada hasta formar un cilindro que en algunos casos es sellado en uno o ambos extremos por una estructura semejante a media molécula de fullereno C_{60} (por pentágonos de átomos de carbono con hibridación sp^3). (James, 1996). El diámetro de los nanotubos oscila entre 0,4-100 nanómetros pero pueden llegar a medir hasta varios centímetros de largo (Tipton, 2005).

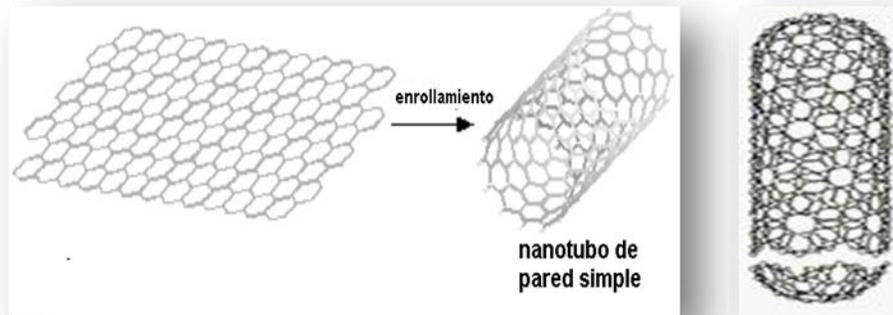


Figura 6. Lámina de grafito arrollada como cilindro para formar un nanotubo de carbono. Tomado de <http://nexusfutura.com/nanotubos-carbono-miniaturizacion-circuitos-integrados/>

Una de las formas más comunes de clasificación de los nanotubos de carbono que se observa en la figura 7 es de acuerdo al número de paredes o capas que posee el tubo, en el primer caso están constituidos por una sola capa caso en el que reciben el nombre de Nanotubos de carbono monocapa **SWNTs** (por sus siglas en inglés single wallet nanotubes) y cuyo diámetro se encuentra en el rango de unos pocos nanómetros y en el otro caso están formados por dos o más capas concéntricas conocidos como Nanotubos de carbono multicapa **MWNTs** (por sus siglas en inglés Multiwallet nanotubes) con diámetros que rondan los 100 nanómetros, cuya distancia entre capas es de aproximadamente 0,34 nanómetros (semejante a la separación de capas del carbono grafito) (Tipton,2005).

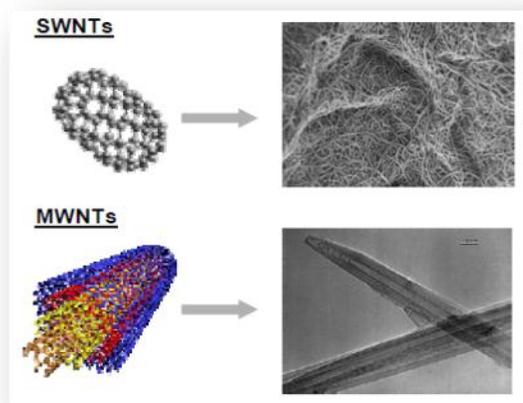


Figura 7. Esquema y figura de microscopio de transmisión electrónica de los nanotubos de carbono monocapa y multicapa. Tomado de Suárez,2006.

Los llamados SWNTs pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de la orientación de la red hexagonal de grafito con respecto al eje más largo, propiedad que se le conoce como quiralidad. Estas diferencias en la orientación de la red pueden notarse en términos la forma como se enrolla la lámina para formar el nanotubo (Ashby,2009). De acuerdo a lo anterior existen tres tipos principales de nanotubos, como los que se muestran en la figura 8 y son:

- Nanotubos de “sillón” (conocidos como “*Armchair*” por su nombre en inglés).
- Nanotubos de “zig-zag”.
- Nanotubos “Quirales”.

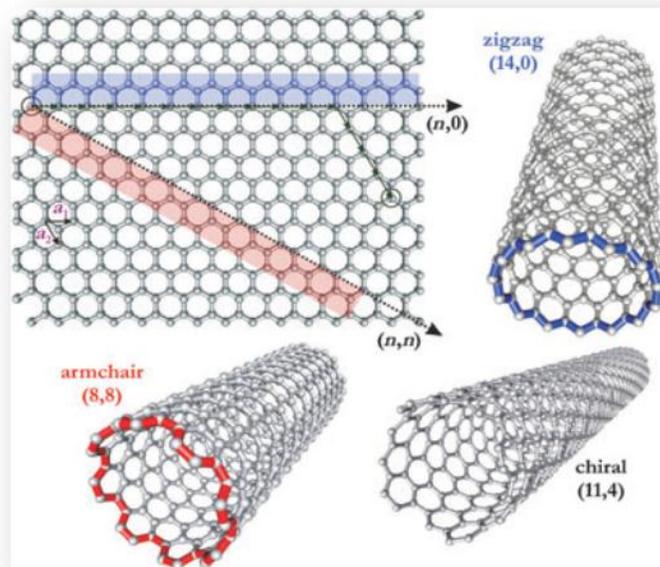


Figura 8. Tipos de nanotubos de carbono de acuerdo a su quiralidad. Tomado de Burghard et al,2005.

El tipo de nanotubo formado va a depender de su vector quiral que describe la orientación de la capa hexagonal en términos de dos índices quirales llamados “n” y “m” como los mostrados en la figura 8. De esta forma, los nanotubos “armchair” se forman cuando ($n=m$) dando por resultado un nanotubo que posee propiedades metálicas.

En el caso del nanotubo “zig zag” posee la característica de que $m=0$ donde la capa hexagonal se enrolla de forma paralela al largo del tubo, dando por resultado un nanotubo semiconductor. El tercer tipo de nanotubo se conoce como “quiral” debido a que presenta dos enantiómeros que son imágenes especulares (Burghard et al,2005). En estos dos últimos tipos de nanotubos de carbono, el tamaño de la banda de conducción es inversamente proporcional al diámetro del nanotubo.

Propiedades de los nanotubos de carbono:

Los nanotubos de carbono monocapa (**SWNTs**) han sido muy estudiados por sus sorprendentes propiedades electrónicas y mecánicas, dentro de las que cabe destacar que el enlace C-C es uno de los más fuertes en la naturaleza, por lo que los nanotubos presentan una elevada capacidad de resistir grandes tensiones con pocas deformaciones (módulo de Young=100 GPa) y se dice que poseen una alta fortaleza y flexibilidad. Además poseen gran área superficial que es muy útil en procesos catalíticos o de absorción. Por ejemplo se ha estudiado su potencial uso para almacenar energía, particularmente para almacenar hidrógeno (Steed,2007).

Sumado a lo anterior, presentan baja densidad lo que lo hace un material liviano. En cuanto a su capacidad de conducción, como se mencionó anteriormente estos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de su quiralidad y diámetro del tubo. Otras propiedades que lo hacen deseable en diversas

aplicaciones son su alta conductividad térmica -en el rango de 1000-6600 W/m-K de acuerdo a estudios realizados- lo que supera en un orden de magnitud a algunos de los mejores conductores térmicos metálicos convencionales (Deek,2009). Por último cabe destacar que entre menor sea el diámetro mayor es la reactividad de los nanotubos, por lo que es factible realizar modificaciones selectivas a lo largo del tubo o en sus bordes, lo cual aumenta la versatilidad de dicho nanomaterial (Steed,2007).

Estas propiedades y otras propiedades han hecho que los nanotubos de carbono se estén estudiando en muchos campos de interés como la medicina, química, ambiente, agricultura, robótica, entre muchos otros.

Síntesis de nanotubos de carbono:

Se han descubierto varios métodos de síntesis de nanotubos, siendo los más citados el método de descarga por arco (Oconnel, 2006; Benavides,2006), el método de horno láser (Vasile,2007; Saito,1998) y el método de deposición química gaseosa o de dielectroforesis (Vasile,2007; Saito,1998). Los nanotubos producidos por uno u otro método pueden ser aptos o no para una aplicación específica.

Método de descarga de arco:

La descarga de arco era utilizada inicialmente para la producción de fullerenos, en especial C_{60} , pero actualmente es utilizado también para producir nanotubos de carbono luego de que Iijima lograra obtener los primeros nanotubos de carbono registrados utilizando este método.(Gravito,2011)

La descarga de arco consiste en colocar dos electrodos de grafito de diámetros en el rango de 0,5-40 mm mantenidos a una distancia pequeña (menos de 1 mm) (Pastor,2011) en una cámara a presión controlada que contiene un gas inerte que por lo general es helio, donde al hacer pasar una corriente entre los electrodos se genera la descarga de arco entre los electrodos que ioniza al helio en cierto grado generando plasma a temperaturas entre 3000-4000 °C lo que hace que los átomos de carbono sublimen en el ánodo y formen nanotubos de carbono en el cátodo. Un esquema del equipo utilizado se observa en la figura 9.

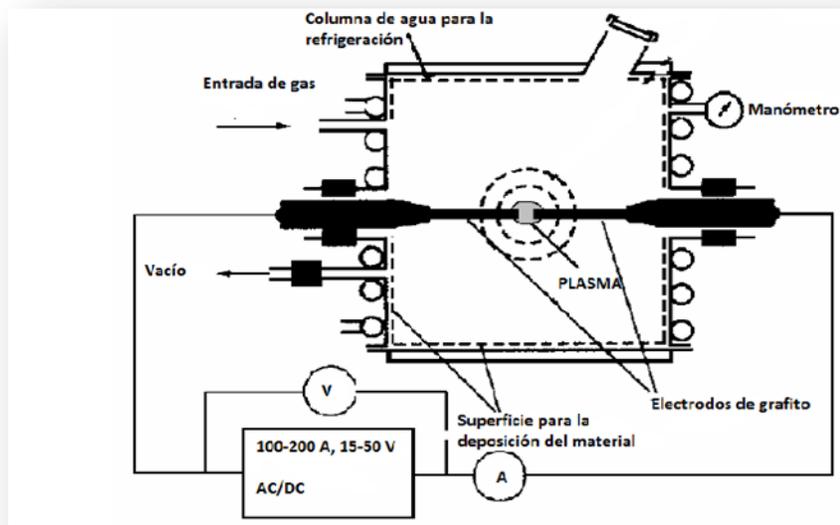


Figura 9. Esquema del equipo utilizado para la descarga de arco. Adaptado de Pastor,2011.

En esta técnica es importante controlarse factores como la presión del gas inerte, que debe ser cercana a los 500 torr y la corriente que debe ser baja para mantener el plasma estable, además de esto es importante hacer pasar una columna de agua para mantener la refrigeración de los electrodos y de la cámara. Usualmente se obtienen rendimientos cercanos al 30% sin embargo estos se pueden aumentar agregando catalizadores entre los que se encuentran hierro, níquel, cobalto o una combinación de estos. Entre las ventajas del método se

encuentran la capacidad de producir nanotubos de carbono monocapa y multicapa con pocos defectos estructurales. Entre las características de los nanotubos sintetizados cabe destacar que el diámetro para los nanotubos monocapa se encuentra entre 0,6 y 1,4 nm y para los multicapa es cercano a los 10 nm. Entre las desventajas del método se tiene que los nanotubos sintetizados son de corta longitud y además es necesaria una purificación posterior debido a que además de los nanotubos se producen impurezas que pueden incluir carbono amorfo y fullereno entre otras especies. Sin embargo, este método sigue siendo el más utilizado y sencillo en la fabricación de los nanotubos.

Método horno láser:

Este método también conocido como ablación por láser o vaporización láser consiste en introducir en un reactor tubular como el mostrado en la figura 10 a altas temperaturas (1200 °C) una tubo de grafito (aproximadamente de 1,25 cm) y algunos metales como cobre y níquel –que funcionan como catalizadores- en una atmósfera de gas inerte-que puede ser helio o argón- a una presión de 500 torr. Posteriormente se irradia al grafito con rayo láser haciendo que este sublime y posteriormente se deposite en forma de nanotubos de carbono en un colector enfriado por agua (Pastor,2011;Suárez,2006).

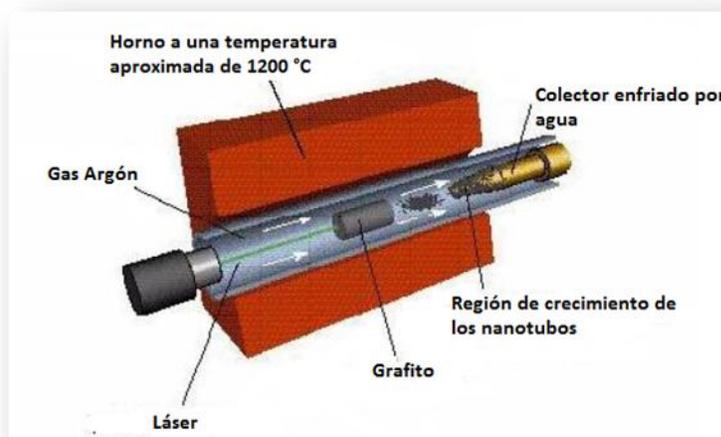


Figura 10. Representación del equipo de ablación láser para la obtención de nanotubos de carbono (Pastor,2011).

Por medio de la ablación láser es posible obtener nanotubos de carbono monocapa con diámetros entre 1-2 nanómetros (Ashby,2009) ó multicapa de diámetro entre 1,5-3 nm (González,2008).El rendimiento depende de varios factores como tipo de catalizador, tipo y potencia de onda láser, temperatura del horno, presión, tipo de gas usado, entre otros.

Una de las principales ventajas de esta técnica es que se obtienen nanotubos con pocos defectos y de la técnica es que permite un mejor control del tamaño de los nanotubos (ashby,2009). Además ha logrado llevar a la síntesis de nanotubos de carbono con una mayor pureza y homogeneidad que cuando se utiliza la descarga de arco. Sin embargo requiere, al igual que la descarga de aro, de una purificación posterior para eliminar impurezas como grafito, carbono amorfo, restos de metales, entre otros (Suárez,2006) y una de las principales desventajas es el costo elevado de la producción de nanotubos debido a la necesidad del uso del láser.

Deposición química:

Por medio de esta técnica, mostrada en la figura 11, se generan átomos de carbono a partir de hidrocarburos o acetileno que se hacen pasar en un reactor de temperatura en el rango de 500-1000 °C por medio de una corriente de gas inerte hasta lograr la deposición de átomos de carbono sobre un catalizador, los cuales al depositarse en este último generan los nanotubos de carbono (Gravito,2011).

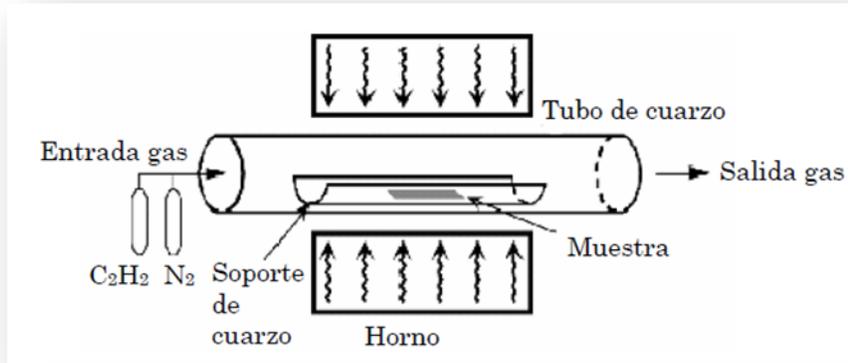


Figura 11. Esquema del reactor utilizado en la producción de nanotubos de carbono por medio de deposición química. Tomado de (Gravito,2011)

Por medio de esta técnica se pueden obtener nanotubos monocapa de diámetros entre 0,6-4 nm y multicapa de diámetro 10-240 nm (Ashby,2009). Entre las principales ventajas de la deposición química se tiene que los nanotubos son fáciles de producir, se pueden obtener nanotubos de mayores longitudes que con las técnicas anteriores y además se pueden sintetizar nanotubos alineados de forma perpendicular en la superficie catalizadora de forma individual o grupal como se muestra en la figura 12. Sin embargo, presentan la desventaja de que se producen nanotubos con mayores defectos que en descarga de arco y usualmente se obtienen nanotubos de carbono multicapa. (Burghard,2005).

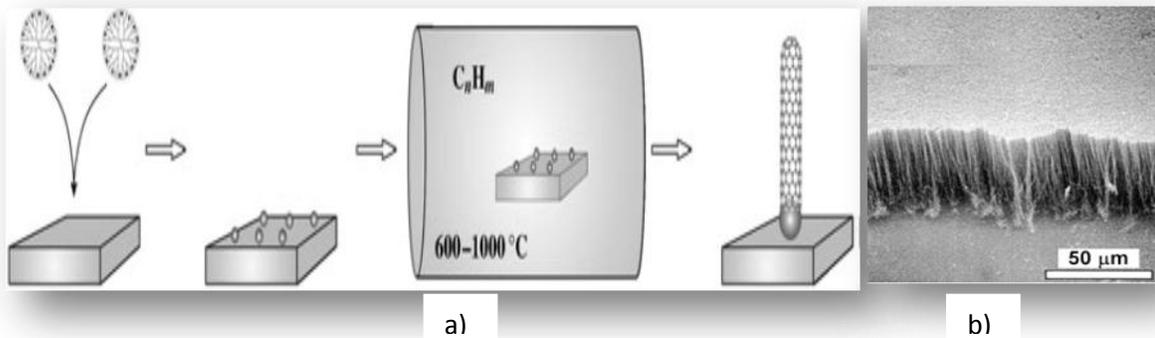


Figura 12. a) Esquema de la obtención de un nanotubo de carbono alineado sobre la superficie del catalizador. b) Imagen SEM de nanotubos de carbono alineados sobre una superficie de SiO₂. Tomado de Burghard,2005 y Pastor,2011

Actualmente esta metodología ha tomado mucho auge y se ha logrado sintetizar nanotubos de carbono monocapa usando como fuente de carbono sustancias muy comunes como lo metano o el metanol lo que permite tener un mejor control sobre el tamaño de partícula inicial que se traduce en un mejor control las sobre los diámetros de los nanotubos que se obtienen (Burghard,2005).

En general, estas técnicas de síntesis de nanotubos de carbono han ido mejorando con el tiempo pero aún presentan los retos en cuanto a la mejora de rendimientos, disminuir costos de producción así como aumentan la pureza de los productos. En este último aspecto, es importante mencionar que actualmente es necesario realizar una etapa de purificación posterior a la síntesis de los nanotubos.

Purificación de los nanotubos de carbono:

La purificación de los nanotubos usualmente consiste en una primera etapa de remoción de impurezas de carbono amorfo, lo cual se logra por medio de una oxidación térmica a una temperatura aproximada de 350 °C Luego de esto se lleva a cabo la eliminación de restos de metales por medio del calentamiento en medio ácido y por último se calientan a una temperatura cercana a los 1100 °C con vacío para eliminar imperfecciones hechas durante la síntesis. (Burghard,2005). Otros métodos de purificación pueden incluir técnicas como ultrasonificación, electroforesis, cromatografía líquida, entre otros. (James,1996)

Caracterización de nanotubos de carbono:

Estos métodos permiten determinar características importantes de los nanotubos de carbono como son su tamaño (longitud y diámetro), presencia de defectos o impurezas presentes además de otras características singulares que son importantes de determinar ya que pueden influir en las propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas de los nanotubos. Dentro de las principales técnicas de caracterización se tienen las siguientes:

Microscopias de sonda de barrido (SPM):

Consiste en una serie de formas de microscopia donde una sonda puntiaguda barre la superficie de la muestra, monitorizándose las interacciones que ocurren entre la punta y la muestra. Esto permite determinar propiedades muy diversas como conductividad superficial, modulación elástica, entre otros (Toledo y Guzmán, 2011). Los dos principales tipos de SPM son la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la de efecto túnel (STM), esta última permite determinar por medio de sus imágenes la estructura atómica y el estado de densidad electrónica de los nanotubos de carbono (Suárez, 2006).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de emisión (SEM):

En este tipo de microscopía electrónica se irradia la muestra con electrones, lo que permite su amplificación a niveles de hasta un millón de veces. Esta ha sido muy utilizada ya que por medio de las imágenes que se obtienen, se ha logrado

medir la longitud de los nanotubos de carbono así como otras propiedades como el radio interno y externo de nanotubos multicapa, el coeficiente de absorción electrónico de los nanotubos y la distribución helicoidal de los haces de nanotubos, entre otros. (Suárez,2007)

Espectroscopía RAMAN:

La dispersión Raman se refiere a la dispersión inelástica de la luz cuando se excita un electrón por medio de fotones. Luego de esto, el electrón excitado regresa a su estado basal emitiendo energía que posee una determinada frecuencia que puede ser graficada en un espectro Raman.

Esta es una técnica muy utilizada para identificar el tipo de nanotubo de carbono presente ya que permite determinar el diámetro y la quiralidad de los nanotubos de carbono monocapa así como los índices quirales (m,n) y en sí permite determinar el carácter metálico o semiconductor del nanotubo así como información acerca de la banda de valencia y de conducción de los nanotubos (Pastor,2011). Así, los nanotubos de carbono monocapa poseen una banda característica en Raman, la cual se conoce como banda G que se encuentra alrededor de los 1580 cm^{-1} que se utiliza para su identificación, además poseen la llamada “banda RBN” cuya frecuencia se encuentra entre los $(100 - 500)\text{ cm}^{-1}$. (Alzate,2010)

Espectroscopía Infraroja:

La absorción de diversas sustancias en el infrarojo se debe a la interacción de la radiación incidente con los niveles vibracionales de las moléculas cuya intensidad depende de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar.

Esta es una técnica utilizada para determinar la presencia de modificaciones que se hayan hecho a los nanotubos de carbono por la inclusión de grupos funcionales en la estructura de los nanotubos de carbono. Además es muy utilizada para determinar impurezas que puedan estar presentes luego de la síntesis de los nanotubos de carbono (Gravito,2011).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS):

Este procedimiento analítico conocido también como espectroscopia electrónica para análisis químico consiste en incidir un fotón de energía h sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca (por efecto fotoeléctrico) la emisión de fotones de energía característica o un electrón conocido como “Electrón Auger”, lo que permite identificar a nivel cualitativo y cuantitativo la presencia de diversos elementos en la superficie de la muestra. (Feliu,2011).Esta técnica se utiliza principalmente para estudiar la presencia de grupos funcionales en los nanotubos de carbono, por ejemplo nitrógeno o fluor en las paredes del nanotubo. (Suárez,2006)

Análisis termogravimétrico (TGA):

Esta es una técnica analítica en la cual se mide la cantidad de masa que ha perdido o ganado una muestra al someterla a un calentamiento de hasta 1000 °C en una atmósfera controlada. Este análisis permite determinar parámetros como estabilidad térmica diversas sustancias, fracción de componentes volátiles, el comportamiento de la desorción de moléculas, entre otros. Además esta técnica permite obtener información de la cantidad total de carbono y óxidos metálicos que

puedan estar presentes luego de la síntesis de los nanotubos así como diferenciar entre nanotubos de carbono monocapa y multicapa debido a las diferentes formas de descomposición térmica que presentan. (Alzate,2010)

Cuadro I. Algunas técnicas de caracterización para nanotubos de carbono.

Técnica de caracterización	Información obtenida
Microscopía de transmisión electrónica (TEM)	Estructura atómica y supramolecular
Microscopía de emisión electrónica (SEM)	Información macroestructural. Utilizada en algunas ocasiones para ensayos de pureza.
Difracción de rayos x	Estructura supramolecular
Espectroscopía Raman	Diámetros, tipos de nanotubos presentes
Resonancia magnética nuclear de estado sólido	Estructura electrónica
Microscopía Infrarroja	Energías de enlace, composición de especies adsorbidas en los nanotubos de carbono
Análisis termogravimétrico	Contenido catalítico, temperatura de combustión.
Microscopía de fuerza atómica	Estructura supramolecular

Tomado de Suárez,2006

Funcionalización de los nanotubos de carbono

Una vez que se han sintetizado los nanotubos de carbono monocapa, estos pueden volverse más versátiles llevando a cabo un proceso que se conoce como funcionalización, el cual se refiere a su modificación agregando grupos funcionales

diversos. Este procedimiento tiene diversas aplicaciones entre las que cabe destacar la solubilización de los nanotubos en disoluciones acuosas o la purificación de estos, además permite la variación y/o mejora de sus características reactivas, mecánicas y/o eléctricas lo que amplía la gama de posibilidades de utilización de los nanotubos en el ambiente, creación de sensores, nanocomponentes, entre muchas otras aplicaciones. Por lo anterior, la funcionalización de los nanotubos de carbono es un área que ha ido creciendo dentro de la nanotecnología y se ha logrado el desarrollo de nanotubos de carbono funcionalizados con una amplia variedad de compuestos simples hasta polímeros y biomoléculas como proteínas, ADN, entre otros.

Todos los métodos existentes en la funcionalización de los nanotubos de carbono pueden dividirse en dos grupos:

- Adición de grupos funcionales dentro de los nanotubos de carbono.
- Modificación de las paredes laterales y/o extremos de los nanotubos de carbono por la adición de grupos funcionales. (Gogotsi,2009)

En ambos tipos de clasificación, se logra la funcionalización por medio la adsorción en la cavidad interior o interacciones no covalentes en las paredes del nanotubo así por medio de reacciones químicas donde se lleva a cabo la formación de enlaces covalentes. (Quintana et al,2008)

Adición de grupos funcionales dentro de los nanotubos de carbono:

Debido a la cavidad interior vacía que poseen los nanotubos de carbono en su estructura son capaces de alojar diferentes sustancias. Este tipo de funcionalización se ha investigado en mayor detalle en los nanotubos de carbono monocapa ya que poseen un diámetro mayor y se ha demostrado que pueden

alojar sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso. Ejemplos de sustancias que se han logrado introducir dentro del nanotubo se muestran en el cuadro II.

Cuadro II: Ejemplos de tipos de sustancias que se ha logrado introducir en la cavidad interna de los nanotubos de carbono

Sustancias sólidas	Sustancias líquidas	Sustancias gaseosas
<p>Metales: Cs, Cu, Ag, Au, Sn, Fe, Co, Ni, Pd, Rh, entre otros.</p> <p>Aleaciones: Fe–Ni, Fe–Pt, Pt–Ru, Nd₂Fe₁₄B, entre otros.</p> <p>No metales: Ge, S, Se, Te, I₂, entre otros.</p> <p>Óxidos e hidróxidos: SnO, Sb₂O₃, NiO, UO_{2-x}, Ni(OH)₂</p> <p>Haluros: KI, LaCl₃, ZrCl₄</p> <p>Sales: AgNO₃, entre otros.</p> <p>Carburos: B₄C, LaC_x, NbC_x, FeC_x</p> <p>Sulfuros: AuS_x, CdS, CoS_x</p> <p>Nitruros de Boro y Galio.</p> <p>Polímeros como el poliestireno.</p> <p>Complejos inorgánicos: FeBiO₃, CoFe₂O₄, AgCl–AgBr, KCl–UCl₄).</p>	<p>Agua y muchas disoluciones acuosas en general. Por ejemplo disoluciones acuosas de CHCl₃, entre otros.</p> <p>Disoluciones supercríticas.</p> <p>Compuestos orgánicos líquidos.</p> <p>Ácidos inorgánicos.</p> <p>Diversas sales fundidas.</p>	<p>metano, etano, hidrógeno y etileno, gases nobles, nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco gaseoso, vapor de agua, acetona gaseosa, etanol gaseoso, cadenas de hidrocarburos lineales, entre otros.</p> <p>Otros gases de Se, SiH₄, ZrCl₄, Ni(Cp)₂, Fe(Cp)₂, entre otros.</p>

Fulereo y sus derivados: C_{60} , $Gd@C_{82}$, $FeCl_3-C_{60}$, $K-C_{60}$, $Pt-WO_3$.		
---	--	--

Basado en Gogotsi, 2009

Este tipo de llenado de los nanotubos de carbono se puede originar durante la síntesis del nanotubo de carbono o posterior a su obtención, procesos que se pueden llevar a cabo por adsorción, interacciones no covalentes o reacciones químicas en la cavidad interior. En la figura 13 se muestra un ejemplo del llenado del nanotubo de carbono con moléculas de fulereno.

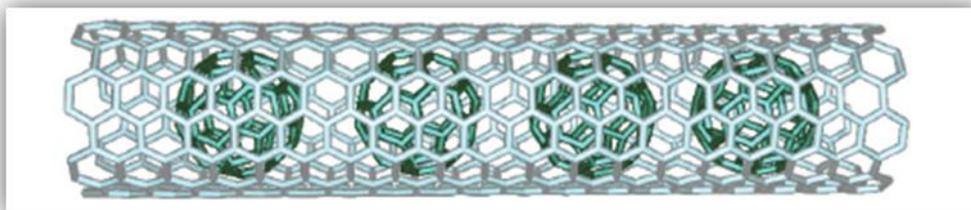


Figura 13. Fulerenos adsorbidos en el interior del nanotubo de carbono monocapa. Tomado de Martín, 2007.

El llenado de los nanotubos con sustancias en estado líquido utiliza como principal técnica la capilaridad y se han estudiado incluso la potencial introducción de ADN, proteínas, polímeros y otras sustancias líquidas en medio acuoso en los nanotubos, lo cual tendría muchas aplicaciones en muchos campos de la ciencia.

En el caso del llenado con sustancias gaseosas, este puede ocurrir, como se muestra en la figura 14, por procesos sencillos de difusión a temperatura

ambiente, donde es posible la adsorción de estos gases en tres diferentes partes del nanotubo: canales intersticiales, en las ranuras o del nanotubo o incluso en su pared externa.

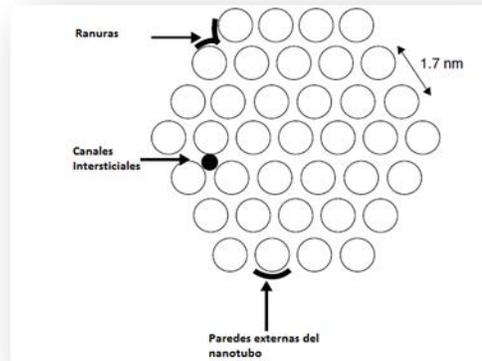


Figura 14. Posibles sitios de adsorción de gases en nanotubos de carbono monocapa. Tomado de Gogotsi, 2009.

Además se ha estudiado también la posibilidad de modificar las sustancias incluidas en el interior del nanotubo lo que aumenta la amplia gama de nanomateriales que se pueden utilizar a partir de los nanotubos. Este proceso se lleva a cabo por medio de reacciones químicas que incluyen la descomposición térmica, reducciones de sales, oxidaciones de haluros metálicos, formación de aleaciones, reducción fotocatalítica, hidrólisis, entre otros.

Una de las mayores aplicaciones que se están desarrollando en este tipo de funcionalización es el almacenamiento de gas hidrógeno en el interior del nanotubo, como una prometedora forma de almacenamiento de energía.

Funcionalización no covalente:

En este tipo de funcionalización se logra crear interacciones no covalentes con los nanotubos que no produce cambios en los nanotubos de carbono por lo que es posible obtener complejos derivados de los nanotubos de carbono sin variar sus propiedades (Martín,2007). Este tipo de interacciones a pesar de ser más débiles que las interacciones covalentes poseen la energía suficiente para mantener unidas especies supramoleculares como las que se forman entre los nanotubos de carbono y diversas especies que se mencionan más adelante, formando así complejos supramoleculares estables. (Steed,2007)

Las interacciones no covalentes que forman los complejos supramoleculares incluyen diversos tipos de atracciones y repulsiones que Steed et al, 2007 resume en el cuadro III:

Cuadro III. Resumen de interacciones supramoleculares

Interacción	Energía (kJ/mol)	Ejemplo
Ión-ión	200-300	Cloruro de tetrabutil amonio
Ión-dipolo	50-200	Complejo de sodio- éter corona
Dipolo-dipolo	5-50	Acetona
Enlace de hidrógeno	4-20	Complejos de HF
Catión- π	5-80	Ión potasio en benceno
$\pi - \pi$	0-50	Benceno y nanotubo de carbono
Van der Waals	<5 (varía dependiendo del área superficial)	Cristales moleculares
Hidrofóbicas	Relacionado con la energía de las interacciones de los	Inclusión de compuestos en ciclodextrinas.

	disolventes	
--	-------------	--

Tomado de Steed,2007

Se ha estudiado esta técnica para lograr disolver los nanotubos de carbono en agua, al llevar a cabo interacciones con surfactantes como dodecil sulfato de sodio (NaDDS) o de litio y sales de dodecilsulfonato de benceno (NaDDBS) ya que los nanotubos de carbono puros son solubles solamente en disolventes orgánicos como NMP,DMF,ciclopentanona, DMSO,acrilonitrilo,1,2-diclorobenceno, iodobenceno, bromobenceno y tolueno. (Gogotsi,2009)

En la figura 15 se observa una representación diversas moléculas de surfactantes adsorbidas sobre la superficie del nanotubo de carbono.

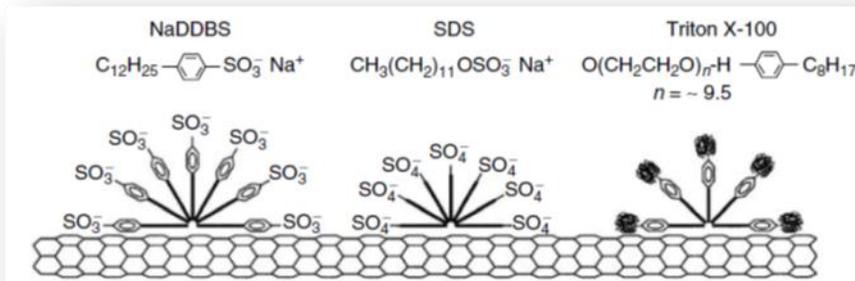


Figura 15. Representación de moléculas de surfactantes adsorbidas sobre la superficie del nanotubo de carbono. Tomado de Gogotsi,2009.

Otras moléculas que se han hecho interaccionar de forma no covalente con los nanotubos de carbono son biomoléculas como la esterptadivina y el ADN, las cuales se adsorben sobre el nanotubo por interacciones electrostáticas y en el caso específico del ADN se cree que debido a su formación helicoidal es que puede “envolver” al nanotubo. (Cruz et al, 2011) También se ha determinado que

existen otros tipos de polímeros que también pueden alinearse alrededor del eje del nanotubo recubriendo a este en forma de helice, formando un agregado supramolecular. (Martín,2007) Por otra parte, se ha estudiado la interacción no covalente con sustancias aromáticas como el benceno o la benzoquinona cuya interacción se debe al acoplamiento de las nubes electrónicas a través de interacciones π - π que son parte de las interacciones supramoleculares más comunes (Cruz et al, 2011)(Martín, 2007) Ejemplos de este tipo de funcionalización se pueden ver en la figura 16.

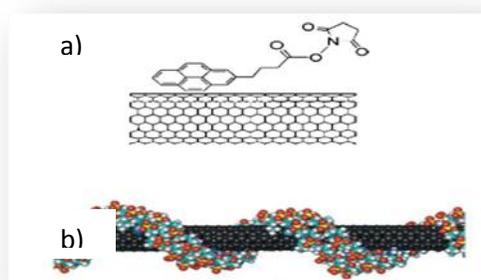


Figura 16. Esquema de funcionalización no covalente de a) sustancias aromáticas. B) ADN.
Tomado de <http://www.slideshare.net/joseigna80/presentacin-master-nanotubos-jose-ignacio>

Cabe destacar que entre las principales aplicaciones de este tipo de funcionalización se encuentra su potencial uso como biosensores, estudio de la interacción superficial de diversas proteínas, diagnóstico de enfermedades así como el transporte y liberación controlada de fármacos. (Quintana et al,2008)

Funcionalización covalente:

En este tipo de funcionalización se forman enlaces covalentes por medio de reacciones químicas donde se inicia con una oxidación de los nanotubos de carbono en medio ácido que la adición de diversas sustancias que reaccionan con

los ácidos carboxílicos formados durante la oxidación. Otra formas de llevar a cabo este tipo de funcionalización es por medio de una celda electroquímica donde el nanotubo de carbono puede funcionar como ánodo o cátodo que permite que permite la reducción u oxidación de moléculas pequeñas en la superficie de los nanotubos formando radicales que luego se enlazan de forma covalente (Gogotsi,2009).

En la oxidación de los nanotubos de carbono comúnmente se utilizan mezclas de ácido nítrico (HNO_3) y sulfúrico(H_2SO_4) en diferentes proporciones u otros agentes oxidantes como el H_2O_2 ó KMnO_4 . (Niyogi et al, 2002) En este proceso se pone en reflujo o se ultrasonifica los nanotubos de carbono con estas mezclas oxidantes para dar por resultado nanotubos de carbono abiertos con ácidos carboxílicos adheridos principalmente en sus extremos como se muestra en la figura 17 y además de los ácidos carboxílicos se pueden generar quinonas ($-\text{C}=\text{O}$) o grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) que también se pueden utilizar como sitios de reacciones posteriores (Gogotsi,2009). Esta primera etapa abre las posibilidades de que los nanotubos de carbono sean sometidos a la amplia gama de posibilidades de reacciones químicas existentes, logrando una gran versatilidad en nanotubos de carbono funcionalizados para diversas aplicaciones.

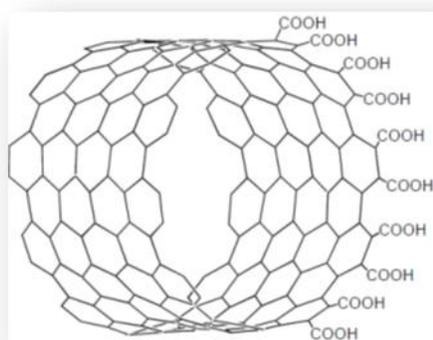


Figura 17. Esquema de nanotubos de carbono con ácidos carboxílicos presentes. Tomado de Gogotsi,2009

Una vez introducidos los ácidos carboxílicos (en las paredes o en los extremos) estos se pueden someter a reacciones de amidación, esterificación, adición de halogenuros como el flúor, ciclo adiciones así como otros tipos de reacciones más complejas que pueden llevar a la inclusión de polímeros o moléculas más complejas.

Así por ejemplo una de las rutas más utilizadas luego de la adición de los ácidos carboxílicos es el tratamiento con cloruro de tionilo (SOCl_2), el cual crea el cloruro del ácido que es una especie más reactiva que se hace reaccionar luego para producir numerosos derivados de los nanotubos de carbono. Ejemplos de esto se muestra en la figura 18. (Martín et al,2007)

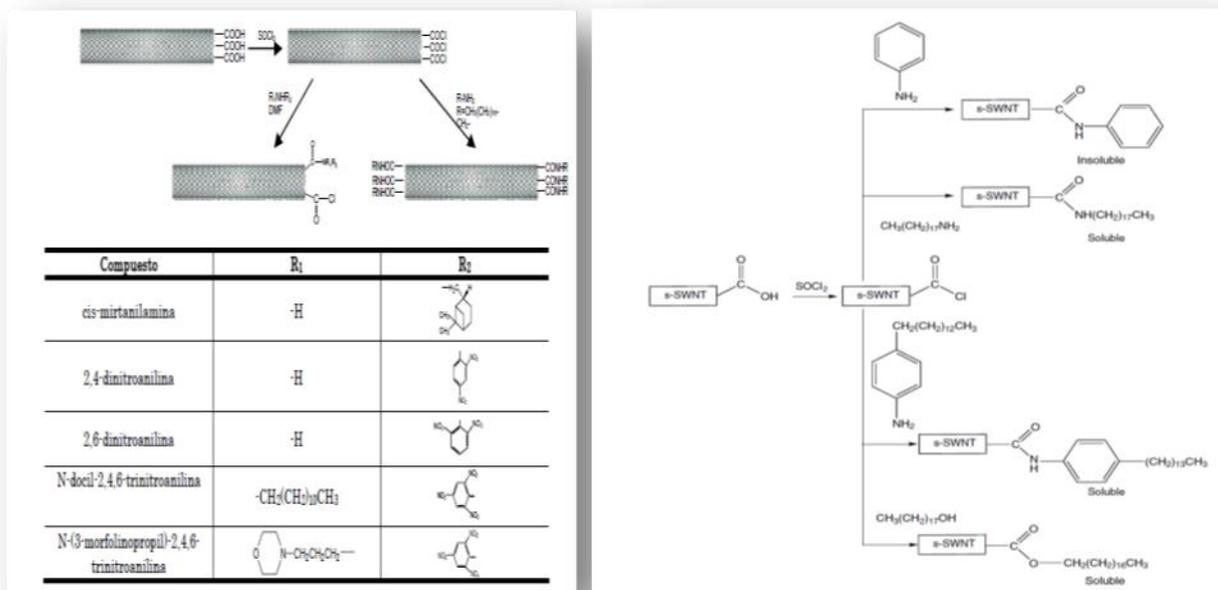


Figura 18. Ejemplos de diversos tipos de funcionalización covalente a partir grupos de ácidos carboxílicos. Tomado de Suárez, 2006 y Niyogi,2002.

Otro tipo de funcionalización covalente muy utilizada es la adición de átomos de flúor al nanotubo, lo que convierte al nanotubo con flúor en un excelente precursor de muchos otros grupos funcionales en el nanotubo de carbono. La adición de flúor se lleva a cabo poniendo a reaccionar F_2 con el nanotubo a una temperatura entre 150-325 °C. (Niyogi,2002) Luego de esta etapa, los átomos de flúor pueden ser reemplazados a través de sustituciones nucleofílicas para la formar grupos funcionales diverso como los mostrados en la figura 19. También sustancias como alcoholes, aminas, reactivos de Grignard, alquil litio, entre otros, pueden utilizarse en este tipo de reacciones obteniéndose hasta un 15% de los átomos de carbono funcionalizados con diversas sustancias (Burghard,2005).

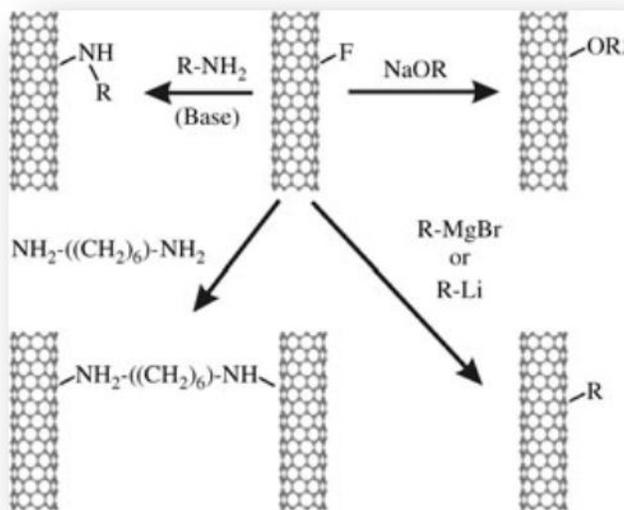


Figura 19. Esquema de diferentes tipos de funcionalización a partir de nanotubos de carbono con flúor. Tomado de Burghard,2005

Otro tipo de funcionalización covalente es aquella que no requiere de una oxidación previa, la cual se conoce como funcionalización covalente directa. En este caso, se pueden usar procesos como la ultrasonificación en disolventes orgánicos, tratamientos con plasma, radiación ultravioleta, entre otros

(Gogotsi,2009), que permite que se obtenga una amplia gama de nanotubos funcionalizados. Además, es necesaria la adición de especies activas como carbenos, nitruros, cationes orgánicos o radicales. Algunas de las posibilidades de funcionalización por este método se muestran en la figura 20.

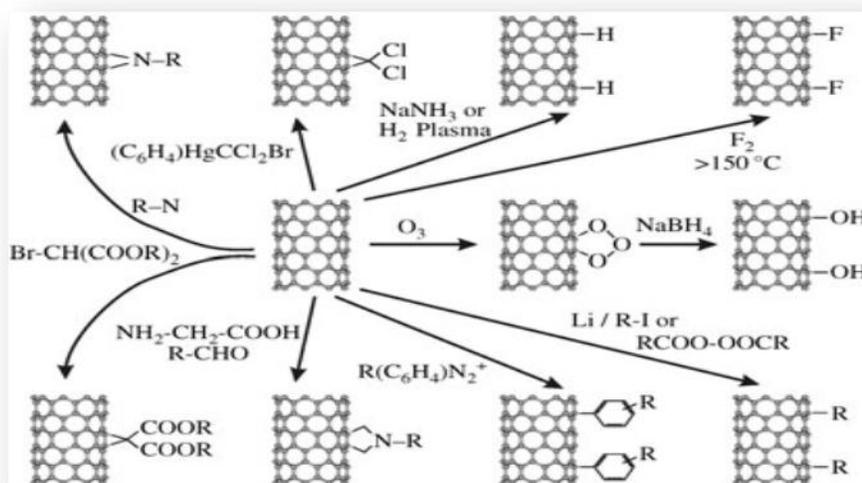


Figura 20. Esquema de diversos tipos de funcionalización covalente directa. Tomado de Burghard,2005

Utilización de nanotubos de carbono funcionalizados para la detección y remoción de contaminantes en agua:

Una vez que se obtienen los nanotubos de carbono funcionalizados, estos son de gran utilidad en la remoción de contaminantes químicos presentes en agua de consumo humano, por ejemplo se ha logrado demostrar que los nanotubos de carbono funcionalizados pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros, del agua, remoción de hidrocarburos y de bacterias como E.Coli y virus de polio.(Ayajan et al,2008), entre otros.

Además, los nanotubos pueden utilizarse para implementar membranas para la purificación de agua, con las siguientes ventajas (Gadupudi,2007):

1. Se regeneran por procesos ultrasónicos, de calentamiento o de autoclave.
2. Son reusables en mayor grado que los convencionales.
3. Se ha probado para remoción de moléculas orgánicas e inorgánicas difíciles de remover por otros métodos tales como: toxinas, proteínas, metales pesados, enzimas, plaguicidas, antibióticos, entre otros.
4. Son membranas económicas.

Por otra parte, la detección de contaminantes se realiza con transistores de efecto de campo basados en nanotubos de carbono. El transistor consiste en un substrato sobre el cual se deposita un dieléctrico delgado y sobre este se depositan los nanotubos de carbono entre dos contactos. En estos transistores el paso de corriente entre la fuente y el drenador depende del potencial que se aplique en la puerta. (ver figura 2).

Un ejemplo de implementación de sensores de este tipo se muestra en la figura 21, donde se muestra un nanotubo de carbono funcionalizado con nanopartículas de Paladio construido para detectar la presencia de hidrógeno. Como se observa en la figura cuando el Hidrógeno entra en contacto con el Paladio se observa un elevado cambio en la resistencia, el cual se puede relacionar con la cantidad de hidrógeno presente.

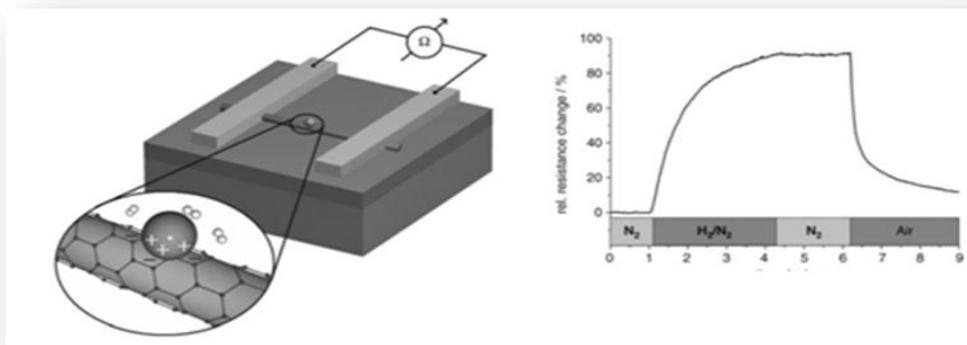


Figura 21. Sensor para la detección de hidrógeno creado con nanotubos de carbono funcionalizado con nanopartículas de Paladio así como un esquema del cambio de corriente al entrar en contacto con hidrógeno. Tomado de Burghard,2005.

La ventaja de este tipo de sensor es que permite la detección de contaminantes aún si estos se encuentran en cantidades sumamente pequeñas, (por ejemplo en el rango de partes por millón o $\mu\text{g/l}$), lo cual tienen un efecto significativo en la salud pública debido a que su acumulación ante una exposición prolongada podría afectar la salud de la población. Por esto, son equipos de detección altamente sensible que podrán utilizarse para diagnosticar rápidamente in situ un contaminante específico.

De esta forma, se logró determinar los tipos de funcionalización existentes así como diversas características de los nanotubos de carbono que permitan la remoción de contaminantes. Por ello, se procedió a enlistar los principales contaminantes químicos que pueden estar presentes en agua para consumo humano y estos se muestran en el cuadro IV:

Cuadro IV. Contaminantes químicos que pueden estar presentes en agua para consumo humano:

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Antimonio	0.006	Aumento de colesterol en sangre; descenso de azúcar en sangre (aumento de colesterolhemia; hipoglucemia).	Efluentes de refinerías de petróleo; retardadores de fuego; cerámicas; productos electrónicos; soldaduras.
Arsénico	0.05	Lesiones en la piel; trastornos circulatorios; alto riesgo de cáncer.	Erosión de depósitos naturales; agua de escorrentía de huertos; aguas con residuos de fabricación de vidrio y productos electrónicos.
Bario	2	Aumento de presión arterial.	Aguas con residuos de perforaciones; efluentes de refinerías de metales; erosión de depósitos naturales.

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Berilio	0.004	Lesiones intestinales.	Efluentes de refinерías de metales y fábricas que emplean carbón; efluentes de industrias eléctricas, aeroespaciales y de defensa.
Cadmio	0.005	Lesiones renales.	Corrosión de tubos galvanizados; erosión de depósitos naturales; efluentes de refinерías de metales; líquidos de escorrentía de baterías usadas y de pinturas.
Cromo (total)	0.1	Dermatitis alérgica.	Efluentes de fábricas de acero y papel; erosión de depósitos naturales.
Cobre	1.3	Exposición a corto plazo: molestias gastrointestinales. Exposición a largo plazo: lesiones hepáticas o renales. Aquellos con enfermedad de Wilson deben consultar a su médico si la cantidad de cobre en el agua superara el nivel de acción.	Corrosión de cañerías en el hogar; erosión de depósitos naturales; percolado de conservantes de madera.
Cianuro (como cianuro libre)	0.2	Lesiones en sistema nervioso o problemas de tiroides	Efluentes de fábricas de acero y metales; efluentes de fábricas de plásticos y fertilizantes
Flúor	4.0	Enfermedades óseas (dolor y fragilidad ósea) Los niños podrían sufrir de dientes manchados	Aditivo para agua para tener dientes fuertes; erosión de depósitos naturales; efluentes de fábricas de fertilizantes y de aluminio.
Plomo	0.015	Bebés y niños: retardo en desarrollo físico o mental; los niños podrían sufrir leve déficit de atención y de capacidad de aprendizaje. Adultos: trastornos renales; hipertensión	Corrosión de cañerías en el hogar; erosión de depósitos naturales.
Mercurio (Inorgánico)	0.002	Lesiones renales	Erosión de depósitos naturales; efluentes de refinерías y fábricas; lixiviados de vertederos y tierras de cultivo.

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Nitrato (medido como nitrógeno)	10	tomar agua que contenga mayor concentración de nitratos que el NMC, podrían enfermarse gravemente; si no se los tratara, podrían morir. Entre los síntomas se incluye dificultad respiratoria e incluso cáncer.	Aguas contaminadas por el uso de fertilizantes; percolado de tanques sépticos y de redes de alcantarillado; erosión de depósitos naturales.
Nitrito (medido como nitrógeno)	1	tomar agua que contenga mayor concentración de nitratos que el NMC, podrían enfermarse gravemente; si no se los tratara, podrían morir. Entre los síntomas se incluye dificultad respiratoria e incluso cáncer	Aguas contaminadas por el uso de fertilizantes; percolado de tanques sépticos y de redes de alcantarillado; erosión de depósitos naturales.
Selenio	0.05	Caída del cabello o de las uñas; adormecimiento de dedos de manos y pies; problemas circulatorios.	Efluentes de refinерías de petróleo; erosión de depósitos naturales; efluentes de minas.
Alaclor	0.002	Trastornos oculares, hepáticos, renales o esplénicos; anemia; alto riesgo de cáncer.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas para cultivos.
Atrazina	0.003	Trastornos cardiovasculares o del sistema reproductor.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas para cultivos.
Benceno	0.005	Anemia; trombocitopenia; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de fábricas; percolado de tanques de almacenamiento de combustible y de vertederos para residuos.
Benzo(a)pireno	0.0002	Dificultades para la reproducción; alto riesgo de cáncer.	Percolado de revestimiento de tanques de almacenamiento de agua y líneas de distribución.
Carbofurano	0.04	Trastornos sanguíneos, del sistema nervioso o del sistema reproductor.	Percolado de productos fumigados en cultivos de arroz y alfalfa.
Tetracloruro de carbono	0.005	Trastornos hepáticos; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de plantas químicas y de otras actividades industriales.
Clordano	0.002	Trastornos hepáticos o del sistema nervioso; alto riesgo de cáncer.	Residuos de termiticidas prohibidos.

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Clorobenceno	0.1	Trastornos hepáticos o renales.	Efluentes de plantas químicas y de plantas de fabricación de agroquímicos.
Bromacil	0.1	Cancerígeno, trastornos respiratorios	De su uso como herbicida
2,4-D	0.07	Trastornos renales, hepáticos o de la glándula adrenal.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas para cultivos.
Dalapon	0.2	Pequeños cambios renales.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas utilizados en servidumbres de paso.
1,2-Dibromo-3-cloropropano (DBCP)	0.0002	Dificultades para la reproducción; alto riesgo de cáncer.	Aguas contaminadas/percolado de productos fumigados en huertos y en campos de cultivo de soja, algodón y piña (ananá).
o-Diclorobenceno	0.6	Trastornos hepáticos, renales o circulatorios.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
p-Diclorobenceno	0.075	Anemia; lesiones hepáticas, renales o esplénicas; alteración de la sangre.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
1,2-Dicloroetano	0.005	Alto riesgo de cáncer.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
1-1-Dicloroetileno	0.007	Trastornos hepáticos.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
cis-1, 2-Dicloroetileno	0.07	Trastornos hepáticos.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
trans-1,2-Dicloroetileno	0.1	Trastornos hepáticos.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
Diclorometano	0.005	Trastornos hepáticos; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de plantas químicas y farmacéuticas.

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
1-2-Dicloropropano	0.005	Alto riesgo de cáncer.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
Adipato de di-(2-etilhexilo)	0.4	Efectos tóxicos generales o dificultades para la reproducción	Efluentes de plantas químicas.
Ftalato de di-(2-etilhexilo)	0.006	Dificultades para la reproducción; trastornos hepáticos; alto riesgo de cáncer	Efluentes de plantas químicas y de fabricación de goma.
Dinoseb	0.007	Dificultades para la reproducción	Agua contaminada por la aplicación de herbicidas utilizados en soja y vegetales.
Dioxina (2,3,7,8-TCDD)	0.00000003	Dificultades para la reproducción; alto riesgo de cáncer	
Diquat	0.02	Cataratas	Agua contaminada por la aplicación de herbicidas.
Endotal	0.1	Trastornos estomacales e intestinales.	Agua contaminada por la aplicación de herbicidas.
Endrina	0.002	Trastornos hepáticos.	Residuo de insecticidas prohibidos.
Epiclorohidrina	TT	Alto riesgo de cáncer y a largo plazo, trastornos estomacales.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial; impurezas de algunos productos químicos usados en el tratamiento de aguas.
Etilbenceno	0.7	Trastornos hepáticos o renales.	Efluentes de refinerías de petróleo.
Dibromuro de etileno	0.00005	Trastornos hepáticos, estomacales, renales o del sistema reproductor; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de refinerías de petróleo.
Glifosato	0.7	Trastornos renales; dificultades para la reproducción.	Agua contaminada por la aplicación de herbicidas.
Heptacloro	0.0004	Lesiones hepáticas; alto riesgo de cáncer	Residuos de termiticidas prohibidos.
Heptaclorepóxi	0.0002	Lesiones hepáticas; alto riesgo de	Descomposición de heptacloro.

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
do		cáncer	
Hexaclorobenceno	0.001	Trastornos hepáticos o renales; dificultades para la reproducción; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de refinерías de metales y plantas de agroquímicos.
Hexa-cloro-ciclopentadieno	0.05	Trastornos renales o estomacales.	Efluentes de plantas químicas.
Lindano	0.0002	Trastornos hepáticos o renales.	Aguas contaminadas/percolado de insecticidas usados en ganado, madera, jardines.
Metoxicloro	0.04	Dificultades para la reproducción.	Aguas contaminadas/percolado de insecticidas usados en frutas, vegetales, alfalfa, ganado.
Oxamil (Vidato)	0.2	Efectos leves sobre el sistema nervioso.	Aguas contaminadas/percolado de insecticidas usados en manzanas, papas y tomates.
Bifenilos policlorados (PCB)	0.0005	Cambios en la piel; problemas de la glándula tímica; inmunodeficiencia; dificultades para la reproducción o problemas en el sistema nervioso; alto riesgo de cáncer.	Agua de escorrentía de vertederos; aguas con residuos químicos.
Pentaclorofenol	0.001	Trastornos hepáticos o renales; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de plantas de conservantes para madera.
Picloram	0.5	Trastornos hepáticos.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas.
Simazina	0.004	Problemas sanguíneos.	Aguas contaminadas por la aplicación de herbicidas.
Estireno	0.1	Trastornos hepáticos, renales o circulatorios.	Efluentes de fábricas de goma y plástico; lixiviados de vertederos.
Tetracloroetileno	0.005	Trastornos hepáticos; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de fábricas y empresas de limpieza en seco.
Tolueno	1	Trastornos renales, hepáticos o del sistema nervioso.	Efluentes de refinерías de petróleo.
Trihalometano	0.10	Trastornos renales, hepáticos o	Subproducto de la desinfección

Contaminante	Límite máximo permitido (mg/l)	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
s totales (TTHM)		del sistema nervioso central; alto riesgo de cáncer.	de agua potable.
Toxafeno	0.003	Problemas renales, hepáticos o de tiroides; alto riesgo de cáncer.	Aguas contaminadas/percolado de insecticidas usados en algodón y ganado.
2,4,5-TP (Silvex)	0.05	Trastornos hepáticos.	Residuos de herbicidas prohibidos.
1,2,4-Triclorobenceno	0.07	Cambios en glándulas adrenales.	Efluentes de fábricas de textiles.
1,1,1-Tricloroetano	0.2	Problemas circulatorios, hepáticos o del sistema nervioso.	Efluentes de plantas para desgrasar metales y de otros tipos de plantas.
1,1,2-Tricloroetano	5	Problemas hepáticos, renales o del sistema inmunológico.	Efluentes de fábricas de productos químicos de uso industrial.
Tricloroetileno	5	Trastornos hepáticos; alto riesgo de cáncer.	Efluentes de plantas para desgrasar metales y de otros tipos de plantas.
Cloruro de vinilo	2	Alto riesgo de cáncer.	Percolado de tuberías de PVC; efluentes de fábricas de plásticos.
Xilenos (total)	10	Lesiones del sistema nervioso.	Efluentes de refinerías de petróleo; efluentes de plantas químicas.

Fuente: Tomado de <http://water.epa.gov/drink/contaminants>

De esta forma, se procedió a escoger un contaminante que pudiera ser removido usando los nanotubos de carbono funcionalizados, que no se hubiera estudiado anteriormente pero cuya presencia se hubiera detectado en acueductos rurales.

De esta forma, se escogió al herbicida Bromacil, que es utilizado en cultivos de piña, dado que la siembra de piña es una actividad que se ha extendido por todo el país y parece continuar en crecimiento.

La proyección del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), es que solo en la zona Atlántica existen alrededor de 22 mil hectáreas sembradas de ese fruto.

Así, el bromacil (5-Bromo-3-sec-butil-6-metiluracil), es un herbicida de la familia de los "uracilos" cuya estructura química se muestra en la figura 23:

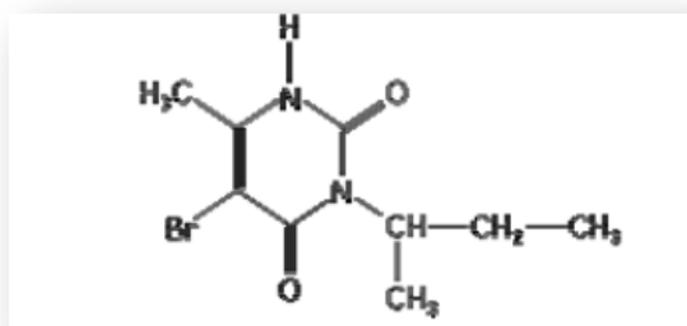


Figura 22. Estructura química del bromacil. Tomado de <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/W&WherbSP.htm>

El peligro de contaminación del agua para consumo humano con bromacil radica en que es una sustancia carcinogénica, posee una vida media de 60-100 días, es altamente persistente en suelos (hasta 2 años en suelos altamente húmedos), es soluble en agua y posee una gran capacidad de lixiviarse en el suelo por lo que puede desplazarse hasta llegar a contaminar aguas subterráneas (Programa para las Naciones Unidas, 1999).

Los plaguicidas y herbicidas son contaminantes químicos que son difíciles de remover por métodos convencionales por lo que actualmente se han realizado estudios para el sensado y la remoción de plaguicidas usando nanotubos de

carbono como alternativa económica e innovadora, sin embargo estos solamente se han realizado en los del tipo organofosforados (Shaik et al,2010; Munna et al, 2010), que son de los más empleados a nivel mundial y plaguicidas como el Bromacil no han sido estudiados porque en países como Alemania, Suecia ha sido prohibido su uso. Sin embargo, en países como Costa Rica donde el cultivo de piña ha ido en aumento, es imperante la necesidad de buscar métodos alternativos de detección y remoción de éste plaguicida en agua para consumo humano.

De esta forma, se logró identificar, como parte de las actividades planteadas, la ubicación de acueductos vulnerables a la contaminación de bromacil, los que se muestran en el anexo 1. Además, de acuerdo a estudios realizados por acueductos y alcantarillados en el 2009, se logró determinar la presencia de bromacil en los acueductos del anexo 1 en concentraciones que van de 1-7 microgramos por litro, que excede el límite máximo permitido de 1 microgramo por litro (Arellano, 2009). Un resumen de los datos obtenidos para el acueducto de Milano y El cairo se encuentra en la figura 23 y 24.

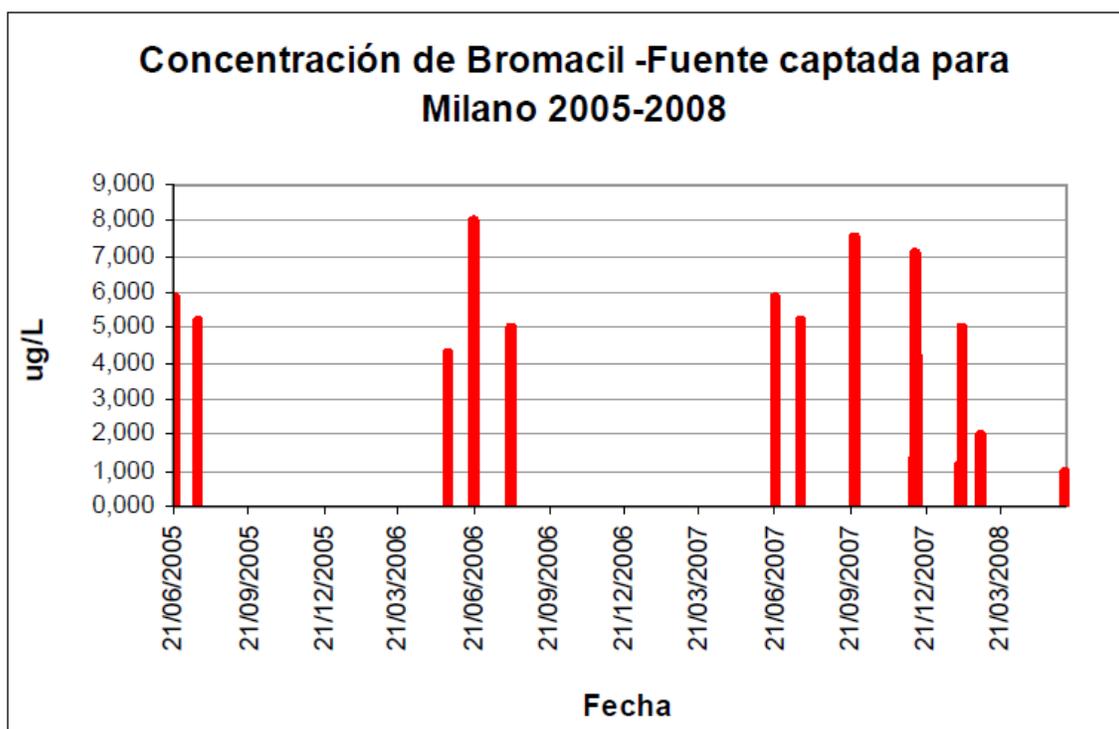


Figura 23. Concentración de bromacil en acueducto de Milano. Tomado de (Arellano, 2009).

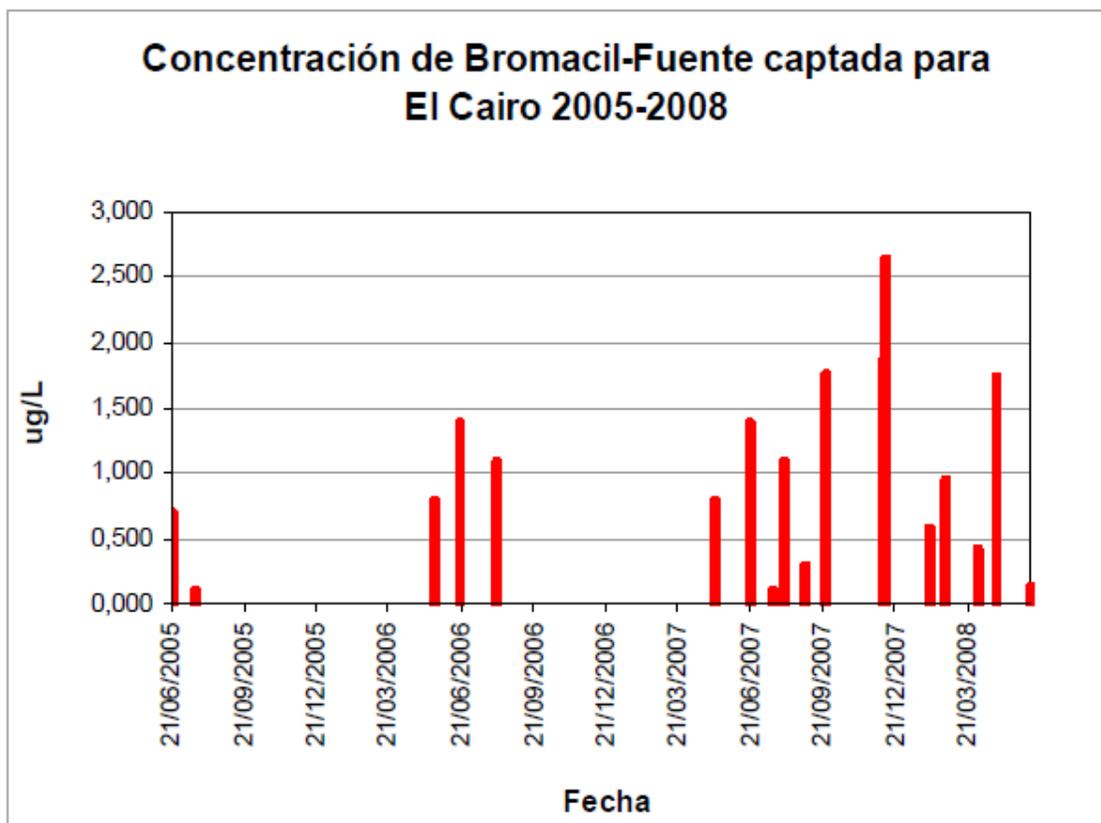


Figura 24. Concentración de bromacil en acueducto de Milano. Tomado de (Arellano, 2009).

Cabe destacar que se realizó no se pudo realizar muestreos a los acueductos para determinar su calidad de agua debido a la limitante de tiempo, sin embargo estos datos de estudio de AyA cumplieron la función de determinar la presencia de bromacil en acueductos de zonas rurales.

Por lo anterior, se procedió a desarrollar una metodología que permita funcionalizar los nanotubos de carbono de tal forma que se genere una atracción con el bromacil logrando removerlo del agua de consumo humano. De esta manera la metodología a seguir se planteó de la siguiente manera:

Síntesis, purificación y caracterización de los nanotubos de carbono monocapa:

Los nanotubos de carbono sintetizados y purificados serán facilitados por investigadores del Programa de Investigación en Nanotecnología, con la ayuda de los equipos adquiridos para el Laboratorio Institucional de Nanotecnología del ITCR.

Para determinar sus principales características físicas y químicas se procederá a utilizar los siguientes equipos del laboratorio institucional de Nanotecnología del ITCR.

- Microscopio electrónico SEM.
- Microscopio electrónico TEM.
- Microscopio de fuerza atómica AFM.
- Microscopía RAMAN (proporcionado por el Laboratorio Nacional de Nanotecnología Lanotec).

En caso de no contar con los nanotubos de carbono del Programa de Investigación en Nanotecnología del ITCR podrá recurrirse a proveedores externos.

Funcionalización de los nanotubos de carbono:

Tomando en cuenta la información acerca del bromacil se realizarán pruebas de laboratorio para lograr el acople de grupos funcionales a los nanotubos de carbono.

Se llevará a cabo el tipo de funcionalización covalente, iniciando con una oxidación de acuerdo al procedimiento indicado por Muller,Y;Bunz,H,2007 que

consiste en agregar por cada 100 mg de nanotubos de carbono una cantidad aproximada de 150 mL de ácido nítrico. Esta reacción de oxidación se llevara a cabo en reflujo en un tiempo de aproximadamente 3 horas que posteriormente se centrifugará y neutralizará para en un último paso ser sometida a tres pulsos ultrasónicos de 5 segundos aproximadamente. (ver figura 18).

Además se probará la oxidación de los nanotubos de carbono en mezclas de proporciones 1:1, 1:3 de ácido nítrico y sulfúrico según propone Gogotsi, 2009 para determinar en qué caso se obtiene el mayor porcentaje de ácidos enlazados a los nanotubos de carbono. Este porcentaje se puede determinar por medio de una valoración ácido-base con los nanotubos en disolución de acuerdo a Gogotsi,2009.

Posteriormente se llevará a cabo la reacción del ácido carboxílico para producir un éster, una amina o un grupo funcional el cual crea el cloruro del ácido que es una especie más reactiva, la cual se espera que por medio de reacciones de sustitución electrofílica aromática reaccionen con el bromacil, logrando así su remoción del agua.

En todas las etapas de funcionalización, se corroborará la presencia de los grupos funcionales agregados a los nanotubos de carbono por medio de técnicas de caracterización espectroscopía Infrarroja y Raman.

Las reacciones de funcionalización mencionadas anteriormente se llevarán a cabo en una cámara de flujo en el CEQIATEC donde se podrán manipular en condiciones adecuadas los nanotubos. Además se seguirán todas las normas de seguridad en el manejo de los nanotubos (uso de mascarilla, guantes, entre otros).

Cuantificación de bromacil:

Utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se llevará a cabo la cuantificación de bromacil en agua, para ello es necesario validar una metodología que permita determinar los siguientes parámetros estadísticos:

- Repetibilidad.
- Reproducibilidad.
- Límites de detección.
- Límites de cuantificación.
- Porcentaje de recuperación para determinar la exactitud del método.
- Incertidumbre e intervalo de confianza del método.

Se contará con un patrón primario o disolución estándar de bromacil del cual se determinarán siete curvas de calibración con siete patrones a diferentes concentraciones que permitan determinar los parámetros estadísticos mencionados anteriormente.

El equipo de HPLC a utilizar se encuentra en el Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA).

Pruebas de remoción de bromacil en el laboratorio y su validación:

Una vez que se obtengan los nanotubos de carbono funcionalizados, se prepararán pruebas con agua sintética, es decir, agua ultrapura a la cual se le ha agregado una cantidad específica del contaminante a estudiar, para determinar si esta sustancia química es atrapada por el nanotubo de carbono funcionalizado. Para hacer esta determinación se harán pruebas químicas al agua sintética, antes y

después de pasar por los nanotubos de carbono. Además, por medio de microscopía electrónica se podrá determinar las interacciones que estén presentes entre los nanotubos funcionalizados y el contaminante químico. Se escogerán aquellas muestras de nanotubos funcionalizados que presenten mayores interacciones con los nanotubos seleccionados.

Determinado el potencial para la captura del bromacil se procederá a validar el método para la remoción del contaminante, por medio de la reproducibilidad y repetibilidad del método, determinación de porcentajes de remoción, capacidad de absorción o adsorción del bromacil por el nanotubo, entre otros.

Pruebas de campo para la remoción de bromacil con nanotubos de carbono funcionalizados:

Se procederá luego a determinar fuentes de agua subterránea o superficial que se encuentren en peligro de contaminación por bromacil, entre estas se tiene la zona de Limón, San Carlos, Zona Sur, entre otros.

Se realizará un estudio con al menos siete muestras de agua por mes en la fuente de agua seleccionada para determinar cuantitativamente la presencia de bromacil dichas aguas, usando el método validado anteriormente.

Luego de ello por medio del programa estadístico GenStat se determinarán los parámetros como promedio, desviación estándar, coeficiente de variación, entre otros, que permita determinar la cantidad de bromacil presente en el agua analizada.

Se procederá después a realizar los estudios necesarios para determinar la efectividad de los nanotubos en la remoción del contaminante seleccionado, esto es midiendo la cantidad del contaminante antes y después de pasar por los nanotubos funcionalizados.

Por último, las pruebas anteriores se repetirán con bosques de nanotubos, para determinar su factibilidad práctica, saturación de los nanotubos y posibles formas de tratamiento y reuso de los nanotubos de carbono funcionalizados luego de la saturación de los mismos.

Detección de bromacil en agua:

Se llevará a cabo la elaboración de un sensor de campo utilizando los nanotubos de carbono funcionalizados seleccionados en etapas anteriores.

Se llevarán a cabo pruebas con agua ultrapura a la cual se le ha agregado una cantidad de bromacil para determinar si este por medio de un cambio de corriente ocasionado por el nanotubo funcionalizado puede detectar y cuantificar el bromacil presente.

Estas pruebas se realizarán también a nivel de campo para determinar la efectividad del sensor.

Luego de tener toda la información anterior, se procedió a iniciar la síntesis de los nanotubos de carbono que servirían para su funcionalización y posterior remoción del bromacil. El programa de nanotecnología del ITCR compró un reactor específico para la manufactura de nanotubos sin embargo, a la hora de empezar a sintetizar los nanotubos de carbono en el laboratorio de nanotecnología del ITCR se presentaron atrasos con la instalación de dicho reactor así como propios del reactor comprado, por lo que no fue posible obtener la cantidad de nanotubos suficiente para poder iniciar las pruebas de funcionalización. Además, por la limitante de tiempo se propuso continuar esta investigación proponiendo un proyecto de investigación donde se inicien las pruebas insitu de funcionalización y remoción del nanotubo. Este proyecto de investigación que surge de los resultados de esta investigación se muestra en el anexo 2, además se redactó un artículo relacionado con el recurso hídrico y nanotecnología (ver anexo 3) y

además se pretende publicar la revisión bibliográfica realizada en esta investigación.

CONCLUSIONES

De acuerdo a estudios desarrollados por AyA se ha encontrado la presencia del Bromacil en acueductos rurales de zonas cercanas a piñeras de la región atlántica del país.

Con base en esta investigación se pudo determinar que el tipo de funcionalización covalente con oxidación en primer paso se puede utilizar para la creación de nanomateriales que pueden analizarse para la remoción de sustancias químicas de agua de consumo humano como el bromacil.

RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar a nivel de laboratorio las pruebas de funcionalización de los nanotubos de carbono así como las de remoción del bromacil.

De continuar con problemas con el reactor del ITCR se debe contemplar la posibilidad de la compra de nanotubos de carbono en el exterior.

Se debe buscar financiamiento con empresas piñeras o con el AyA para potenciar el desarrollo de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

Arellano,F et al. "ESTUDIO HIDROGEOLÓGICO PARA LA CARACTERIZACIÓN Y DELIMITACIÓN DE LAS ZONAS DE RECARGA DE LAS FUENTES MILANO Y EL CAIRO". Instituto Costarricense de Acueductos y alcantarillados. 2009.

Alzate,G. "Producción Y Simulacion De Nanotubos De Carbono Crecidos Por La Técnica Deposicion Quimica De Vapores Optimizada Por Plasma Pe Cvd". Tesis para optar por el grado de Master en Física. Universidad Nacional de Colombia.2010.

Ashby,M. P. Ferreira y D. Schodek. *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Elsevier, 2009.

Ashish Kumar Mishra and S. Ramaprabhu. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (6), pp 2583–2590

Atienzar,P. *Sintesis, Propiedades Fotofisicas y Aplicaciones de Nanotubos de Carbono de Pared única funcionalizados*. Tesis Doctoral universidad Politécnica de Valencia.2007

Benavides, J. Patentes US. 6 740 224 B1, US. 700 8605, US. 2006 004 2927.

Blin, R et al. "¹³C NMR and EPR of carbon nanofoam." En *Phys. Stat. Sol.* Vol. 243, No. 13, 2006.

Burghard, M; Balasubramanian, K. "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes". En: *Small*, 1, No. 2, 2005.

Callister, W. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley and Sons, Sétima Edición, 2006.

Changlun Chen and Xiangke Wang. "Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 9144-9149

Chungying, Lu; Huantsung Chiu, and Chunti Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45 (8), pp 2850–2855.

Cruz, V.J; Ávila, C; Pérez, O; García, M; Comparán, V; Medellín, F. "Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de Nanocompuestos poliméricos". En: *Ide@s CONCYTEG* 6(72).2011. 675-692

Cui, Y. et al "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species" En *Science*, 293, 1289-1292. 2001.

Deek, C. "Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications". Tesis doctoral de la Universidad de California, San Diego. 2009.

Feliu, "Caracterización Química De Nanosuperficies. Introducción a la Espectroscopia Fotoelectronica De Rayos X (Xps)". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid. Tomado de <https://www.serina.es/escaparate/verpagina.cgi?idpagina=20585323>. Consultado diciembre del 2011.

Gadupudi, Purnachadra, Raa, Chungsyng Lu y Fengsheng Su .Separation and Purification Technology. Volume 58, 2007, Pages 224-231

Gravito,J. "Caracterização Por Espectroscopia De Fotoelétrons De Nanotubos Funcionalizados". Tesis para optar por el grado de Máster en Ciencias Físicas. Universidad de Federal de Minas Gerais. 2011.

Gruner,G. "Carbon nanotube transistors for biosensing applications". 2005

1.1.1.1 Gogotsi,Y. "Nanomaterials Handbook", informa Taylor&Francis,1 edición. 2006.

Gong,J et al. "Diamond nanorods from carbón nanotubes". En: *Ad.Mater.*, 16, No.20, Octubre, 2004.

González, E; González, F. "Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono". En: *Universitas Scientiarum*, Vol. 13, Núm. 3, 2008, pp. 258-266

GWP (Global Water Partnership, CR), 2004.Régimen del recurso hídrico. El caso de Costa Rica. San José, CR. 55 pp.

James,P. "Covalent and Non-covalent single wall Nanotube Chemistries". Tesis Doctoral de la Universidad de Texas,1996.

Martín,N; Delgado,J;Herranz,M. "Nanoestructuras de carbono: Un nuevo desafío científico." En An.Quim. 2007, 103 (4). 5-13.

Mohamed Khayet Souhaimi, M. P. Godino, J. I. Mengual. Ingeniería química. ISSN 0210-2064, Nº. 420, 2005 , pags. 184-195

Muller,Y;Bunz,H,2007 . "*Funtional Organic materials*". Editorial Willey.USA:2007

Munna S . Thakur , Raghuraj S . Chouhan and Aaydha C . Vinayaka . "Biosensors in Food Processing, Safety, and Quality Control".CRC Press: 2010

Nanowire nanosensors. Patolsky, F. y Lieber, C. Materials Today, Abril 2005, páginas 20-28.

Niyogi,S; M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao,P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, And R. C. Haddon. "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes". En Acc. Chem. Res. 2002, 35, 1105-1113.

O'Connell, M. "Carbon nanotubes: Properties and Applications." Taylor and Francis, 2006.

Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente. "Bromacil". Disponible en <http://www.pic.int/Portals/5/incs/INC6/6b%29/Spanish/6-A2S.PDF>. 1999

Pastor, O. "Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização". Tomado de <http://lges.igmm.unicamp.br/>. Consultado 15 de diciembre del 2011.

PROCOMER, Ministerio de Hacienda. 2005. Datos de importaciones proporcionados por Oficina de Estadísticas de Aduanas.

Quintana,B; Romero,G;Mendoza,A; Sotelo,R. "Nanotubos de carbono y Bionanotecnología". Revista Interciencia.mayo 2008. Vol 33(005). 331-336

Saito, R., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. „Physical properties of carbon nanotubes“. Imperial College Press, 1998.

Salazar,C."Kioscos Ambientales UCR. En: http://kioscosambientales.ucr.ac.cr/index.php?option=com_content&view=article&id=189:aya-oculta-informacion-revelada-sobre-contaminacion-de-agua-con-agroquimicos&catid=40:noticias-ambientales&Itemid=60. Publicado en 2009.

Shaik Firdozb, Fang Maa, Xiuli Yuea, Zhifei Daia,*, Anil Kumarb,c,*, Bin Jianga. "A novel amperometric biosensor based on single walled carbon nanotubes with acetylcholine esterase for the detection of carbaryl pesticide in water". En Talanta 83 (2010) 269–273.

Steed,J;Turner,D;Wallace,K.”Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. Wiley, 2007.

Suárez,F. Tesis Doctoral del Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Córdoba. 2006

Tipton,D.. “Localized Synthesis, Assembly and Applications of Carbon Nanotubes”. Tesis doctoral de la Universidad de California, Berkeley. 2005

Toledo,A; Guzmán ,A. “Las Nanotecnologías: Un Paradigma Tecnológico Emergente. Dinámica Y especialización De La Innovación En Las Nanotecnologías”. En Revista Digital Razón y Palabra. Disponible en www.razonypalabra.org.mx/N/n68/6AlenkaToledo.pdf. Consultado Diciembre,2011.

Vasile H. “Present and future with carbon nanotubes”, ANNALS of the ORADEA UNIVERSITY.Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume VI (XVI), 2007.

Villabos,R.2008. Seminario “La responsabilidad compartida de los gobiernos, las empresas de energía y la sociedad civil con el cambio climático”. Panel sobre agua y forestación: Gestión para el Desarrollo Sostenible.

Vollath,D. Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and application. Wiley-VC, 2008.

Watlington,K, 2005. "Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment". North Carolina State University. 5 pp.

APÉNDICE 1

(Ubicación de acueductos con presencia de bromacil) tomado de Arellano, 2009

APÉNDICE 2

Proyecto de Investigación a presentar, creado con los resultados obtenidos de la actividad de fortalecimiento

Guía para la presentación de proyectos de investigación y extensión

Vicerrectoría de Investigación y Extensión

DATOS GENERALES

**Funcionalización de nanotubos de carbono para la remoción
plaguicidas en agua de consumo humano: el caso del Bromacil**

Nombre del proyecto

Resumen

La demanda por el acceso y consumo de agua es cada vez mayor en el ámbito mundial, por lo que su protección es un tema de interés global; sin embargo su disponibilidad ha disminuido en fuentes subterráneas y superficiales. El acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad, no obstante, en el mundo hay más de mil millones de personas sin acceso a agua segura para satisfacer sus niveles mínimos de consumo. Por medio de la nanotecnología, específicamente utilizando nanotubos de carbono se pretende desarrollar una metodología de funcionalización que permita la remoción de bromacil en agua de consumo humano.

Palabras clave nanotubos de carbono, tratamiento de aguas, diagnóstico de aguas, acueductos rurales, Bromacil.

Abstract

Haga clic aquí para escribir texto.

Key words carbon nanotubes, water treatment, diagnosis of water, rural water, Bromacil.

PROPONENTES

Escuela de Química	CIPA/CEQIATEC	Programa de Nanotecnología
Escuela Responsable	Centro de Investigación	Programa

Escuelas o instituciones participantes

Escuelas	Instituciones u organizaciones
Escuela de Ingeniería Electrónica	

Equipo de Trabajo

Nombre	Cédula	Escuela	Nombramiento (Definido e indefinido)	Jornada en el proyecto (h/semana)	No. de meses en el proyecto	Tipo de plaza*
Máster. Noemy Quirós Bustos Química	2547695	Química	indefinido	10	24	VIE
Dr.Ing. Paola Vega Nanotecnología/electrónica		I.E.	indefinido	4	24	VIE
Investigador a contratar (Químico con experiencia en funcionalización de nanomateriales)	-----	-----	-----	4	12	VIE

Nota: *Especificar si las horas son con plaza VIE, Consolidado, Docencia o Reconocimiento.

Plaza de la VIE: cuando al investigador/a se le sustituye en algún curso y se requiere una nueva contratación.

Plaza de Consolidado: cuando el investigador/a tiene asignadas horas por su condición de Investigador Consolidado.

Plaza de Docencia: cuando el investigador/a realiza la investigación dentro de la carga académica asignada en la escuela.

Reconocimiento: cuando el investigador/a realiza la investigación *ad honórem*.

La VIE presupone que durante el tiempo de dedicación al proyecto, el investigador/a considera compromisos que puedan surgir durante su desarrollo (becas, salidas del país, seminarios, cursos, etc.).

Propiedad intelectual y derechos de autor

Indique si este proyecto se realizará dentro del marco de algún convenio nacional o internacional:

<input type="checkbox"/> Convenio firmado <input type="checkbox"/> Convenio en trámite	<input type="checkbox"/> Gestión de convenio <input type="checkbox"/> Convenio específico
---	--

Especifique (nombre, dirección, teléfono, persona contacto):

Indique si el proyecto generará conocimiento sujeto a protección:

Indique si su proyecto es parte de un trabajo final de graduación y el grado académico a obtener:

Este proyecto es parte del desarrollo de la tesis doctoral de la máster Noemy Quirós Bustos, del programa en Ciencias Naturales para el desarrollo (DOCINADE), propuesta que fue aprobada por el comité evaluador en febrero del 2012.

Indique si esta propuesta está relacionada con otros proyectos o programas desarrollados -o en ejecución- en el Instituto Tecnológico de Costa Rica. En caso afirmativo, favor especifique el proyecto o programa:

Esta propuesta se enmarca dentro del programa de Nanotecnología del ITCR.

TIPO DE PROYECTO						
	Investigación Básica	Investigación aplicada	Desarrollo experimental	Extensión	Proyecto tecnológico	Proyecto de innovación
Actividad de fortalecimiento						
Estímulo a la investigación y la extensión		x				
Impacto científico y tecnológico						

Si el proyecto es de extensión o innovación indique el tipo de beneficiario:

Comunidad

Organización

Institución estatal

Empresa privada

Especifique:

DISCIPLINA CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

Seleccionar la disciplina en la cual se desarrolla la investigación científica y tecnológica

CIENCIAS NATURALES

Matemática

Computación y Ciencias de la

Ciencias de la Tierra y del

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	Información	<input type="checkbox"/>	Ambiente
<input type="checkbox"/>	Ciencias Biológicas	<input type="checkbox"/>	Ciencias Físicas	<input checked="" type="checkbox"/>	Ciencias Químicas
<input type="checkbox"/>	Otras Ciencias Naturales				

INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

<input type="checkbox"/>	Ingeniería Civil	<input type="checkbox"/>	Ing Eléctrica, Electrónica e Ing de la Información	<input type="checkbox"/>	Ingeniería Mecánica
<input type="checkbox"/>	Ingeniería Química	<input type="checkbox"/>	Ingeniería de los Materiales	<input type="checkbox"/>	Ingeniería Médica
<input type="checkbox"/>	Ingeniería Ambiental	<input type="checkbox"/>	Biotecnología Ambiental	<input type="checkbox"/>	Biotecnología Industrial
<input checked="" type="checkbox"/>	Nanotecnología	<input type="checkbox"/>	Otras Ingenierías y Tecnologías		

CIENCIAS MÉDICAS Y DE LA SALUD

<input type="checkbox"/>	Medicina Básica	<input type="checkbox"/>	Medicina Clínica	<input type="checkbox"/>	Ciencias de la Salud
<input type="checkbox"/>	Biotecnología de la Salud	<input type="checkbox"/>	Otras ciencias médicas		

CIENCIAS AGRONÓMICAS

<input type="checkbox"/>	Agricultura, forestería y pesca	<input type="checkbox"/>	Ganadería	<input type="checkbox"/>	Ciencias Veterinarias
<input type="checkbox"/>	Biotecnología Agrícola	<input type="checkbox"/>	Otras ciencias agronómicas		

CIENCIAS SOCIALES

<input type="checkbox"/>	Psicología	<input type="checkbox"/>	Economía y Negocios	<input type="checkbox"/>	Ciencias de la Educación
<input type="checkbox"/>	Sociología	<input type="checkbox"/>	Leyes	<input type="checkbox"/>	Medios y Comunicación
<input type="checkbox"/>	Ciencias Políticas	<input type="checkbox"/>	Geografía Social y Económica	<input type="checkbox"/>	Otras ciencias sociales

HUMANIDADES

<input type="checkbox"/>	Historia y Arqueología	<input type="checkbox"/>	Lengua y Literatura	<input type="checkbox"/>	Filosofía, Ética y Religión
<input type="checkbox"/>	Arte	<input type="checkbox"/>	Otras Humanidades		

OBJETIVO SOCIOECONÓMICO

Seleccionar el sector de aplicación del proyecto

<input type="checkbox"/>	Docentes en servicio	<input type="checkbox"/>	Productores agrícolas o agropecuarios	<input checked="" type="checkbox"/>	Comunidades rurales-marginales
<input type="checkbox"/>	Comunidad universitaria	<input type="checkbox"/>	Personal técnico o auxiliar	<input type="checkbox"/>	Organismos no-gubernamentales
<input type="checkbox"/>	Profesionales en servicio	<input type="checkbox"/>	Bachilleres en secundaria	<input type="checkbox"/>	Población migrante
<input type="checkbox"/>	Público en general	<input type="checkbox"/>	Estudiantes de 1º y 2º ciclo	<input type="checkbox"/>	Persona adulta mayor
<input type="checkbox"/>	Estudiantes de 3º y 4º ciclo	<input type="checkbox"/>	Sector cooperativo	<input type="checkbox"/>	Gobiernos Locales
<input type="checkbox"/>	Comunidades urbano-marginales	<input type="checkbox"/>	Trabajadores sexuales	<input type="checkbox"/>	Personas con VIH-SIDA, cáncer u otras
<input type="checkbox"/>	Comunidades en áreas de conservación ambiental	<input type="checkbox"/>	Comunidades con necesidades para la gestión ambiental	<input type="checkbox"/>	Sector empresarial
<input type="checkbox"/>	Sector turismo	<input type="checkbox"/>	Niños y niñas	<input type="checkbox"/>	Estudiantes de preescolar
<input type="checkbox"/>	Adolescentes	<input type="checkbox"/>	Personas con déficit funcional	<input type="checkbox"/>	Sector PYMES
<input type="checkbox"/>	Población indígena	<input type="checkbox"/>	Núcleo familiar	<input type="checkbox"/>	Apoyo a Instituciones y Organizaciones
<input type="checkbox"/>	Otro	Especifique:			

UBICACIÓN GEOGRÁFICA			
Limón	El Cairo	Siquirres	El Cairo
Alajuela	San Carlos	(varios) Comunidades cercanas a piñeras	Comunidades cercanas a piñeras
Provincia	Cantón	Distrito	Localidad

Período de ejecución	
14/01/2013	19/12/2014
Fecha de inicio	Fecha de finalización

Declaro que la propiedad de los resultados del proyecto se asignará conforme a la normativa institucional establecida para tal efecto.

FIRMAS Y SELLO	
Coordinador/a del Proyecto	Director/a de escuela responsable
Nombre: Máster Noemy Quirós Bustos	Nombre: Dr. Floria Roa G.
Cédula: 2547695	Cédula: 1-544-581
Firma:	Firma:

PLANTEAMIENTO GENERAL DEL PROYECTO

RESUMEN EJECUTIVO

Uno de los mayores problemas de la humanidad es el acceso al agua de calidad para el consumo humano. El volumen total de agua de la Tierra se estima en unos 1.370 millones de km^3 . Sin embargo, solamente de 0,5 a 1 millón corresponden a agua dulce (ríos, lagos, aguas subterráneas, etc.) y aproximadamente 25 millones a los casquetes polares. Por otra parte, la cantidad total de agua debido a precipitaciones meteorológicas es en promedio 120 km^3 . El consumo humano de agua se estima en unos 250 m^3 por persona por día (incluyendo el consumo para uso doméstico, industrial y agrícola). Este consumo varía mucho de un país a otro, desde unos 100 m^3 por persona y día en los países pobres hasta 1.500 m^3 por persona y día en los países más ricos. (Mohamed, 2005). A pesar de que nuestro planeta posee una enorme cantidad de agua, la cantidad disponible para satisfacer las necesidades de la población es pequeña y a esto se suman problemas de clima variable, contaminación de origen antropogénico, alta sensibilización de la población y una demanda creciente de agua.

Por lo anterior, la protección del agua es un tema de interés global ya que el acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad. Sin embargo, los tratamientos que deben darse al agua sufren diversos problemas, entre los que se pueden mencionar:

5. Altos costos de tratamiento: Los tratamientos que se le dan al agua muchas veces implican costos muy elevados, lo cual impide implementarlo en muchos sectores. Entre los tratamientos actualmente disponibles está la remoción de materia orgánica coloidal y material húmico del agua potable -las cuales no se pueden eliminar por filtración- por ello se recurre a procesos de floculación y coagulación con sulfato de aluminio, que es muy efectivo en la remoción de contaminantes. Sin embargo, estos procesos resultan muy caros. Se estima que solamente en Costa Rica son importadas anualmente alrededor de 3000 toneladas de sulfato de aluminio, lo que equivale a medio millón de dólares por año (costo en aduanas) durante los últimos 5 años (PROCOMER, 2005) y a esto habría que sumarle otros costos como la importación de floculantes y de cloro para desinfecciones posteriores y otra serie de aspectos que elevan el costo de este tipo de tratamiento.

6. Los tratamientos convencionales no retienen contaminantes químicos específicos: Otro ejemplo es el uso de carbón activado que presenta buenos resultados en la remoción de sustancias coloreadas, pero con una de las desventajas: requiere de mantenimiento frecuente y además genera residuos que no son de fácil disposición. En el caso de las membranas para la eliminación de contaminantes, especialmente las membranas de ósmosis estas son muy caras, se descomponen y puede haber desperdicio de agua por retrolavado. (Leal,2010).
7. Contaminación con plaguicidas: Uno de los contaminantes del agua son los plaguicidas, que son sustancias químicas usadas para combatir plagas e insectos en diversos cultivos. Su presencia en el agua ha aumentado debido al crecimiento en las actividades agrícolas a nivel mundial y una sobredosificación en su aplicación en los cultivos, contaminando así fuentes de agua superficial y subterránea. En Costa Rica el uso descontrolado de agroquímicos, y el poco o nulo control sobre las actividades agrícolas, han afectado al recurso hídrico y han provocado un deterioro en su calidad. Un caso específico es el uso descontrolado del plaguicida conocido como bromacil, que ha afectado la calidad de diversas fuentes de agua en varias regiones de este país, debido principalmente al auge en cultivo de piña en los últimos años. (Salazar,2009).

Es así como emerge la necesidad de desarrollar formas de tratamiento alternativas, innovadoras y de bajo costo para la remoción de contaminantes del agua. Una alternativa para implementar esto es el uso de nanotubos de carbono, dado que sus características son sumamente favorables para esta tarea, con estos se podría desarrollar una forma innovadora, eficiente y de bajo costo para la eliminación de contaminantes que contribuya a mejorar la calidad de agua y a evitar que se presenten efectos a la salud.

Dentro de las ventajas de utilizar los nanotubos de carbono en aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes del agua, se tienen:

6. Pueden sintetizarse en forma de polvo o bosques, lo cual permite realizar fácilmente pruebas de laboratorio; la síntesis de bosques de nanotubos implica un alto potencial para el escalamiento del método de remoción.
7. Pueden depositarse en múltiples sustratos para lograr arreglos de sensores y sustratos removedores de contaminantes que pueden adherirse a tuberías que descarguen el agua contaminada, o a las superficies de sus contenedores, para crear prototipos de sistemas descontaminantes.
8. Son altamente versátiles, dado que es posible funcionalizarlos para remover un tipo específico de contaminante.
9. Se ha demostrado que estos pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros.

Uno de los contaminantes químicos que pueden afectar la calidad del agua de consumo humano es el 5-Bromo-3-sec-butil-6-metiluracil- cuyo nombre común es bromacil, que es plaguicida de la familia de los "uracilos" utilizado en el control principalmente de hierbas no deseadas en cultivos cítricos y piña, inhibiendo la fotosíntesis de dichas hierbas. Este es un sólido blanco inodoro y

químicamente estable bajo condiciones normales de almacenaje. Su estructura química se muestra en la figura 23:

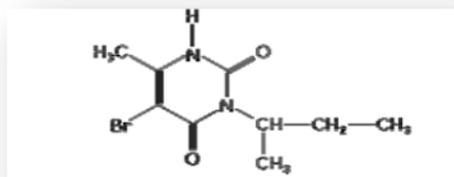


Figura 1. Estructura química del bromacil. Tomado de <http://ipmworld.umn.edu/cancelado/Spchapters/W&WherbSP.htm>

El peligro de contaminación del agua para consumo humano con bromacil radica en que es una sustancia carcinogénica, posee una vida media de 60-100 días, es altamente persistente en suelos (hasta 2 años en suelos altamente húmedos), es soluble en agua y posee una gran capacidad de lixiviarse en el suelo por lo que puede desplazarse hasta llegar a contaminar aguas subterráneas (Programa para las Naciones Unidas, 1999).

Se ha estudiado la remoción de plaguicidas usando nanotubos de carbono como alternativa económica e innovadora, sin embargo estos solamente se han realizado en los del tipo organofosforados (Shaik et al,2010; Munna et al, 2010), que son de los más empleados a nivel mundial y plaguicidas como el Bromacil no han sido estudiados porque en países como Alemania, Suecia ha sido prohibido su uso. Sin embargo, en países como Costa Rica donde el cultivo de piña ha ido en aumento, por ello es imperante la necesidad de buscar métodos alternativos de remoción de éste plaguicida en agua para consumo humano.

Es por lo anterior que se considera que la búsqueda de métodos de funcionalización de nanotubos de carbono permitirá desarrollar una forma de eliminación de bromacil del agua para consumo humano, además ampliar el conocimiento en la aplicación de los nanotubos de carbono como removedores y detectores de sustancias químicas.

La investigación se llevará a cabo durante dos años en los cuales se utilizarán nanotubos de carbono facilitados por investigadores del Programa de Investigación en Nanotecnología o comprados, los cuales serán analizados para determinar sus principales características físicas y químicas. Además se pretende usar equipo para la cuantificación de bromacil y otras pruebas de análisis termogravimétricos e Infrarrojo así como equipo de microscopía electrónica del ITCR.

ESTADO DEL ARTE

La nanotecnología se refiere al estudio, manejo y aplicación a escala nanométrica - de 1-100 nanómetros (nm) de rango- de la materia que incluye su manipulación a nivel atómico, molecular o supramolecular. Lo anterior ha permitido crear máquinas, sistemas, compuestos y en general los llamados nanomateriales que poseen propiedades y funciones innovadoras por la pequeña estructura que poseen. Los procedimientos que permiten la fabricación de materiales pueden clasificarse en procedimientos “**bottom-up**” donde el segundo término se refiere a la manipulación de átomos y moléculas que se van uniendo hasta construir los materiales que se requieren. Así, la nanotecnología está relacionada con procesos “bottom-up” que permiten el desarrollo de nanomateriales con características únicas o que vienen a mejorar las características de los ya existentes, permitiendo además su uso en distintas disciplinas como la medicina, química, biología, agricultura, ambiente, electrónica, alimentos, entre otros.

Los nanotubos son estructuras tubulares cuyo diámetro se encuentra en la escala del nanómetro y aunque existen nanotubos de diversas sustancias como silicio o boro, los más estudiados son los nanotubos hechos de carbono. Así, estos son moléculas que como se muestra en la figura 2 poseen una estructura análoga a una lámina de grafito (anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2) arrollada hasta formar un cilindro que en algunos casos es sellado en uno o ambos extremos por una estructura semejante a media molécula de fullereno C_{60} (por pentágonos de átomos de carbono con hibridación sp^3). (James, 1996). El diámetro de los nanotubos oscila entre 0,4-100 nanómetros pero pueden llegar a medir hasta varios centímetros de largo (Tipton, 2005).

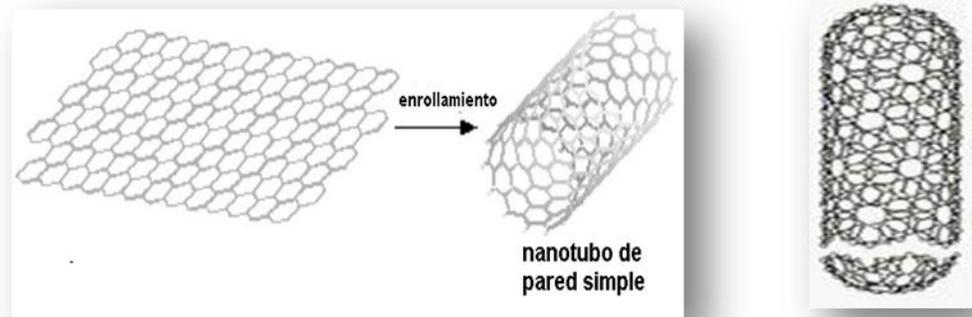


Figura 2. Lámina de grafito arrollada como cilindro para formar un nanotubo de carbono. Tomado de <http://nexfutura.com/nanotubos-carbono-miniaturizacion-circuitos-integrados/>

Una de las formas más comunes de clasificación de los nanotubos de carbono que se observa en la figura 8 es de acuerdo al número de paredes o capas que posee el tubo, en el primer caso están

constituidos por una sola capa caso en el que reciben el nombre de Nanotubos de carbono monocapa **SWNTs** (por sus siglas en inglés single wallet nanotubes) y cuyo diámetro se encuentra en el rango de unos pocos nanómetros y en el otro caso están formados por dos o más capas concéntricas conocidos como Nanotubos de carbono multicapa **MWNTs** (por sus siglas en inglés Multiwallet nanotubes) con diámetros que rondan los 100 nanómetros, cuya distancia entre capas es de aproximadamente 0,34 nanómetros (semejante a la separación de capas del carbono grafito) (Tipton,2005).

Los nanotubos de carbono monocapa (**SWNTs**) han sido muy estudiados por sus sorprendentes propiedades electrónicas y mecánicas, dentro de las que cabe destacar que el enlace C-C es uno de los más fuertes en la naturaleza, por lo que los nanotubos presentan una elevada capacidad de resistir grandes tensiones con pocas deformaciones (módulo de Young=100 GPa) y se dice que poseen una alta fortaleza y flexibilidad. Además poseen gran área superficial que es muy útil en procesos catalíticos o de absorción. Por ejemplo se ha estudiado su potencial uso para almacenar energía, particularmente para almacenar hidrógeno (Steed,2007).

Sumado a lo anterior, presentan baja densidad lo que lo hace un material liviano. En cuanto a su capacidad de conducción, como se mencionó anteriormente estos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de su quiralidad y diámetro del tubo. Otras propiedades que lo hacen deseable en diversas aplicaciones son su alta conductividad térmica -en el rango de 1000-6600 W/m-K de acuerdo a estudios realizados- lo que supera en un orden de magnitud a algunos de los mejores conductores térmicos metálicos convencionales (Deek,2009). Por último cabe destacar que entre menor sea el diámetro mayor es la reactividad de los nanotubos, por lo que es factible realizar modificaciones selectivas a lo largo del tubo o en sus bordes, lo cual aumenta la versatilidad de dicho nanomaterial (Steed,2007).

Estas propiedades y otras propiedades han hecho que los nanotubos de carbono se estén estudiando en muchos campos de interés como la medicina, química, ambiente, agricultura, robótica, entre muchos otros.

Una vez que se han sintetizado los nanotubos de carbono monocapa, estos pueden volverse más versátiles llevando a cabo un proceso que se conoce como funcionalización, el cual se refiere a su modificación agregando grupos funcionales diversos. Este procedimiento tiene diversas aplicaciones entre las que cabe destacar la solubilización de los nanotubos en disoluciones acuosas o la purificación de estos, además permite la variación y/o mejora de sus características reactivas, mecánicas y/o eléctricas lo que amplía la gama de posibilidades de utilización de los nanotubos en el ambiente, creación de sensores, nanocomponentes, entre muchas otras aplicaciones. Por lo anterior, la funcionalización de los nanotubos de carbono es un área que ha ido creciendo dentro de la nanotecnología y se ha logrado el desarrollo de nanotubos de carbono funcionalizados con una amplia variedad de compuestos simples hasta polímeros y biomoléculas como proteínas, ADN, entre otros.

Existe un tipo de funcionalización llamada covalente, en la que se forman enlaces covalentes por

medio de reacciones químicas donde se inicia con una oxidación de los nanotubos de carbono en medio ácido que la adición de diversas sustancias que reaccionan con los ácidos carboxílicos formados durante la oxidación. Otra formas de llevar a cabo este tipo de funcionalización es por medio de una celda electroquímica donde el nanotubo de carbono puede funcionar como ánodo o cátodo que permite que permite la reducción u oxidación de moléculas pequeñas en la superficie de los nanotubos formando radicales que luego se enlazan de forma covalente (Gogotsi,2009).

En la oxidación de los nanotubos de carbono comúnmente se utilizan mezclas de ácido nítrico (HNO_3) y sulfúrico(H_2SO_4) en diferentes proporciones u otros agentes oxidantes como el H_2O_2 ó KMnO_4 . (Niyogi et al, 2002) En este proceso se pone en reflujo o se ultrasonifica los nanotubos de carbono con estas mezclas oxidantes para dar por resultado nanotubos de carbono abiertos con ácidos carboxílicos adheridos principalmente en sus extremos como se muestra en la figura 3 y además de los ácidos carboxílicos se pueden generar quinonas ($-\text{C}=\text{O}$) o grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) que también se pueden utilizar como sitios de reacciones posteriores (Gogotsi,2009). Esta primera etapa abre las posibilidades de que los nanotubos de carbono sean sometidos a la amplia gama de posibilidades de reacciones químicas existentes, logrando una gran versatilidad en nanotubos de carbono funcionalizados para diversas aplicaciones.

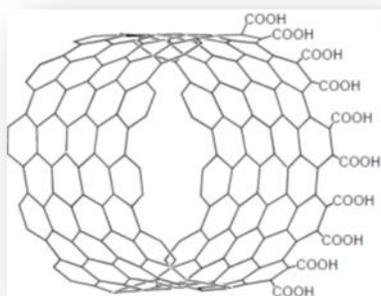


Figura 3. Esquema de nanotubos de carbono con ácidos carboxílicos presentes. Tomado de Gogotsi,2009

Una vez introducidos los ácidos carboxílicos (en las paredes o en los extremos) estos se pueden someter a reacciones de amidación, esterificación, adición de halógenos como el flúor, ciclo adiciones así como otros tipos de reacciones más complejas que pueden llevar a la inclusión de polímeros o moléculas más complejas.

Así por ejemplo una de las rutas más utilizadas luego de la adición de los ácidos carboxílicos es el tratamiento con cloruro de tionilo (SOCl_2), el cual crea el cloruro del ácido que es una especie más reactiva que se hace reaccionar luego para producir numerosos derivados de los nanotubos de carbono. Ejemplos de esto se muestra en la figura 4. (Martín et al,2007)

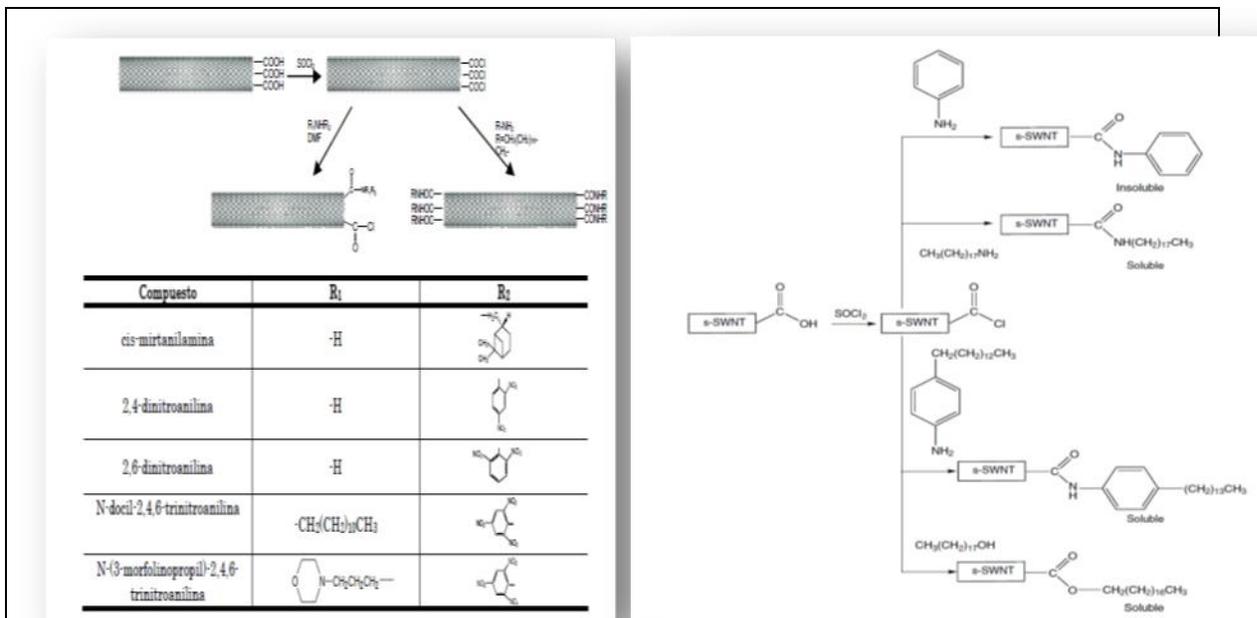


Figura 4. Ejemplos de diversos tipos de funcionalización covalente a partir grupos de ácidos carboxílicos. Tomado de Suárez, 2006 y Niyogi,2002.

Una vez que se obtienen los nanotubos de carbono funcionalizados, estos son de gran utilidad en la remoción de contaminantes químicos presentes en agua de consumo humano, por ejemplo se ha logrado demostrar que los nanotubos de carbono funcionalizados pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros, del agua, remoción de hidrocarburos y de bacterias como E.Coli y virus de polio.(Ayajan et al,2008), entre otros.

Además, los nanotubos pueden utilizarse para la purificación de agua, con las siguientes ventajas (Gadupudi,2007):

5. Se regeneran por procesos ultrasónicos, de calentamiento o de autoclave.
6. Son reusables en mayor grado que los convencionales.
7. Se ha probado para remoción de moléculas orgánicas e inorgánicas difíciles de remover por otros métodos tales como: toxinas, proteínas, metales pesados, enzimas, plaguicidas, antibióticos, entre otros.
8. Se pueden crear membranas económicas.

Por todo lo anterior, lo que se pretende con este trabajo es desarrollar una metodología para la remoción de bromacil en agua para consumo humano usando nanotubos de carbono funcionalizados, que permita contribuir al mejoramiento de este valioso recurso.

PLAN DE ACCIÓN

Para cada objetivo específico, indique el producto o productos a obtener, las actividades que deben llevarse a cabo para lograrlos, el período en el que se realizará cada una de las actividades y el/la responsable de su ejecución. Ver hoja adjunta. Debe incluirse la presentación de informes semestrales y final y el tiempo requerido para la preparación de publicaciones en revistas indexadas.

Objetivo General:

Desarrollar una metodología innovadora y de bajo costo para la remoción de bromacil en agua por medio de la funcionalización de nanotubos de carbono, para contribuir a mejorar la calidad del agua de consumo humano.

Objetivo Específico	Productos	Actividades	Período de ejecución	Responsable por actividad
Realizar la funcionalización de los nanotubos de carbono.	Nanotubos de carbono modificados por medio de funcionalización covalente	Reacciones de oxidación de los nanotubos. Reacciones con aminas de los nanotubos oxidados.	1 año Enero-diciembre 2013	Noemy Quirós Bustos Investigador a contratar.
Caracterizar los nanotubos de carbono funcionalizados	Imágenes de microscopía y de comprobación de presencia de grupos funcionales en los nanotubos de carbono.	Realizar pruebas de caracterización usando los siguientes equipos: TGA, IR, RAMAN, SEM, TEM,	Marzo 2013-marzo 2014	Noemy Quirós Bustos Paola Vega

		AFM.		
Determinar la eficacia de los nanotubos de carbono funcionalizados para la remoción de bromacil en agua.	<p>Metodología de cuantificación de bromacil.</p> <p>Porcentajes de remoción de bromacil por medio de nanotubos funcionalizados.</p>	<p>Búsqueda de metodología de cuantificación de Bromacil.</p> <p>Validación de metodología.</p> <p>Creación de disoluciones de concentración conocida de bromacil.</p> <p>Pruebas de remoción de bromacil con nanotubos de carbono funcionalizados.</p> <p>Cuantificación de bromacil en agua de acueductos rurales.</p> <p>Pruebas de remoción en agua de acueductos rurales.</p>	<p>Enero-marzo 2013</p> <p>Junio 2013-abril 2014</p> <p>Mayo del 2014</p> <p>Mayo 2014-agosto 2014</p> <p>Marzo 2014-agosto 2014</p> <p>Agosto 2014-diciembre 2014</p>	Noemy Quiros Bustos

METODOLOGÍA				
<p>Para cada objetivo específico, detalle cómo se alcanzará el mismo. Detallar las técnicas de recolección, sistematización y análisis de datos. En proyectos que involucren la extensión, definir la participación del grupo beneficiario, tipo de vinculación y técnicas para la transferencia de conocimientos. Debe haber una clara relación entre la metodología y los objetivos planteados (tipo de letra Arial 10 puntos, espacio sencillo).</p>				
<p>Objetivo 1:</p> <p>Los nanotubos de carbono sintetizados y purificados serán facilitados por investigadores del Programa de Investigación en Nanotecnología. En caso de no contar con los nanotubos de carbono del Programa de Investigación en Nanotecnología del ITCR podrá recurrirse a proveedores externos.</p> <p>Se realizarán pruebas de laboratorio para lograr el acople de grupos funcionales a los nanotubos de carbono.</p> <p>Se llevará a cabo el tipo de funcionalización covalente, iniciando con una oxidación de acuerdo al procedimiento indicado por Muller, Y; Bunz, H, 2007 que consiste en agregar por cada 100 mg de nanotubos de carbono una cantidad aproximada de 150 mL de ácido nítrico. Esta reacción de oxidación se llevará a cabo en reflujo en un tiempo de aproximadamente 3 horas que posteriormente se centrifugará y neutralizará para en un último paso ser sometida a tres pulsos ultrasónicos de 5 segundos aproximadamente. (ver figura 18).</p> <p>Además se probará la oxidación de los nanotubos de carbono en mezclas de proporciones 1:1, 1:3 de ácido nítrico y sulfúrico según propone Gogotsi, 2009 para determinar en qué caso se obtiene el mayor porcentaje de ácidos enlazados a los nanotubos de carbono. Este porcentaje se puede determinar por medio de una valoración ácido-base con los nanotubos en disolución de acuerdo a</p>				

Gogotsi,2009.

Posteriormente se llevará a cabo la reacción del ácido carboxílico para producir un éster, una amina o un grupo funcional el cual crea el cloruro del ácido que es una especie más reactiva, la cual se espera que por medio de reacciones de sustitución electrofílica aromática reaccionen con el bromacil, logrando así su remoción del agua.

En todas las etapas de funcionalización, se corroborará la presencia de los grupos funcionales agregados a los nanotubos de carbono por medio de técnicas de caracterización espectroscopía Infrarroja y Raman.

Las reacciones de funcionalización mencionadas anteriormente se llevarán a cabo CEQIATEC donde se podrán manipular en condiciones adecuadas los nanotubos. Además se seguirán todas las normas de seguridad en el manejo de los nanotubos (uso de mascarilla, guantes, entre otros).

Objetivo 2:

Para determinar sus principales características físicas y químicas de los nanotubos funcionalizados se procederá a utilizar los siguientes equipos para comprobar la presencia de grupos funcionales:

- Microscopio electrónico SEM.
- Microscopio electrónico TEM.
- Microscopio de fuerza atómica AFM.
- Microscopía RAMAN (proporcionado por el Laboratorio Nacional de Nanotecnología Lanotec).
- Infrarrojo y TGA.

Objetivo 3:

Utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se llevará a cabo la cuantificación de bromacil en agua, para ello es necesario validar una metodología que permita determinar los siguientes parámetros estadísticos:

- Repetibilidad.
- Reproducibilidad.

- Límites de detección.
- Límites de cuantificación.
- Porcentaje de recuperación para determinar la exactitud del método.
- Incertidumbre e intervalo de confianza del método.

Se contará con un patrón primario o disolución estándar de bromacil del cual se determinarán siete curvas de calibración con siete patrones a diferentes concentraciones que permitan determinar los parámetros estadísticos mencionados anteriormente.

El equipo de HPLC a utilizar se encuentra en el Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA).

Una vez que se obtengan los nanotubos de carbono funcionalizados, se prepararán pruebas con agua sintética, es decir, agua ultrapura a la cual se le ha agregado una cantidad específica del contaminante a estudiar, para determinar si esta sustancia química es atrapada por el nanotubo de carbono funcionalizado. Para hacer esta determinación se harán pruebas químicas al agua sintética, antes y después de pasar por los nanotubos de carbono. Además, por medio de microscopía electrónica se podrá determinar las interacciones que estén presentes entre los nanotubos funcionalizados y el contaminante químico. Se escogerán aquellas muestras de nanotubos funcionalizados que presenten mayores interacciones con los nanotubos seleccionados.

Determinado el potencial para la captura del bromacil se procederá a validar el método para la remoción del contaminante, por medio de la reproducibilidad y repetibilidad del método, determinación de porcentajes de remoción, capacidad de absorción o adsorción del bromacil por el nanotubo, entre otros.

Se realizará un estudio con al menos siete muestras de agua por mes en dos fuentes de agua (El Cairo de Siquirres y San Carlos) para determinar cuantitativamente la presencia de bromacil dichas aguas, usando el método validado anteriormente.

Luego de ello por medio del programa estadístico GenStat o SPSS se determinarán los parámetros como promedio, desviación estándar, coeficiente de variación, entre otros, que permita determinar la cantidad de bromacil presente en el agua analizada.

Se procederá después a realizar los estudios necesarios para determinar la efectividad de los nanotubos en la remoción del contaminante seleccionado, esto es midiendo la cantidad del contaminante antes y después de pasar por los nanotubos funcionalizados.

PLAN DE DIFUSIÓN Y TRANSFERENCIA DE RESULTADOS
<p>Indique los medios en los cuales se hará el proceso de divulgación y difusión de los resultados ya sea en espacios especializados como con los grupos meta o público ampliado, con el fin de garantizar la comunicación de la información y/o la transferencia de los resultados obtenidos.</p>

MEDIO

<input checked="" type="checkbox"/> Revista indexada <input type="checkbox"/> Seminario <input type="checkbox"/> Ficha técnica <input type="checkbox"/> Curso <input type="checkbox"/> Boletín informativo <input checked="" type="checkbox"/> Radio	<input type="checkbox"/> Libro <input type="checkbox"/> Congreso <input type="checkbox"/> Página web <input type="checkbox"/> Taller <input type="checkbox"/> Desplegable <input checked="" type="checkbox"/> Televisión	<input type="checkbox"/> Manual técnico <input checked="" type="checkbox"/> Conferencia <input checked="" type="checkbox"/> Revista informativa <input type="checkbox"/> Día de campo <input checked="" type="checkbox"/> Periódico <input type="checkbox"/> Otro
---	---	--

Especifique el nombre del medio en el cual se hará la comunicación de la información cuando corresponda:

EVALUACIÓN DE IMPACTO AMBIENTAL			
Indique si durante la realización de las diferentes actividades del proyecto, se podrían presentar los diferentes aspectos enunciados a continuación			
	si	no	Justificación y acciones de mitigación (cuando corresponda)
Generación de desechos o posibles sobrantes de carácter biológico o químico, que por sus características no pueda ser enviado a un relleno sanitario junto con los	x		Los nanotubos de carbono funcionalizados serán almacenados para su posterior tratamiento de acuerdo a normas internacionales (cantidad máxima de desechos será de

desechos ordinarios			2 g)
Emisiones de sustancias al aire		x	
Utilización de sustancias radioactivas		x	
Corta de árboles o cambios en el uso del suelo		x	
Contaminación de las áreas silvestres protegidas (lagos, bosques, etc.)		x	
Utilización de especies vegetales o animales protegidas		x	
Generación de aguas residuales que no puedan ser manejadas por el sistema de tratamiento de aguas del Instituto Tecnológico de Costa Rica		x	
Generación excesiva de ruido o vibraciones		x	
<p>Para todos aquellos casos en los que la respuesta ha sido afirmativa (se ha marcado sí), se debe hacer la justificación correspondiente e indicar claramente qué acciones se harán para mitigar los posibles impactos al ambiente.</p> <p>El investigador debe tomar en cuenta que durante la ejecución del proyecto se deberá cumplir con lo estipulado en la normativa ambiental vigente, con las políticas del Instituto Tecnológico de Costa Rica y con lo establecido en el reglamento para el manejo de desechos peligrosos (http://www.itcr.ac.cr/reglamentos/Consultas/consultarR1.asp?n=289). Otras consultas se pueden hacer a los responsables del Sistema de Gestión Ambiental: sgatec@itcr.ac.cr.</p>			
PLAN DE ADMINISTRACIÓN DEL RIESGO			
<p>Con base en la Ley de Control Interno, la valoración del riesgo es la identificación y análisis de los riesgos que enfrenta el proyecto, tanto de fuentes internas como externas, relevantes para la consecución de objetivos, con el fin de determinar cómo se deben administrar dichos riesgos</p>			
Objetivo específico	Posibles riesgos	Acciones de mitigación de los posibles impactos	
Realizar la funcionalización de los nanotubos de carbono.	Que el programa no suministre los nanotubos.	Compra de nanotubos en el exterior.	

Caracterizar los nanotubos de carbono funcionalizados	Obtención de espectros de RAMAN es vital y el equipo aún no ha entrado al ITCR.	Uso de RAMAN de Lanotec.
Determinar la eficacia de los nanotubos de carbono funcionalizados para la remoción de bromacil en agua.	Muestras de acueductos con presencia de bromacil no detectable.	Se procederá a realizar las pruebas agregando patrón de bromacil a las aguas de acueductos.

BIBLIOGRAFÍA

Alzate,G. "Producción Y Simulación De Nanotubos De Carbono Crecidos Por La Técnica Deposición Química De Vapores Optimizada Por Plasma Pe Cvd". Tesis para optar por el grado de Master en Física. Universidad Nacional de Colombia.2010.

Ashby,M. P. Ferreira y D. Schodek. *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Elsevier, 2009.

Ashish Kumar Mishra and S. Ramaprabhu. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (6), pp 2583–2590

Atienzar,P. *Síntesis, Propiedades Fotofísicas y Aplicaciones de Nanotubos de Carbono de Pared Única Funcionalizados*. Tesis Doctoral universidad Politécnica de Valencia.2007

Benavides, J. Patentes US. 6 740 224 B1, US. 700 8605, US. 2006 004 2927.

Blinic,R et al. "¹³C NMR and EPR of carbon nanofoam." En *Phys. Stat. Sol.* Vol. 243, No. 13,.2006.

Burghard, M;Balasubramanian,K. "Chemically Functionalized Carbon Nanotubes". En: *Small*, 1, No. 2, 2005.

Callister,W . *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley and Sons, Séptima Edición, 2006.

Changlun Chen and Xiangke Wang. "Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall CarbonNanotubes". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 9144-9149

Chungsyng, Lu; Huantsung Chiu, and Chunti Liu. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45 (8), pp 2850–2855.

Cruz, V.J.; Ávila, C.; Pérez, O.; García, M.; Comparán, V.; Medellín, F. "Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de Nanocompuestos poliméricos". En: *Ide@s CONCYTEG* 6(72).2011. 675-692

Cui, Y. et al "Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species" En *Science*, 293, 1289-1292. 2001.

Deek, C. "Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications". Tesis doctoral de la Universidad de California, San Diego. 2009.

Feliu, "Caracterización Química De Nanosuperficies. Introducción a la Espectroscopia Fotoelectronica De Rayos X (Xps)". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid. Tomado de <https://www.serina.es/escaparate/verpagina.cgi?idpagina=20585323>. Consultado diciembre del 2011.

Gadupudi, Purnachandra, Rao, Chungsyng Lu y Fengsheng Su .*Separation and Purification Technology*. Volume 58, 2007, Pages 224-231

Gravito, J. "Caracterização Por Espectroscopia De Fotoelétrons De Nanotubos Funcionalizados". Tesis para optar por el grado de Máster en Ciencias Físicas. Universidad de Federal de Minas Gerais. 2011.

Gruner, G. "Carbon nanotube transistors for biosensing applications". 2005

1.1.1.2 Gogotsi, Y. "*Nanomaterials Handbook*", informa Taylor&Francis, 1 edición. 2006.

Gong, J et al. "Diamond nanorods from carbón nanotubes". En: *Ad.Mater.*, 16, No.20, Octubre, 2004.

González, E; González, F. "Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono". En: *Universitas Scientiarum*, Vol. 13, Núm. 3, 2008, pp. 258-266

GWP (Global Water Partnership, CR), 2004. Régimen del recurso hídrico. El caso de Costa Rica. San José, CR. 55 pp.

James, P. "Covalent and Non-covalent single wall Nanotube Chemistries". Tesis Doctoral de la Universidad de

Texas, 1996.

Martín, N; Delgado, J; Herranz, M. "Nanoestructuras de carbono: Un nuevo desafío científico." En An.Quim. 2007, 103 (4). 5-13.

Mohamed Khayet Souhaimi, M. P. Godino, J. I. Mengual. Ingeniería química. ISSN 0210-2064, N°. 420, 2005, pags. 184-195

Muller, Y; Bunz, H, 2007. "Functional Organic materials". Editorial Wiley. USA: 2007

Munna S. Thakur, Raghuraj S. Chouhan and Aaydha C. Vinayaka. "Biosensors in Food Processing, Safety, and Quality Control". CRC Press: 2010

Nanowire nanosensors. Patolsky, F. y Lieber, C. Materials Today, Abril 2005, páginas 20-28.

Niyogi, S; M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, And R. C. Haddon. "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes". En Acc. Chem. Res. 2002, 35, 1105-1113.

O'Connell, M. "Carbon nanotubes: Properties and Applications." Taylor and Francis, 2006.

Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente. "Bromacil". Disponible en <http://www.pic.int/Portals/5/incs/INC6/6b%29/Spanish/6-A2S.PDF>. 1999

Pastor, O. "Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização". Tomado de <http://lges.iqm.unicamp.br/>. Consultado 15 de diciembre del 2011.

PROCOMER, Ministerio de Hacienda. 2005. Datos de importaciones proporcionados por Oficina de Estadísticas de Aduanas.

Quintana, B; Romero, G; Mendoza, A; Sotelo, R. "Nanotubos de carbono y Bionanotecnología". Revista Interciencia. mayo 2008. Vol 33(005). 331-336

Saito, R., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. "Physical properties of carbon nanotubes". Imperial College Press, 1998.

Salazar,C."Kioscos Ambientales UCR. En:
http://kioscosambientales.ucr.ac.cr/index.php?option=com_content&view=article&id=189:aya-oculta-informacion-revelada-sobre-contaminacion-de-agua-con-agroquimicos&catid=40:noticias-ambientales&Itemid=60. Publicado en 2009.

Shaik Firdozb, Fang Maa, Xiuli Yuea, Zhifei Daia,*, Anil Kumarb,c,*, Bin Jianga. "A novel amperometric biosensor based on single walled carbon nanotubes with acetylcholine esterase for the detection of carbaryl pesticide in water". En *Talanta* 83 (2010) 269–273.

Steed,J;Turner,D;Wallace,K."Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. Wiley, 2007.

Suárez,F. Tesis Doctoral del Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Córdoba. 2006

Tipton,D.. "Localized Synthesis, Assembly and Applications of Carbon Nanotubes". Tesis doctoral de la Universidad de California, Berkeley. 2005

Toledo,A; Guzmán ,A. "Las Nanotecnologías: Un Paradigma Tecnológico Emergente. Dinámica Y especialización De La Innovación En Las Nanotecnologías". En *Revista Digital Razón y Palabra*. Disponible en www.razonypalabra.org.mx/N/n68/6AlenkaToledo.pdf. Consultado Diciembre,2011.

Vasile H. "Present and future with carbon nanotubes", *ANNALS of the ORADEA UNIVERSITY.Fascicle of Management and Technological Engineering*, Volume VI (XVI), 2007.

Villabos,R.2008. Seminario "La responsabilidad compartida de los gobiernos, las empresas de energía y la sociedad civil con el cambio climático". Panel sobre agua y forestación: Gestión para el Desarrollo Sostenible.

Vollath,D. *Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and application*. Wiley-VC, 2008.

Watlington,K, 2005. "Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment". North Carolina State University. 5 pp.

PRESUPUESTO

Complete el siguiente cuadro con los rubros del presupuesto. Se presentan las partidas generales, las cuales debe desglosar en subpartidas según sus necesidades y basándose en el manual de clasificación por objeto de gasto. Los que no correspondan pueden ser eliminados o incluir otros rubros si fuera necesario

Rubro	Año I	Año II	Año III	Total
1.0.0.0 Servicios				
1.1.0.0 Alquileres				
1.1.2.0 Alquiler de maquinaria, equipo y mobiliario				
1.3.0.0 Servicios comerciales y financieros				
1.3.2.2 Otros medios				
1.3.3.0 Impresión, encuadernación y otros				
1.4.0.0 Servicios de gestión y apoyo				
1.4.1.0 Servicios médicos y de laboratorio				
1.4.6.0 Servicios generales				
1.4.9.0 Otros servicios de gestión y apoyo	1 250 000			
1.5.0.0 Gastos de viaje y de transporte				
1.5.1.0 Transporte dentro del país				
1.5.2.0 Viáticos dentro del país		100 000		

1.8.0.0 Mantenimiento y reparación				
1.8.5.0 Mant y rep equipo de transporte				
1.8.9.0 Mant y rep otros equipos				
2.1.0.0 Productos químicos y conexos				
2.1.1.0 Combustibles y lubricantes		600 000		
2.1.9.1 Otros productos químicos	1 000 000			
2.2.0.0 Alimentos y productos agropecuarios				
2.2.2.1 Productos agroforestales				
2.2.3.1 Alimentos y bebidas				
2.3.0.0 Materiales y producción de uso en la construcción y mantenimiento				
2.3.1.1 Materiales y productos metálicos				
2.3.4.1 Materiales y productos elec, telef y de comp				
2.4.0.0 Herramientas, repuestos y accesorios				
2.4.1.1 Herramientas e instrumentos	500 000			
2.4.2.1 Repuestos y accesorios	1 000 000	300 000		
2.5.0.0 Útiles, materiales y suministros diversos				
2.5.1.1 Útiles y materiales de oficina y cómputo				

2.5.2.1 Útiles y mat medico, hosp y de inv	100 000	100 000		
2.5.3.1 Productos de papel, cartón e impresos				
2.5.9.0 Otros útiles, mat y suministros				
6.2.0.0 Transferencias corrientes a personas				
6.2.2.7 Becas estudiante asistente especial	500 000	500 000		
9.0.0.0 Cuentas especiales				
9.5.1.0 Servicio unidad de transportes				
9.5.2.0 Servicio unidad de publicaciones				
MAQUINARIA Y EQUIPO				
5.0.0.0 Bienes duraderos				
5.1.1.5 Maquinaria y equipo para la producción				
5.1.4.0 Equipo y mobiliario de oficina				
5.1.5.0 Equipo y programas de cómputo				
5.1.6.0 Equipo sanitario, de lab e inv				
5.1.80. Maquinaria y equipo diverso				
Subtotal VIE	4 350 000	1 650 000		
OTRAS FUENTES				

Aportes de la Escuela: Equipo de laboratorio: TEM, SEM, AFM, HPLC,IR, TGA,MASAS,instalaciones, balanzas, cristalería, entre otros.	
Aporte Externo	
TOTAL	

FINANCIAMIENTO EXTERNO			
<p>En el siguiente cuadro indique, según el tipo de fuente externa, el nombre de la entidad, monto solicitado y estado en que se encuentra el trámite de aprobación. En el caso de contar con la aprobación, anexar carta oficial de la entidad</p>			
Fuente	Nombre	Monto	Estado de trámite
FEES			
Programa de Regionalización			
CONICIT-MICIT			
Empresa privada			
Entidad sin fines de lucro			
Organismo internacional			
Otro			
JUSTIFICACIÓN DE PRESUPUESTO			
Subpartida	Justificación		
1.4.9.0 Otros servicios de gestión y apoyo	Contratación de 4 horas de profesional.		
1.5.2.0 Viáticos dentro del país	Para giras de muestreo		
2.1.1.0 Combustibles y lubricantes	Pago de diesel de giras de muestreo.		
2.1.9.1 Otros productos químicos	Compra de nanotubos de carbono, ácido nítrico y sulfúrico, gas N ₂		
2.4.1.1 Herramientas e instrumentos	Compra de columna de HPLC, bolsas para trabajo en atmósfera de N ₂		
2.4.2.1 Repuestos y accesorios	Compra de consumibles de equipos usados en la caracterización		

2.5.2.1 Útiles y mat medico, hosp y de inv	Compra de mascarillas y guantes.
6.2.2.7 Becas estudiante asistente especial	Pago de estudiante asistente para colaborar en trabajo de laboratorio.
Detalle de la maquinaria y equipo:	
ADJUNTAR	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Propuesta impresa y en digital 2. Acuerdo de Escuela coordinadora indicando aprobación de la propuesta, investigadores participantes, número de horas, origen de las plazas y período de participación de cada uno. 3. Acuerdo de escuelas colaboradoras indicando aprobación de la propuesta, investigadores participantes, número de horas, origen de las plazas y período de participación de cada uno. 4. Carta de apoyo del Programa de Investigación VIE (Nanotecnología, PELTEC, eScience, u otro), cuando corresponda. 5. Carta de aceptación del grupo beneficiario, o del sector externo cuando corresponda. <p>Remitir previamente Ficha del Investigador actualizada de cada uno de los participantes a ileon@itcr.ac.cr</p>	
<i>marzo-2012</i>	<i>mjm/</i>

APÉNDICE 3
Artículo para publicar

Detección y remoción de contaminantes químicos del agua con nanotubos de carbono como una alternativa sostenible en la gestión integral del recurso hídrico acorde al desarrollo sostenible

Máster. Noemy Quirós Bustos⁵

Palabras claves: nanotecnología, nanotubos de carbono, tratamiento de agua, desarrollo sostenible, sostenibilidad.

Resumen:

Como es bien sabido, uno de los problemas que más preocupan a la humanidad es el acceso al agua de calidad para el consumo humano. Existen muchos problemas que aquejan a este recurso tan valioso como lo son los asociados con el clima variable (sequías, inundaciones y el calentamiento global que conlleva un cambio climático), a lo cual se suma los problemas de contaminación de origen antropogénico, la cual puede deberse al mal manejo de residuos sólidos, aguas residuales sin tratar provenientes de actividades domésticas e industriales, disolución de gases nocivos, entre otros. Además, es clara la falta de sensibilización de la población, la cual al tener una falsa y antigua idea de que este es un “recurso inagotable” la utilizan de forma desmedida. Así, a pesar de ser un recurso necesario para la sobrevivencia de la humanidad, en nuestro país al igual que el caso mundial no toda la población tiene acceso a este recurso para satisfacer sus necesidades, lo cual evidencia el problema que tenemos actualmente y la necesidad de buscar alternativas para solucionarlo. Una alternativa es la detección y remoción de contaminantes presentes en el agua por medio de nanotubos de carbono funcionalizados,

⁵ Aspirante al Doctorado en Ciencias Naturales para el Desarrollo DOCINADE. Profesora-Investigadora Escuela de Química, Miembro del Programa de Investigación en Nanotecnología. Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo nquiros@itcr.ac.cr

los cuales presentan diversas ventajas como lo son su bajo costo, la gran diversidad de contaminantes que pueden remover así como su fácil reuso y disposición final. Se analizará esta alternativa en la búsqueda del desarrollo sostenible y la sostenibilidad.

Key words: nanotechnology, carbon nanotubes, water treatment, sustainable development, sustainability.

Abstract

As is well known, one of the issues of greatest concern to humanity is access to quality water for human consumption. There are many problems facing this precious resource such as those associated with variable climate (droughts, floods and global warming leads to climate change), which adds to the problems of pollution of anthropogenic origin, which can due to poor management of solid waste, raw sewage from domestic and industrial activities, dissolution of harmful gases, and others. Furthermore, it is clearly no sensibilización of the population, which the former have a false idea that this is a "finite resource" is used in an unbalanced way. Thus, despite being a necessary resource for the survival of humanity in our country like the world event not all people have access to this resource to meet their needs, which demonstrates the problem we have today and the need to find alternatives to solve it. An alternative is the detection and removal of contaminants in the water by functionalized carbon nanotubes, which have several advantages such as its low cost, wide range of pollutants that can remove and easy reuse and disposal. Will analyze this alternative in the pursuit of sustainable development and sustainability.

I. Situación del recurso hídrico:

Como es bien sabido, uno de los problemas que más preocupan a la humanidad es el acceso al agua de calidad para el consumo humano: El volumen total de agua de la Tierra se estima en unos 1.370 millones de km³, sin embargo de estos solamente de 0,5 a 1 millón corresponden a agua dulce (ríos, lagos, aguas subterráneas, entre otros) y aproximadamente 25 millones a los casquetes polares. Por otra parte, la cantidad total de

agua que cae sobre la Tierra en un año debido a precipitaciones meteorológicas es, por término medio, 120 km³. Sin embargo, el consumo humano de agua se estima en unos 250 m³ por persona por día (incluida el agua para uso doméstico y la necesaria en la industria y la agricultura), por lo cual se evidencia que este consumo es muy desigual y varía mucho de unos países a otros (desde unos 100 m³ por persona y día en los países pobres hasta 1.500 m³ por persona y día en los países más ricos). (Mohamed, 2005).

Así, a pesar de que nuestro planeta posee una enorme cantidad de agua, la cantidad de agua presente para satisfacer las necesidades de la población es pequeña (ver figura 1) y si a esto le sumamos que la demanda por el acceso y consumo de agua es cada vez mayor en el ámbito mundial se llega a determinar que su protección es un tema de interés global ya que el acceso al agua de calidad y cantidad permanente es un derecho de toda la humanidad, no obstante, en el mundo hay más de mil millones de personas sin acceso a “agua segura” para satisfacer sus niveles mínimos de consumo (GWP, 2004).

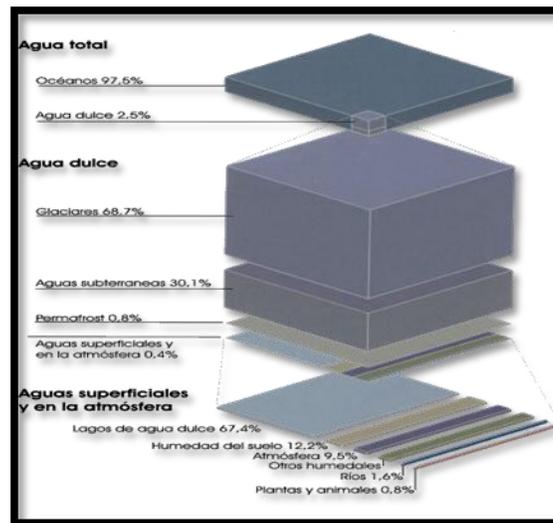


Figura 1. Distribución del agua en el planeta. (PNUMA, 2007).

Por ejemplo, en el caso de Costa Rica se estima que el 98,2% del agua total utilizada en las diferentes actividades humanas es proveniente de aguas superficiales (ríos, nacientes, entre otros), las cuales se utilizan en un 69,0% aproximadamente para la producción de energía hidroeléctrica, 28,3% para riego y demás usos agrícolas así como un 1,0% en

consumo humano y 1,8% industrial. (Situación del agua en Costa Rica, 2011). En Costa Rica el 25% de la población no recibe agua de calidad para satisfacer sus necesidades y esta situación se repite a nivel mundial, lo cual evidencia el problema que tenemos actualmente y la necesidad de buscar alternativas para solucionarlo.

Mucho de los problemas que aquejan a este recurso tan valioso pero cuya calidad está cada vez más en “vías de extinción” son los asociados con el clima variable (sequías, inundaciones y el calentamiento global que conlleva un cambio climático), a lo cual se suma los problemas de contaminación de origen antropogénico, la cual puede deberse al mal manejo de residuos sólidos, aguas residuales sin tratar provenientes de actividades domésticas e industriales, sobreexplotación de fuentes subterráneas y superficiales de agua, disolución de gases nocivos en el agua, entre otros. Además, es clara la falta de sensibilización de la población, la cual al tener una falsa y antigua idea de que este es un “recurso inagotable” lo utilizan de forma desmedida.

II. Agua y sostenibilidad:

La gestión del recurso hídrico se convierte en un tema que se debe abordar desde una perspectiva integral, que incluya aspectos de educación ambiental, protección y tratamiento adecuado del agua, búsqueda de tecnologías que ayuden a su protección, entre otros, donde las acciones se realicen incluyendo todos los actores: los gobiernos, ONG´s, la Academia y de la sociedad civil. Todo esto debe hacerse desde los conceptos de desarrollo sostenible, el cual como menciona Arribas,2007 se ha definido en el informe Brundtland como “el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”. Y es que precisamente es innegable la relación e importancia del agua de calidad para poder desarrollar las actividades sociales-culturales-económicas de los seres humanos, por lo que se ésta se debe de gestionar de forma tal que se logre satisfacer nuestras necesidades y a la vez lograr una verdadera justicia intergeneracional, la cual como menciona Arribas se refiere a no limitar el “abanico de opciones” que deben tener

las generaciones futuras para decidir acerca del uso de sus recursos, en este caso agua. Para ello, como indica Guaita se debe de actuar bajo los principios de sostenibilidad:

“La gestión del agua bajo los principios de la sostenibilidad permite asegurar a largo plazo un equilibrio adecuado entre su uso económico, su función ambiental y su valor social. Lejos de presentar tres elementos independientes, estos tres pilares de la sostenibilidad se apoyan entre sí y debieran sostener el edificio institucional que debe hacer posible que siempre haya agua suficiente para las generaciones futuras.”(Guaita, 2009).

Para ello, es necesario primero tomar conciencia del problema y luego ser parte de la solución. Bajo este esquema de desarrollo sostenible y de sostenibilidad se hace imperante actuar con parquedad, donde se debe estar consciente de que el cambio empieza por nosotros como ciudadanos críticos y respetuosos los recursos naturales estando claros de que debemos de dar las posibilidades a las futuras generaciones que la generaciones pasadas nos dieron a nosotros y en este caso brindarles el derecho a la vida, ya que sin agua de calidad no podrán disfrutar de este mundo.

En este sentido se ha venido reconociendo que la gestión eficiente y eficaz del recurso hídrico es un tema “local-global” o dicho de otra forma un problema que afecta a toda la humanidad, independientemente de su credo, nacionalidad o color de piel y que se debe resolver a nivel de nuestros hogares, comunidad y a nivel mundial. Así como los ríos o los mares no diferencian las fronteras, tampoco el problema se limita a un sector, sino que cada vez son más las acciones a nivel global que se realizan para proteger este recurso en todos los niveles locales. Por ejemplo se han dado Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Agua desde el año 1977, Conferencia Internacional sobre Agua y Medio Ambiente en 1998,Foros mundiales del agua, entre otras acciones.(PNUMA,2007). Lo cual es un claro ejemplo de que estamos en un paradigma de la “Sociedad del Riesgo”, la cual como menciona Beck es aquella donde al haber un peligro en común (en este caso la pérdida del recurso hídrico) hace que se trabaje en conjunto; al respecto este autor menciona: *“...Tanto si pensamos en los miedos al agujero en la capa de ozono, la polución o la comida, la naturaleza está indisociablemente contaminada por la actividad*

humana. Esto es, el peligro común tiene un efecto igualador que reduce las barreras cuidadosamente levantadas entre clases, naciones, humanos, y el resto de la naturaleza” (Beck, 2000). Dentro de esta sociedad del riesgo se han designado recursos de forma internacional, se han planteado acciones para la gestión integral del agua y se han designado “organismos cosmopolitas” que están trabajando en este tema. Por ejemplo en la Cumbre Mundial sobre el desarrollo sostenible el agua fue uno de los temas a desarrollar y entre lo que se planteó para proteger este recurso se tiene:

“...propuestas sobre las formas de movilizar los recursos financieros internacionales y nacionales para la infraestructura y los servicios de agua y saneamiento, la transferencia de tecnología y el fomento de la capacidad. Hay otras propuestas, como mejorar la eficiencia de la utilización de los recursos hídricos y adoptar mecanismos para asignar agua, equilibrando la conservación ecológica con las necesidades domésticas del hombre, la industria y la agricultura.” (Cumbre Johannesburgo, 2002).

Debemos hacer un cambio de mentalidad, entendiendo en esta sociedad del riesgo debemos respetar este recurso, el cual es necesario para el mundo en el cual vivimos y para las personas como individuos de una sola sociedad global. Esto se traduce en lo que Beck denomina “La otredad del otro” (Beck,2000) donde al cuidar el agua se está conscientes de que esto implica un respeto por el otro independientemente de su cultura, procedencia o condición económica y por supuesto un respeto por las generaciones futuras que tienen también el derecho al acceso de agua de calidad.

En este aspecto, hay que reconocer que si un individuo desperdicia y/o contamina el agua no solo afecta a su persona sino que también está afectando a todos los demás que habitamos este planeta. Y además se debe entender que la gestión adecuada del agua si bien es cierto se puede y debe abordar desde el nivel local y cotidiano, eso no significa que se deba dejar de lado el atendimento de la problemática desde una visión mundial, enfocándose en la capacidad que tiene cada individuo como ser racional de tomar sus propias decisiones y colaborar para que desde su propio ser surjan iniciativas en pro del

ambiente que permeen en otros y así la cadena de retribución al componente ambiental nazca del seno de la sociedad.

Por todo lo anterior, debemos iniciar a “cartas sobre el asunto”, reconociendo que si seguimos por el mismo camino vamos a quedarnos muy pronto sin este recurso, por lo cual deberíamos guiarnos por lo mencionado por Elizalde, 2009, el cual menciona que *“evitar todo tipo de derroche, usar eficientemente todos los bienes disponibles, esto es en perseguir deliberadamente en nuestro consumo ciertos niveles de medida cada vez que sea posible e incluso de frugalidad cuando ello sea necesario.”* (Elizalde, 2009).

Por ello, uno de los aspectos en los cuales se ha venido trabajando a nivel mundial, es la búsqueda de alternativas sostenibles que permitan un adecuado tratamiento del agua, con lo cual se contribuye a su protección y remediación. Sin embargo, muchas de las alternativas existentes implican altos costos económicos, por lo cual en sectores con limitados recursos muchas veces no es posible realizar tratamientos adecuados al agua, lo cual además de irrespetar el desarrollo sostenible implican la proliferación de enfermedades en su población, además de otras consecuencias negativas entre las que se puede mencionar:

- La modificación de los ecosistemas acuáticos.
- La destrucción de los recursos hidráulicos.
- Riesgos para la salud.
- Destrucción de zonas de recreo.

Así, el deterioro del agua va cada vez más en aumento ya que la contaminación se ha ido incrementando tanto a nivel de los hogares como de la industria y la agricultura, haciendo incluso que la capacidad de regeneración y autodepuración de muchas fuentes de agua disminuya de forma radical, por lo que es necesaria la creación de tecnologías adecuadas y económicas que ayuden a conservar este recurso.

Una de estas alternativas es la implementación de tratamiento de agua usando los llamados floculantes y coagulantes, los cuales son sustancias químicas que se agregan al agua con el fin de que estas remuevan la mayor cantidad posible de contaminantes presentes en el agua por medio de la aglomeración de sólidos en suspensión que se encuentren en esta, los cuales luego pueden ser eliminados por filtración. Por ejemplo, en Costa Rica se utiliza mayormente el sulfato de aluminio como coagulante, el cual da buenos resultados pero solo la importación de este reactivo químico ha implicado que en los últimos años se hayan gastado alrededor de medio millón de dólares por año solo para colocarlo en aduanas (PROCOMER, 2005), ya que las cantidades que se han requerido anualmente superan las 3000 toneladas. Además, la presencia de aluminio residual en el agua se ha relacionado con de contraer la enfermedad de Alzheimer (Costa, 2008). Y, este tipo de tratamiento se presenta solamente en agua servida por el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados, algunas Municipalidades, entre otros que corresponde a un 76% del total de agua que se suministra a la población; donde el restante 24% del agua (administrada por los Acueductos Rurales (ASADAS)) no tienen la capacidad económica de utilizar este método de tratamiento, por lo que disminuye la calidad de la misma. (Situación del agua en Costa Rica, 2004).

Otra forma de tratamiento es el uso de carbón activado, el cual presenta buenos resultados en la remoción de contaminantes como plaguicidas, color, entre otros, pero tiene la desventaja de que requiere de mantenimiento frecuente, no remueve otros contaminantes químicos como metales pesados, nitratos ni bacterias, y, además genera residuos que no son de fácil disposición.

En el caso de las membranas para la eliminación de contaminantes, las cuales actualmente han tomado mucho auge, especialmente las membranas de ósmosis inversa, éstas tienen la desventaja de que no retiene los virus ni sustancias húmicas, además de que las membranas se descomponen, hay desperdicio de agua por retrolavado y estas tienen costos muy elevados. (Leal,2010).

Por ello, surge la necesidad de desarrollar métodos tecnológicos de bajo costo, que permitan un adecuado tratamiento y que a la vez estén al alcance de todos los sectores de la población, el cual nos permita actuar bajo un verdadero desarrollo sustentable, osea utilizando de forma adecuada y con medida este valioso recurso.

III. Nanotecnología y nanotubos de carbono:

En este sentido hay una tecnología emergente a nivel mundial que se está empezando a utilizar para el tratamiento de agua y es la Nanotecnología, de la cual Vega et al menciona lo siguiente:

“...se define la nanotecnología como el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas, por medio del control de la forma y tamaño de la materia a escala nanométrica. Por otra parte, la nanociencia se define como el estudio de los fenómenos relacionados con la manipulación de la materia a escala nanométrica. De esta forma, es claro que la nanotecnología toma los conocimientos fenomenológicos obtenidos por la nanociencia y los transforma en aplicaciones y productos. La expansión de la nanotecnología ha sido posible gracias a la disponibilidad de nuevos instrumentos para la observación y manipulación a esta escala dimensional, que permitieron incrementar las capacidades de investigación en todo el mundo, así como los tipos de materiales que podían ser investigados, facilitando el aprendizaje de las propiedades de la materia a escala nanométrica. Esto ha originado la aparición de nanotubos, nanopartículas y nanocristales, entre otros”. (Vega, 2010).

Muchos autores han indicado que la nanotecnología va a iniciar una Segunda Revolución Industrial (Vega, 2010) ya que sus aplicaciones son muy diversas y en muchos campos como la electrónica, medicina, agricultura, computación, biotecnología, ciencias de los materiales, entre otros. Entre las ventajas que

hacen que su uso sea revolucionario, se encuentra que esta es una tecnología “bottom-up” donde se empieza a escala de atómica y molecular a productos finales a escala “macro”, lo cual es revolucionario ya que actualmente la tecnología se trabaja en el proceso inverso (top-down) lo cual no permitía que se manipularan átomos y moléculas como se hace en nanotecnología, lo que conlleva a que se tenga un gran potencial en la fabricación de productos de características superiores a las que conocemos actualmente. Al respecto, Rodas indica que:

“Cuando se trabaja a una escala tan pequeña, las reglas macroscópicas, ya no son capaces de predecir el comportamiento de la materia, la mecánica cuántica llega a sustituir a la mecánica clásica. Es así con sólo variar el tamaño de una sustancia sin variar su composición química, temperatura, presión etc., puede cambiar las características fundamentales, tales como la conductividad eléctrica, el color, la fuerza, el punto de fusión...” (Rodas, 2008).

Dentro de esta nueva tecnología existe un nanomaterial llamado “nanotubo de carbono”, el cual es una forma alotrópica del elemento Carbono a escala nanométrica. Donde sus extraordinarias propiedades y la alta susceptibilidad del carbono a las reacciones químicas con gran variedad de elementos, hacen de estos un material con un gran potencial de aplicación

De acuerdo con Rodas(ver figura 2), este se entiende como:

“Un nanotubo de carbono es una sustancia formada por una red hexagonal de átomos de carbono que se han rodado o rolado para formar un cilindro, que tiene varios de nanómetros de longitud, y una forma tubular con una cavidad interna aproximada de 15 nanómetros de diámetro” (Rodas, 2008).

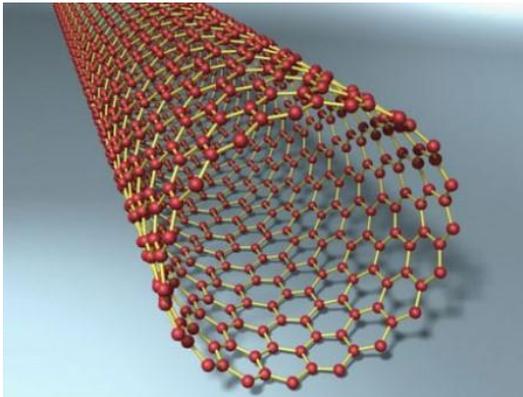


Figura 2. Esquema de un nanotubo de carbono monocapa.

(Tomado de <http://www.teknologeek.com/2010/02/09/bayer-abre-fabrica-de-nanotubos-mas-grande-del-mundo/>)

Algunas de sus propiedades destacadas son las expuestas en el cuadro I:

Cuadro I. Propiedades de los nanotubos de carbono

Alto punto de fusión, aproximadamente 3800°C.	La más alta conductividad térmica conocida, sobrepasando al diamante puro por un factor de dos.
Alto Módulo de Young, sobrepasando en un factor de mil al diamante.	Muy baja densidad, lo cual lo hace un material liviano.
Alta capacidad para conducir la corriente eléctrica, sobrepasando a los metales nobles por un factor de mil.	

(Oconnel, 2006)

Además, las principales características de los nanotubos que determinan sus propiedades y sus aplicaciones son (Oconnel, 2006):

- Ángulo quiral: Clasifica los nanotubos en tres tipos, diferenciados por sus propiedades electrónicas (metálicas –semimetálicas– o semiconductoras).
- Diámetro: Determina la banda prohibida del nanotubo. La banda prohibida escala aproximadamente con el inverso del diámetro del tubo.
- De pared única o multipared: los nanotubos de pared única son más difíciles de fabricar y se requieren para aplicaciones muy específicas de la electrónica de alta densidad de integración.

Al respecto, se conoce en la literatura científica varios métodos de síntesis de nanotubos, siendo los más citados el método de descarga por arco (Oconnel, 2006; Benavides,2006), el método de horno láser (Vasile,2007; Saito,1998) y por deposición química gaseosa (Vasile,2007; Saito,1998) o de electroforesis. Los nanotubos producidos por uno u otro método pueden ser aptos o no para una aplicación específica.

Algunas de los beneficios de utilizar los nanotubos de carbono en la remoción de contaminantes del agua, son:

- Se ha demostrado que estos pueden ayudar a remover metales pesados como el Zinc (Chungsyng, 2006), iones metálicos divalentes de Cadmio, Cobre, Niquel y Plomo (Gadupudi,2007), remoción de dioxinas (Watlington,K, 2005), entre otros.
- La síntesis y funcionalización de nanotubos de carbono está bien documentada en la literatura, así como sus métodos de caracterización, y es una tecnología accesible para Costa Rica; actualmente se está empezando a desarrollar en el Instituto Tecnológico de Costa Rica (ITCR) como parte de los proyectos del Programa de Investigación en Nanotecnología. (Vega et al, 2010).

IV. Funcionalización de nanotubos de Carbono

Para ampliar la diversidad de usos de los nanotubos de carbono, se ha creado una manera de modificarlos agregando diversos grupos funcionales dentro de su estructura, la cual se conoce con el nombre de funcionalización. Esta consiste en someter los nanotubos de carbono a diferentes reacciones químicas, de modo que se modifiquen estos por medio de la adición de diversas sustancias químicas en su superficie.

Existe una diversidad de sustancias químicas conocidos como grupos funcionales que pueden adherirse a los nanotubos, haciendo que estos cambien sus propiedades y se puedan utilizar con diversos fines. De esta manera, el objetivo principal de la funcionalización es la obtención de derivados de los nanotubos, los cuales incrementen o potencien las aplicaciones de estos nanomateriales. Los principales tipos de funcionalización se pueden dividir en funcionalización superficial (donde se agregan sustancias al nanotubo de carbono por medio de enlaces covalente o no covalente o sustancias aromáticas (stacking), así como funcionalización interna (se enlazan sustancias en el interior del nanotubo) (ver figura 4)

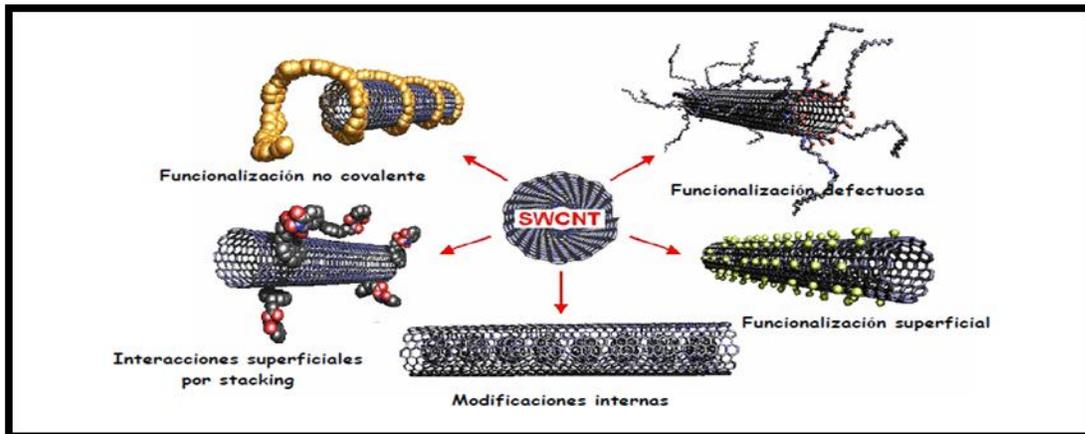


Figura 3. Ejemplos de diversas formas de modificar nanotubos de carbono por medio de la funcionalización. Tomado de <http://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/372>

Algunos tipos de funcionalización se conocen como “Oxidativa”, donde primero se colocan grupos ácidos carboxílicos, los cuales dan pie a que en posteriores reacciones químicas se obtengan nanotubos enlazados a diversas sustancias (ver figura 4)

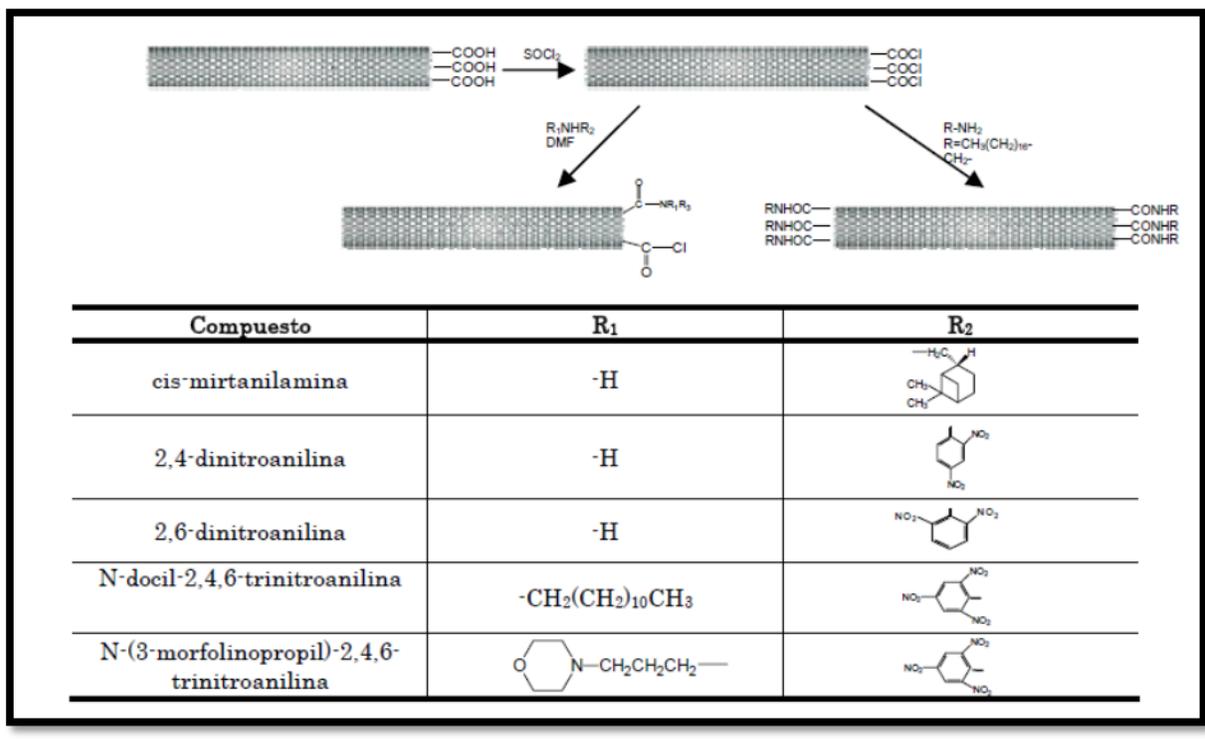


Figura 4. Ejemplos de diversas formas de funcionalización oxidativa. Tomado de <http://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/372>

V. Detección y remoción de contaminantes químicos usando nanotubos de carbono funcionalizados:

Una vez que estos son funcionalizados, se pueden utilizar por su excelente fuerza, flexibilidad y tamaño, estos pueden utilizarse en membranas, filtros y como material adsorbente de contaminantes químicos y biológicos del agua. También

pueden alojar sustancias en su interior, debido a su estructura hueca. (ver figura 3).

Para entender este proceso, se puede hacer la siguiente analogía: si pensáramos en un nanotubo de carbono como “un anzuelo para atrapar contaminantes” entonces la funcionalización es análoga a colocar “carnada” en dicho anzuelo.

Así, con estos nanotubos se pueden generar membranas que poseen las siguientes ventajas:

- se regeneran por procesos ultrasónicos, de calentamiento o de autoclave.
- son reusables en mayor grado que los convencionales.
- Se ha probado para remoción de moléculas orgánicas e inorgánicas difíciles de remover por otros métodos como lo son: toxinas, proteínas, metales pesados, enzimas, plaguicidas, antibióticos, entre otros. (Gadupudi,2007),

Por ejemplo, estos se han aplicado para la remoción de hidrocarburos y de bacterias como E.Coli y virus de polio.(Ayajan et al,2008).

La ventaja de estas nanomembranas para la filtración y purificación del agua es que a diferencia de las membranas convencionales son capaces de retener sales tóxicas disueltas, iones multivalentes, bacterias, entre otros. Además, se ha demostrado que la vida útil de estas nanomembranas es aproximadamente 70% mayor que la de los filtros convencionales, sin contar que son fácilmente reusables y de bajo costo. (Hillie, 2005)

En cuanto a la detección de contaminantes químicos con este nano material se realiza con transistores de efecto de campo basados en nanotubos de carbono. El transistor consiste en un substrato sobre el cual se deposita un dieléctrico delgado y sobre este se depositan los nanotubos de carbono entre dos contactos.

La figura 5 muestra un ejemplo de implementación del transistor de este tipo, el cual se convierte en sensor al para atrapar el contaminante.

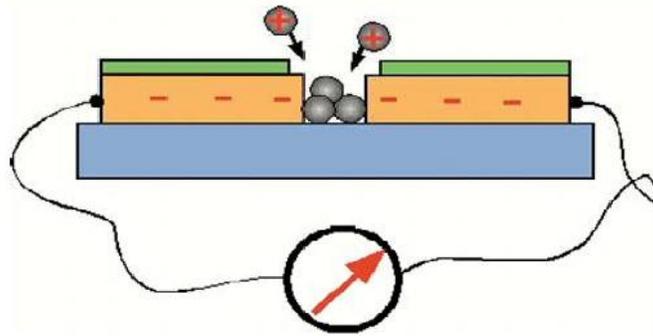


Figura 5. Esquema de canal de transmisión de nanotubo de carbono. Fuente: Elaboración propia.

La ventaja de este tipo de sensor es que permite la detección de contaminantes aún si estos se encuentran en cantidades sumamente pequeñas, (por ejemplo en el rango de partes por millón o $\mu\text{g/l}$), lo cual tienen un efecto significativo en la salud pública debido a que su acumulación ante una exposición prolongada podría afectar la salud de la población. Por esto, son equipos de detección altamente sensible que podrán utilizarse para diagnosticar rápidamente in situ un contaminante específico.

VI. Análisis del uso de nanotubos de carbono en el tratamiento de agua:

A pesar de los beneficios mencionados anteriormente, siempre hay ciertos riesgos asociados ya que en algunos estudios se ha determinado que por su pequeño tamaño pueden atravesar la pared celular, pero, actualmente se dice que al estar fijos en este tipo de membranas, el riesgo disminuye.

Además, como toda nueva tecnología, existen grupos que se oponen a su aplicación, indicando que los peligros inherentes a esta son un riesgo muy alto,

sin embargo en este momento es mayor el riesgo si nos quedamos sin actuar, ya que la degradación de nuestro ambiente y en especial del recurso hídrico se incrementa día con día, así que se debe de estudiar a fondo esta alternativa, la cual además de las ventajas mencionadas anteriormente es de bajo costo, permitiendo su implementación en acueductos rurales y en general en lugares donde no se posean las condiciones económicas para utilizar métodos convencionales de tratamiento.

Nuestro deber como ciudadanos conscientes del problema que nos aqueja es el de usar los recursos de forma racional y a la vez ser parte activa de la búsqueda de alternativas como esta, la cual es una alternativa para la sostenibilidad ya que se está usando la tecnología como herramienta para lograr purificar el agua y con ello poder satisfacer nuestras necesidades sin afectar las de las futuras generaciones. Esto acorde con lo mencionado por Elizalde,2009:

“...debemos hacer uso de formas de producción, distribución y consumo (están implícitas en ellas las tecnologías respectivas) que no deterioren el medio ambiente natural, que sean amigables y no destructivas del entorno, que no extraigan más allá de la cosecha de los recursos naturales y en el caso de no poder ser así que provean la adecuada sustitución de los recursos utilizados.”
(Elizalde,2009)

En Costa Rica este es un tema la detección y remoción de contaminantes es un tema que recientemente se ha empezado a trabajar, donde son muchos los retos que nos esperan: uno de los mayores es lograr contar con recurso humano capacitado, además del equipo e infraestructura adecuados para el desarrollo de proyectos en esta línea así como lograr vencer los prejuicios de muchas personas en torno al uso de la nanotecnología para el tratamiento de agua. Ya que se debe lograr que día a día incremente el número de personas con acceso a agua de calidad para satisfacer sus necesidades de forma sostenible.

Así, todas las ventajas que se describieron anteriormente es una herramienta para lograr la gestión integral del recurso hídrico y con ello lograr la sostenibilidad del sistema socioecológico.

Conclusión

Los nanotubos de carbono funcionalizados son un ejemplo de cómo la tecnología puede usarse para ayudar a lograr el desarrollo sostenible y la sostenibilidad. Esto ya que es clara la crisis que se está generando en cuanto a la disponibilidad de cantidad y calidad de agua para consumo humano, lo cual implica que de no hacer un cambio de paradigma se va a violentar las necesidades de las generaciones futuras y no se van a poder suplir las necesidades actuales, por lo cual, el uso de esta nueva forma de remoción y detección de contaminantes en el agua es necesaria en la sociedad actual, así como su implementación a nivel global.

Bibliografía

- Arribas, Fernando (2007). “La idea de desarrollo sostenible”. En: Sistema, N. 196. España.
- Ashish Kumar Mishra and S. Ramaprabhu. J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (6), pp 2583–2590
- Beck, Ulrich (2004). Poder y contra poder en la era global. La nueva economía política mundial. España: Paidós (Capítulo VIII: “Pequeño discurso fúnebre en la cuna de la era cosmopolita”).
- Benavides, J. Patentes US. 6 740 224 B1, US. 700 8605, US. 2006 004 2927.
- Chungsyng, Lu; Huantsung Chiu, and Chunti Liu. Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (8), pp 2850–2855.
- Carbon nanotube transistors for biosensing applications. G. Gruner. 2005
- Changlun Chen and Xiangke Wang. “Adsorption of Ni(II) from Aqueous Solution Using Oxidized Multiwall Carbon Nanotubes”. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 9144-9149

- Costa, 2008. Revista Latinoamericana Enfermagem. Recuperado de http://www.scielo.br/pdf/rlae/v16n1/es_22.pdf
- Cumbre Johannesburgo, 2002 Recuperado de [:http://www.cinu.org.mx/eventos/conferencias/johannesburgo/medios/carpetas/agua.htm](http://www.cinu.org.mx/eventos/conferencias/johannesburgo/medios/carpetas/agua.htm)
- Elizalde, A (2009). Qué desarrollo puede llamarse sostenible en el siglo XXI, Revista de Educación. Número extraordinario Santiago de Chile.
- Gadupudi, Purnachandra, Rao, Chungying Lu y Fengsheng Su .Separation and Purification Technology. Volume 58, 2007, Pages 224-231
- Gaitas, 2008. “Agua y Sostenibilidad”. Recuperado de <http://www.revistaindice.com/numero28/p14.pdf>
- GWP (Global Water Partnership, CR), 2004. Régimen del recurso hídrico. El caso de Costa Rica. San José, CR. 55 pp.
- Hillie et al, 2005. “Nanotechnology, water & development.” Recuerado de <http://www.merid.org/nano/waterpaper>
- Mohamed Khayet Souhaimi, M. P. Godino, J. I. Mengual. Ingeniería química. ISSN 0210-2064, Nº. 420, 2005 , pags. 184-195

- M. C. Ma. Teresa Leal AscencioM. Ascencio. www.psa.es/webesp/projects/.../curso/.../3.%20Teresa%20Leal.pdf. Consultado 11 de abril del 2010.
- Nanowire nanosensors. Patolsky, F. y Lieber, C. Materials Today, Abril 2005, páginas 20-28.
- Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. Cui, Y. et al. Science, 293, 1289-1292. 2001.
- O’Connell, M. “Carbon nanotubes: Properties and Applications.” Taylor and Francis, 2006.
- PNUMA, 2007. Seminario “El papel del estado y de la sociedad civil en el cambio climático”. San Jose, Costa Rica.
- PROCOMER, Ministerio de Hacienda. 2005. Datos de importaciones proporcionados por Oficina de Estadísticas de Aduanas.

- Rodas, 2008. “Compilación monográfica de información acerca de Un proyecto de desarrollo científico y tecnológico de La nanotecnología en Guatemala”. Recuperado de http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_8547.pdf
- Saito, R., Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. „Physical properties of carbon nanotubes“. Imperial College Press, 1998.
- Situación del agua en Costa Rica, 2004. Recuperado de: <http://www.una.ac.cr/campus/ediciones/otros/agua.pdf>. Consultado 5 de mayo del 2011.
- Vasile H. “Present and future with carbon nanotubes”, ANNALS of the ORADEA UNIVERSITY.Fascicle of Management and Technological Engineering, Volume VI (XVI), 2007.
- Vega,P;Chaves,J. 2010. “Programa de Investigación en nanotecnología”.
- <http://www.una.ac.cr/campus/ediciones/otros/agua.pdf>
- Watlington,K, 2005. “ Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment”. North Carolina State University. 5 pp.