



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Tecnológico Nacional de México

Instituto Tecnológico de Tijuana

*“Fabricación de membranas híbridas PS – MnO₂/CeO₂
para aplicación ambiental”*

Tesis

Presenta:

María Alejandra Gómez Murillo

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Tijuana, B. C.

2022



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO.



Tecnológico Nacional de México
Instituto Tecnológico de Tijuana

*“Fabricación de membranas híbridas PS – MnO₂/CeO₂ para
aplicación ambiental”*

Tesis

Presenta:

María Alejandra Gómez Murillo

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Director de tesis:

Balter Trujillo Navarrete

Co – director de tesis:

Sergio Pérez Sicairos

Tijuana, B. C.

2022

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana Baja California, 29/Noviembre/2022
Asunto: Autorización de impresión de trabajo de tesis

DR. GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Fabricación de membrana híbrida de MnO₂/CeO₂ para aplicaciones ambientales", presentado por la Ing. María Alejandra Gómez Murillo, alumno(a) del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, con número de control M20210007; informamos a usted que después de una minuciosa revisión e intercambio de opiniones, los miembros del comité manifiestan APROBAR LA TESIS, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias, por lo que se autoriza al interesado para que proceda de inmediato a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica



DR. BALTER TRUJILLO NAVARRETE
DIRECTOR DE TESIS



DR. SERGIO PÉREZ SICAIROS
CO-DIRECTOR DE TESIS



DR. MOISÉS SALAZAR GASTÉLUM
MIEMBRO DEL COMITÉ

ccp. Archivo
Dr. José Ricardo Cárdenas Valdez – Coordinador Académico de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería.



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE TIJUANA**
**DEPTO. DE INGENIERIA
ELECTRICA Y ELECTRONICA**
**POSGRADO EN CIENCIAS
DE LA INGENIERIA**

Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y Calle Carretera a San Felipe
Tomas Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400 Est. 101
e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 05/diciembre/2022
OFICIO No. 109/DEPI/2022
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARÍA MAGDALENA SERRANO ORTEGA
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Fabricación de membrana híbrida de MnO₂/CeO₂ para aplicaciones ambientales". Presentado por C. **María Alejandra Gómez Murillo**, alumna de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería con número de control **M20210007**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Est. 101
e-mail: dir.tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx





CARTA DE CESION DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, el día **01** del mes de **diciembre** del año **2022**, el que suscribe **María Alejandra Gómez Murillo**, con número de control **M20210007**, alumno de **Maestría** del programa de Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Balter Trujillo Navarrete**, cede los derechos del trabajo titulado **“Fabricación de membranas híbridas PS – MnO₂/CeO₂ para aplicación ambiental”** al Tecnológico Nacional de México para su difusión, con fines académicos y de investigación en la comunidad estudiantil y científica del país.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas, código, fórmulas o datos del trabajo sin permiso expreso del autor o director del trabajo. Este debe ser obtenido escribiendo a cualquiera de las siguientes direcciones de correo electrónico **maría.gomez201@tectijuana.edu.mx** y **balter.trujillo@tectijuana.edu.mx** o bien, dirigirse a las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tijuana en Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414, Tijuana, Baja California, conmutador 664-6078400.

Si se otorga el permiso, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo como lo indique el autor intelectual o el director del trabajo de Tesis.

ATENTAMENTE

María Alejandra Gómez Murillo
ALUMNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzín, Fracc.
Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400 Est. 101
e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
PRELUDOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

Contenido

Lista de tablas	1
Lista de figuras	3
Abreviaturas	7
Resumen de tesis.....	8
I. Introducción.....	9
II. Justificación y objetivos.....	12
2.1 Justificación.....	12
2.2 Objetivo general.....	14
2.3 Objetivos específicos.....	14
III. Marco teórico.....	15
3.1 Agua y su problemática.....	15
3.2 Metales de transición.....	17
3.3 Manganeso (Mn)	18
3.3.1 MnO ₂	19
3.4 CeO ₂	20
3.5 Membranas.....	21
3.5.1 Clasificación de membranas de acuerdo al tamaño de poro	22
3.5.2 Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza.....	24
3.5.3 Métodos de fabricación de membranas.....	27

V. Experimental.....	29
5.1 Equipos.....	29
5.2 Reactivos.....	30
5.3 Síntesis de los materiales.....	32
5.4 Fabricación de membranas.....	34
5.4.1 Membranas de microfiltración.....	34
5.5 Caracterización fisicoquímica.....	38
5.5.1 SEM.....	38
5.5.2 XRD.....	38
5.5.3 B.E.T.	39
5.6 Evaluación de membranas.....	40
VI. Resultados y discusión.....	42
6.1 Reacción de síntesis de las nanopartículas.....	42
6.2 Formación de la nanoestructura.....	44
6.3 Resultados fisicoquímicos de la caracterización de las nanovarillas.....	45
6.3.1 SEM.....	45
6.3.2 EDS.....	48
6.3.3 XRD.....	50
6.3.4 B.E.T.	54
6.4 Evaluación de membranas.....	55

6.4.1 Microfiltración.....	55
6.4.2 Nanofiltración	60
VII. Conclusiones.....	69
ANEXO 1.....	71
1.1 Micrografías SEM membranas MF	71
ANEXO 2.....	73
2.1 Espectros de UV-Vis pruebas MF	73
ANEXO 3.....	77
3.1 Teoría funcional de la densidad.....	77
3.2 Propiedades mecánicas	78
3.2.1 Módulo de Young.....	80
3.2.2 Módulo de volumen.....	81
3.2.3 Módulo de corte	82
3.3 Resultados computacionales	82
3.3.1 Parámetros de red.....	82
3.3.2 Propiedades mecánicas.....	84
3.3.3 Estructura electrónica.....	89
Referencias.....	91

Lista de tablas

Tabla 1. Procesos de membrana de acuerdo con el tamaño de poro. ⁴³	23
Tabla 2. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de la presencia de Mg, Ce y O obtenido por EDS.....	49
Tabla 3. Tamaño de los cristales calculados con la ecuación de Scherrer en 37.5 ° de 2θ...	53
Tabla 4. Valores obtenidos del análisis BET de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los nanocompositos de MnO ₂ /CeO ₂	54
Tabla 5. Resumen de los resultados de la caracterización de las membranas de MF.	57
Tabla 6. Resumen de los resultados de la evaluación de membranas en el permeado de amaranto, ketorolaco y diclofenaco, respectivamente.....	59
Tabla 7. Resumen de los resultados en la evaluación de membranas de NF en el PWP, remoción de sales, amaranto, diclofenaco y ketorolaco, respectivamente.	66
Tabla 8. Parámetros de red antes y después de la optimización de geometría.....	83
Tabla 9. Matriz simétrica 6 x 6 del sistema tetragonal.	84
Tabla 10. Constantes elásticas C _{ij}	85

Tabla 11. Valores calculados para el módulo de volumen (K), módulo de Young (E), módulo de corte (G) y coeficiente de Poisson (ν).....87

Lista de figuras

Figura 1. Actividades a las que se destina el recurso agua (porcentajes promedio de los países con mayor disponibilidad).....	16
Figura 2. Representación del proceso de permeado con membranas.....	21
Figura 3. Clasificación de membranas de acuerdo con el tamaño de poro.....	22
Figura 4. Materiales más utilizados en la fabricación de membranas.....	25
Figura 5. Estructura química de la polisulfona.....	26
Figura 6. Procedimiento de síntesis de las nanovarillas de MnO_2 con CeO_2	33
Figura 7. Procedimiento de inversión de fases para la fabricación de membranas de nanofiltración.....	36
Figura 8. Procedimiento de polimerización en interfase para la fabricación de membranas de nanofiltración.....	37
Figura 9. Puntos tomados en cada muestra para la medición de espesor de las membranas.	40
Figura 10. Arreglo del sistema de filtrado.....	41

Figura 11. Formación de nanovarillas.....	44
Figura 12. Micrografía donde se observa la forma de varilla de las nanopartículas.....	46
Figura 13. Micrografías de los nanocompositos de MnO ₂ /CeO ₂ : MM de a a c , concentraciones de CeO ₂ al 1, 15 y 30 at. % respectivamente; SQ de d a f , concentraciones de CeO ₂ al 1, 15 y 30 at. % respectivamente.....	47
Figura 14. Espectro del análisis elemental por EDS.....	48
Figura 15. Difractograma de las nanovarillas de β-MnO ₂	50
Figura 16. Comparación de los difractogramas de las muestras de MM y SQ con las diferentes concentraciones.....	52
Figura 17. Micrografías SEM de las superficies de membranas de MF con MnO ₂ : a) 0.05 %, b) 0.025%.....	56
Figura 18. Micrografía de la superficie de la membrana de NF nanocompositos.....	60
Figura 19. Reacción entre las estructuras químicas de PIP con TMC para la formación de poliamida.....	61
Figura 20. Membranas de NF con MnO ₂ /CeO ₂ MM: a) 0.005 % de 20 μm, b) 0.005 % de 5 μm, c) 0.025 % de 20 μm, d) 0.025 % de 5 μm.....	64

Figura 21. Membranas de NF con $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ SQ: a) 0.005 % de 20 μm , b) 0.005 % de 5 μm , c) 0.025 % de 20 μm , d) 0.025 % de 2 μm	65
Figura 22. Espectro de UV-Vis de la remoción de amaranto a 25 ppm con membranas de NF.....	67
Figura 23. Espectro de UV-Vis de la remoción de diclofenaco a 10 ppm con las membranas de NF.....	67
Figura 24. Espectro de UV-Vis de la remoción de ketorolaco a 10 ppm con las membranas de NF.....	68
Figura 25. Micrografías SEM de membranas de MF 0.025 % de NPs: a) 1 % MM, b) 15 % MM, c) 30 % MM, d) 1 % SQ, e) 15 % SQ, f) 30 % SQ.....	71
Figura 26. Micrografías SEM de membranas de MF 0.05 % de NPs: a) 1 % MM, b) 15 % MM, c) 30 % MM, d) 1 % SQ, e) 15 % SQ, f) 30 % SQ.....	72
Figura 27. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de amaranto.....	73
Figura 28. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.025 % de NPs, en la remoción de amaranto.....	74

Figura 29. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de ketorolaco.....	74
Figura 30. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.025 % de NPs, en la remoción de ketorolaco.....	75
Figura 31. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de diclofenaco.	76
Figura 32. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de diclofenaco.	76
Figura 33. Representación del efecto de tensión.....	80
Figura 34. Representación del módulo de volumen.	81
Figura 35. Representación del módulo de corte.....	82
Figura 36. Celda unitaria del β -MnO ₂	83
Figura 37. Gráficas de deformación del a) módulo de Young, b) módulo de corte y c) coeficiente de Poisson en los planos xy, xz y yz.....	88
Figura 38. a) Estructura de bandas del MnO ₂ , b) Densidad parcial de estado del MnO ₂ . .	89

Abreviaturas

BET	Método de Brunauer, Emmett y Teller	NPs	Nanopartículas
Ce	Cerio	PTFE	Politetrafluoroetileno
CeO ₂	Óxido de cerio	PVDF	Polifluoruro de vinilideno
DFT	Teoría funcional de la densidad	PWP	Permeado de agua pura
EDS	Microscopía de energía dispersiva de rayos-X	R _{pm}	Revoluciones por minuto
FWHM	Anchura a media altura	SEM	Microscopía electrónica de barrido
GPRH	Grado de presión del recurso hídrico	SQ	Síntesis química
MF	Microfiltración	T.P.	Tasa de permeado
MH	Membranas híbridas	TMC	Cloruro de trimesoilo
MM	Mezcla mecánica	TR	Tierras raras
MnO ₂	Óxido de manganeso	UF	Ultrafiltración
		XRD	Difracción de rayos X

Resumen de tesis

“Fabricación de membranas híbridas PS – MnO₂/CeO₂ para aplicación ambiental”

En el presente trabajo se reportan los resultados de síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso, por el método de hidrotérmal, mezclado con óxido de cerio, CeO₂, a las concentraciones de 1, 15 y 30 at. % (p/p). La mezcla se realizó por mezcla mecánica (MM) y síntesis química (SQ). Se estudiaron las propiedades estructurales de los composites, los cuales se utilizaron en la fabricación de membranas híbridas (MH) con una matriz de polisulfona; las membranas de microfiltración, con 0.05 % y 0.025 % de nanopartículas se fabricaron por inversión de fases, mientras que las de nanofiltración, con 0.025 % y 0.005 % de nanopartículas, por polimerización en interfase. Algunas de las caracterizaciones realizadas fueron microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y el método Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.), por los cuales se confirmó la obtención de nanovarillas en fase β , con área superficial de hasta 37.76 m²/g. La superficie de las membranas también fue analizada por SEM y su desempeño se evaluó en la remoción de Na₂SO₄, amaranto, diclofenaco y ketorolaco, mostrando un mejor desempeño con las membranas de NF, con remociones de más del 90 %.

I. Introducción

La nanotecnología está definida como el diseño, la producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y tamaño a nanoescala, la cual considera un rango desde 1 hasta 100 nm.¹ Al tener un control sobre la forma y tamaño, se obtienen características específicas idóneas para una aplicación deseada. En las últimas décadas, se ha experimentado con diversos materiales, como metales, cerámicos y polímeros. Los cerámicos están constituidos por compuestos metálicos y no metálicos, p. ej., nitruros, carburos y óxidos.² Dentro de este último grupo podemos encontrar los óxidos de manganeso (Mn_xO_x), donde el más estudiado es el MnO_2 , que se puede obtener por la meteorización natural o por la acción del hombre a partir de reacciones de oxidación/reducción (REDOX).³ Recientemente, el MnO_2 ha llamado la atención de la comunidad científica gracias a sus características específicas, p. ej., bajo costo de producción, presencia abundante en la corteza terrestre, e inocuidad con el medio ambiente.⁴ Diversas investigaciones han proporcionado información relevante de la microestructura, como la cristalinidad⁵ y morfología, la cual tiene influencia sobre las propiedades del material.^{6,7} Además, la combinación con otros materiales (metales y/o polímeros) genera un efecto sinérgico que mejora las características individuales.

Un ejemplo interesante ha sido el uso de elementos metales de transición (bloque *d*) de la serie de lantánidos y actínidos (bloque *f*). Estos son también conocidos como el grupo de elementos de tierras raras (TR). Ellas poseen propiedades físicas únicas (p. ej., ópticas, dispersión del sonido, eléctricas, magnéticas,⁸ caloríficas y catalíticas), las cuales han sido aprovechadas para mejorar semiconductores y cerámicos, usados como catalizadores en sensores,⁹⁻¹¹ celdas de combustible^{12,13} y materiales de pulido de vidrio. Todos ellos, materiales indispensables en las nuevas tecnologías emergentes.¹⁴ Una de las TR más conocidas es el cerio (Ce), en su forma de óxido (CeO_2), que ha sido utilizado para formar compositos (Ce-MnO_x).

En la literatura se ha reportado que esta mezcla tiene un mayor rendimiento de almacenamiento de oxígeno, así como un área de superficie mayor en comparación con el MnO_x puro.¹⁵ Otro ejemplo de su uso es en el área de los supercapacitadores⁶ y en mayor medida su uso como catalizador, ya que la mezcla MnO₂/CeO₂ en la unión heterogénea proporciona formas más interactivas para un rendimiento mejorado.^{7,16} Sin embargo, falta experimentar con MnO₂/CeO₂ en diversas estructuras a nanoescala, como varillas, tubos, cintas,¹⁷ con o sin mesoporosidad. Un área de aplicación que se puede ver beneficiada del uso del nanocomposito, es la formación de membranas para el control de la contaminación,

separando diversos componentes del medio acuoso.¹⁸ En el presente trabajo, se establecieron dos estrategias para obtener $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, estructurado (i. e., nanovarillas). El cual fue estudiado por diversas técnicas fisicoquímicas. Finalmente, el composito fue empleado en la fabricación de membranas híbridas (MH) con distinto tamaño de poro, y se evaluó en la remoción de contaminantes en medio acuoso (p. ej., pigmentos como amaranto y fármacos como el diclofenaco y ketorolaco).

II. Justificación y objetivos

2.1 Justificación

La escasez de agua dulce en el mundo es un problema que ha causado estragos en distintas regiones y comunidades durante ya muchos años; a este problema se le suma el aumento de la población y el acelerado desarrollo industrial, quienes son los principales consumidores de los recursos naturales. Conjuntamente, la problemática se agudiza por el impacto ambiental negativo a los ecosistemas, debido a la interacción entre el agua y los desechos provenientes de la actividad antrópica. Esto ha obligado a subsanar y mitigar los efectos, una solución consiste en desarrollar e innovar tecnologías que permitan aprovechar y disponer del agua de la manera más eficiente posible o recuperar las condiciones aptas para su reúso.

Dentro de las tecnologías desarrolladas se encuentran las membranas, las cuales, de acuerdo con su naturaleza, se han clasificado como orgánicas, inorgánicas y mixtas (o MH). En el presente proyecto el interés se centra en las MH, ya que son una mezcla de una matriz dada por membranas poliméricas (orgánicas) y una fase dispersa que puede ser p. ej., de óxidos o cerámicos (inorgánicas). En la literatura, estas han reportado mejoras significativas en su desempeño de filtración o remoción.¹⁹ Un ejemplo del efecto sinérgico es la disminución del

ensuciamiento de la membrana, el cual disminuye su desempeño después de cierto tiempo de operación, decayendo su eficiencia e incrementando los costos de limpieza de estas.²⁰ El uso de estos materiales puede contribuir de varias formas: actúan como catalizadores, degradando parte de la materia filtrada, y presentan actividad antimicrobiana, evitando que se acumulen bacterias, disminuyendo los tiempos de limpieza. Simultáneamente, las MH pueden reflejar un peso más bajo, permeabilidad alta y superficie de interacción mayor.¹⁷

Una opción para la fabricación de las MH es usar MnO_2 , el cual ha sido utilizado por su buen rendimiento, bajo precio, abundante en la corteza terrestre, inocuo en cadenas tróficas en los ecosistemas y diversidad estructural,¹⁴ p. ej., ha demostrado buen desempeño en la remoción de metales como el Fe^{2+} o Fe^{3+} ,²¹ pero como catalizador ha exhibido mejor desempeño al combinarse con CeO_2 , ya que promueve el almacenaje y movilidad del oxígeno, forma vacantes superficiales a granel, mejorando las propiedades redox.¹¹ En el presente proyecto, se sugiere el uso combinado del $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ para aprovechar las cualidades ya mencionadas. Finalmente, tomar en cuenta la estructura del material, usando una forma controlada, que mejore su desempeño individual, ya que se ha reportado que, en el caso de las nanovarillas, estas presentan adecuadas propiedades fisicoquímicas, antiincrustantes y características mecánicas mejoradas.²¹

2.2 Objetivo general

Fabricar y evaluar membranas híbridas de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ nanoestructurado embebido en una matriz de polisulfona (PS) para su uso en aplicaciones ambientales.

2.3 Objetivos específicos

- Reproducir método de síntesis de nanopartículas $\beta\text{-MnO}_2$ y $\beta\text{-MnO}_2/\text{CeO}_2$ por el método de hidrotérmal variando las concentraciones de cerio en 1, 15 y 30 at. % p/p.
- Fabricar membranas híbridas PS - MnO_2 y PS - $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, variando las concentraciones de nanocomposito embebido en 0.025 y 0.05 at. % p/p.
- Estimar y analizar parámetros fisicoquímicos de los materiales sintetizados usando diversas técnicas de caracterización, p. ej., microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD), método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).
- Analizar parámetros fisicoquímicos de las membranas híbridas de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$.
- Examinar el uso de membranas híbridas $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ en la remoción de contaminantes ambientales.

III. Marco teórico

3.1 Agua y su problemática

El agua es un compuesto polar, conformado por moléculas triatómicas, consta de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos por enlaces covalentes y puentes de hidrógeno.²² Es un recurso que juega un papel fundamental en la civilización humana y en general en el desarrollo de la vida en el planeta. Del total de agua disponible en el planeta, solo el 2.5% es agua dulce, y de este porcentaje, solo el 1% está disponible para satisfacer las necesidades humanas. Como se muestra en la **Figura 1**, alrededor del 70% está destinado a la agricultura y procesos de irrigación, mientras que el 20% es para uso industrial y solo el resto está destinado para el uso doméstico. Miles de personas alrededor del mundo viven sin el acceso adecuado a agua potable limpia y segura, y se estima que para el 2050 la población aumente acercándose a los 10,000 millones de habitantes,²³ intensificando el problema, que en realidad está dado por múltiples factores, entre los que podemos mencionar la escasez y disponibilidad.

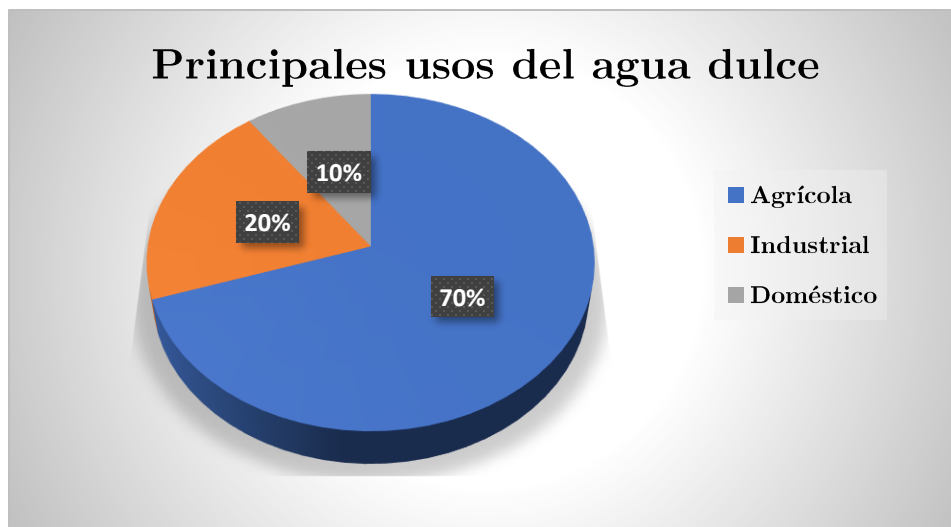


Figura 1. *Actividades a las que se destina el recurso agua (porcentajes promedio de los países con mayor disponibilidad).*

Se ha reportado que más de dos mil millones de personas viven en países que sufren estrés hídrico, aunque la cantidad de afectados puede variar drásticamente, tomando en cuenta que en muchas ocasiones el estrés del agua es por fenómenos estacionales que pueden variar de un mes a otro.²⁴ También se observa el contraste de disponibilidad del recurso incluso entre las regiones de un mismo país, como es el caso de México, ya que, de acuerdo con lo reportado, en el 2017 el grado de presión del recurso hídrico (GPRH), fue notoriamente bajo en el sur del país, con una extracción de menos del 8 % del agua disponible, mientras que en la zona norte se registraron grados de presión entre el 40 % y 85 %, y en la zona centro, en la región Aguas de Valle de México, la presión fue del 141.4 %. El GPRH es un indicador que relaciona

el agua para uso consuntivo entre la disponibilidad total; en ese año, México reportó a nivel nacional un valor del 19.5 %, representando un valor relativamente bajo, que, dados los datos anteriores, está claro que no representa la verdadera situación del país.²⁵

Con el objetivo de cuidar este líquido vital, se han establecido medidas políticas, creando normas,^{26,27} e instituciones, ya que además de la escasez, nos enfrentamos a problemas de gestión y contaminación, debido a la mala disposición del agua residual, afectando a los diversos ecosistemas. Para aprovechar el recurso de manera sustentable, se han implementado procesos, como las plantas de tratamiento de aguas residuales y plantas de desalinización, pero la cantidad elevada de contaminantes en la composición del efluente es una de las principales dificultades,²⁸⁻³⁰ por lo que se han desarrollado e innovado diversas tecnologías; a la par y con este mismo fin, se ha promovido la investigación y mejora de diferentes materiales estructurados a escala nanométrica, en su mayoría óxidos compuestos por diferentes metales de transición.

3.2 Metales de transición

Los metales de transición (todos con peso atómico > 20) son todos los que se encuentran en la tabla periódica desde el escandio hasta el níquel; estos tienen propiedades de los metales

típicos y los menos típicos. Son menos reactivos que los metales típicos, porque no alcanzan la estructura de gas inerte cuando pierden sus electrones más externos, pero son más reactivos que los metales menos típicos. Estos se parecen mucho entre sí porque tienen el mismo número de electrones más externos; pueden perder electrones adicionales en la siguiente capa inferior para formar iones con capas más altas, mostrando una valencia variable. Forman compuestos covalentes;^{31,32} dentro de este grupo podemos encontrar al Fe, Co, Ni, V, Cr, Mn entre otros.

3.3 Manganeso (Mn)

El manganeso es el elemento con número atómico 25, es duro, un metal plateado – oscuro, quebradizo, fácil de oxidar y su punto de fusión es a los 1244 °C. Es muy común encontrarlo en forma de óxido en la naturaleza; está presente en el suelo, agua y plantas, siendo el duodécimo más abundante en la corteza terrestre. Sus principales puntos de extracción se encuentran en África y Australia. Se usa comúnmente en la industria metalúrgica y en la petrolera, así como en la industria de baterías.³³

3.3.1 MnO₂

El óxido de manganeso comúnmente se encuentra en ambientes acuáticos a través de procesos naturales de meteorización y en los entornos antropogénicos por procesos de oxidación del Mn (II) o por la reducción del Mn (VII).³ Se conocen seis óxidos estequiométricos del manganeso: MnO, Mn₃O₄, Mn₅O₈, Mn₂O₃, MnO₂ y MnO₇; el MnO₂ se encuentra abundantemente en la naturaleza con el nombre de pirolusita.³ Esta forma estequiométrica del óxido puede asumir un gran número de fases cristalinas, como lo son α -MnO₂, β -MnO₂, γ -MnO₂, δ -MnO₂, η -MnO₂ y ε -MnO₂.³⁴

Desde hace décadas se ha trabajado con nanomateriales en una dimensión (1D) como lo son los nanocables,³⁵ nanotubos,³⁶ nanocinturones,³⁷ y nanovarillas.³⁸⁻⁴¹ Estos últimos en particular han capturado especial atención por su aplicación en supercapacitores, baterías de ion – litio, sensores de gas, fotodetección, catálisis, membranas, entre otros. Su preferencia en estas aplicaciones se debe, entre otras cosas, a su bajo costo de producción, superior capacidad energética y que son amigables con el ambiente. Para mejorar el desempeño de este material, se han creado materiales compuestos, en los que el óxido de manganeso se une a otro tipo de material para aprovechar las ventajas que ese pueda ofrecer gracias a sus propiedades; por ejemplo, se ha trabajado con diversas tierras raras, entre ellas, el cerio.

3.4 CeO₂

El cerio tiene configuración electrónica de [Xe]4f¹5d¹6s², de las TR es el elemento más abundante en la naturaleza y más económico. No solo puede perder un electrón del orbital 5d y dos del 6s para formar Ce³⁺, como otros metales lantánidos, sino que también pierde un electrón extra del 4f para tenerlo vacío y formar Ce⁴⁺ estable. La habilidad de cambiar entre Ce³⁺ y Ce⁴⁺ asegura al CeO₂ como excelente material redox, potencialmente aplicado en supercondensador.⁴² Aunque el CeO₂ tiene buenas características redox, presenta una baja conductividad y estabilidad de la estructura, para mejorar sus características, requiere ser combinado con otro tipo de óxido u otro tipo de material.¹⁴ La morfología de este material también juega un papel importante en cuanto a su desempeño al ser utilizado como catalizador, ya que la energía de formación de vacantes de oxígeno depende también de las facetas expuestas.¹⁶ El utilizar composites de MnO₂/CeO₂ es una alternativa prometedora para nuevas tecnologías y mejora de las existentes, como en el caso de las membranas, donde estos nanomateriales pueden mejorarlas y volver los procesos más viables y eficientes.

3.5 Membranas

Las membranas son barreras delgadas que separan dos fases; a través de ellas existe un flujo influenciado por una fuerza impulsora, ya sea un gradiente de presión, concentración, temperatura o potencial eléctrico. Una representación del proceso se muestra en la **Figura**

2.⁴³

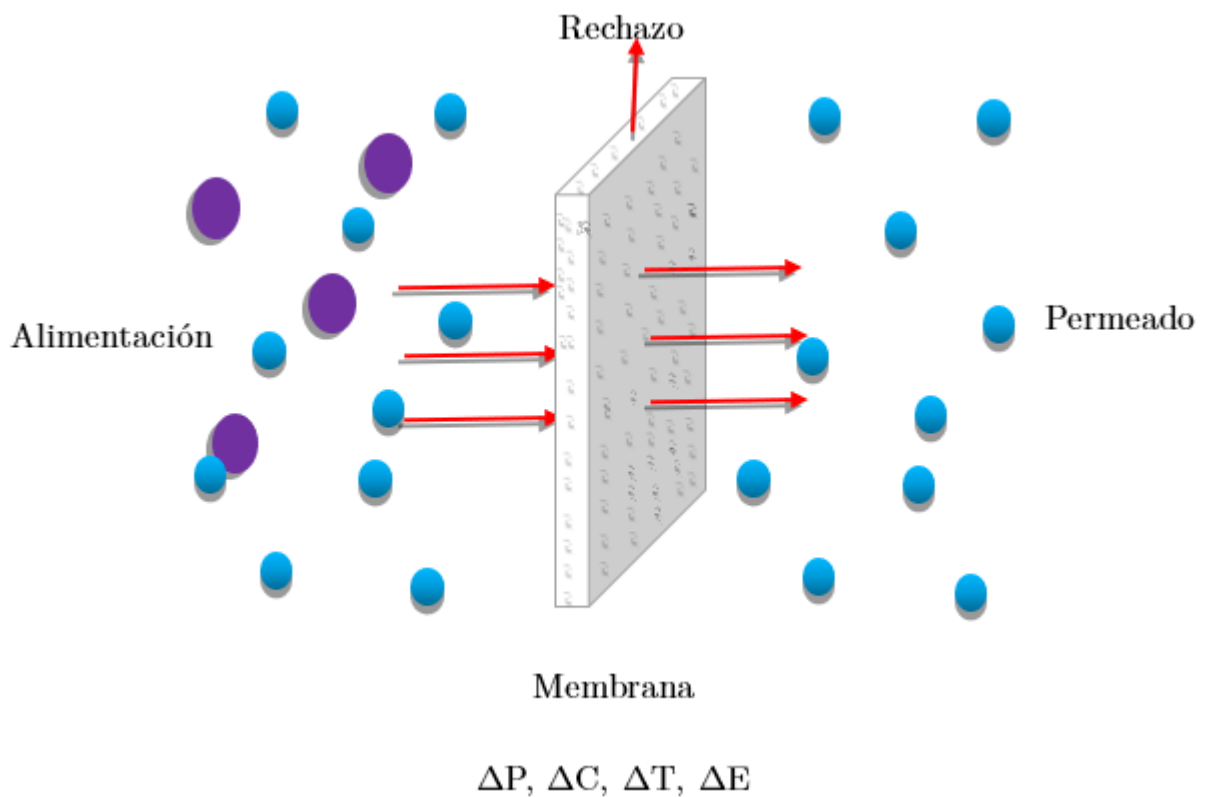


Figura 2. Representación del proceso de permeado con membranas.

3.5.1 Clasificación de membranas de acuerdo al tamaño de poro

Generalmente, los procesos de separación con membrana se clasifican según el tamaño de poro y es importante que estas cumplan con ciertos parámetros, como permeabilidad alta y también que sean selectivas; resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en condiciones de trabajo, baja velocidad de obstrucción y un funcionamiento fiable, así como una relación costo/producción que justifique el empleo de este tipo de procesos.¹⁹ En la **Figura 3** se clasifican las membranas de acuerdo con el tamaño de poro,⁴⁴ según las recomendaciones de la IUPAC, mientras que en la **Tabla 1** se muestran algunas de las características de los principales procesos con membrana conforme al tamaño de poro.

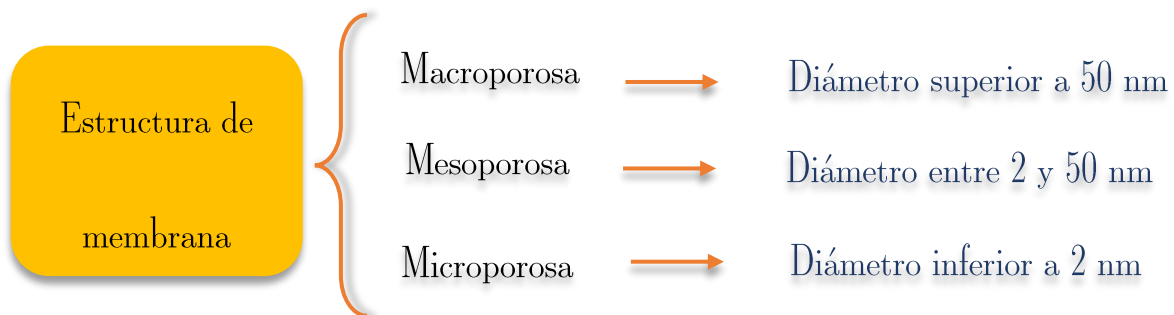


Figura 3. Clasificación de membranas de acuerdo con el tamaño de poro.

Tabla 1. Procesos de membrana de acuerdo con el tamaño de poro.⁴³

<p>Microfiltración (MF)</p>	<p>Se utiliza principalmente para retener partículas en suspensión (p. ej. Bacterias, levaduras), cuyo tamaño oscila entre los 0.1 y 10 μm y la presión de operación está entre 0.1 y 2 bar.</p>
<p>Ultrafiltración (UF)</p>	<p>Se utiliza para separar macromoléculas (p. ej. proteínas), variando el tamaño de poro entre 1 y 100 nm. La separación se basa tanto en el tamaño como en la forma del componente a separar, respecto al tamaño del poro de la membrana y la presión de operación para llevar a cabo el proceso va de 2 a 5 bar.</p>
<p>Nanofiltración (NF)</p>	<p>Retiene partículas polivalentes y de bajo peso molecular. Este tipo de membranas microporosas retiene por exclusión de tamaño e interacciones electrostáticas. La presión de operación está entre los 5 y 20 bar.</p>
<p>Ósmosis inversa (OI)</p>	<p>Pueden retener iones monovalentes y compuestos orgánicos de bajo peso molecular, permitiendo (generalmente) solo el paso de</p>

	moléculas de agua por mecanismos de disolución-difusión. La presión de operación va de 10 a 100 bar.
--	--

3.5.2 Clasificación de membranas de acuerdo a su naturaleza

Para la creación de membranas se utilizan diversos materiales de acuerdo con las características que se requieran, por lo que estas también pueden ser clasificadas por su naturaleza como orgánicas, inorgánicas, así como las mixtas (o híbridas). Las membranas orgánicas son obtenidas a partir de polímeros orgánicos, generalmente este tipo de membranas presentan una flexibilidad adecuada, pero una resistencia limitada a los químicos y a la temperatura, aunque se ha observado que esta característica varía de un polímero a otro, mostrando una mejora con los polímeros sintéticos en comparación con los primeros polímeros de celulosa. Mientras tanto, las membranas inorgánicas suelen preferirse al trabajar bajo condiciones extremas y más agresivas, por lo que están hechas de materiales cerámicos, vidrios, de carbón o metales.⁴⁴ En el diagrama de la **Figura 4**, se mencionan algunos de los materiales más utilizados para la fabricación de membranas orgánicas e inorgánicas.

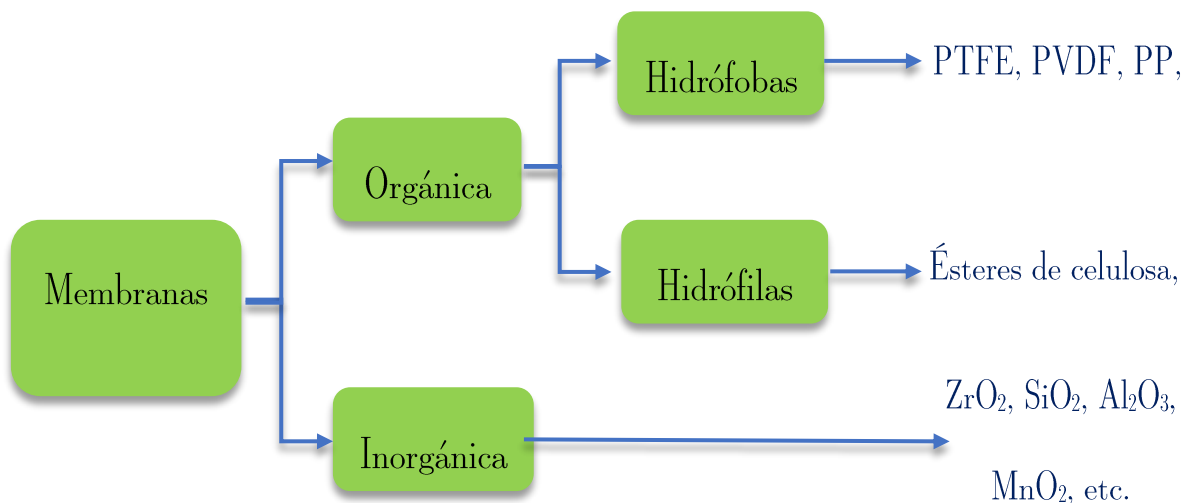


Figura 4. Materiales más utilizados en la fabricación de membranas.

Frecuentemente, las membranas de MF y UF creadas por inversión de fases, se fabrican de polisulfona por su resistencia mecánica, térmica y química.

3.5.2.1 Polisulfona

La polisulfona se produce por la reacción de un difenol con el bis (4-clorofenil) sulfona, formando un poliéter por eliminación de cloruro de sodio. Su temperatura de transición vítrea es a los 190 °C; tiene un amplio rango de resistencia en condiciones de acidez y alcalinidad, resistiendo condiciones de pH en un intervalo de 2 a 13; los grupos fenilsulfona poseen una alta estabilidad oxidativa, por lo que su límite de resistencia al cloro llega hasta las 200 ppm.

Además, es resistente a la compactación, por lo que puede ser empleado en condiciones de alta presión.⁴⁵ En la **Figura 5**, se muestra la estructura química de la polisulfona.

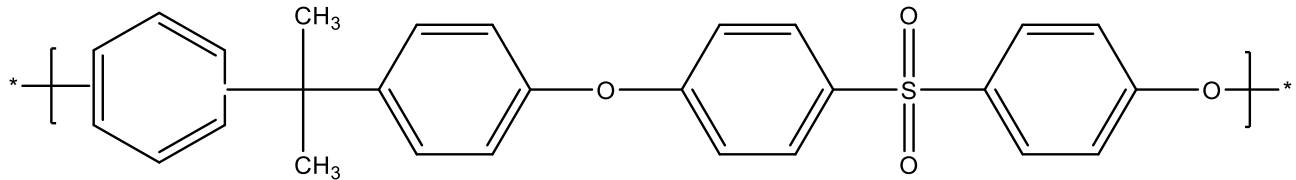


Figura 5. Estructura química de la polisulfona.

3.5.2.1 Membranas híbridas

El tercer tipo de membranas ya mencionadas son las MH, en las que se usa un tipo de material orgánico para la base y esta es modificada con óxidos metálicos o algún otro tipo de material que aporta características favorables, ya sea por sus propiedades térmicas, mecánicas y/o eléctricas, o por su resistencia en diferentes ambientes de operación.⁴⁶ El uso de membranas está implicado en procesos físicos de remoción de contaminantes sólidos del medio acuoso, sin embargo, son requeridos procesos posteriores para darle tratamiento a la membrana utilizada, por lo que las MH solucionan este problema al operar también como un catalizador al mismo tiempo que separa.⁴⁷

Membranas híbridas fabricadas con diversos nanomateriales de metales de transición, como el MnO_2 , han sido utilizadas en el tratamiento de agua por sus propiedades de adsorción y

oxidación, con contaminantes como iones pesados, colorantes orgánicos, fenoles, antibióticos; también se han evaluado en procesos de desalinización, separación de agua/ aceite, entre otros.⁴⁸

3.5.3 Métodos de fabricación de membranas

Existen diversas metodologías para la fabricación de membranas, entre las que podemos encontrar la inversión de fases, polimerización en interfases, sinterización, etc y su elección, así como la del material de fabricación, será de acuerdo a las características deseadas.

3.5.3.1 Inversión de fases

La inversión de fases es muy utilizada en la fabricación de membranas de MF, UF y OI, este método consiste en convertir un polímero en disolución líquida, en una película de polímero sólido que, bajo condiciones controladas, permitirán a la fase líquida sólido crear la porosidad de la membrana.⁴⁹ La separación de la fase líquida se puede llevar de diversas maneras:

- I) Precipitación provocada por la evaporación de un no solvente.
- II) Precipitación por evaporación del solvente.
- III) Precipitación por enfriamiento (muy utilizado para membranas macroporosas para MF).

IV) Precipitación por inmersión, también llamada vía húmeda, consiste en sumergir la solución polimérica (ya dispersa sobre una superficie, rasada con una cuchilla) en un baño de coagulado con un no-solvente. En este caso, el disolvente tiende a difundirse al exterior de la membrana, mientras el no-solvente lo hace hacia el interior, formando la porosidad de la película.⁴⁹

3.5.3.2 Polimerización en interfase

En este método se utiliza una membrana porosa como soporte, puede ser membrana de MF o UF, sobre la cual ocurre una reacción entre dos monómeros reactivos. Esta interacción se lleva a cabo en la interfase que se genera al contacto entre una disolución acuosa que generalmente contiene una diamina y una solución orgánica inmiscible en agua en la que se encuentra el cloruro de trimesoilo (TMC). Como resultado, se obtiene una película densa selectiva delgada sobre la superficie de la membrana de soporte.⁴⁹

V. Experimental

5.1 Equipos

Los equipos utilizados se encuentran localizados en las instalaciones del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, en los laboratorios de electroquímica, microscopía electrónica y el de membranas. A continuación, se enlista cada uno de ellos:

- Reactor tipo autoclave de acero inoxidable (Parr Instruments Company)
- Horno de convección de uso universal (Memmet, SN110)
- Difractómetro de rayos-X (PANanalytical, X'Pert Pro)
- Espectrómetro de UV-VIS (Varian, Cary 100 Conce.)
- Microscopio electrónico de barrido (TESCAN, VEGA3)
- Calibre medidor de espesor de 0.006 pulgadas
- Medidor digital de espesor (Mitutoyo)
- Potenciómetro medidor de pH
- Mezclador de rodillo
- Plancha de agitación (Thermo SCIENTIFIC)
- Equipo Quantachrome Instruments (Autosorb iQ)

5.2 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron adquiridos con el proveedor de la marca Sigma-Aldrich y no se modificaron las condiciones originales para su uso. Los reactivos de enlistan a continuación:

- Permanganato de potasio (KMnO_4 , 99.9%)
- Sulfato de manganeso (MnSO_4 , 99.9%)
- Metanol (CH_3OH , 99.8%)
- N-metil-2-pirrolidona ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 99.0%)
- Polisulfona
- Agua desionizada
- Óxido de cerio (IV), tamaño de partícula < 25 nm
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4)
- Colorante amaranto
- Ketorolaco
- Diclofenaco
- Piperazina ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$) (PIP)
- Alcohol polivinílico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_x (PVA)

- Hexano (C_6H_{14})
- Cloruro de trimesoilo (TMC)
- Nitrógeno gaseoso (N_2)
- Hidróxido de sodio ($NaOH$)

5.3 Síntesis de los materiales

La síntesis de nanovarillas de MnO_2 se realizó por el método de hidrotermal. En un vaso de teflón se depositaron 2.5 mmol de MnSO_4 y 1 mmol de KMnO_4 , los cuales se mantuvieron en agitación constante en 30 ml de agua desionizada hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, el vaso de teflón se colocó en el interior de un reactor tipo autoclave y se dejó en el horno de convección a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas. Los nanomateriales sintetizados fueron lavados con agua y metanol en una centrifuga a 5000 rpm durante 5 minutos por lavado. La mezcla con CeO_2 se llevó a cabo de dos maneras distintas; por mezcla mecánica (MM) y síntesis química (SQ). En la MM las nanovarillas ya sintetizadas fueron mezcladas con nanopartículas de 25 nm de CeO_2 comercial en un mortero de ágata, como se muestra en la **Figura 6**. En la SQ, las nanopartículas de cerio se añadieron al reactor desde el inicio, junto a los precursores del óxido de manganeso, estando presentes durante la formación de la nanoestructura. En ambas rutas se varió la cantidad de CeO_2 adicionado en 1, 15 y 30 at. % p/p.



Figura 6. Procedimiento de síntesis de las nanovarillas de MnO_2 con CeO_2 .

5.4 Fabricación de membranas

5.4.1 Membranas de microfiltración

Para la solución polimérica se utilizó un vial de 60 ml de capacidad, al cual se añadieron 6 g de PS y 24 g de NMP y se dejó el vial durante un día en un mezclador de rodillos, hasta que el polímero estuvo completamente disuelto. Posteriormente se colocó papel de soporte de 20 pulgadas de largo en una placa de vidrio inclinada, integrada al dispositivo de fabricación de membranas; sobre el papel se vertió la solución polimérica controlando el espesor con un calibre medidor de espesor de 0.006 pulgadas, mientras la placa era deslizada hacia abajo dejando el área de trabajo sumergida en agua durante 10 minutos para concluir la fabricación de la membrana por inversión de fases.

Para la fabricación de membranas híbridas se dispersó el nanocomposito en la matriz de PS, experimentando con 2 concentraciones diferentes: 0.05 y 0.025 at. %. Los pasos posteriores para la fabricación de la MH fueron los mismos que se siguieron para la fabricación de la membrana polimérica y se ejemplifican en el diagrama de la **Figura 7**.

5.4.2 Membranas de nanofiltración

Las membranas de nanofiltración fueron fabricadas por el método de polimerización en interfase; para ello se creó una solución acuosa con piperazina 0.25% p/v, alcohol polivinílico 0.25% p/v y NaOH 0.5% p/v. Por otra parte, también se obtuvieron 50 ml de una solución orgánica de hexano y TMC 1% p/v; dentro de esta solución se dispersó el nanocomposito de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ 1% p/p, tanto en MM como en SQ en dos concentraciones diferentes: 0.025 y 0.005 at. %, por lo que se obtuvieron 4 membranas diferentes. El procedimiento de la fabricación de membranas se resume en la **Figura 8**.

Polisulfona (PS)

Nanopartículas:

0.05 y 0.025 at. %

Solvente (NMP)

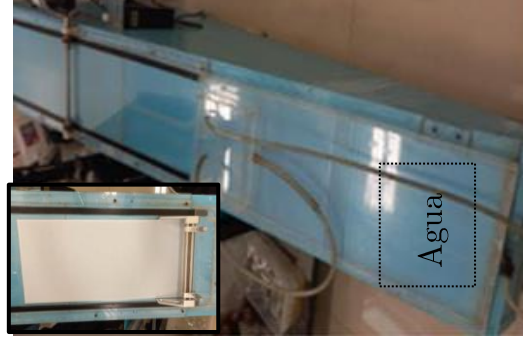
24 h



Las nanopartículas son dispersadas en el baño de ultrasonido.

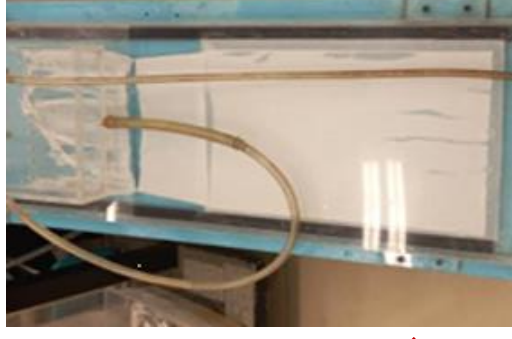


Mezclador de rodillo hasta obtener mezcla homogénea.



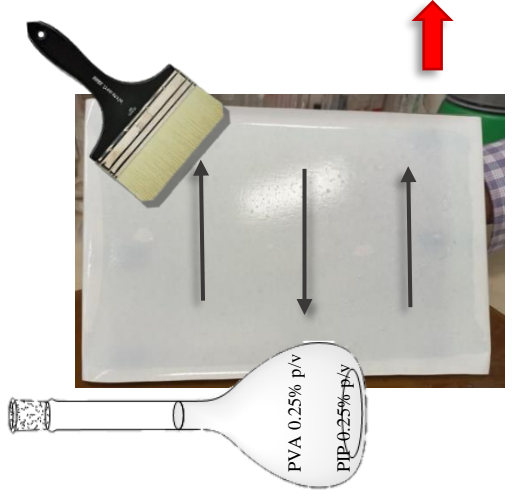
En la máquina se coloca el papel de soporte y sobre él se vierte la mezcla controlando el espesor.

10 min

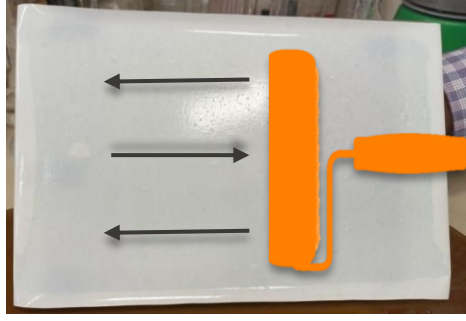


El papel es sumergido en agua desionizada para crear la membrana por inversión de fases.

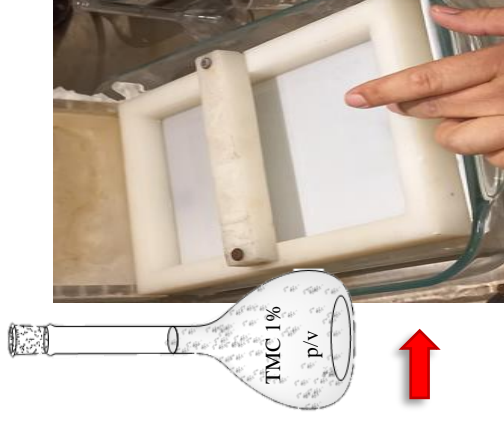
Figura 7. Procedimiento de inversión de fases para la fabricación de membranas de nanofiltración.



Se vierte la solución acuosa sobre la superficie de la membrana previamente montada sobre una base de vidrio.



Con el rodillo se remueve el exceso de solución sobre la superficie.



Se coloca el delimitador de área de reacción sobre la membrana y se vierte la solución orgánica para la polimerización en interfase.



Se desprende la membrana de la base de vidrio y se coloca en la estufa durante 10 min a 70 °C.

Finalmente se tienen las membranas listas para su uso.



Se quita el delimitador, se tapa la membrana y se inclina para retirar el exceso de solución. Se deja con N₂ durante 2 minutos.

Figura 8. Procedimiento de polimerización en interfase para la fabricación de membranas de nanofiltración.

5.5 Caracterización fisicoquímica

5.5.1 SEM

La morfología de material sintetizado se estudió por SEM, utilizando un microscopio electrónico Tescan[®], Vega en modo de alta resolución, operado a 20 KV; la muestra fue adherida al soporte con una cinta de carbono doble cara. También se realizó un análisis elemental por microscopía de energía dispersiva de rayos-X para comprobar la presencia de los diferentes elementos y el análisis cualitativo de ello.

5.5.2 XRD

Se estudió la fase cristalina de todos los materiales de MnO₂, usando un difractómetro de rayos-X, X'Pert-Pro MPD, Panalytical, con fuente de radiación Cu-K α de 1.5406 Å, operado a 40 kV y 35 mA y error instrumental de 0.046; los difractogramas se colectaron en un intervalo de 10 ° - 80 ° de 2 θ . El tamaño de las partículas se estimó con la **Ecuación 1**, llamada ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 1}$$

donde D es el tamaño promedio del cristal en nm; λ longitud de onda Cu-K α 1.5406 Å; k es la constante de Scherrer ($k=0.89$);^{50,51} β corresponde al valor de la anchura a media altura (en inglés full width half measure, o FWHM) de la señal en 37.4° y θ es el ángulo de difracción.

5.5.3 B.E.T.

Se utilizó el método de Brunauer, Emmett y Teller mediante la adsorción de N₂, a baja temperatura, para examinar el área superficial y tamaño de poro de los materiales de MnO₂ y MnO₂/CeO₂. Para esto, las muestras se secaron durante 7 días en un horno a 60 °C, y fueron analizadas posteriormente con un equipo Quantachrome Instruments, modelo Autosorb iQ; los datos fueron procesados con el software Quantachrome ASiQwin.

También se realizó un análisis de algunas propiedades físicas de los nanomateriales de MnO₂ por la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), los detalles se muestran en el ANEXO 3.

5.6 Evaluación de membranas

El espesor de las membranas de microfiltración se obtuvo con un medidor de espesor Mitutoyo; la medición se llevó a cabo con las membranas húmedas, promediando los valores de 5 puntos diferentes de cada muestra, como se muestra en la **Figura 9**.

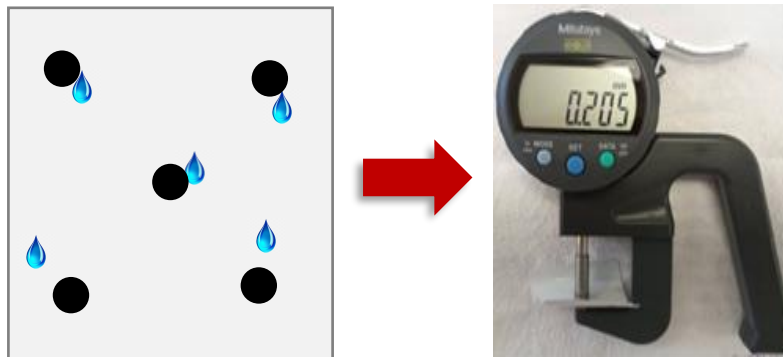


Figura 9. *Puntos tomados en cada muestra para la medición de espesor de las membranas.*

La superficie de las membranas también fue observada por SEM; para ello pequeñas muestras fueron previamente preparadas, recubriéndolas con oro mediante un pulverizador catódico SPI- Module™ a 18 mA durante 4 minutos.

Se calculó la tasa de permeado (T.P.) de agua pura (PWP) y se evaluó el rechazo de sales con una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a 690 ppm. Se evaluó la eficiencia de la membrana en la remoción del colorante amaranto a 25 ppm, y también de dos fármacos

diferentes: ketorolaco y diclofenaco, ambos a 10 ppm. Se mantuvo una presión de operación de 50 psi para MF y 100 psi para NF. Finalmente, la remoción de cada uno de estos solutos fue medida espectroscopía UV-Vis, calculando la disminución de los picos de intensidad representativos de cada muestra. El arreglo de las celdas de permeado se muestra a continuación en la **Figura 10**:

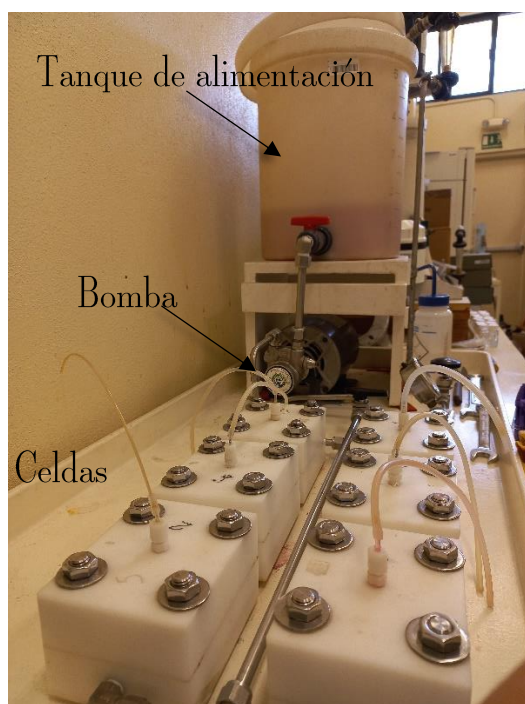


Figura 10. *Arreglo del sistema de filtrado.*

VI. Resultados y discusión

6.1 Reacción de síntesis de las nanopartículas

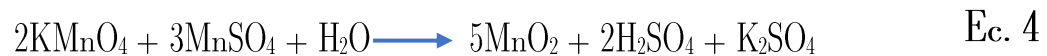
En la literatura, se han reportado diversas metodologías para la obtención de β -MnO₂ en 1D, en las que varían la temperatura,⁵² acidez,⁵³ tiempo de reacción , así como los reactivos (tipo y proporción),⁵⁴ observando su influencia en la fase y longitud de la morfología obtenida. Es usual que como parte de la reacción se utilice un ácido que favorezca la obtención del producto deseado,^{53,55} sin embargo, en este caso se trabajó únicamente con los respectivos agentes de oxidación y reducción, con la inherente acidez que estos aportan. En la **Ecuación 2**, se muestra la reacción que da paso a la obtención de las nanopartículas de MnO₂:



Ya que el H₂SO₄ es un ácido fuerte y el KOH base fuerte, ocurre una reacción de neutralización, permitiendo la obtención de sulfato de potasio, una sal, y moléculas de agua, como se muestra en la **Ecuación 3**:

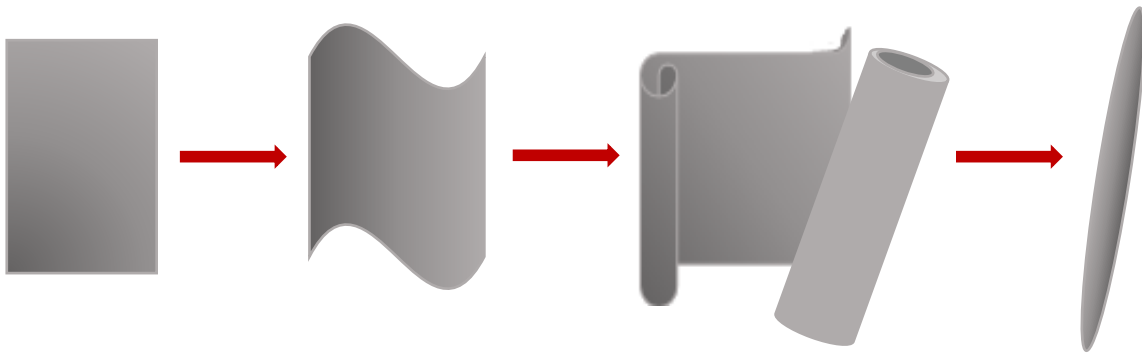


Se puede establecer la **Ecuación 4** como la ecuación principal de la reacción; sin embargo, en disolución acuosa, el H_2SO_4 es capaz de disociarse fácilmente en protones H^+ e iones sulfato (SO_4^{2-}), así como la sal puede disociarse en sus iones; por lo tanto, resulta fácil la recuperación del MnO_2 que queda precipitado en el fondo del vaso de teflón al final de la reacción y una vez que se llevan a cabo los lavados.



6.2 Formación de la nanoestructura

En la literatura se han reportado diversas propuestas para explicar la formación de nanovarillas,⁵⁶⁻⁵⁸ sin embargo, la reportada por Xun Wang y Yadong Li³⁵ es la más apropiada para este trabajo, debido a la similitud de las condiciones de síntesis. En el diagrama de la **Figura 11** se resume el proceso:



Hojas de $\delta - \text{MnO}_2$.

Debido a la presión y temperatura de la reacción hidrotérmica la hoja empieza a curvarse.

Si no hay suficientes cationes K^+ , la estructura colapsa en un sistema 2x2, estructura de túnel y luego en estructura 1x1 de $\beta - \text{MnO}_2$.

Comienza el crecimiento como varillas, usualmente favorecido en la dirección $[1\ 1\ 0]$. Los aniones SO_4^{2-} determinan el crecimiento anisotrópico.

Figura 11. *Formación de nanovarillas.*

6.3 Resultados fisicoquímicos de la caracterización de las nanovarillas

6.3.1 SEM

Gracias a las micrografías SEM se corroboró la obtención de la morfología deseada, es decir, nanovarillas de MnO_2 bien definidas; en la **Figura 12** se tiene la imagen del producto de síntesis. En la **Figura 13** se exhiben las micrografías de las nanoestructuras obtenidas de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$. De **a** a **c**, se muestra el material sometido a MM, donde se puede observar claramente la estructura de nanovarilla; en **a** y **b** (1 % y 15% de Ce, respectivamente) resulta difícil visualizar las nanopartículas de CeO_2 debido a la diferencia de tamaño (25 nm para el cerio) y bajo porcentaje añadido, las cuales deberían estar adheridas a la superficie del óxido de manganeso y solo es perceptible una vez que se aumenta la concentración hasta 30%. Por otra parte, las micrografías de **d** a **f** corresponden a los materiales compuestos, obtenidos por SQ, en donde es evidente la influencia del agente dopante en la morfología, ya que en **e**, cuando el dopado aumenta a 15%, en vez de varillas queda una mezcla de algunos filamentos delgados y aglomeraciones de partículas, mientras que, finalmente, al aumentar la concentración hasta el 30 %, únicamente existe una gran aglomeración de nanopartículas

amorphas, posiblemente debido a la presencia del CeO_2 en los sitios intersticiales de la matriz de MnO_2 , lo que llevó al colapso de la nanoestructura.

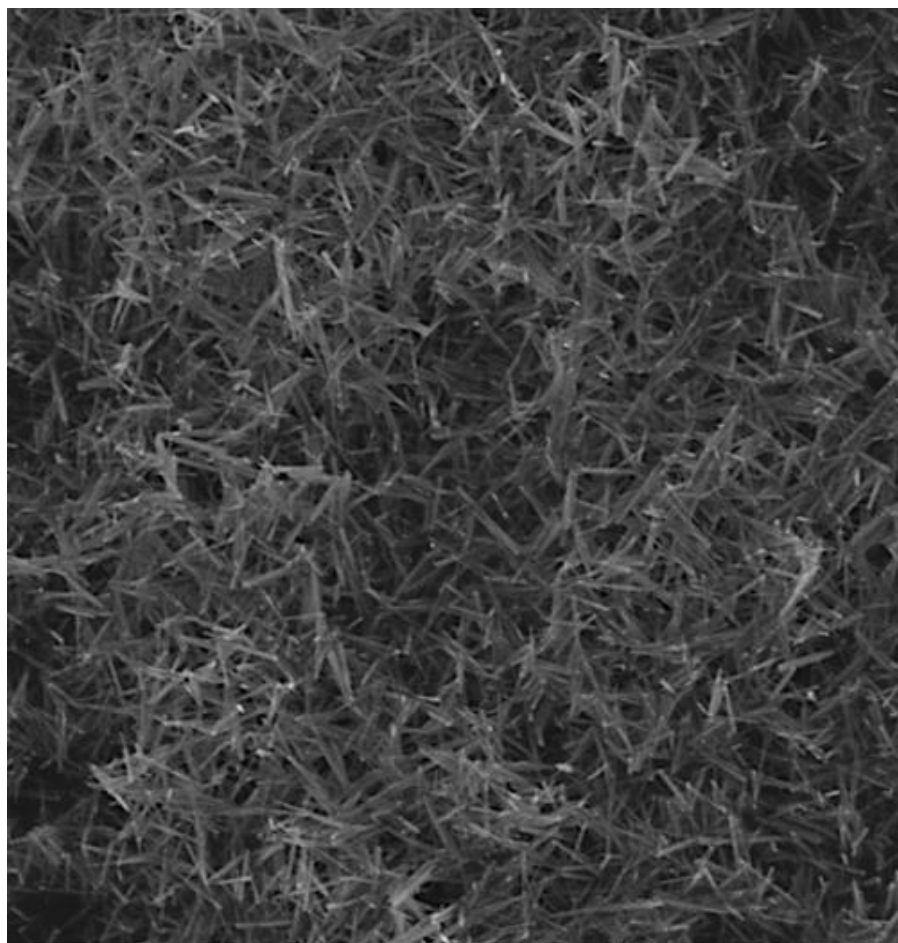


Figura 12. *Micrografía donde se observa la forma de varilla de las nanopartículas*

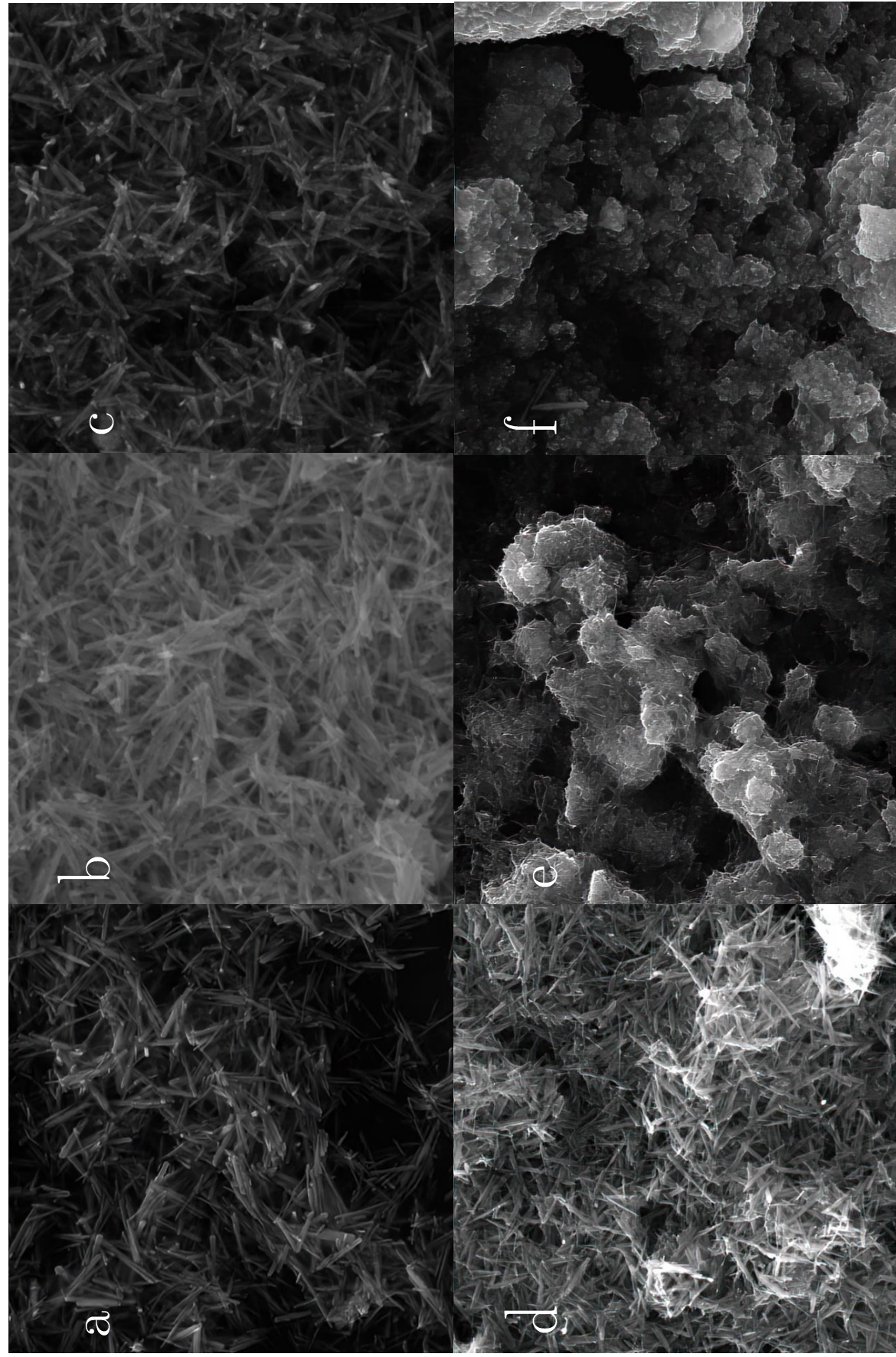


Figura 13. Micrografías de los nanocompositos de MnO_2/CeO_2 : MM de a a c, concentraciones de CeO_2 al 1, 15 y 30 at. % respectivamente; SQ de d a f, concentraciones de CeO_2 al 1, 15 y 30 at. % respectivamente.

6.3.2 EDS

El análisis elemental EDS permitió confirmar la presencia de CeO_2 , tanto en la MM como en la SQ, el espectro correspondiente se muestra en la **Figura 14**. Por otra parte, en la **Tabla 2** se muestran los valores obtenidos para Ce, Mg y O (porcentaje en peso y porcentaje atómico), siendo de interés principal la determinación real de Ce en cada muestra. Como se puede observar, los resultados indican que no se detectó Ce cuando fue adicionado al 1 %, tanto en MM como en SQ, lo que se puede atribuir a que fue agregado en una cantidad muy pequeña, quedando distribuido de forma no homogénea sobre las nanovarillas de MnO_2 . En el caso de la SQ, se puede hablar de un dopado en el que es posible que los átomos de Ce quedaran en los huecos intersticiales a mayor profundidad en partículas que no pudieron ser penetradas

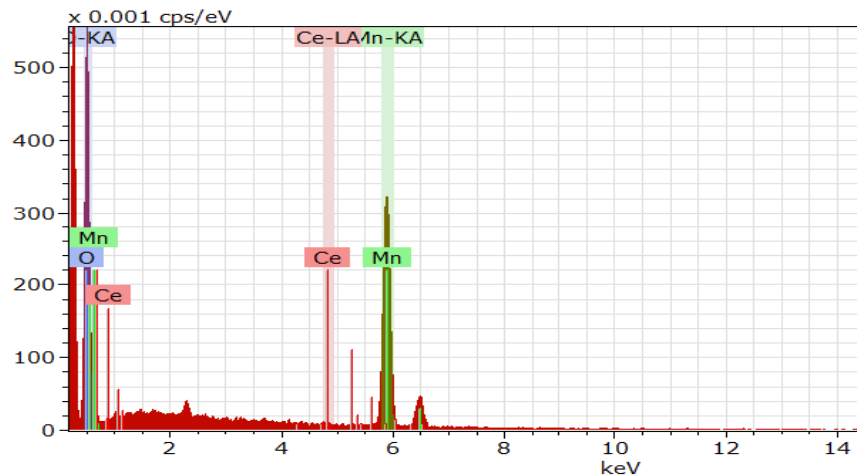


Figura 14. Espectro del análisis elemental por EDS.

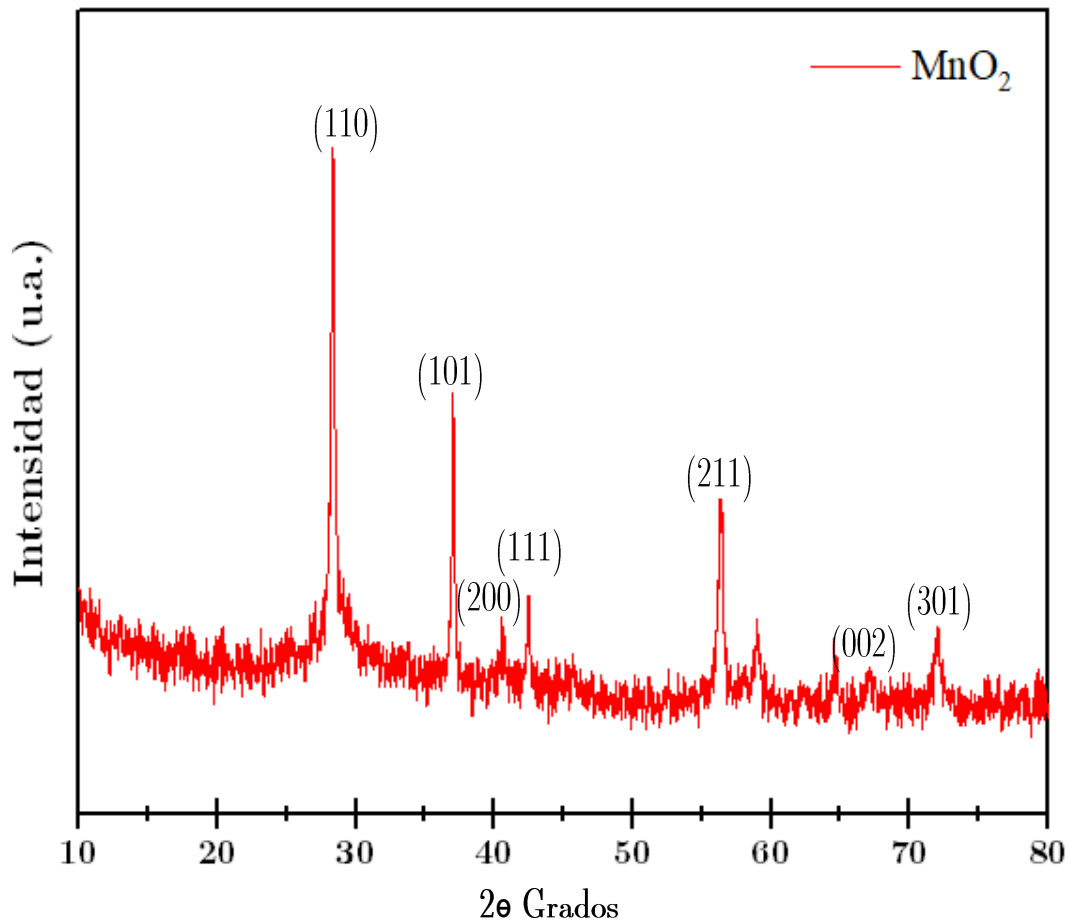
por el haz de electrones. Además, el equipo no fue previamente calibrado para este tipo de determinación, lo que puede influir en el error.^{59,60}

Tabla 2. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de la presencia de Mg, Ce y O obtenido por EDS.

	% CeO ₂	Elemento	series	[% peso]	[% peso normalizado]	[% at. normalizado]	% Error en peso
MM	1	Cerio	L	0	0	0	0
		Manganeso	K	27.890	48.861	21.768	1.102
		Oxígeno	K	29.191	51.139	78.232	5.851
		Sum:		57.081	100.000	100.000	
	15	Cerio	L	6.550	7.607	1.597	0.238
		Manganeso	K	47.218	54.839	29.362	1.322
		Oxígeno	K	32.335	37.554	69.042	4.240
		Sum:		86.104	100.000	100.000	
	30	Cerio	L	27.847	36.804	13.863	0.793
Manganeso		K	39.589	52.322	50.266	1.095	
Oxígeno		K	8.228	10.874	35.871	1.179	
Sum:			75.664	100.000	100.000		
SQ	1	Cerio	L	0.000	0.000	0.000	0.000
		Manganeso	K	49.227	62.641	32.810	1.357
		Oxígeno	K	29.358	37.359	67.190	3.689
		Sum:		78.585	100.000	100.000	
	15	Cerio	L	4.036	5.682	1.078	0.203
		Manganeso	K	34.872	49.090	23.758	1.051
		Oxígeno	K	32.129	45.228	75.163	4.726
		Sum:		71.037	100.000	100.000	
	30	Cerio	L	13.128	12.062	4.870	0.448
Manganeso		K	93.717	86.109	88.664	2.595	
Oxígeno		K	1.990	1.829	6.466	0.595	
Sum:			108.835	100.000	100.000		

6.3.3 XRD

En la Figura 15 se muestra el difractograma de XRD, el cual confirma la obtención de β - MnO_2 , pirolusita, fase rutilo con estructura tetragonal, con grupo espacial $P4_2/mnm$ (136); los picos representativos indexados para el sistema cristalino se ubican en 28.34 ($1\ 1\ 0$), 37.02 ($1\ 0\ 1$), 40.49 ($2\ 0\ 0$), 42.50 ($1\ 1\ 1$), 56.32 ($2\ 1\ 1$), 64.56 ($0\ 0\ 2$), 71.98 ($3\ 0\ 1$) de 2θ ($^\circ$), y coinciden con la tarjeta JCPDS (No. 24-0735).



Figura

15.

Difractograma de las nanovarillas de β - MnO_2 .

El resto de las muestras fueron comparadas entre sí para identificar las variaciones existentes debido al aumento de concentración de CeO_2 y la influencia que este tuvo al estar presente en el medio de reacción durante la síntesis de las varillas. Los difractogramas se muestran en la **Figura 16** y se observa que en las muestras con 1 % de CeO_2 se mantienen los mismos picos que en el MnO_2 puro en ambas muestras, esto debido a la concentración tan baja añadida.

A partir del 15 %, tanto en MM como en SQ empiezan a ser notables las señales del CeO_2 , exhibiendo picos en 33.12° y a 47.55° , además las señales después de los 60° disminuyen, siendo ligeramente perceptibles solo en en MM. A 30 %, en MM aún se distinguen las señales de la fase β del MnO_2 , pero en SQ la señal del plano (2 1 1) ha desaparecido por completo, lo que supone, probablemente, el inicio del cambio a $\delta\text{-MnO}_2$.⁶¹

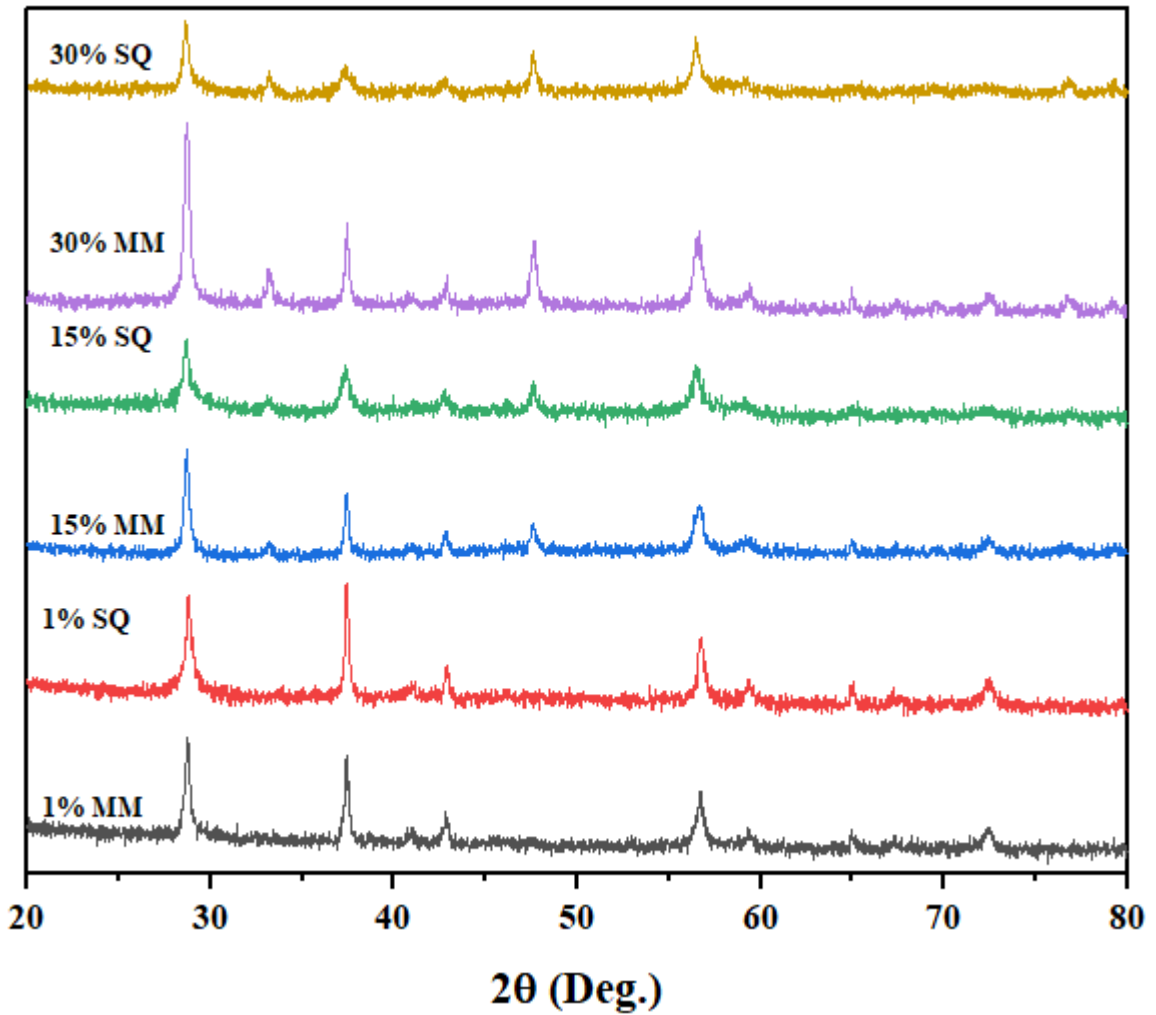


Figura 16. Comparación de los difractogramas de las muestras de MM y SQ con las diferentes concentraciones.

En cuanto a la intensidad de los picos, en las muestras de MM, la intensidad aumenta conforme aumenta la concentración de CeO_2 , pero como se puede observar en la **Tabla 3**, la variación del FWHM es mínima, manteniendo el tamaño del cristal en valores cercanos entre sí. Mientras tanto, en SQ la intensidad de los picos disminuye ligeramente, con un gran

aumento de la cristalinidad y, de acuerdo con lo calculado con la ecuación de Scherrer, una disminución considerable del tamaño del cristal.

Tabla 3. Tamaño de los cristales calculados con la ecuación de Scherrer en 37.5° de 2θ .

Muestra	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	L (nm)	% Cristalinidad
MnO₂ Varillas	37.497	0.238	35.66	78.9
MM				
1 %	37.418	0.231	36.63	85.8
15 %	37.391	0.201	42.53	90.5
30 %	37.393	0.216	39.57	83.5
SQ				
1 %	37.411	0.23	37.00	86.6
15 %	37.32	0.529	15.76	82.5
30 %	37.359	0.499	16.71	97.7

6.3.4 B.E.T.

El análisis B.E.T., arrojó los resultados presentados en la **Tabla 4**, en los que se observa que en los materiales de MM los valores de área superficial y volumen de poro se mantuvieron muy cercanos entre sí y a los del MnO₂ puro, a excepción del volumen de poro de MM 15%, con un valor de 0.02 cm³/g en comparación al 0.014 cm³/g +/-, lo que podría ser debido a la distribución de la muestra en el momento del análisis, ya que gracias al gran tamaño de diámetro, presentó la mayor área superficial de las muestras de MM.

Tabla 4. Valores obtenidos del análisis BET de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro de los nanocompositos de MnO₂/CeO₂.

Muestra	Área superficial	Volumen de poro	Diámetro medio de poro
	m ² /g	cm ³ /g	Å
MnO ₂ varillas	12.79	0.014	13.85
MM			
1 %	13.59	0.015	8.83
15 %	17.20	0.02	22.71
30 %	15.73	0.019	22.71
SQ			
1 %	21.88	0.026	8.82
15 %	37.76	0.058	22.71
30 %	36.30	0.058	22.71

Por otra parte, las muestras de SQ exhibieron un área superficial mucho mayor, llegando a un máximo de $37.76 \text{ m}^2/\text{g}$ (más del doble que en la MM), en donde se aprecia la influencia del CeO_2 , al propiciar el colapso de la nanoestructura, formando aglomerados amorfos con tamaños de poro mucho mayores que en MM. En ambos casos, la mayor área superficial se obtuvo en las muestras con 15% de CeO_2 .

6.4 Evaluación de membranas

6.4.1 Microfiltración

En la **Figura 17** se observan las micrografías de las membranas de MF con: a) 0.05 % y b) 0.025 % de nanopartículas de MnO_2 , en ambas la superficie se muestra con agrietamiento debido a que fueron analizadas en seco. Además, de la presencia de pequeños gránulos, los cuales, al momento del arrastre o desplazamiento, generaron “surcos” sobre la superficie de las membranas.

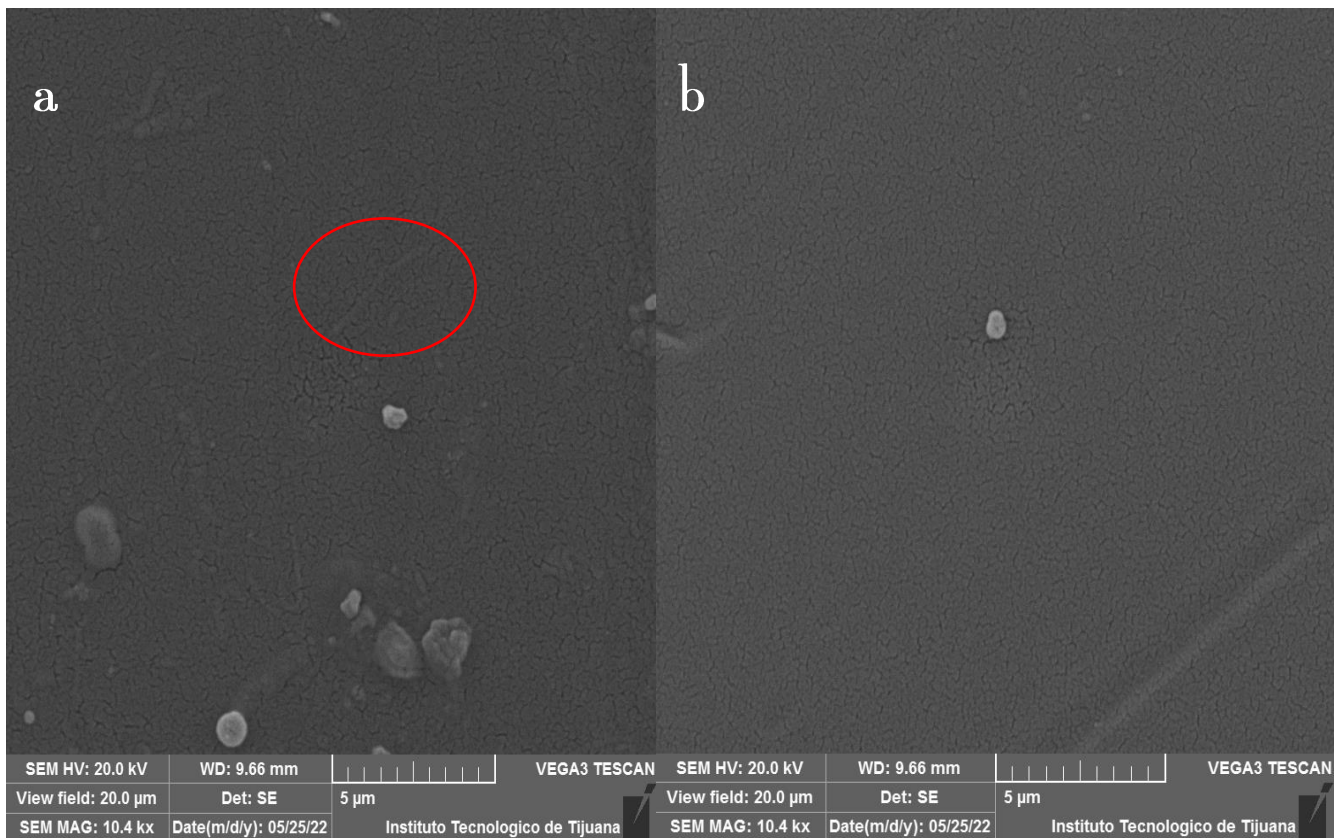


Figura 17. Micrografías SEM de las superficies de membranas de MF con MnO_2 : **a)** 0.05 %, **b)** 0.025%.

En el ANEXO 1, se muestran las micrografías de las membranas de MF con la nanoestructura de MnO_2 y CeO_2 en diferentes concentraciones; en general, superficialmente son muy parecidas a las presentadas en la **Figura 17**, pero a partir de la concentración del 30 % MM con 0.025 % de NPs, en la **Figura 25 c** del ANEXO 1, se aprecia el abultamiento provocado por el nanocomposito embedido en la estructura de la membrana.

En la **Tabla 5** se muestran los valores obtenidos en la caracterización de cada una de las membranas fabricadas. Los resultados indican que la membrana húmeda con mayor espesor fue la de 0.05% NPs al 30 % de CeO₂, con 238.2 μm , siendo también la de menor T.P. en el PWP, mientras que la más delgada, con 142 μm fue la de 0.025 % NPs, 1% SQ, con una de las tasas de permeado más altas, tanto para agua pura, como de sales. En cuanto a la remoción de sales, la que tuvo un mejor desempeño fue la de 1% MM con 0.025 %, removiendo el 13 %, mientras que la peor fue la de 15 % SQ, con 0.05 % NPs, removiendo únicamente el 2 % de sales.

Tabla 5. Resumen de los resultados de la caracterización de las membranas de MF.

Membrana	EMH [μm]	PWP [L/ min* m²* KPa]	T.P. solución salina [L/ min* m²* KPa]	% Remoción de sales
PS	155.2	0.01800	0.01612	8%
0.05% NPs				
MnO₂	147.8	0.03223	0.02901	9%
1 % MM	175.2	0.03071	0.02352	8%
15 % MM	151.2	0.02331	0.01934	3%
30 % MM	192.4	0.02440	0.01978	7%
1 % SQ	198.8	0.01536	0.01243	4%
15 % SQ	202	0.03263	0.02637	2%
30 % SQ	238.2	0.01545	0.01226	4%
0.025% NPs				

1 % MM	177.4	0.03223	0.02719	13%
15 % MM	179.8	0.02838	0.02486	8%
30 % MM	179	0.03108	0.02901	9%
1 % SQ	142	0.03626	0.03108	7%
15 % SQ	183.6	0.02719	0.02486	5%
30 % SQ	186	0.03839	0.03108	6%

EMH (Espesor de membrana húmeda).

La eficiencia de la membrana fue evaluada en la remoción del colorante amaranto y de dos fármacos: ketorolaco y diclofenaco. El resumen de los resultados se muestra en la **Tabla 6**, donde se observa que la mayor remoción de amaranto y diclofenaco fue con la membrana más gruesa, de 0.050 % NPs, con el nanocomposito al 30 % SQ, mientras que, para el ketorolaco, la mayor remoción fue con membrana 1 % MM, con 0.025 % de NPs, siendo también la de menor tasa de permeado dentro de su grupo de membranas. En términos generales, no se observa una tendencia en cuanto a la remoción, posiblemente por el tamaño de solutos a remover en comparación con el tamaño del poro de la membrana, la cual, al ser de microfiltración, es más eficiente para remover partículas en suspensión de mayor tamaño. En el **ANEXO 2** se muestran los espectros de UV-Vis utilizados para medir la remoción de cada tipo de contaminante.

Tabla 6. Resumen de los resultados de la evaluación de membranas en el permeado de amaranto, ketorolaco y diclofenaco, respectivamente.

Membrana	T.P.	%	T.P.	%	T.P.	%
	Amaranto	Remoción	Ketorolaco	Remoción	Diclofenaco	Remoción
PS	0.0131	74.93	0.0093	19.29	0.0088	40.24
0.050 % NPs						
MnO ₂	0.0238	48.34	0.0238	13.37	0.0061	
1 % MM	0.0258	54.61	0.0238	10.49	0.0216	35.21
15 % MM	0.0189	51.85	0.0166	18.10	0.0157	34.02
30 % MM	0.0155	33.70	0.0281	7.45	0.0238	31.66
1 % SQ	0.0244	36.74	0.0189	14.72	0.0175	21.30
15 % SQ	0.0238	42.61	0.0258	8.29	0.0238	18.05
30 % SQ	0.0104	81.63	0.0129	17.77	0.0133	36.39
0.025 % NPs						
1 % MM	0.0182	78.23	0.0179	27.07	0.0150	7.69
15 % MM	0.0163	75.22	0.0251	15.91	0.0206	15.38
30 % MM	0.0119	62.17	0.0265	11.51	0.0221	13.02
1 % SQ	0.0202	69.42	0.0332	12.86	0.0251	21.89
15 % SQ	0.0258	31.41	0.0309	10.32	0.0232	
30 % SQ	0.0152	69.53	0.0357	23.86	0.0244	8.876

6.4.2 Nanofiltración

Para las membranas de NF se utilizó únicamente nanocomposito de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ al 1 %, tanto para MM como para SQ, ya que en SQ solo a esta concentración se mantuvo la morfología de varilla. Las concentraciones de NPs utilizadas para la MH fueron de 0.025 % y 0.005 %, esta última, menor a la utilizada en MF, ya que, a una mayor concentración, los nanocompositos no se dispersaban adecuadamente en el solvente orgánico.

En la **Figura 18** se muestra la micrografía de la superficie de la membrana orgánica de NF, en ella se observa un agrietamiento distinto al de las membranas de MF, además también contiene las pequeñas esferas, producto de la interacción del NaOH con los grupos sulfónicos.⁴⁹

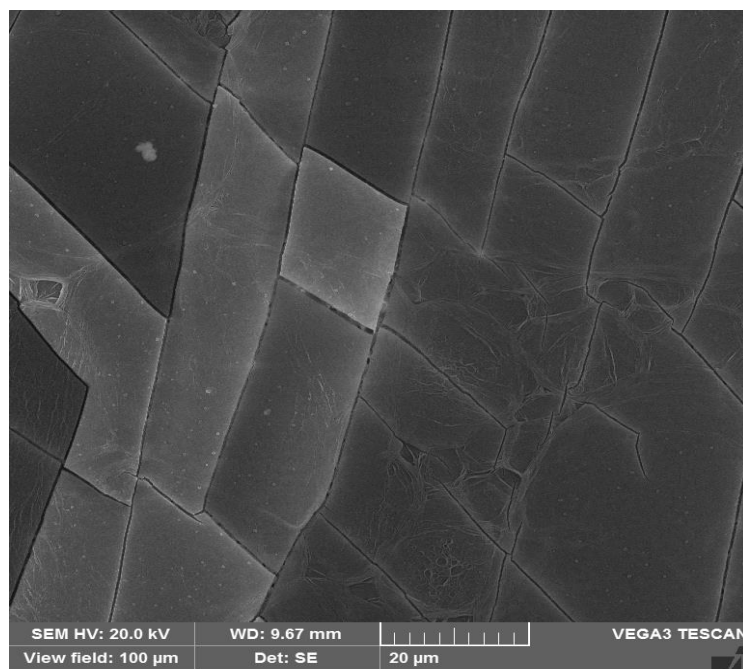


Figura 18. *Micrografía de la superficie de la membrana de NF*

En la **Figura 20** se observan las membranas de NF con $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ por MM, en las cuales también se distingue la superficie fracturada, lo cual podría haber influido en el permeado.

En la **Figura 20 b**, se resalta el patrón característico de la película de poliamida, formada por la reacción entre la PIP y el TMC.

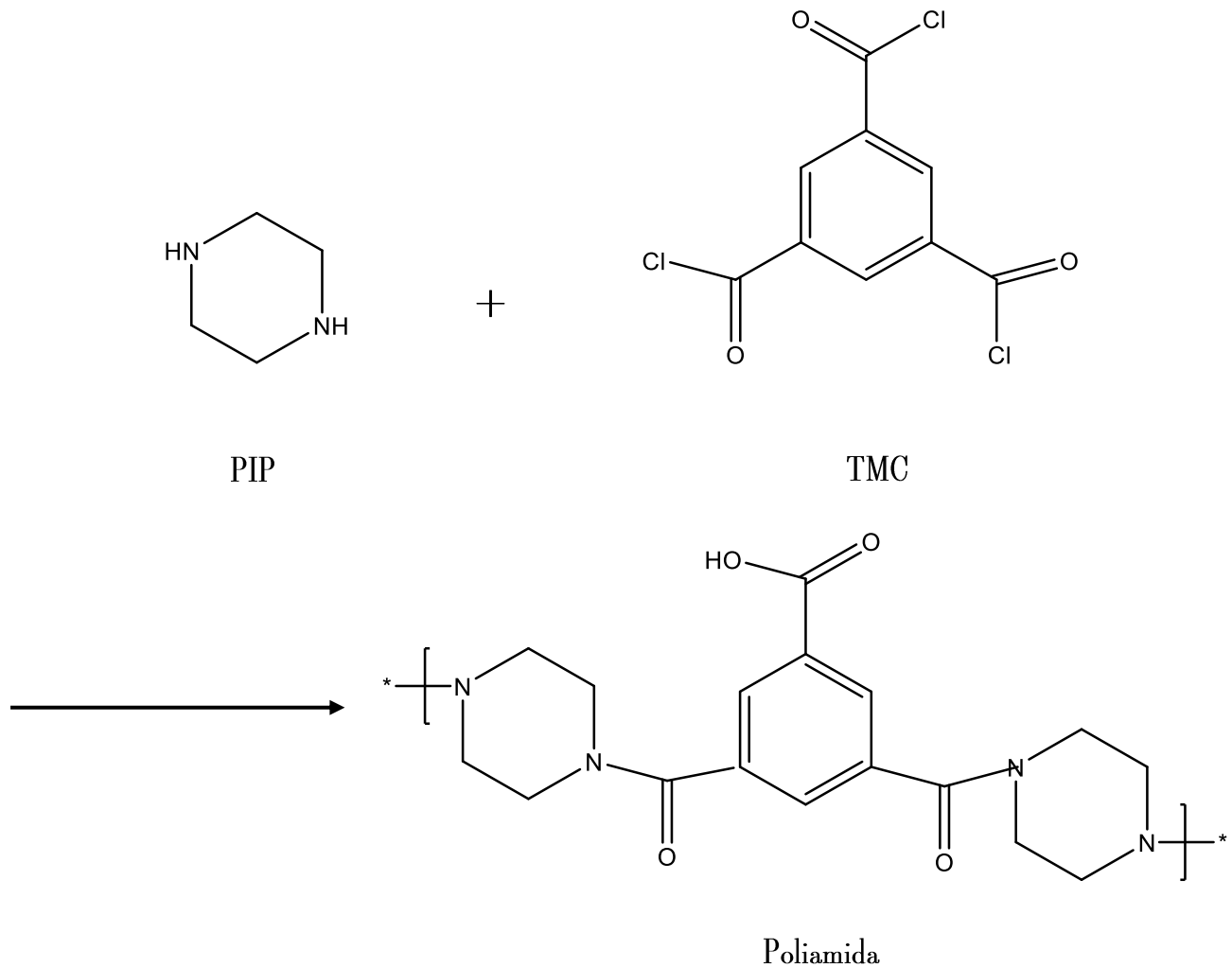


Figura 19. Reacción entre las estructuras químicas de PIP con TMC para la formación de poliamida.

En esta misma imagen se destacan dos irregularidades en la superficie, las cuales corresponden a polímero que no reaccionó correctamente, por lo que no quedó en el entretejido que conforma a la membrana; dicho entretejido puede observarse en el resaltado de la **Figura 20 d**, debajo de la capa de poliamida. Por otra parte, sobre la superficie de la membrana de la **Figura 20 c**, hay un abultamiento, correspondiente a NPs que no quedaron bien distribuidas en la membrana.

En la **Figura 21**, se observan las micrografías correspondientes a las membranas de NF con $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ por SQ. En las **Figuras 21 a y b**, es visible el agrietamiento profundo de la membrana, lo que permite visualizar la porosidad de la membrana, que no es posible observar sobre la superficie. Finalmente, en las **Figuras 21 c y d**, únicamente se observa el patrón de polisulfona, que aparenta cierta “profundidad”, lo que podría implicar un ligero aumento en el grosor de la capa.

En la **Tabla 7** se resumen los resultados de la evaluación de membranas de NF, obtenidos gracias a los espectros de UV-Vis que se muestran desde la **Figura 22** a la **Figura 24**. En cuanto a las membranas en las que se añadió 0.005 % de NPs, la de SQ mostró una mayor tasa de permeado de agua pura; además, en la remoción de amaranto, diclofenaco y ketorolaco, hubo un porcentaje de remoción mayor con esta misma membrana, aunque con

valores muy cercanos a los de la MM. Una vez que se aumentó la concentración de NPs en la membrana, la de MM mostró mejor desempeño que la de SQ, aunque casi despreciable, a excepción de la remoción de ketorolaco, en donde la diferencia del porcentaje de remoción es relativamente más notable: la remoción con SQ fue del 92.92%, mientras que con MM fue del 97.05 %.

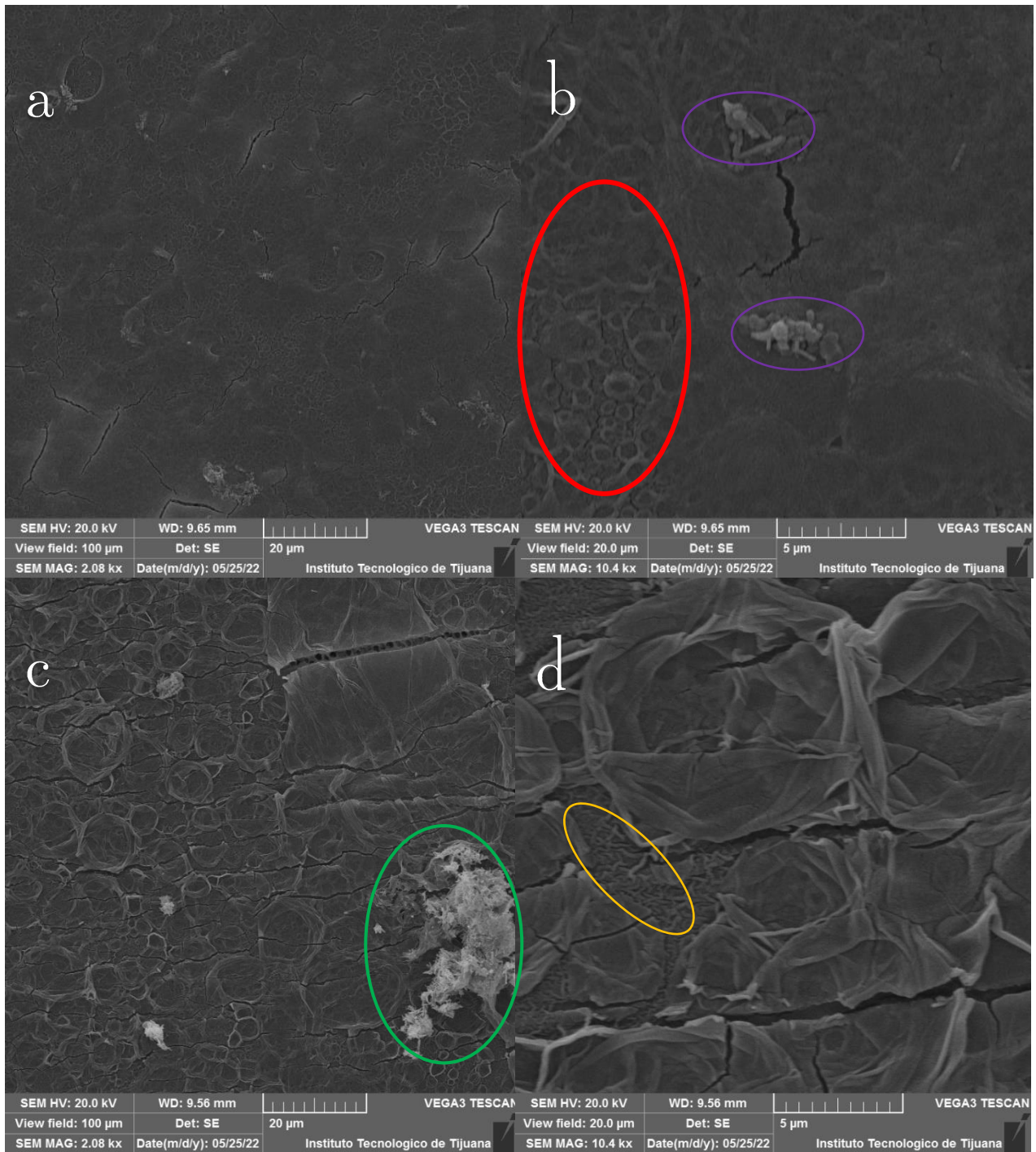


Figura 20. Membranas de NF con MnO₂/CeO₂ MM: a) 0.005 % de 20 µm, b) 0.005 % de 5 µm, c) 0.025 % de 20 µm, d) 0.025 % de 5 µm.

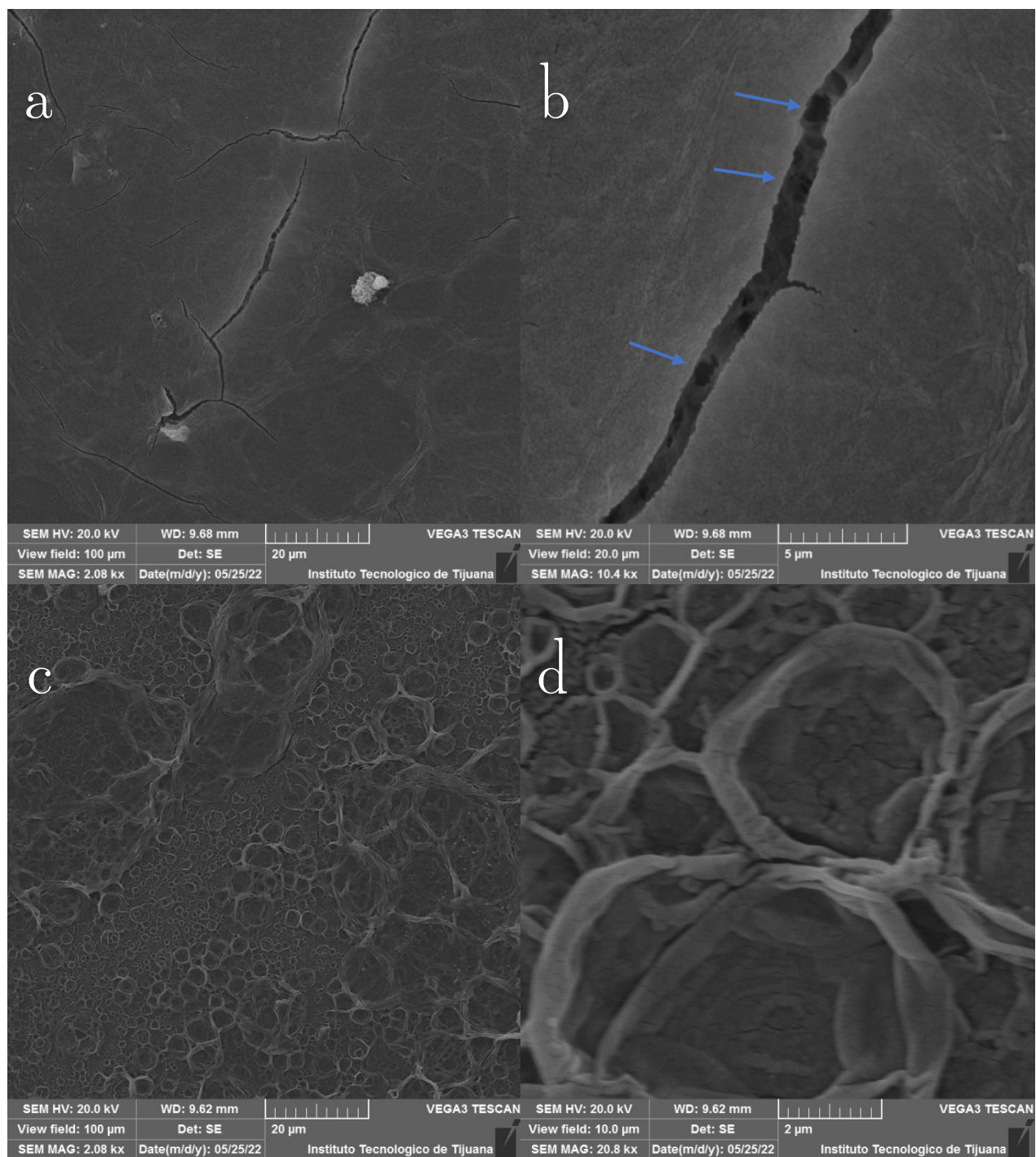


Figura 21. Membranas de NF con MnO_2/CeO_2 SQ: a) 0.005 % de 20 μm , b) 0.005 % de 5 μm , c) 0.025 % de 20 μm , d) 0.025 % de 2 μm .

Tabla 7. Resumen de los resultados en la evaluación de membranas de NF en el PWP, remoción de sales, amaranto, diclofenaco y ketorolaco, respectivamente.

Membrana	T.P. PWP	T.P. Sales	% Remoción	T.P. Amaranto	% Remoción	T.P. Diclofenaco	% Remoción	T.P. Ketorolaco	% Remoción
PS	0.00146	0.00065	90.66	0.00076	98.24	0.00081	95.58	0.00086	94.42
0.005 % NPs									
SQ	0.00280	0.00128	94.65	0.00154	98.57	0.00155	93.51	0.00171	93.71
MM	0.00138	0.00062	91.41	0.00073	96.81	0.00076	87.91	0.00080	92.81
0.025 % NPs									
SQ	0.00079	0.00037	97.88	0.00057	99.01	0.00052	92.92	0.00057	97.84
MM	0.00139	0.00064	98.51	0.00079	99.34	0.00077	97.05	0.00084	96.22

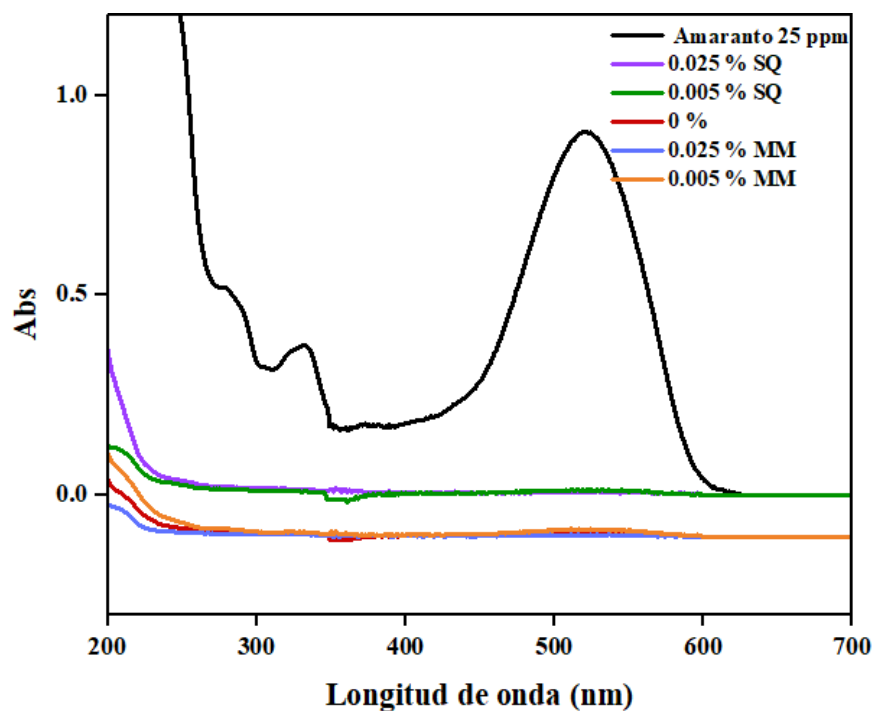


Figura 22. Espectro de UV-Vis de la remoción de amaranth a 25 ppm con membranas de NF.

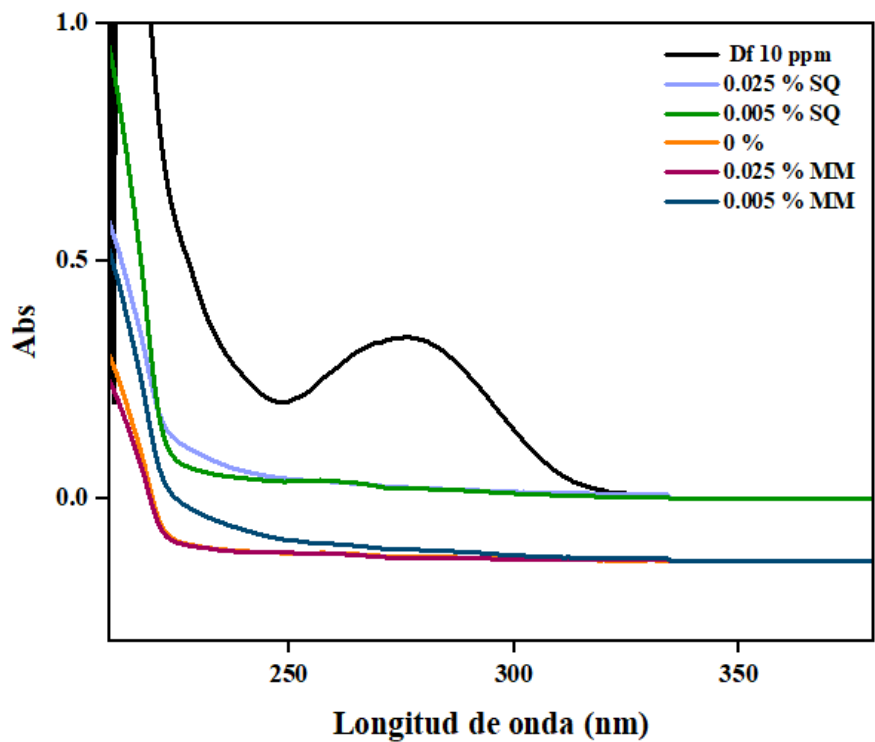


Figura 23. Espectro de UV-Vis de la remoción de diclofenaco a 10 ppm con las membranas de NF.

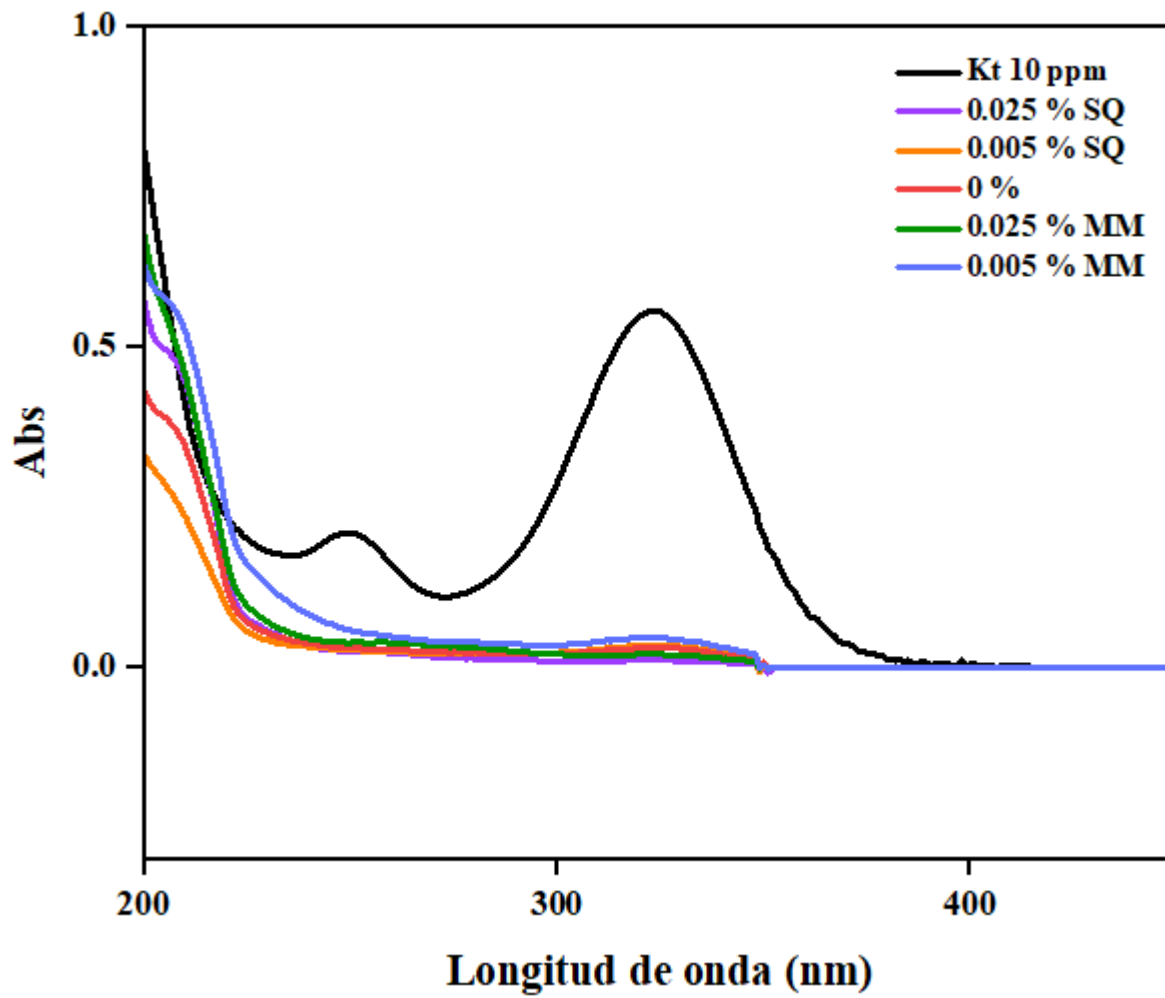


Figura 24. Espectro de UV-Vis de la remoción de ketorolaco a 10 ppm con las membranas de NF.

VII. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente nanopartículas de MnO_2 en forma de varillas, por el método de hidrotermal, sin embargo, al aumentar la concentración de CeO_2 al 30 % en la mezcla por SQ, se obtuvieron nanopartículas amorfas.

Gracias a la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva se corroboró la presencia del Ce en las diferentes muestras de composito, tanto en MM como en SQ, a excepción de las que lo contenían al 1 %.

Con la caracterización por XRD se comprobó la obtención de $\beta\text{-MnO}_2$, pirolusita, fase rutilo. Además, los nanocompositos fabricados por SQ, sufrieron una disminución considerable del tamaño del cristal, y un probable cambio a $\delta\text{-MnO}_2$ al estar presente el Ce al 30 %.

Se fabricaron con éxito las membranas híbridas, para MF y NF. En ambos sistemas se observó que no había una tendencia respecto al aumento de la concentración de NPs. Con las de MF la mayor remoción fue de 81.63 % de amaranto, utilizando la membrana de SQ al 0.05 % y del 78.23 % con la de 0.025 % de NPs con 1 % de CeO_2 por MM. Las membranas de NF mostraron un desempeño superior, con porcentajes de remoción arriba del 90 % en la mayoría

de los casos, siendo el mayor con 97.34 % en la remoción de amaranto con la membrana con 0.025 % de NPs, por MM.

ANEXO 1

1.1 Micrografías SEM membranas MF

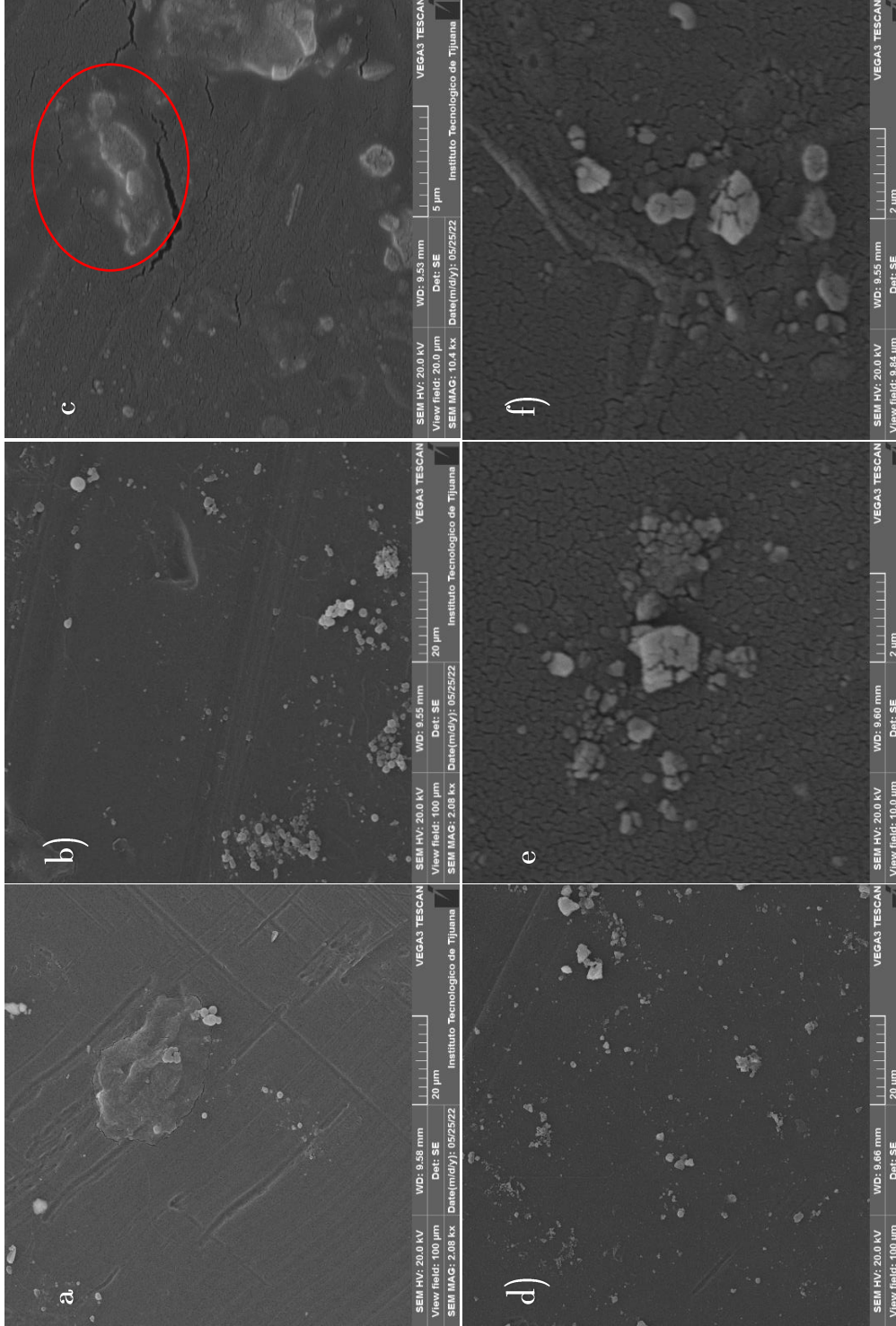


Figura 25. Micrografías SEM de membranas de MF 0.025 % de NP s: a) 1 % MM, b) 15 % MM, c) 30 % MM, d) 1 % SQ, e) 15 % SQ, f) 30 % SQ.

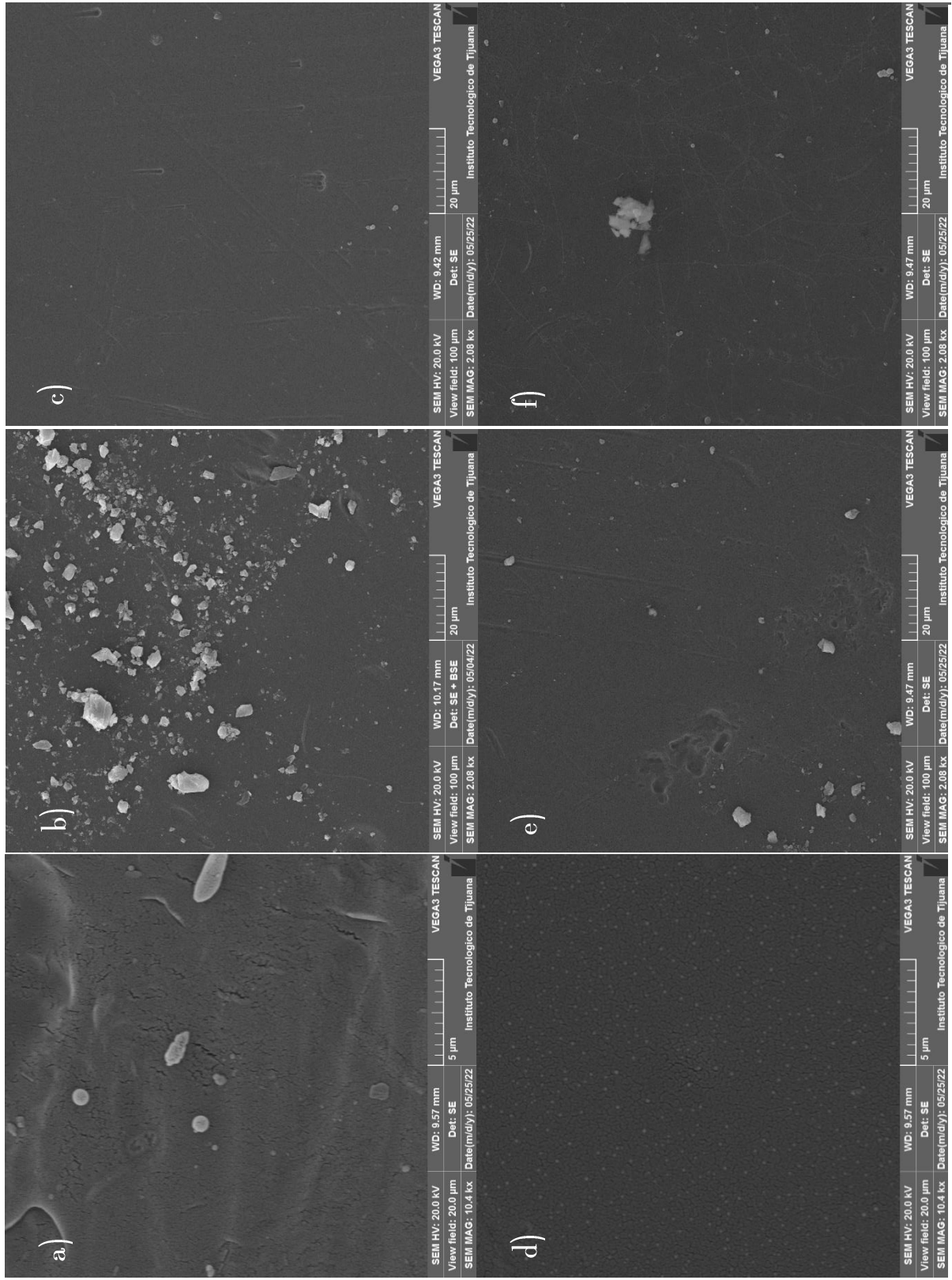


Figura 26. Micrografías SEM de membranas de MF 0.05 % de NP: a) 1 % MM, b) 15 % MM, c) 30 % MM, d) 1 % SQ, e) 15 % SQ, f) 30 % SQ.

ANEXO 2

2.1 Espectros de UV-Vis pruebas MF

En este apartado se anexan los espectros de UV-Vis obtenidos en las pruebas de remoción de amaranto, ketorolaco y diclofenaco, donde se utilizaron las MH de MF, con los nanocompositos por MM y SQ, al 1, 15 y 30 at. % de CeO₂, embebidos en la membrana al 0.05 y 0.025 at. %.

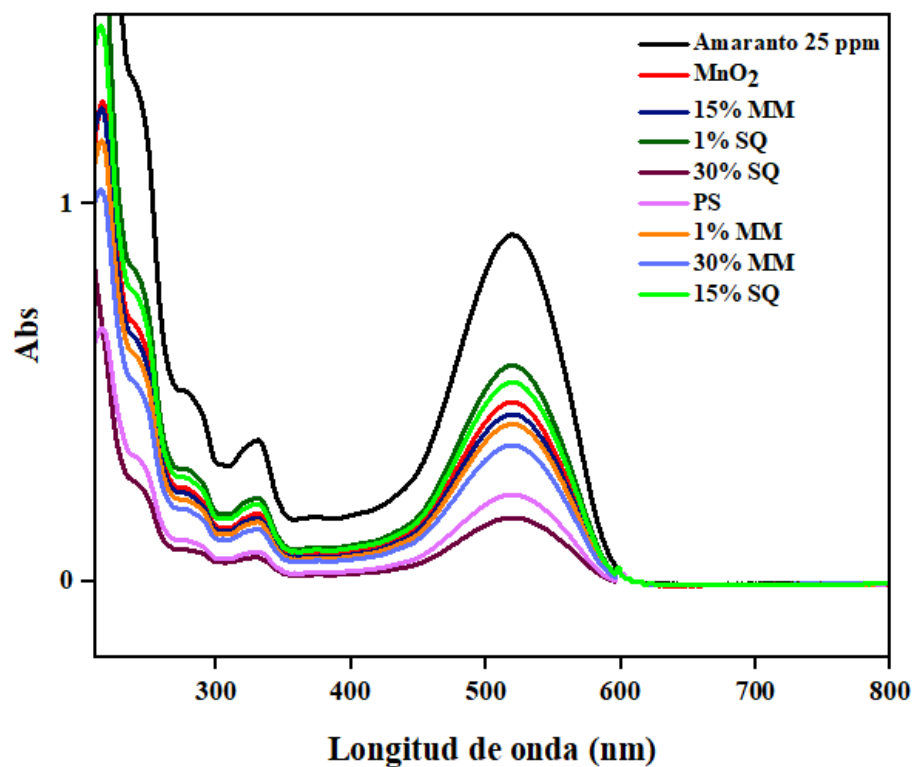


Figura 27. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de amaranto.

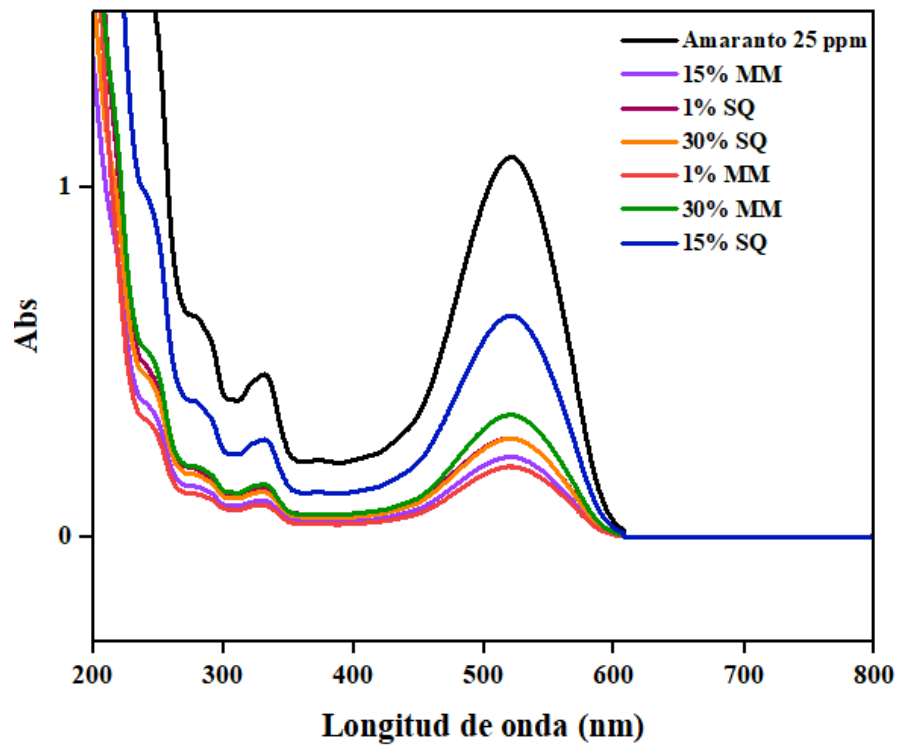


Figura 28. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.025 % de NPs, en la remoción de amaranto.

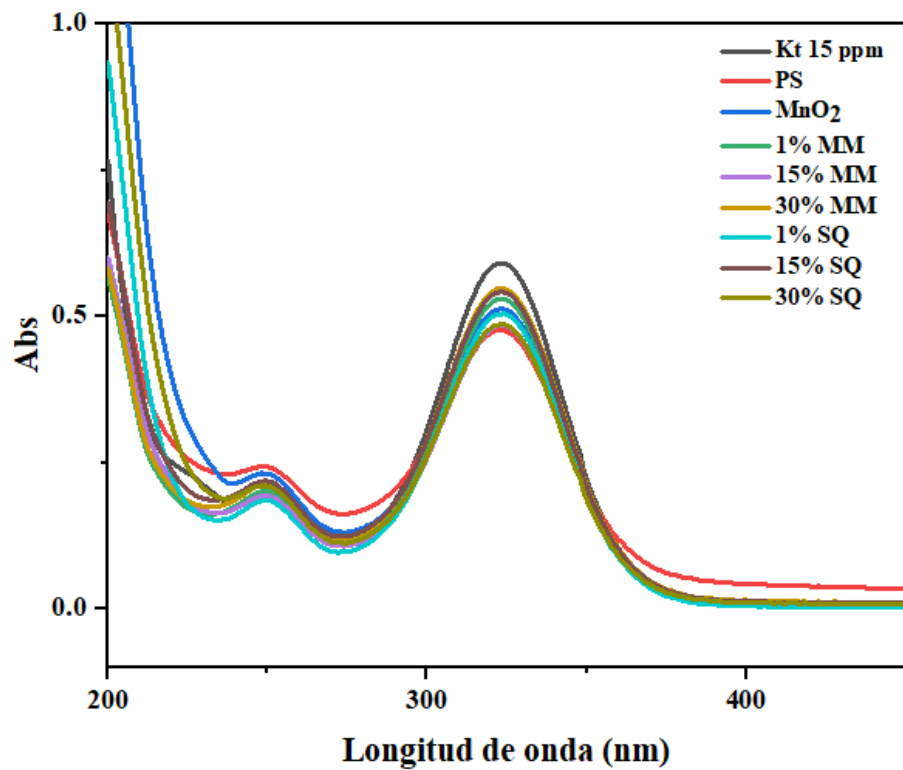


Figura 29. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoción de ketorolaco.

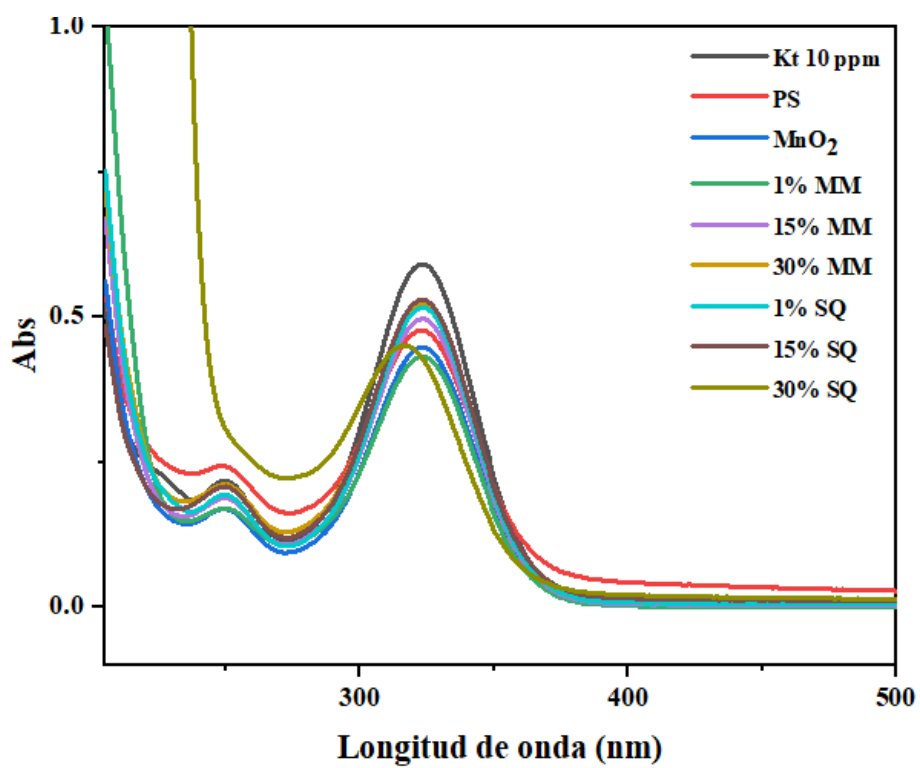


Figura 30. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.025 % de NPs, en la remoción de ketorolaco.

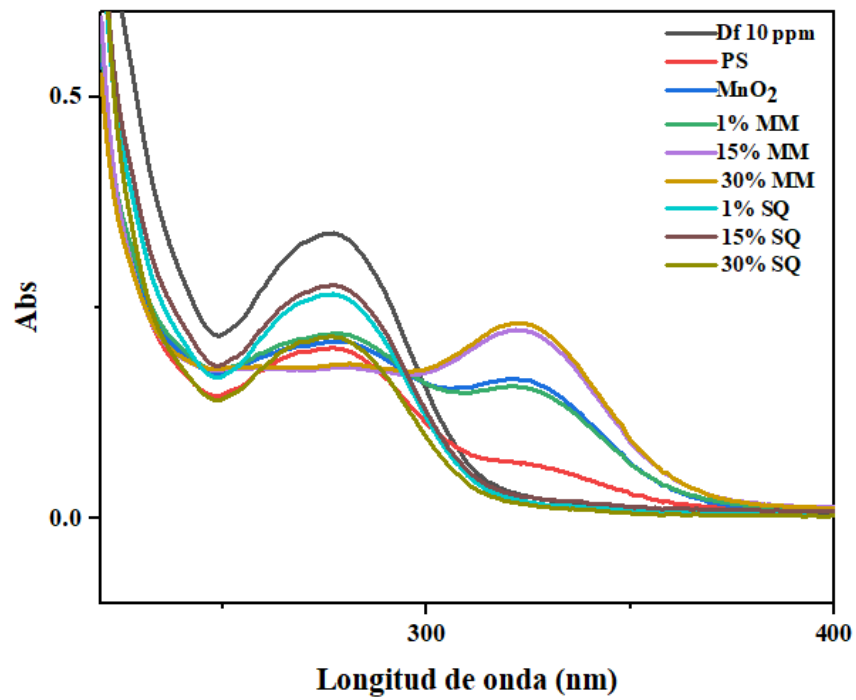


Figura 31. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoci3n de diclofenaco.

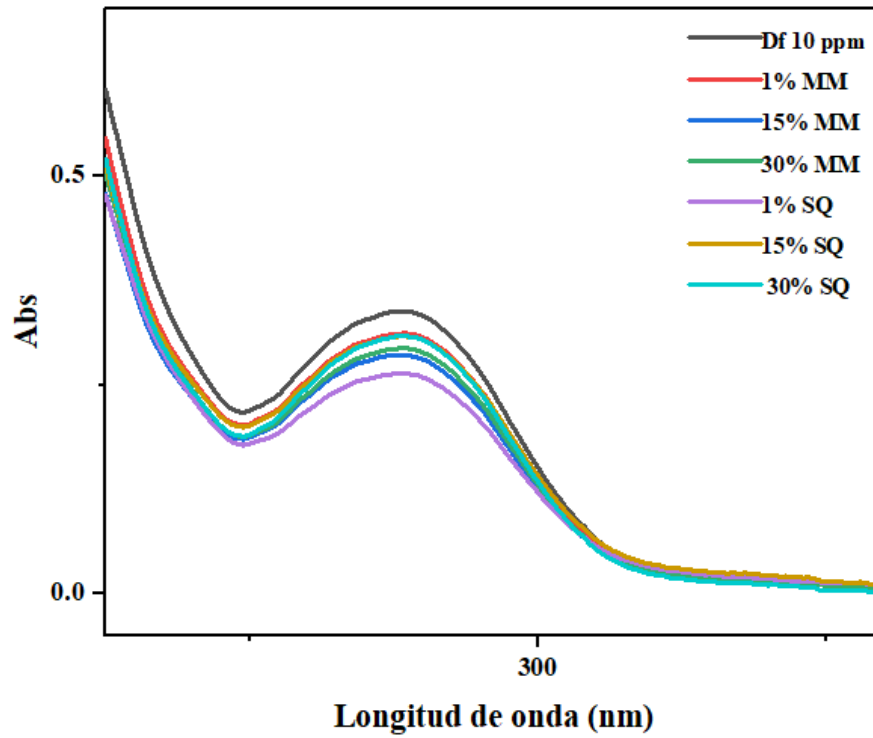


Figura 32. Espectro de UV-Vis de la membrana de MF con 0.05 % de NPs, en la remoci3n de diclofenaco.

ANEXO 3

3.1 Teoría funcional de la densidad

La teoría funcional de la densidad se creó para el estudio de sistemas atómicos y moleculares a niveles cuánticos. Ha sido utilizada como una alternativa para la solución de la ecuación de Schrödinger mediante aproximaciones; en esta teoría se deja de tomar a los electrones de forma individual y se considera en su lugar la densidad electrónica. Inicialmente, las bases para la teoría fueron planteadas por Enrico Fermi en 1927, pero su aproximación no era tan precisa. Más adelante, en los años 60's, Pierre Hohenberg y Walter Kohn consideraron que las propiedades del sistema podían ser consideradas en función de la densidad electrónica en su estado fundamental. El planteamiento de la ecuación de Schrödinger función de onda todavía representaba un problema, por lo que posteriormente, Kohn y Lu Jeu Sham demostraron que, para encontrar la densidad electrónica, es necesario resolver una serie de ecuaciones considerando un solo electrón.

Para obtener cálculos con mayor exactitud, también se han implementado diversas aproximaciones, siendo las más conocidas LDA (Local Density Aproximation) y GGA (General Gradiente Aproximation), el primero solo da información acerca de la densidad

local, pero no es tan exacto, mientras que el segundo incluye más información física que el LDA, y como hay muchas maneras de representar la información para este gradiente, hay más funcionales que pertenecen al GGA, entre ellos el funcional de Perdew - Wang (PW91) y el funcional Perdew - Burke - Ernzerhof (PBE). En general, al realizar cálculos por DFT, es necesario especificar la aproximación que se utilizará, ya que cada una de ellas nos proporcionará información diferente.^{62,63}

Los modelados y simulaciones por DFT se han utilizado cada vez más, gracias a los avances computacionales y la implementación de softwares más eficientes, permitiendo obtener resultados más precisos, además de permitir calcular valores teóricos de sistemas extremos, que pudieran verse limitados por las condiciones de operación necesarias si se llevara a cabo de manera práctica y por los elevados costos de implementación.⁶⁴ Algunos de los parámetros más comunes que se pueden evaluar por este método son las propiedades mecánicas, ópticas, termodinámicas y electrónicas.⁶⁵

3.2 Propiedades mecánicas

El estudio de las propiedades mecánicas generalmente se realiza mediante pruebas muy detalladas en el laboratorio, cuidando de manera especial todas las condiciones a las que el

material se verá expuesto, sin embargo, su estudio también puede realizarse de manera teórica por DFT. El llevar a cabo esta tarea es de gran importancia, ya que permite establecer la aplicación de los materiales adecuados, tomando en cuenta el tiempo de vida calculado para estos, según las condiciones de trabajo a las que serán sometidos y, de la misma, establecer un plan de mantenimiento para preservarlos el mayor tiempo posible.⁶⁶

Algunas de las propiedades mecánicas más estudiadas son la elasticidad, ductilidad, dureza, fragilidad, y para ello se toman en cuenta los diferentes esfuerzos a los que los materiales pueden ser expuestos: tensión, compresión y cortante.⁶⁷ Además, mientras no se exceda el límite elástico del material, estos tres están relacionados a través del módulo de elasticidad por:

$$\text{Esfuerzo} = \text{módulo de elasticidad} \bullet \text{deformación}$$

3.2.1 Módulo de Young

Si a un sólido de longitud L se le aplica un esfuerzo de estiramiento o tensión, F en los extremos, con direcciones opuestas, el sólido tendrá una longitud final de $L + \Delta L$; se debe tomar en cuenta que F está dado por unidad de área, A . En este caso, la relación de la Ecuación 5 se transforma a

$$\frac{F}{A} = Y \frac{\Delta L}{L} \quad (\text{Ec. 5})$$

siendo Y , el módulo de Young, el cuál varía dependiendo del tipo de material que se esté manejando. La compresión lineal se puede explicar de forma análoga para la mayoría de los materiales, pero es normal que estos presenten diferentes puntos de ruptura para el estiramiento y la compresión. En la **Figura 33** se representa el efecto de tensión.

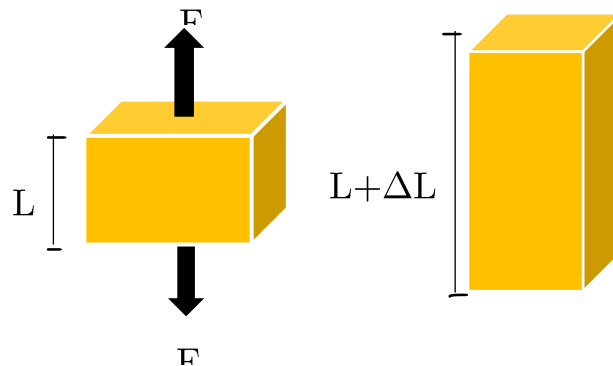


Figura 33. Representación del efecto de tensión.

3.2.2 Módulo de volumen

En este caso, la fuerza por unidad de área se aplica a la superficie completa del objeto, y la deformación está dada por un cambio fraccional en el volumen de este; la representación se muestra en la **Figura 34**. De acuerdo a la Ecuación 6 se puede observar que ahora el módulo de elasticidad corresponde al módulo de volumen, B.

$$\frac{F}{A} = B \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{Ec. 6})$$

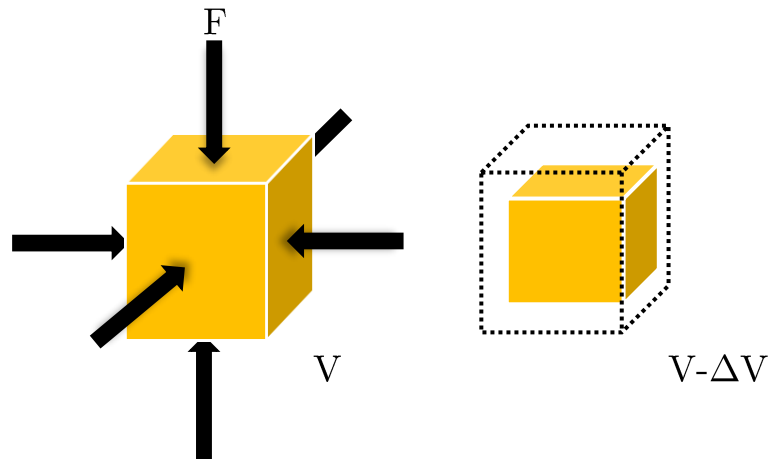


Figura 34. Representación del módulo de volumen.

3.2.3 Módulo de corte

La fuerza es ejercida en el extremo del objeto, de forma paralela al área, así, la deformación resultante es la deflexión fraccional $\Delta x/L$. Ahora el esfuerzo está relacionado con la deformación por el módulo de corte, también llamado módulo de rigidez o cizalladura, G (ver Ecuación 7). La representación del esfuerzo se muestra en la **Figura 35**.⁶⁸ (Ec. 7)

$$\frac{F}{A} = G \frac{\Delta x}{L}$$

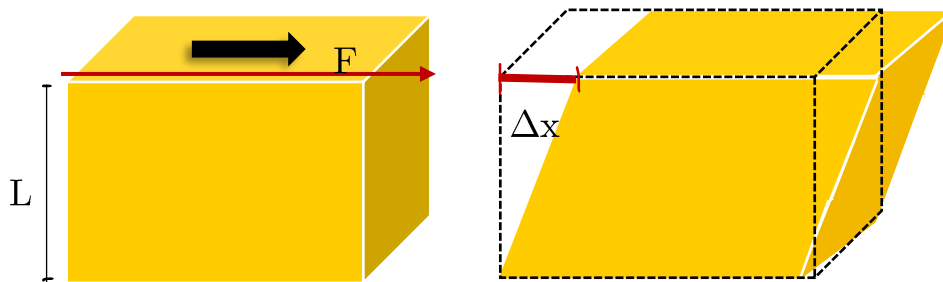


Figura 35. Representación del módulo de corte.

3.3 Resultados computacionales

3.3.1 Parámetros de red

Como paso inicial se realizó una optimización de la geometría de la celda unitaria del sistema $\beta\text{-MnO}_2$, una representación de la celda se muestra en la **Figura 36**, además, en la **Tabla 8**

se muestran los parámetros de red antes y después de la optimización, donde puede muestra que el cambio es mínimo, sin embargo, el realizar este paso permite la obtención de resultados más consistentes para los cálculos realizados posteriormente.⁶⁹ Además, se puede ver que estos valores son casi iguales a los obtenidos en la literatura, por lo que se pueden considerar confiables.⁷⁰

Tabla 8. Parámetros de red antes y después de la optimización de geometría.

Parámetro de red	Antes de optimizar	Después de optimizar
a	4.3260	4.3983
b	4.3260	4.3983
c	2.7310	2.873

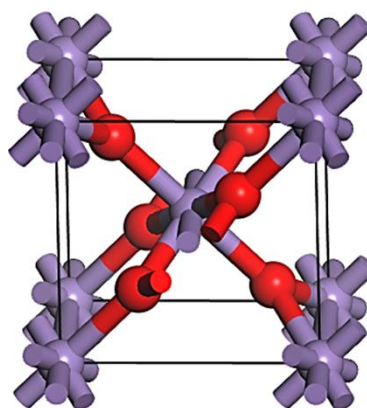


Figura 36. Celda unitaria del $\beta\text{-MnO}_2$.

Tabla 9. Matriz simétrica 6 x 6 del sistema tetragonal.

217.18643	192.29031	76.89805	0.00000	0.00000	0.00000
192.29031	217.18643	76.89805	0.00000	0.00000	0.00000
76.89805	76.89805	319.16614	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	171.07398	0.00000	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	171.07398	0.00000
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	214.62571

3.3.2 Propiedades mecánicas

Para el estudio de las propiedades mecánicas, primero fue necesario el cálculo de las constantes elásticas C_{ij} , cuya cantidad varía dependiendo el sistema. Para el sistema tetragonal se obtiene una matriz simétrica 6 x 6 conformada por los componentes de tensión y deformación existentes característicos de la red cristalina, como la que se muestra en la **Tabla 9**. Además, en el caso específico del β -MnO₂, C_{ij} se reduce a 6 componentes^{71,72} los cuales se observan en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Constantes elásticas C_{ij} .

i	j	C_{ij}
1	1	217.18643 +/- 43.003
3	3	319.16614 +/- 18.388
4	4	171.07398 +/- 6.046
6	6	214.62571 +/- 20.190
1	2	192.29031 +/- 131.041
1	3	76.89805 +/- 57.806
1	6	0.00000 +/- 0.000

Las constantes elásticas anteriores cumplen las relaciones C_{ij} para la estabilidad indicada en los criterios de Born: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ y $C_{33} (C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 < 0$,⁷³ por lo que, al permanecer sin la influencia de una presión externa, se considera que es una estructura estable. Conforme a lo mostrado en la tabla, $C_{33} > C_{11}$, los valores de estas constantes están relacionados con la resistencia en la dirección lineal de los parámetros de celda a y c, respectivamente, por lo que el material es menos compresible en dirección de c.

74

A partir de los valores de C_{ij} , se calcularon los valores del módulo de volumen (K), módulo de Young (E), módulo de corte o cizalla (G), coeficiente de Poisson (ν) por medio de las aproximaciones de Voigt-Reuss-Hill, donde el modelo de Voigt (V) y Reuss (R) asumen una deformación uniforme que representan los límites superior e inferior elástico, y el modelo de Hill (H) asume dichos límites y establece el valor promedio.⁷⁵ En la **Tabla 11** se enlistan los valores calculados.

Tabla 11. Valores calculados para el módulo de volumen (K), módulo de Young (E), módulo de corte (G) y coeficiente de Poisson (ν).

	Módulo de volumen (K) GPa	Módulo de Young (E) GPa	Módulo de corte (G) GPa	Coefficiente de Poisson (ν)	K/G
Voigt (V)	$K_V = 160.63$	$E_V = 322.78$	$G_V = 138.52$	$\nu_V = 0.1651$	$K_V/G_V = 1.159$
Reuss (R)	$K_R = 160.58$	$E_R = 130.24$	$G_R = 47.713$	$\nu_R = 0.36482$	$K_R/G_R = 3.365$
Hill (H)	$K_H = 160.61$	$E_H = 234.1$	$G_H = 93.116$	$\nu_H = 0.25706$	$K_H/G_H = 1.725$

Desde la **Tabla 11** se muestra un valor relativamente grande para C_{44} , al igual que el módulo de volumen y el de corte, por lo que se puede suponer que el material presenta considerable dureza.⁷⁶ Además, en la literatura se establece que cuando $K_H/G_H > 1.75$, se tiene un material dúctil;⁷⁷ en este caso no se cumple con el parámetro, ya que el valor de dicha relación es de 1.725, lo cual concuerda con la anterior suposición de dureza, sin embargo, esta deducción contradice lo reportado en la bibliografía.⁷⁰ En la **Figura 37** se muestran las gráficas de deformación del módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson en los planos xy, xz y yz, las cuales permiten vislumbrar la anisotropía del material para estos parámetros.^{70,78}

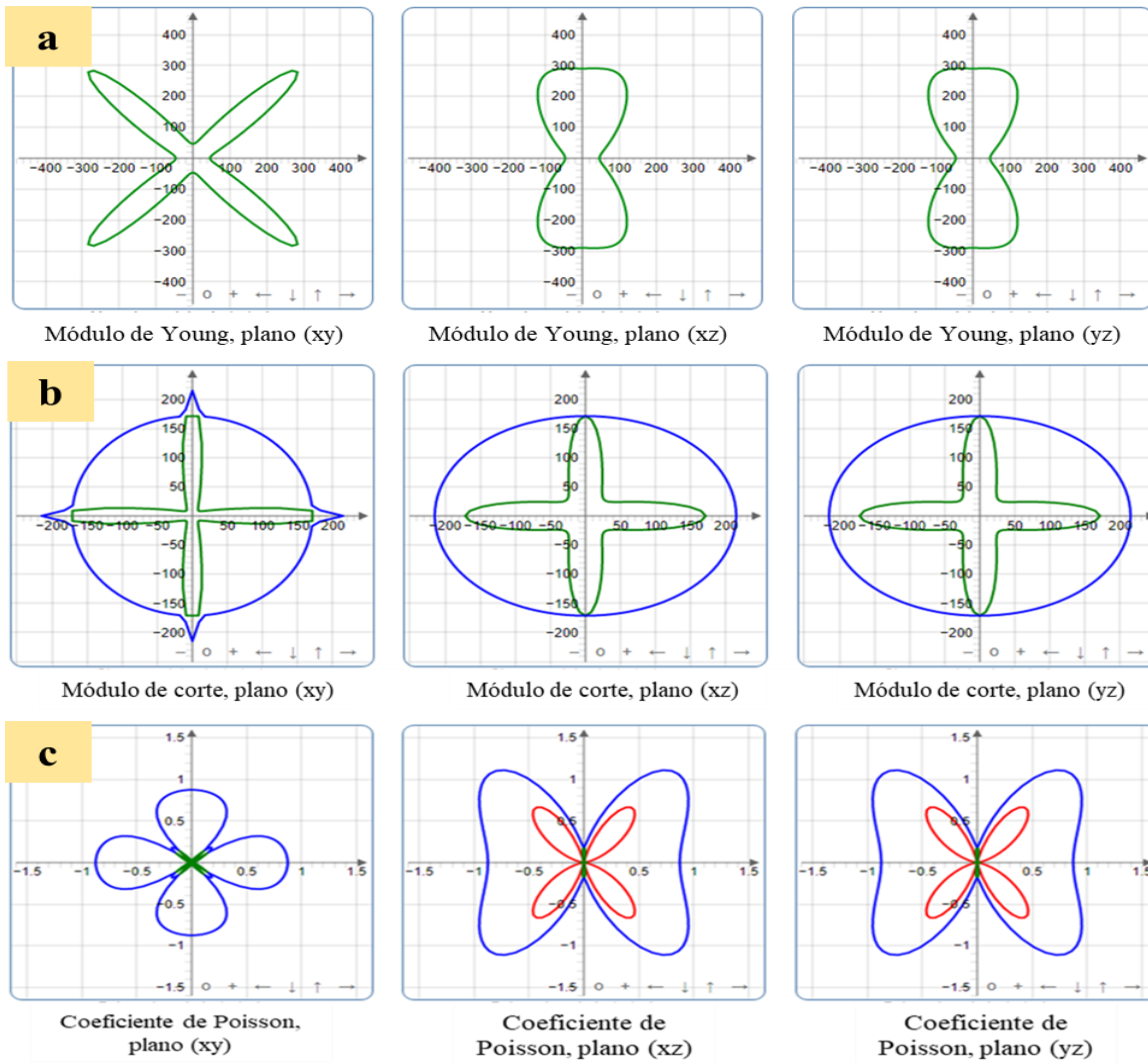


Figura 37. Gráficas de deformación del a) módulo de Young, b) módulo de corte y c) coeficiente de Poisson en los planos xy , xz y yz .

3.3.3 Estructura electrónica

Con CASTEP fue posible el estudio de la estructura de banda, así como la densidad parcial de estado (PDOS) del sistema, **Figura 38**. La estructura de bandas se muestra en un rango de -20.3 a 16 eV, en donde se observa que la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción va de 4.24 a 7.41 eV, formando dos band gaps por la banda intermedia que

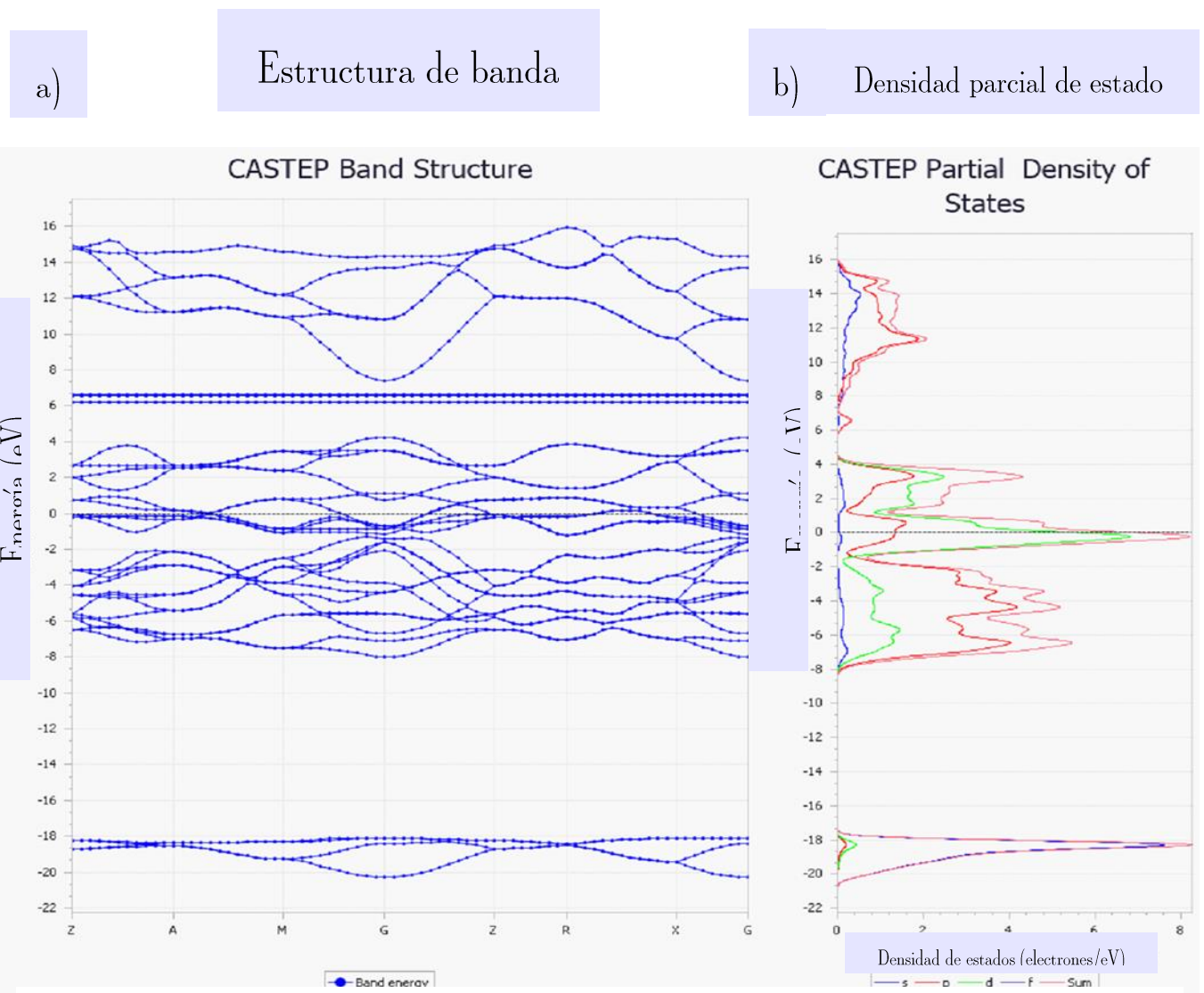


Figura 38. a) Estructura de bandas del MnO_2 , b) Densidad parcial de estado del MnO_2 .

va de 6.22 a 6.63 eV. Tanto en la banda de conducción, como en la banda intermedia, la principal contribución corresponde al orbital p. La banda de conducción se está formada desde los 7.41 hasta los 16 eV, mientras que la de valencia se compone por dos regiones, una de -20.3 a -18.1, cuya principal contribución es por los orbitales s; la otra de -8 a 4.24 eV, donde los orbitales que participan en mayor medida son los p del O y d del Mn.⁷⁹

Referencias

- (1) Ramsden, J. J. What Is Nanotechnology? In *Nanotechnology*; Elsevier, 2011; pp 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096447-8.00001-6>.
- (2) ABELSON, P. H. Materials Science and Engineering. *Science* (80-). **1988**, *239* (4836), 125–125. <https://doi.org/10.1126/science.239.4836.125>.
- (3) Wang, H.; Huang, R.; Ma, C.; Li, X.; Liu, C.; He, Q.; Wu, Z.; Ma, J.; Huangfu, X. Release of Deposited MnO₂ Nanoparticles from Aqueous Surfaces. *J. Environ. Sci.* **2020**, *90* (December), 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.12.011>.
- (4) Dong, Y.; Xue, Y.; Gu, W.; Yang, Z.; Xu, G. MnO₂ Nanowires/CNTs Composites as Efficient Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *837* (February), 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.012>.
- (5) Leong, Z. Y.; Yang, H. Y. A Study of MnO₂ with Different Crystalline Forms for Pseudocapacitive Desalination. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (14), 13176–13184. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20880>.
- (6) Sun, L.; Li, N.; Zhang, S.; Yu, X.; Liu, C.; Zhou, Y.; Han, S.; Wang, W.; Wang, Z. Nitrogen-Containing Porous Carbon/ α -MnO₂ Nanowires Composite Electrode towards Supercapacitor Applications. *J. Alloys Compd.* **2019**, *789*, 910–918. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.100>.
- (7) Cui, M.; Li, Y.; Wang, X.; Wang, J.; Shen, M. Effect of Preparation Method on MnO_x-CeO₂ catalysts for NO Oxidation. *J. Rare Earths* **2013**, *31* (6), 572–576. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60322-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60322-6).
- (8) Hadfield, D. . Materials for Permanent Magnets. *Mater. Des.* **1987**, *8* (6), 307–314.

[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(87\)90080-X](https://doi.org/10.1016/0261-3069(87)90080-X).

- (9) Gong, Z.; Wang, J.; Zhang, K.; Li, B.; Wu, W. Complex Rare-Earth Oxides Leached from the Rare-Earth Concentrate to Prepare the Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃. *Miner. Eng.* **2020**, *146* (November 2019), 106135. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106135>.
- (10) Hou, Z.; Pei, W.; Zhang, X.; Zhang, K.; Liu, Y.; Deng, J.; Jing, L.; Dai, H. Rare Earth Oxides and Their Supported Noble Metals in Application of Environmental Catalysis. *J. Rare Earths* **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.011>.
- (11) Zhao, H.; Zhang, G.; Zhang, Q. MnO₂/CeO₂ for Catalytic Ultrasonic Degradation of Methyl Orange. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (3), 991–996. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.12.002>.
- (12) Sun, Q.; Fu, Z.; Yang, Z. Effects of Rare-Earth Doping on the Ionic Conduction of CeO₂ in Solid Oxide Fuel Cells. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (4), 3707–3711. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.149>.
- (13) Xia, C.; Wang, B.; Ma, Y.; Cai, Y.; Afzal, M.; Liu, Y.; He, Y.; Zhang, W.; Dong, W.; Li, J.; Zhu, B. Industrial-Grade Rare-Earth and Perovskite Oxide for High-Performance Electrolyte Layer-Free Fuel Cell. *J. Power Sources* **2016**, *307*, 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.086>.
- (14) Zhang, H.; Gu, J.; Tong, J.; Hu, Y.; Guan, B.; Hu, B.; Zhao, J.; Wang, C. Hierarchical Porous MnO₂/CeO₂ with High Performance for Supercapacitor Electrodes. *Chem. Eng. J.* **2016**, *286*, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.057>.
- (15) Ma, Y.; Mu, B.; Yuan, D.; Zhang, H.; Xu, H. Design of MnO₂/CeO₂-MnO₂ Hierarchical Binary Oxides for Elemental Mercury Removal from Coal-Fired Flue Gas. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *333*, 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.032>.

- (16) Du, H.; Wang, Y.; Arandiyani, H.; Younis, A.; Scott, J.; Qu, B.; Wan, T.; Lin, X.; Chen, J.; Chu, D. Design and Synthesis of CeO₂ Nanowire/MnO₂ Nanosheet Heterogeneous Structure for Enhanced Catalytic Properties. *Mater. Today Commun.* **2017**, *11*, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.03.002>.
- (17) Lan, B.; Yu, L.; Lin, T.; Cheng, G.; Sun, M.; Ye, F.; Sun, Q.; He, J. Multifunctional Free-Standing Membrane from the Self-Assembly of Ultralong MnO₂ Nanowires. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (15), 7458–7464. <https://doi.org/10.1021/am401774r>.
- (18) Qiu, Z.; Tian, Q.; Zhang, T.; Yang, D.; Qiu, F. Fabrication of Dynamic Zero-Valent Iron/MnO₂ Nanowire Membrane for Efficient and Recyclable Selenium Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *230* (July 2019), 115847. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115847>.
- (19) Benito, J. M.; Conesa, A.; Rodríguez, M. A. Membranas Cerámicas. Tipos, Métodos de Obtención y Caracterización. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* **2004**, *43* (5), 829–842. <https://doi.org/10.3989/cyv.2004.v43.i5.410>.
- (20) Giwa, A.; Jung, S. M.; Ahmed, M.; Fang, W.; Kong, J.; Hasan, S. W. Selectivity of Nanoporous MnO₂ and TiO₂ Membranes for Residual Contaminants in Treated Wastewater. *Chem. Eng. Technol.* **2018**, *41* (2), 413–420. <https://doi.org/10.1002/ceat.201700376>.
- (21) Selim, M. S.; Hao, Z.; Jiang, Y.; Yi, M.; Zhang, Y. Controlled-Synthesis of β -MnO₂ Nanorods through a γ -Manganite Precursor Route. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *235* (June), 121733. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121733>.
- (22) Stewart, K. M. Physical Properties of Water. *Encycl. Inl. Waters* **2009**, 148–154. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00007-7>.
- (23) Brown, R.; McDonald, R. The Future of Urban Clean Water and Sanitation. *One Earth*

- 2019, 1 (1), 10–12. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2019.08.010>.
- (24) UNESCO. *El Valor Del Agua*; 2021.
- (25) Ambiente, M. *Informe de Medio Ambiente. Agua.*; 2018; Vol. 18.
- (26) SEMARNAT. NOM-001-SEMARNAT-2021 Que Establece Los Límites Permisibles de Contaminantes En Las Descargas Deaguas Residuales En Cuerpos Receptores Propiedad de La Nación. Diario Oficial de la Federación 2022, pp 1–17.
- (27) SEMARNAT. NOM-002-SEMARNAT-1997, Que Establece Los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes En Las Descargas de Aguas Residuales a Los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal. Diario Oficial de la Federación 1998, pp 4–10.
- (28) Earnhart, D. *Water Pollution from Industrial Sources*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2013; Vol. 3–3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375067-9.00091-7>.
- (29) Tarazona, J. V. *Pollution, Water*, Third Edit.; Elsevier, 2014; Vol. 3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00532-7>.
- (30) Harikishore Kumar Reddy, D. *Water Pollution Control Technologies*; Elsevier, 2017; Vol. 4. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10163-0>.
- (31) Achterberg, E. P.; Browning, T. J.; Gledhill, M.; Schlosser, C.; Helmholtz, G. *Transition Metals and Heavy Metal Speciation* ☆; Elsevier Inc., 2018; Vol. 6. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11394-6>.
- (32) Plateau, C. Transition Metals Production: V , Cr , Mn ,. 1903, 1–6.
- (33) Avila, D. S.; Federal, U.; Grande, R. Manganese. 2016, 637–640. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00441-4>.
- (34) Kemmintt, R. D. W. Manganese. 1967, 12 (1955), 771–876. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-018870-6.50005-6>.

- (35) Wang, X.; Li, Y. Synthesis and Formation Mechanism of Manganese Dioxide Nanowires/Nanorods. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9* (1), 300–306. <https://doi.org/10.1002/chem.200390024>.
- (36) Liu, J.; Younesi, R.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Zhu, J. Pt/ α -MnO₂ Nanotube: A Highly Active Electrocatalyst for Li-O₂ Battery. *Nano Energy* **2014**, *10*, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.022>.
- (37) Li, G.; Jiang, L.; Pang, H.; Peng, H. Synthesis of γ -MnO₂ Single-Crystalline Nanobelts. *Mater. Lett.* **2007**, *61* (16), 3319–3322. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.021>.
- (38) Nanorods, M.; K, M. R. K.; Prabakaran, P.; Madhavan, J.; Antony, M. V. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis, Structural and Dielectric Studies of One-Dimensional. *Mater. Today Proc.* **2019**, *8*, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.095>.
- (39) Xue, X. Y.; Xing, L. L.; Wang, Y. G.; Wang, T. H. Preparation, Characterization and Electrical Transport Properties of Individual α -MnO₂ and β -MnO₂ Nanorods. *Solid State Sci.* **2009**, *11* (12), 2106–2110. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.022>.
- (40) Liu, X. M.; Fu, S. Y.; Huang, C. J. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties of β -MnO₂ Nanorods. *Powder Technol.* **2005**, *154* (2–3), 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.05.004>.
- (41) Wang, W.; Kan, Y.; Yu, B.; Pan, Y.; Liew, K. M.; Song, L.; Hu, Y. Synthesis of MnO₂ Nanoparticles with Different Morphologies and Application for Improving the Fire Safety of Epoxy. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *95*, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.009>.
- (42) Cheng, C.; Chen, F.; Yi, H.; Lai, G. CeO₂ Mesoporous Microspheres for High Performance Supercapacitors and Lithium-Ion Batteries. *J. Energy Storage* **2021**, *35*

- (January), 102305. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102305>.
- (43) Santamaria, M. R. *Industria Alimentaria: Tecnologías Emergentes*; Edicions UPC, Ed.; Polítext / Agroalimentaria; Universitat Politècnica de Catalunya. Iniciativa Digital Politècnica, 2005.
- (44) Guizard, C. Clasificación de Las Membranas y de Los Procesos Que Las Utilizan. *Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos*. Laboratorio FIRP, Escuela de ingeniería química, Universidad de los Andes 1999, p 37.
- (45) Saavedra, A.; Romero, J. Síntesis y Caracterización de Membranas de Ultrafiltración, Universidad de Santiago de Chile, 2003.
- (46) Yue, X.; Zhang, T.; Yang, D.; Qiu, F.; Li, Z. Ultralong MnO₂ Nanowire Enhanced Multiwall Carbon Nanotube Hybrid Membrane with Underwater Superoleophobicity for Efficient Oil-in-Water Emulsions Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (31), 10439–10447. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02577>.
- (47) He, Z.; Xia, D.; Huang, Y.; Tan, X.; He, C.; Hu, L.; He, H.; Zeng, J.; Xu, W.; Shu, D. 3D MnO₂ Hollow Microspheres Ozone-Catalysis Coupled with Flat-Plate Membrane Filtration for Continuous Removal of Organic Pollutants: Efficient Heterogeneous Catalytic System and Membrane Fouling Control. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *344*, 1198–1208. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.024>.
- (48) Wang, Q.; Ma, C.; Tang, J.; Zhang, C.; Ma, L. Eggshell Membrane-Templated MnO₂ Nanoparticles: Facile Synthesis and Tetracycline Hydrochloride Decontamination. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2679-y>.
- (49) Cevantes, M. A. Y. MEMBRANAS BASADAS EN POLISULFONA SULFONADA PARA ULTRAFILTRACIÓN Y ÓSMOSIS INVERSA, Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., 2016.

- (50) Huang, X.; Zhao, G.; Chang, Y.; Wang, G.; Irvine, J. T. S. Nanocrystalline CeO_{2-δ} Coated β-MnO₂ Nanorods with Enhanced Oxygen Transfer Property. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.197>.
- (51) Ahmed, K. A. M. Exploitation of KMnO₄ Material as Precursors for the Fabrication of Manganese Oxide Nanomaterials . *J. Taibah Univ. Sci.* **2016**, *10* (3), 412–429. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.06.005>.
- (52) Cao, G.; Su, L.; Zhang, X.; Li, H. Hydrothermal Synthesis and Catalytic Properties of α- and β-MnO₂ Nanorods. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45* (4), 425–428. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.016>.
- (53) Cui, H. J.; Huang, H. Z.; Fu, M. L.; Yuan, B. L.; Pearl, W. Facile Synthesis and Catalytic Properties of Single Crystalline β-MnO₂ Nanorods. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (14), 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.05.013>.
- (54) Cheng, F.; Zhao, J.; Song, W.; Li, C.; Ma, H.; Chen, J.; Shen, P. Facile Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (5), 2038–2044. <https://doi.org/10.1021/ic051715b>.
- (55) Bayoudh, A.; Etteyeb, N.; Sediri, F. Hydrothermal Synthesis , Physico-Chemical Characterization and Electrochemical Behavior of B-MnO₂ Nanorods. *Bayoudh, A., Etteyeb, N., Sediri, F. (2016). Hydrothermal Synth. , physico-chemical Charact. Electrochem. Behav. B-MnO₂ nanorods. Am. J. Nanosci. 2(1), 1–7. https://doi.org/10.11648/j.ajn.20160201.11American Journ 2016, 2 (1), 1–7. https://doi.org/10.11648/j.ajn.20160201.11.*
- (56) Balakumar, V.; Ryu, J. W.; Kim, H.; Manivannan, R.; Son, Y. A. Ultrasonic Synthesis of α-MnO₂ Nanorods: An Efficient Catalytic Conversion of Refractory Pollutant, Methylene Blue. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *62*, 104870.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104870>.

- (57) Lin, Z.; Xiang, X.; Chen, K.; Peng, S.; Jiang, X.; Hou, L. Facile Synthesis of MnO₂ Nanorods Grown on Porous Carbon for Supercapacitor with Enhanced Electrochemical Performance. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *540*, 466–475. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.053>.
- (58) Yang, Z.; Zhou, C.; Zhang, W.; Li, H.; Chen, M. β -MnO₂ Nanorods: A New and Efficient Catalyst for Isoamyl Acetate Synthesis. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *356* (1–3), 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.007>.
- (59) Ch, F.; F, D. Caracterización Por SEM , EDS y Micro-Raman de La Influencia de La Relación Molar SiO₂ / Al₂O₃ y Temperatura de Reducción Sobre El Sistema CuZSM5. **2014**, *60* (October), 340–349.
- (60) Orellana, A. M. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X (XEDS). **2010**, pp 1–11.
- (61) Musil, M.; Choi, B.; Tsutsumi, A. Morphology and Electrochemical Properties of α -, β -, γ -, and δ -MnO₂ Synthesized by Redox Method . *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (10), A2058–A2065. <https://doi.org/10.1149/2.0201510jes>.
- (62) Sholl, D. S.; Steckel, J. A. What Is Density Functional Theory? In *Density Functional Theory*; 2009; pp 1–33. <https://doi.org/10.1002/9780470447710.ch1>.
- (63) Science, M. La Teoría Del Funcional de La Densidad y Sus Aplicaciones En La Ciencia de Materiales Density Functional Theory and Its Applications in Materials. **2021**, No. 67, 52–63.
- (64) Milman, V.; Refson, K.; Clark, S. J.; Pickard, C. J.; Yates, J. R.; Gao, S.-P.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Perlov, A.; Segall, M. D. Electron and Vibrational

- Spectroscopies Using DFT, Plane Waves and Pseudopotentials: CASTEP Implementation. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *954* (1–3), 22–35. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.12.040>.
- (65) Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220* (5/6), 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- (66) English, C. A.; Hyde, J. M.; Robert Odette, G.; Lucas, G. E.; Tan, L. *Research Tools: Microstructure, Mechanical Properties, and Computational Thermodynamics*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00004-6>.
- (67) Ninla Elmawati Falabiba; Anggaran, W.; Mayssara A. Abo Hassanin Supervised, A.; Wiyono, B. .; Ninla Elmawati Falabiba; Zhang, Y. J.; Li, Y.; Chen, X. *Fundamentals of Modern Manufacturing*, 4th Editio.; 2014; Vol. 5.
- (68) Wolfgang Bauer, G. D. W. *Física Para Ingeniería y Ciencias*; Hill, M. G., Ed.; 2014.
- (69) Studio, M. Modules Tutorials Materials Studio 2017. *Tutorial*. 2016.
- (70) Ma, S.; Ye, X.; Jiang, X.; Cen, W.; Jiang, W.; Wang, H. First Principles Calculation of Mechanical, Dynamical and Thermodynamic Properties of MnO₂ with Four Crystal Phases. *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 157007. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157007>.
- (71) Linares Fuentes, T. C.; Garrido Schaeffer, C. J. A.; More, W.; Cornejo, N. F.; Tamayo, A.; Rubio, J. Teoría Del Funcional de La Densidad En Cristales de Silicato de Potasio. Aplicación Al Cálculo de Propiedades Mecánicas y Microdureza Vickers En Vidrios. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2020**, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.08.001>.

- (72) Kholil, M. I.; Bhuiyan, M. T. H. A Theoretical (DFT) Study of Structural, Mechanical and Thermodynamic Properties of Manganese Arsenides CsMn₄As₃ and RbMn₄As₃. *Comput. Condens. Matter* **2021**, *26*, e00526. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00526>.
- (73) Chepkoech, M.; Joubert, D. P.; Amolo, G. O. First Principles Calculations of the Thermoelectric Properties of α -MnO₂ and β -MnO₂. *Eur. Phys. J. B* **2018**, *91* (12), 301. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90321-4>.
- (74) Montero, D. A. J. Estudio Mecano-Cuántico de Materiales Desde Primeros Principios: Propiedades Elásticas y Estabilidad Del EuVO 4, Universidad de La Laguna, 2014.
- (75) Scholtzová, E.; Tunega, D. Prediction of Mechanical Properties of Grafted Kaolinite – A DFT Study. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *193* (May), 105692. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105692>.
- (76) Joshi, H.; Vu, T. V.; Hieu, N. N.; Khenata, R.; Rai, D. P. Mechanical and Thermodynamical Properties of Fe₂CoAl a Full-Heusler Alloy under Hydrostatic Pressure: A DFT Study. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *270* (March), 124792. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124792>.
- (77) Benamrani, A.; Daoud, S.; Abdus Salam, M. M.; Rekab-Djabri, H. Structural, Elastic and Thermodynamic Properties of YRh: DFT Study. *Mater. Today Commun.* **2021**, *28*, 102529. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102529>.
- (78) Gaillac, R.; Pullumbi, P.; Coudert, F.-X. ELATE: An Open-Source Online Application for Analysis and Visualization of Elastic Tensors. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (27), 275201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201>.
- (79) Wilmer Y. Córdoba, Willian O. Sosa, José C. Otálora, Maria A. Puerto, Gabriel A. Fonseca, J. A. R. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y

ELECTRÓNICAS DE LA FASE (P 4(2)/M_{nm}) DEL MnO₂ STRUCTURAL. *Av. en Ciencias e Ing.* 2012, 3 (4), 125–130.