



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
NANOESTRUCTURADOS (CN<sub>x</sub> y CST): REMOCIÓN DE  
CADMIO**

Tesis que presenta

**Guillermo Andrade Espinosa**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Aplicadas**

En la opción de

**Ciencias Ambientales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., Septiembre de 2007



## Constancia de Aprobación de la Tesis

La tesis "ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (CN<sub>x</sub> y CST): REMOCIÓN DE CADMIO" presentada para obtener el Grado de de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Guillermo Andrade Espinosa** y aprobada el **14 de Septiembre de 2007** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez  
Director de la tesis

Dr. Elías Razo Flores  
Sinodal

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Sinodal

M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez.  
Sinodal

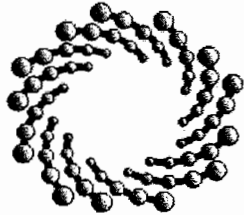


## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-202444) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo de investigación fue financiado por los proyectos “Fondos Mixtos CONACyT-Estado de Puebla (Clave: PUE-2004-C02-5)” y “Fondos CONACyT-Investigación Básica (Clave: SEP-2004-C01-45764)”.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 012 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 14 días del mes de septiembre del año 2007, se reunió a las 18:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Elías Razo Flores</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Roberto Leyva Ramos</b>	<b>Secretario</b>	<b>UASLP</b>
<b>M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José René Rangel Méndez</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó el C.

**Guillermo Andrade Espinosa**

sobre la Tesis intitulada:

*Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. José René Rangel Méndez**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 20:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fé el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 14 días del mes de septiembre de 2007.

**L.C.C. Ivonne Lizbeth Cuevas Velez**  
Jefa del Departamento de Asuntos Escolares

**Dr. Marcial Benavilla Marín**  
Secretario Académico



# Contenido

Constancia de aprobación de Tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	viii
Nomenclatura	x
Resumen	xii
Abstract	xiv

Capítulo	Nombre	Pag.
1	Introducción	1
2	Revisión Bibliográfica	3
	2.1 Materiales nanoestructurados.	3
	2.1.1 Nanotubos de carbono.	3
	2.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono.	4
	2.1.2.1 Método de deposición química de vapor.	4
	2.1.2.2 Método de descarga de arco.	5
	2.1.2.3 Método de ablación en láser.	6
	2.1.3 Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN <sub>x</sub> ).	7
	2.1.4 Nanofibras de carbono.	8
	2.1.4.1 Nanofibras cónicas de carbono.	10
	2.1.4.2 Síntesis de nanofibras cónicas de carbono.	10
	2.1.5 Aplicaciones de las nanoestructuras de carbono (CNEs).	11
	2.1.6 Modificación de los materiales nanoestructurados.	13
	2.1.6.1 Activación química térmica.	14
	2.1.6.2 Modificación electroquímica.	17
	2.1.6.3 Modificación fotoquímica.	17
	2.1.6.4 Modificaciones por reacciones de radicales libres.	18
	2.1.7 Uso de materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados.	18
	2.1.8 Fundamentos de adsorción.	20
	2.1.8.1 Isotermas de adsorción.	21
	2.1.8.1.1 Isoterma de Langmuir.	21
	2.1.8.1.2 Isoterma de Freundlich.	22
	2.1.9 Adsorción de metales sobre nanotubos de carbono.	23
3	Descripción del problema.	27
4	Materiales, sustancias y aparatos.	28

4.1	Nanoestructuras de carbono.	28
4.2	Reactivos y soluciones valoradas.	28
4.3	Soluciones patrón y reactivos.	29
4.4	Equipo analítico.	29
4.5	Equipo utilizado para oxidar nanoestructuras de carbono en fase líquida.	30
4.6	Adsorbedor experimental para medir isothermas de adsorción.	31
5	Metodología experimental.	32
5.1	Método para modificar las nanoestructuras de carbono con HNO <sub>3</sub> .	32
5.2	Método para modificar las nanoestructuras de carbono con aire.	32
5.3	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).	33
5.4	Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR).	33
5.5	Caracterización por fisisorción de nitrógeno.	34
5.6	Caracterización por análisis termogravimétrico.	35
5.7	Determinación de sitios activos.	36
5.8	Determinación del punto de carga cero (PCC) y distribución de carga superficial.	37
5.9	Método para obtener los datos experimentales de las isothermas de adsorción de cadmio.	38
6	Resultados y discusión.	40
6.1	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersa de Rayos-X (EDX).	40
6.2	Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR).	42
6.3	Análisis termogravimétrico.	44
6.4	Caracterización por fisisorción de nitrógeno.	47
6.5	Determinación de sitios activos.	50
6.6	Determinación del punto de carga cero (PCC) y distribución de carga superficial.	54
6.7	Adsorción de Cd sobre las CNEs.	56
	6.7.1 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de cadmio sobre CNEs.	58
	6.7.2 Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción de cadmio sobre CNEs.	61
	6.7.3 Resultados preliminares del efecto de la materia orgánica en la isoterma de adsorción de cadmio sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h.	63
7	Conclusiones.	65
8	Referencias.	67

## Lista de Tablas

No.	Nombre de la Tabla	Pág.
4.1	Características de los reactivos.	28
4.2	Instrumentos y equipos.	29
6.1	Análisis químico de las CNEs.	42
6.2	Propiedades de textura de las CNEs.	50
6.3	Sitios activos presentes en la superficie de las CNEs modificadas con $\text{HNO}_3$ .	51
6.4	Sitios activos presentes en la superficie de las CNEs modificadas con aire seco y aire húmedo.	53
6.5	Punto de carga cero de las CNEs.	55

## Lista de Figuras

No.	Titulo de la Figura	Pág.
2.1	(A) Nanotubo de Carbono Monopared; (B) Nanotubo de Carbono Multipared.	4
2.2	Esquema de un dispositivo experimental para producir $CN_x$ por deposición química de vapor CVD.	5
2.3	Esquema de un dispositivo de descarga de arco eléctrico para la producción de fullerenos y CNTs.	6
2.4	Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando la técnica láser.	7
2.5	Nanotubos de carbono tipo bambú ( $CN_x$ ).	8
2.6	Diferentes morfologías de las nanofibras de carbono.	9
2.7	Nanofibras cónicas de carbono (CST).	10
2.8	Tipos de defectos de los nanotubos de carbono.	15
4.1	Reactor para llevar a cabo la oxidación de nanoestructuras de carbono.	31
4.2	Adsorbedor experimental de lote.	31
6.1	Micrografías: $CN_x$ (A), $CN_x$ Ox 3h (B), CST (C), CST Ox 3 h (D).	40
6.2	Espectros de infrarrojo de los $CN_x$ y $CN_x$ Ox 3 h.	43
6.3	Espectros de infrarrojo de los CST antes y después de su modificación con $HNO_3$ .	43
6.4	Curva de pérdida de peso de CST modificadas con aire seco.	44
6.5	Curva de pérdida de peso de los $CN_x$ y velocidad de pérdida de peso.	45
6.6	Curva de pérdida de peso de los $CN_x$ Ox 3 h y velocidad de pérdida de peso.	45



6.7	Curva de pérdida de peso de las CST y velocidad de pérdida de peso.	46
6.8	Curva de pérdida de peso de las CST Ox 3 h y velocidad de pérdida de peso.	47
6.9	Adsorción de N <sub>2</sub> sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h.	47
6.10	Acumulación del volumen de poro de los CN <sub>x</sub> Ox 3 h.	49
6.11	Distribución de carga superficial de las CNEs Ox 3 h.	55
6.12	Adsorción de Cd <sup>2+</sup> de los CN <sub>x</sub> a una concentración inicial de 60 mg/L, pH 6 y 25°C.	56
6.13	Adsorción de Cd <sup>2+</sup> de las CST a una concentración inicial de 70 mg/L, pH 6 y 25°C.	57
6.14	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h.	58
6.15	Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CST Ox 3 h.	59
6.16	Isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CST -20% AH y CN <sub>x</sub> -20% AH a pH 7 y 25°C.	60
6.17	Isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h, CST Ox 3 h, F-400 (Rangel-Méndez, 1997), Quitosano (Monroy, 2006) y Clinoptilolita (Berber <i>et al.</i> , 2006) a pH 7 y 25°C.	61
6.18	Isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h a pH 7, 25 y 35°C.	62
6.19	Isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CST Ox 3 h a pH 7, 25 y 35°C.	62
6.20	Isotermas de adsorción de Cd <sup>2+</sup> sobre CN <sub>x</sub> Ox 3 h en agua desionizada y clarificada a pH 7 y 25°C.	63

## Nomenclatura

Å	Amstrong
AH	Aire húmedo
AS	Aire seco
BET	Área específica
CCVD	Deposición química catalítica de vapor
CNEs	Nanoestructuras de carbono (CN <sub>x</sub> y CST)
CNFs	Nanofibras de carbono
CNTs	Nanotubos de carbono
CN <sub>x</sub>	Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno
CN <sub>x</sub> -10% AH	CN <sub>x</sub> oxidados con aire húmedo perdiendo el 10% de peso
CN <sub>x</sub> -10% AS	CN <sub>x</sub> oxidados con aire seco perdiendo el 10% de peso
CN <sub>x</sub> -20% AH	CN <sub>x</sub> oxidados con aire húmedo perdiendo el 20% de peso
CN <sub>x</sub> -20% AS	CN <sub>x</sub> oxidados con aire seco perdiendo el 20% de peso
CN <sub>x</sub> -40% AS	CN <sub>x</sub> oxidados con aire seco perdiendo el 40% de peso
CN <sub>x</sub> Ox 1 h	CN <sub>x</sub> Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante una hora
CN <sub>x</sub> Ox 2 h	CN <sub>x</sub> Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante dos horas
CN <sub>x</sub> Ox 3 h	CN <sub>x</sub> Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante tres horas
CST	Nanofibras cónicas de carbono
CST -10% AH	CST oxidados con aire húmedo perdiendo el 10% de peso
CST -10% AS	CST oxidados con aire seco perdiendo el 10% de peso
CST -20% AH	CST oxidados con aire húmedo perdiendo el 20% de peso
CST -20% AS	CST oxidados con aire seco perdiendo el 20% de peso
CST -40% AS	CST oxidados con aire seco perdiendo el 40% de peso
CST Ox 1 h	CST Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante una hora
CST Ox 2 h	CST Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante dos horas
CST Ox 3 h	CST Oxidados con HNO <sub>3</sub> durante tres horas
CVD	Deposición química de vapor
EDX	Energía dispersa de Rayos-X
FTIR	Espectrofotometría de absorción en el infrarrojo

GPa	Gigapascales
IUPAC	Unión Internacional de Química Básica y Aplicada
máx	Máximo
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
mín	Mínimo
MWCNTs	Nanotubos de carbono de múltiples capas
nm	Nanómetros = $10^{-9}$
NOM	Materia orgánica natural
PAC	Carbón activado en polvo
PCC	Punto de carga cero
SWCNTs	Nanotubos de carbono de una capa
TGA	Analizador termogravimétrico
TOC	Carbono orgánico total
TPa	Terapascal
USEPA	Agencia de protección al ambiente de Estados Unidos
$\mu\text{m}$	Micrómetros = $10^{-6}$

# Resumen

## ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS (CN<sub>x</sub> y CST): REMOCIÓN DE CADMIO

Guillermo Andrade Espinosa  
División de Ciencias Ambientales  
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

PALABRAS CLAVE: nanoestructuras, modificación, adsorción, metales pesados.

En esta investigación se modificaron nanotubos de carbono tipo bambú (CN<sub>x</sub>), y nanofibras cónicas de carbono (CST) con ácido nítrico a 85° C, de una a tres horas, así como con aire a alta temperatura (~400°C) en un analizador termogravimétrico. Las nanoestructuras de carbono se caracterizaron antes y después de su oxidación a través de SEM, EDX, FTIR, área específica (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y titulación ácido-base. Además, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de cadmio sobre las nanoestructuras en reactores en lote. También se investigaron los efectos de pH, T, y NOM en la capacidad de adsorción de cadmio. El efecto de la materia orgánica se determinó utilizando agua clarificada con una concentración de TOC de aproximadamente 13 ppm. Los resultados arrojados por EDX y FTIR mostraron un incremento apreciable en el contenido de oxígeno de los CN<sub>x</sub> y las CST modificados durante tres horas con HNO<sub>3</sub>, lo cual se reflejó en un aumento de 1.92 y 1.35 mmol/g, respectivamente, de sitios ácidos totales y en un cambio en el punto de carga cero (PCC) de 2.5 unidades hacia valores ácidos de pH. Por otra parte, se encontró que las nanoestructuras modificadas en aire a alta temperatura (~400°C) también incrementaron su densidad de sitios ácidos totales pero en menor cantidad comparado con la oxidación ácida. Además, el área específica de las nanoestructuras, en general, disminuyó de 79.9 a 73.6 m<sup>2</sup>/g para los CN<sub>x</sub> y de 33.3 a 26.8 m<sup>2</sup>/g para las CST conforme el tiempo de oxidación aumentó. Los experimentos de adsorción en lote reportaron que la capacidad de adsorción de cadmio de las nanoestructuras modificadas es significativamente afectada por el pH de la solución. Se encontró que la remoción de Cd de los CN<sub>x</sub> Ox 3 h y CST Ox 3 h aumenta 4 y 2 veces al incrementar el pH de 5 a 7, respectivamente. Por otra parte, se observó que al aumentar la temperatura de 25 a 35°C disminuyó la capacidad de remoción de Cd de 32.4 y 15.9 mg/g para los CN<sub>x</sub> Ox 3 h y de 21.8 y 14.9 mg/g para las CST Ox 3 h, respectivamente. La capacidad de adsorción de Cd se redujo aproximadamente un 60% en presencia de NOM mediante los CN<sub>x</sub> Ox 3 h. Además, la capacidad de adsorción de las nanoestructuras modificadas con aire es significativamente menor (60 y 40% para los CN<sub>x</sub> y CST, respectivamente) comparada con la de las nanoestructuras modificadas con HNO<sub>3</sub>. También se encontró que la capacidad de adsorción de cadmio de los CN<sub>x</sub> y CST oxidados por 3 h con HNO<sub>3</sub> es 4.2 y 2.9 veces mayor a la del carbón activado comercial F-400; 3.2 y 2.2 veces mayor a la del quitosano; 4 y 2.7 veces

mayor a la de la clinoptililita, respectivamente, a una concentración en el equilibrio de 70 mg/L, pH 7 y 25°C. Estos resultados indican que es posible introducir grupos oxigenados en la superficie de las nanoestructuras de carbono mediante la modificación con HNO<sub>3</sub> o con aire, lo cual permite que estos materiales tengan una aplicación potencial en la remoción de contaminantes, por ejemplo metales pesados, presentes en fase acuosa.

## Abstract

### Activation and characterization of nanostructured materials (CN<sub>x</sub> and CST): cadmium removal

G. Andrade-Espinosa  
Division of Environmental Sciences  
Institute for Scientific and Technological Research of San Luis Potosi

KEY WORDS: nanostructures, modification, adsorption, heavy metals.

In this research bamboo-type carbon nanotubes and cup-stacked-type carbon nanofibers were modified by nitric acid at 85°C from one to three hours and by air at high temperature (~400°C) in a thermogravimetric analyzer. The carbon nanostructures were characterized before and after oxidation by SEM, EDX, FTIR, surface area (BET), thermogravimetric analysis and acid/base titration. Plus cadmium adsorption experiments were carried out in batch reactors by using carbon nanostructures as adsorbent. Also the pH, temperature and natural organic matter (NOM) effect on the cadmium adsorption capacity was investigated. The NOM effect was determined by utilizing a clarified water with a TOC concentration of approximately 13 ppm. The results of EDX and FTIR showed an increase in oxygen content on the three hours acid modified carbon nanostructures CN<sub>x</sub> and CST, which was reflected in an increase of 1.92 and 1.35 mmol/g of total acid sites, respectively, and in a change of the point of zero charge (PCC) of 2.5 units to more acidic values of pH. On the other hand, it was found that the air modified carbon nanostructures increased their total acid sites concentration, but in less grade compared to the modified material by HNO<sub>3</sub>. In addition, the surface area of the carbon nanostructures, in general, decreased from 79.9 to 73.6 m<sup>2</sup>/g for CN<sub>x</sub> and from 33.3 to 26.8 m<sup>2</sup>/g for CST as the oxidation time rise. Batch sorption experiments reported that the adsorption capacity of the tailored carbon nanostructures was significantly affected by the solution pH: It was found that the cadmium uptake of the CN<sub>x</sub> Ox 3 h and CST Ox 3 h increased 4 and 2 times as the pH rise from 5 to 7, respectively. Also, the presence of NOM decreased the metal uptake of CN<sub>x</sub> Ox 3 h in 60%. It was also found that the adsorption capacity of the carbon nanostructures modified by air was lower compared with that showed by the oxidized material by HNO<sub>3</sub> (60 and 40% for the CN<sub>x</sub> and CST, respectively). On the other hand, the adsorption capacity of the three hours acid modified carbon nanostructures CN<sub>x</sub> and CST was 4.2 and 2.9 times higher than the commercial activated carbon F-400, 3.2 and 2.2 times higher than the chitosan and 4 and 2.7 times higher than clinoptilolite, accordingly, at an equilibrium concentration of 70 mg/L, pH 7 and 25°C. These findings indicated that it is possible to introduce oxygen-containing functional groups by HNO<sub>3</sub> or air on the carbon nanostructures studied herein, which allow them to have a potential application in the removal of contaminants (cations) presents aqueous phase.

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales nanoestructurados son aquellos que cuentan con al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm. De acuerdo a su estructura, estos materiales pueden ser clasificados como nanopartículas, nanofibras, nanotubos, materiales compuestos y superficies nanoestructuradas (Borm *et al.* 2006).

Un nanotubo ideal puede ser considerado como una red hexagonal de átomos de carbono que ha sido enrollada formando un tubo. Estos cilindros pueden tener longitudes de hasta cientos de micras pero su diámetro menor a 5 nm. Las nanofibras de carbono son muy parecidas a los nanotubos de carbono en lo que se refiere a su estructura y propiedades (Dresselhaus *et al.*, 2001).

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno ( $CN_x$ ) y las nanofibras cónicas de carbono (CST) son subclases de nanotubos y de nanofibras, respectivamente. Los  $CN_x$  son nanotubos a los cuales se les introduce cantidades traza de  $N_2$  en su estructura, y las CST son un nuevo tipo de nanofibra que exhibe morfología de copas cónicas de grafito truncadas y apiladas (Terrones, 2004; Endo *et al.*, 2003).

Los materiales nanoestructurados han atraído una atención gran debido a sus excelentes características fisicoquímicas y electromecánicas. Estos materiales tienen una amplia aplicación en sensores electroquímicos, catalizadores heterogéneos, dispositivos electrónicos y materiales compuestos. Además, los métodos de síntesis han mejorado considerablemente permitiendo que estos materiales sean producidos en grandes cantidades. Por ejemplo, es posible sintetizar 50 kg/día de nanotubos mediante el método de deposición química de vapor (Balasubramanian y Burghard, 2005).

La modificación de las nanoestructuras de carbono comenzó a ser investigada en los últimos años debido a que un tratamiento adicional a su síntesis puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas e incrementar las aplicaciones de estos materiales nanoestructurados; por ejemplo, se pueden utilizar como materiales adsorbentes.

La presencia de sitios activos oxigenados en la estructura del material adsorbente es fundamental en la remoción de metales pesados presentes en

solución acuosa mediante el proceso de adsorción. La oxidación es uno de los procesos que permite modificar los materiales carbonosos; éste introduciendo grupos funcionales en la estructura del material mediante gases y soluciones oxidantes (Bansal y Goyal, 2005). De esta manera, la superficie de las nanoestructuras es modificada adecuadamente para ser usada en una aplicación específica, tal como la adsorción.

Cantidades considerables de metales pesados se han descargado al medio ambiente desde el inicio de la industrialización. Consecuentemente, la concentración de metales tóxicos en ríos, lagos y océanos ha incrementado notablemente. El cadmio, en particular, ha sido identificado como uno de los contaminantes más tóxicos que causan severas enfermedades a la salud de los seres humanos, tales como enfisema, bronquitis obstructiva, fibrosis pulmonar y daños en el riñón (Galvao y Corey, 1987).

Varios procesos fisicoquímicos se pueden emplear en la remoción de cadmio disuelto en soluciones acuosas. La adsorción es uno de los procesos más utilizados en la eliminación de metales pesados gracias a su bajo costo y alta eficiencia.

El objetivo general de este estudio es modificar y caracterizar física y químicamente  $CN_x$  y CST, así como estudiar su capacidad de adsorción de cadmio presente en soluciones acuosas.



## CAPITULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiales nanoestructurados.

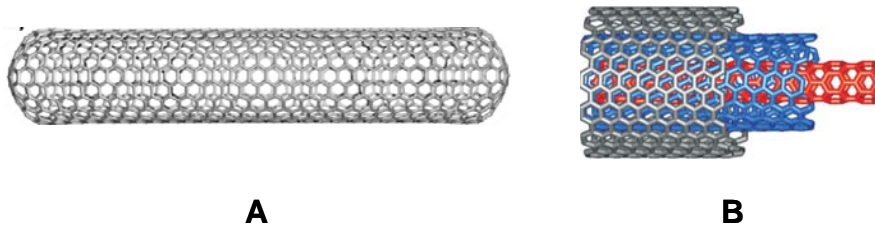
Los materiales nanoestructurados son materiales con uno o más componentes que tienen al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm e incluyen nanopartículas, nanofibras y nanotubos, materiales compuestos y superficies nanoestructuradas. Las nanopartículas son generalmente definidas como partículas microscópicas con al menos una dimensión menor a 100 nm, pero los aglomerados de las nanopartículas pueden tener diámetros mayores a 100 nm. Las nanofibras y nanotubos son subclases de las nanopartículas, tienen dos dimensiones menores a 100 nm y una tercera dimensión (axial) que puede ser mucho más grande (Borm *et al.*, 2006).

#### 2.1.1 Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son nanoestructuras únicas con extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas. Un nanotubo ideal puede ser considerado como una red hexagonal de átomos de carbono que ha sido enrollada formando un tubo. Estos tubos pueden tener longitud de hasta 10  $\mu\text{m}$  y con diámetros tan pequeños como 7 nm. Los CNTs pueden ser clasificados en dos tipos, dependiendo del número de paredes de grafito coaxiales que conforman su estructura. Un tipo son los CNTs de una sola pared, se les conoce como nanotubos de carbono monopared (SWCNTs) y son considerados la unidad estructural fundamental. El segundo tipo se integra cuando ésta unidad estructural forma bloques de nanotubos conteniendo varios tubos coaxiales los cuales incrementan su diámetro sobre un eje común. A estos bloques de nanotubos se les denominan nanotubos de carbono multipared (MWCNTs) (Dresselhaus *et al.*, 2001).

Iijima (1991) fue el primero en reportar la formación de los MWCNTs en un reactor Krätschmer–Huffman para sintetizar fullerenos, la obtención de los MWCNTs se realizó mediante el procedimiento de descarga de arco produciendo tubos de láminas de grafito que eran coaxiales en un intervalo de 2 hasta 50 nm, con espacio entre capas de aproximadamente 3.4 Å, diámetros de 4 a 30 nm y longitudes mayores a 1  $\mu\text{m}$ . El SWCNTs (Figura 2.1 inciso A) es una lámina de grafito enrollada formando un tubo con un diámetro de 1.4 nm.

Este diámetro de tubo es similar al diámetro de los fullerenos ( $C_{60}$ ). Los MWCNTs (Figura 2.1 inciso B) están constituidos por tubos concéntricos con espacios entre capas de  $3.4 \text{ \AA}$  y diámetros desde 10 hasta 20 nm. Las longitudes de estos dos tipos de tubos pueden ser de cientos de micrones. En términos de propiedades mecánicas los CNTs son los materiales más resistentes que existen en comparación con otros materiales sintetizados (xerogeles, zeolitas sintéticas, etc.). Un nanotubo tiene un modulo de Young de 1.2 TPa y un límite de resistencia que puede ser cientos de veces mayor que el del acero, lo cual les permite soportar grandes tensiones antes de la ruptura mecánica (Dai, 2002).



**Figura 2.1.** (A) Nanotubo de Carbono Monopared (Terrones, 2003); (B) Nanotubo de Carbono Multipared (Balasubramanian y Burghard, 2005).

### 2.1.2 Síntesis de nanotubos de carbono.

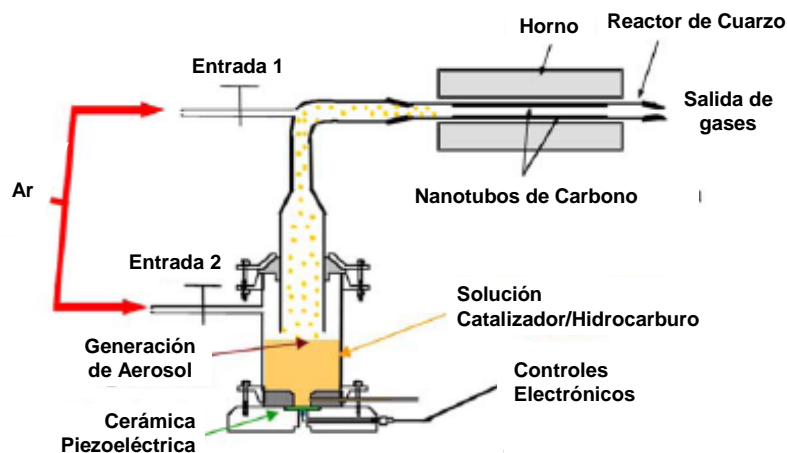
Una gran variedad de métodos para la síntesis de CNTs han sido desarrollados desde su descubrimiento. Los métodos más utilizados son deposición química de vapor (CVD) de hidrocarburos, descarga de arco y ablación en láser.

#### 2.1.2.1 Método de deposición química de vapor.

El método de deposición química de vapor (CVD) utiliza gases hidrocarburos como fuente de carbono para producir ambos tipos de CNTs (monopared y multipared) (Figura 2.2). El método de CVD ha sido utilizado exitosamente en la manufactura de fibras de carbono y filamentos por más de 20 años. El mecanismo general de crecimiento de un nanotubo en un proceso de CVD involucra la disociación de las moléculas del hidrocarburo mediante una reacción catalizada por la transición del catalizador metálico. Los átomos de carbono resultantes de la disociación se precipitan a un lado de las

partículas de catalizador, originando el crecimiento del nanotubo. Las especies catalíticas son generalmente nanopartículas constituidas por metales como Hierro, níquel, cobalto o aluminio. Para el crecimiento de nanotubos de múltiples capas, las fuentes de carbono que se utilizan son el metano, monóxido de carbono, etileno o acetileno y las temperaturas de crecimiento varían de 550 a 750°C. Un aspecto único de la técnica de CVD es su flexibilidad para sintetizar arreglos alineados de CNTs, controlando diámetro y longitud.

Este método ofrece varias ventajas, por lo que es la técnica comercialmente más viable debido a su extensa área uniforme de reacción y sus características claves de control tales como longitud y alineación; la ausencia de sustrato catalítico pre-estampado y de hidrógeno como gas acarreador; su baja temperatura de pirólisis y la simplicidad del sistema (Kamalakaran *et al.*, 2000). Sin embargo, los nanotubos de carbono sintetizados por este método tienden a tener altas densidades de defectos en su estructura, como pentágonos y heptágonos de átomos de carbono en sus paredes (Zeng y Zhou, 2006).

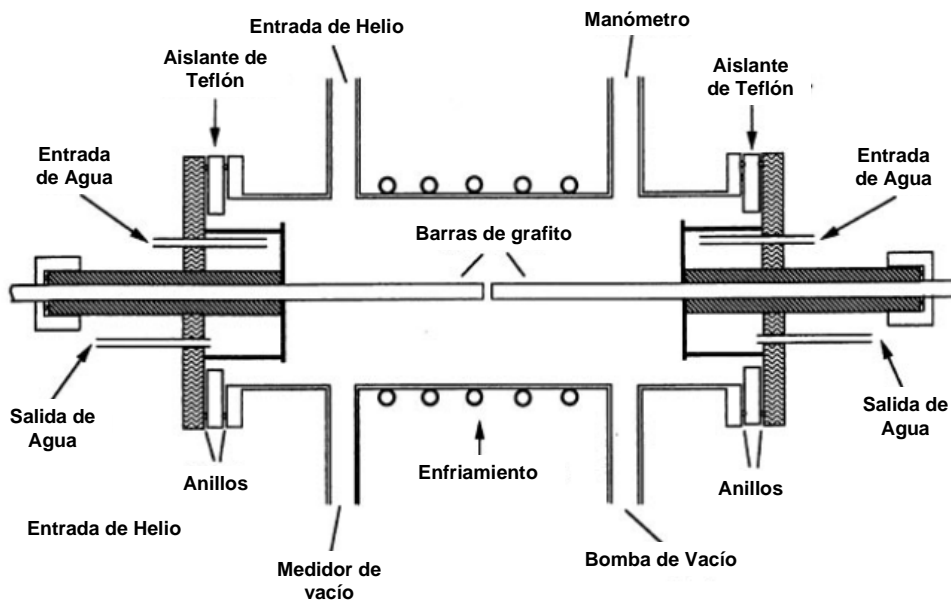


**Figura 2.2.** Esquema de un dispositivo experimental para producir  $CN_x$  por CVD (Pinault *et al.* 2005).

#### 2.1.2.2 Método de descarga de arco eléctrico.

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos y fue la primera técnica que se utilizó en la

producción de ambos tipos de CNTs. La técnica de descarga de arco involucra el uso de dos barras de grafito altamente puras que tienen la función de un ánodo y un cátodo (Figura 2.3). El ánodo de grafito y el cátodo que puede ser de grafito o cobre son sumergidos en nitrógeno líquido. El cátodo y el ánodo son puestos momentáneamente en contacto creando el arco eléctrico, el cual evapora los átomos de carbono formando los CNTs alrededor de los electrodos. La distancia entre el cátodo y el ánodo debe de ser constante por lo que para mantener esta distancia el ánodo es empujado hacia el cátodo, al tiempo que es consumido, mediante un motor ubicado en el extremo contrario (Zeng y Zhou, 2006). Las condiciones óptimas para la generación de nanotubos involucran el hacer pasar una corriente directa (80-100 A) a través de los dos electrodos (separación 1-2 mm) en una atmósfera de helio (Terrones, 2004).

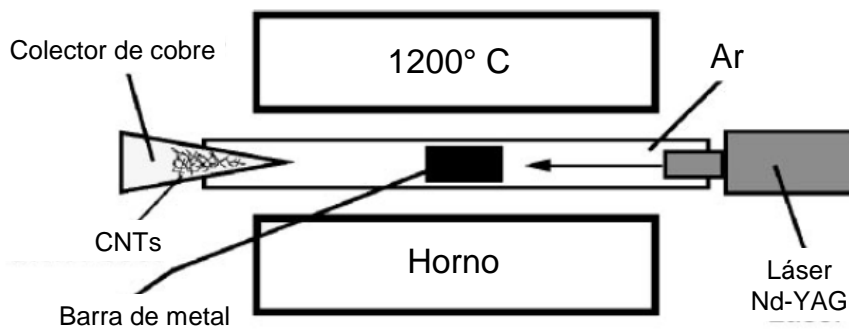


**Figura 2.3.** Esquema de un dispositivo de descarga de arco eléctrico para la producción de fullerenos y CNTs (Terrones, 2004).

### 2.1.2.3 Método de ablación en láser.

El método de ablación láser tiene una configuración horizontal, la cual consiste en un tubo de cuarzo que se monta en un horno a temperatura controlada (Figura 2.4). Una barra de metal es puesta axialmente en la mitad de la zona de alta temperatura dentro del tubo de cuarzo. Después de sellar el

tubo, un efluente de gas buffer se hace pasar a través de este tubo. Enseguida un láser (Nd:YAG) es centrado en la barra. La mayoría de las especies de nanotubos de carbono producidas por la evaporación láser son acarreadas hacia fuera de la zona de alta temperatura depositando las especies en forma de hollín sobre una barra de cobre enfriada con agua. Los diámetros de los tubos pueden ser controlados mediante este método cambiando el tipo de catalizador metálico (Fe ó Mo) así como la temperatura de reacción. El parámetro más importante en la producción de los nanotubos es mantener las condiciones favorables en la parte de la zona de evaporación. Esto incluye, la temperatura responsable para que ocurra una gran ablación, la tasa de enfriamiento lento de las partículas, y una presión alta de vapor de las partículas de carbono y catalizador, así como la concentración de las especies evaporadas (Zeng y Zhou, 2006).

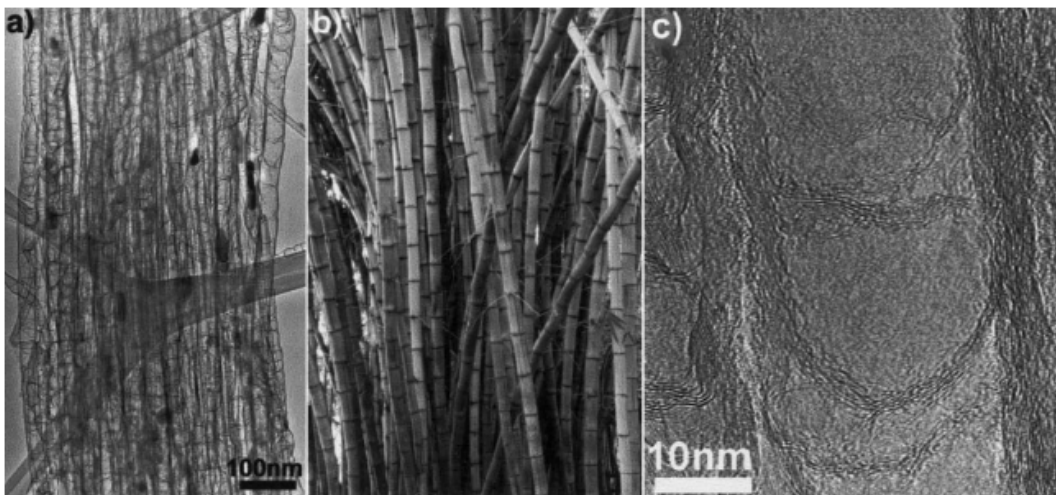


**Figura 2.4.** Esquema de un dispositivo para la producción de CNTs utilizando la técnica láser (Terrones, 2004).

### 2.1.3 Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN<sub>x</sub>).

Los nanotubos de carbono pueden ser dopados con diferentes elementos durante la síntesis que los hace más reactivos químicamente. El dopaje involucra la introducción de cantidades traza de algún elemento en la estructura de los nanotubos para formar sitios activos sobre la superficie, sin necesidad de tratamientos de oxidación severos. También, permite modificar las propiedades electrónicas de los tubos reemplazando átomos de carbono por átomos que contienen electrones adicionales (donadores) o electrones con valencia menor (aceptores). El boro y el nitrógeno se utilizan para dopar CNTs.

Particularmente el nitrógeno funciona como donador de electrones (Lepró, 2006). El proceso de dopaje en los CNTs da como resultado materiales altamente cristalinos, metálicos y con dureza cercana a la del diamante (10 Mohs). Solo cantidades menores al 15% de nitrógeno se han introducido en los nanotubos de carbono. Para sintetizar  $CN_x$  se utiliza un proceso continuo: la pirólisis de una mezcla de ferroceno-melanina a  $950-1050^\circ C$  en atmósferas de argón utilizando un horno de dos etapas, lo cual da como resultado grandes arreglos de nanotubos de carbono alineados en un sólo paso. La morfología final de los aglomerados de los  $CN_x$  exhibe una estructura parecida a un tapete. La Figura 2.5 muestra una foto de microscopia electrónica de transmisión (MET) de los  $CN_x$ , y se puede observar que los nanotubos producidos mediante este método cuentan con una estructura de tipo bambú (Terrones, 2004).

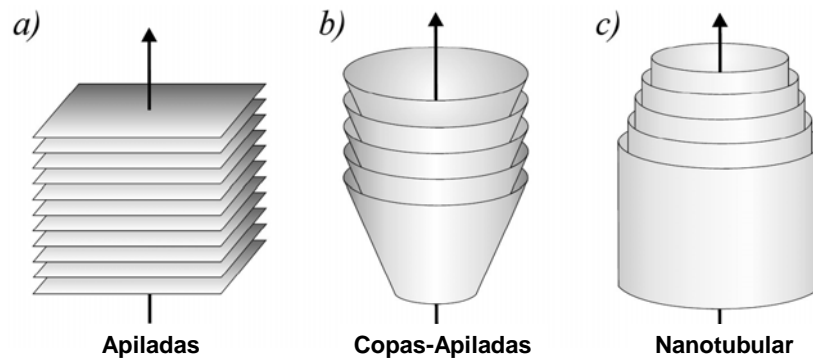


**Figura 2.5.** Nanotubos de carbono tipo bambú ( $CN_x$ ) (Terrones, 2004).

#### 2.1.4 Nanofibras de carbono.

Las nanofibras de carbono (CNFs) representan otra clase de materiales relacionados con el grafito y son muy cercanos a los CNTs en lo que se refiere a su estructura y propiedades. Las CNFs pueden ser clasificadas mediante el ángulo en el cual se arreglan las capas de grafito con respecto a los ejes. En la Figura 2.6 se observan los arreglos siguientes: hojas paralelas a los filamentos de los ejes, conos apilados a lo largo de los filamentos de los ejes y fibras nanotubulares de carbono. Cuando las paredes de grafito son paralelas a los filamentos de los ejes, las fibras son comúnmente llamadas

nanotubos de carbono, mientras que en los primeros dos casos son conocidos bajo el nombre genérico de nanofibras (Teo *et al.*, 2003).



**Figura 2.6.-** Diferentes morfologías de las nanofibras de carbono (Lepró, 2006).

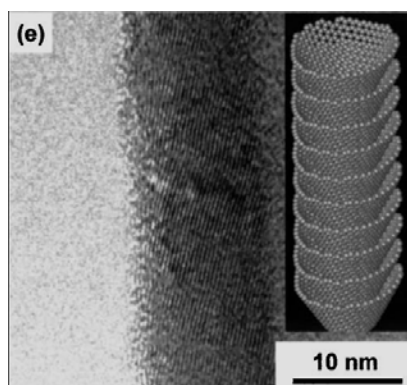
Varios compuestos metálicos se utilizan como precursores en la síntesis de CNFs y cada uno produce diferentes morfologías seccionales en las fibras. A pesar de esto, la orientación de los planos de grafito es paralela a los ejes de la fibra para todas las CNFs, esto influye para que las nanofibras cuenten con alta fuerza mecánica. Por ejemplo, la fuerza de tensión del acero es de 1.4 GPa y el módulo de Young (parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza) es de 207 GPa, mientras que en las nanofibras estos valores pueden ser cinco y cuatro veces mayores (Dresselhaus, 1997). Las excelentes propiedades mecánicas de los CNTs están relacionadas con las propiedades mecánicas de las CNFs, aunque se han encontrado notables diferencias en su comportamiento, tales como flexibilidad y propiedades mecánicas. Bajo presión, los nanotubos resisten más que las nanofibras, las cuales se fracturan fácilmente a lo largo del eje de la fibra (Dresselhaus *et al.*, 2001).

Las CNFs pueden ser preparadas para tener diámetros de 10 nm a 100 nm y cuentan con un hueco central a lo largo de su eje. Esta preparación está basada en el crecimiento de un delgado tubo hueco mediante un proceso catalítico basado en partículas ultra-finas de níquel, cobalto o hierro de aproximadamente 10 nm de diámetro y cuyas aglomeraciones llegan a tener hasta 100 nm de diámetro. Estas partículas se supersaturan de carbono mediante la descomposición de hidrocarburos a  $\sim 1050^{\circ}\text{C}$  (Cui *et al.*, 2004). Un

tratamiento térmico subsiguiente a 2500°C recuece las deposiciones de carbono desordenado, resultando en el crecimiento de la fibras con una morfología cilíndrica de tres anillos coaxiales (Dresselhaus *et al.*, 2001).

#### 2.1.4.1 Nanofibras cónicas de carbono.

Las nanofibras cónicas de carbono (CST) son un nuevo tipo de nanofibra que exhibe morfología de copas cónicas de grafito que están truncadas y apiladas (Figura 2.7). La característica principal de esta morfología consiste en sus capas cónicas de grafito que cuentan con un gran hueco central, en el cual existen una gran porción de bordes reactivos tanto en la superficie exterior como en el canal interior formado entre las nanofibras de carbono (Endo *et al.*, 2003). Estas características estructurales facilitan el uso de estas nanofibras en la fabricación de materiales adsorbentes, soportes catalíticos, emisores de campo tales como fuentes de rayos x, componentes para el almacenaje de gases y materiales compuestos (Endo *et al.*, 2002).



**Figura 2.7.** Nanofibras cónicas de carbono (CST) (Endo *et al.*, 2002).

#### 2.1.4.2 Síntesis de nanofibras cónicas de carbono.

El método de flotación de reactante se utiliza principalmente para producir fibras de carbono, nanofibras, y nanotubos mediante nanopartículas catalíticas, además es uno de los más prominentes métodos para la producción en masa de CNTs, y ya ha sido industrializado por numerosas compañías alrededor del mundo (Hayashi *et al.*, 2003). El método de flotación de reactante consiste en introducir partículas catalíticas y un hidrocarburo en un reactor, en el cual se descompone el hidrocarburo. Este método ha hecho posible la



producción en serie y encabeza la producción de nanotubos de carbono multicapa de 10 nm a 100 nm de diámetro en el mundo (Endo *et al.*, 2004).

#### 2.1.5 Aplicaciones de las nanoestructuras de carbono.

En los últimos años los materiales nanoestructurados han adquirido una gran importancia debido a sus extraordinarias características físicas, químicas y electrónicas. Sus dimensiones pequeñas, fuerza y mejoradas propiedades físicas, hacen de ellos un material único con una gama de prominentes aplicaciones. Además, estos materiales comienzan a producirse en gran escala, por lo que cada vez son más utilizados en aplicaciones electrónicas y electroquímicas (Dresselhaus *et al.*, 2001).

Los SWCNTs y MWCNTs han sido probados en la fabricación de diferentes tipos de eficientes emisores de campo ya que en este tipo de nanoestructuras, los electrones pueden ser emitidos fácilmente desde las extremidades de los CNTs cuando se aplica un potencial eléctrico entre la superficie de los tubos y un ánodo. Algunos ejemplos de estas aplicaciones incluyen: paneles de pantallas plana, fuentes de luz intensa o lámparas luminosas y fuentes de rayos-x (Terrones, 2004).

Los CNTs generan un gran interés en la fabricación de dispositivos electroquímicos gracias a su área específica y baja resistividad. Por ejemplo, se han utilizado en la fabricación de supercapacitores y controles electroquímicos, los cuales podrían ser utilizados como músculos artificiales (Terrones, 2003), además de en la fabricación de baterías ligeras y eficientes a base de litio. Las baterías de litio utilizan la transferencia de  $\text{Li}^+$  para crear una densidad más alta de energía que cualquier otro tipo de batería. Raffaele *et al.* (2005) evaluaron la posibilidad de utilizar nanotubos de carbono en las baterías de litio. Con la adición de CNTs en el ánodo se esperan mejora en la capacidad de las baterías debido a la alta conductividad eléctrica y área específica de estas nanoestructuras comparadas con el grafito. Las baterías de litio con CNTs mejorarían la eficiencia del ciclo de  $\text{Li}^+$  entre el cátodo y el ánodo, podrían ser cargadas más rápidamente, contarían con un alto almacenamiento iónico y perderían su carga más lentamente.

Además, los nanotubos de carbono se pueden comportar eficientemente como contenedores de gases y metales, ya que son cilindros

huecos. Se ha demostrado que metales, óxidos, cloruros, etc., se pueden introducir dentro de los nanotubos mediante diversos métodos, tales como:

- Tratamientos químicos.
- Suspensiones en ebullición de nanotubos en una solución de ácido nítrico por varias horas.
- Reacciones del estado sólido (calentando nanotubos con haluros al vacío).
- Técnicas electroquímicas.

Dillon *et al.*, (1997) y Liu *et al.*, (1999) realizaron estudios que indican que el H<sub>2</sub> y el Ar pueden ser almacenados en SWCNTs y MWCNTs. El almacenaje de H<sub>2</sub> es importante ya que podría ser una ventaja en la fabricación de celdas de combustible.

Además, Strano, (2005) desarrolló un biosensor infrarrojo óptico basado en SWCNTs, el cual modula su emisión fluorescente en respuesta a determinadas biomoléculas. La viabilidad de esta técnica se demostró creando una enzima de SWCNTs que detecta las concentraciones de glucosa.

Las CNFs poseen algunas propiedades únicas que pueden encontrar un uso en sistemas electroquímicos para el almacenaje de energía, celdas de combustible y capacitores electroquímicos. La estructura y propiedades de las nanofibras se pueden controlar a nivel nanométrico manipulando las variables del proceso de síntesis, obteniendo un material con potencial suficiente para ser utilizado en componentes de almacenamiento (Lipka, 1998). Además, las CNFs proporcionan una ventaja durante la fabricación de compuestos poliméricos (resistencia mecánica, etc.), ya que pueden ser dispersadas homogéneamente en un polímero mediante tecnologías convencionales. La aglomeración y la alta dispersión de las nanofibras en los compuestos poliméricos son de gran importancia porque las propiedades físicas del composito final están fuertemente influenciadas por la distribución de las nanofibras en la matriz. La aplicación más inmediata de los polímeros reforzados con nanofibras está en las pinturas electrostáticas para exteriores de automóviles, moldes de partes termoplásticas, tales como espejos retrovisores, manijas y defensas. Las nanofibras también pueden ser utilizadas

en dispositivos electrónicos como materiales conductivos que son sensibles a los efectos de las descargas electrostáticas, interferencia electromagnética e interferencia de radio-frecuencia (Lozano, 2000). Además, la presencia de bordes reactivos en las CNFs tiene aplicación en el área ambiental, ya que estos bordes poseen características fisicoquímicas que favorecen la retención de contaminantes.

Lo anterior indica que las características fisicoquímicas y mecánicas de las CNEs las hacen grandes candidatos para ser utilizados como materiales adsorbentes de contaminantes presentes en solución, tales como metales pesados.

#### 2.1.6 Modificación de los materiales nanoestructurados.

Las CNEs (nanotubos y nanofibras) han atraído la atención de muchos científicos alrededor del mundo debido a sus propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas, las cuales permiten que tengan aplicaciones potenciales en dispositivos electrónicos, sensores químicos y biológicos, materiales compuestos o materiales adsorbentes.

La modificación de los CNEs mejora su dispersión en soluciones, forma defectos en la estructura incrementando la cantidad de sitios activos en la superficie y el área específica, etc. Todas estas propiedades hacen de estos CNEs excelentes candidatos para ser utilizados como materiales adsorbentes.

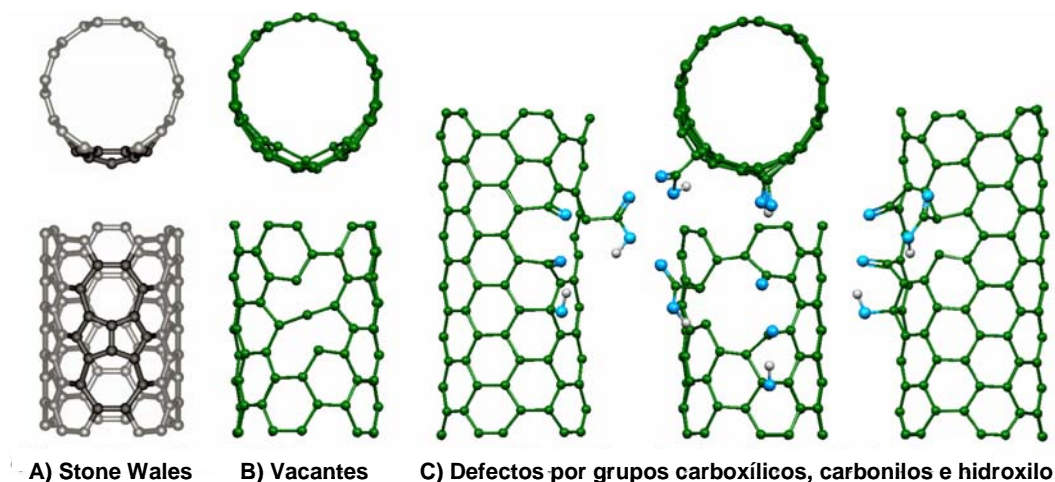
Estas modificaciones son muy importantes ya que la superficie de las CNEs puede ser alterada convenientemente para incrementar sus propiedades de adsorción, y así poder crear materiales para una aplicación específica. La modificación de los materiales implica la integración o incremento de diferentes grupos funcionales en la estructura de éstos. Los grupos funcionales se definen como grupos de átomos en compuestos inorgánicos que responden de distintas maneras a diferentes reactantes químicos (Thrower, 1994).

Avances recientes en el desarrollo de métodos para la modificación de las CNEs proveen un ímpetu adicional hacia el alcance de nuevas aplicaciones. En particular las modificaciones covalentes permiten alteraciones persistentes de las propiedades electrónicas de los nanotubos, así como de sus propiedades superficiales (Balasubramanian y Burghard, 2005).

La modificación covalente provee la habilidad de manipular estos materiales en solventes orgánicos o en condiciones libres de solventes. Los métodos de modificación son las técnicas más utilizadas para introducir grupos metálicos y sitios activos en las CNEs incrementando así las posibles aplicaciones (Dyke y Tour, 2004). Estos métodos se pueden clasificar en: activación química térmica, modificaciones electroquímicas, modificación fotoquímica y en reacciones de radicales libres (Balasubramanian y Burghard, 2005). Todos estos métodos tiene algo en común, se necesita un intermediario altamente reactivo para atacar a las CNEs e introducir defectos en su estructura para formar enlaces covalentes (Dyke y Tour, 2004).

#### 2.1.6.1 Activación química térmica.

La activación química es un método que fue desarrollado para oxidar SWCNTs en una mezcla de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mediante extensos tratamientos ultrasónicos. Estas condiciones generan a que los extremos de los nanotubos se abran y se formen orificios en las paredes, es decir, se forman e incrementan los defectos. Estos defectos son comúnmente pares de pentágonos y heptágonos consecutivos (Figura 2.8 inciso A), además de vacantes de átomos (Figura 2.8 inciso B) que otorgan una deformación local de la curvatura mejorando el comportamiento de las reacciones de adición (Balasubramanian y Burghard, 2005). Alrededor de 1 a 3% de los átomos de carbono están localizados en sitios con defectos. Los productos finales de la oxidación son fragmentos de nanotubos cuyas terminales y paredes están conformadas con una alta densidad de diversos grupos funcionales como carboxílicos, carbonilos e hidroxilos (Figura 2.8 inciso C). Por ejemplo, en condiciones menos oxidantes, el tratamiento con ácido nítrico se limita a la formación de grupos funcionales únicamente en los extremos de las CNTs, ya que estos poseen mayor reactividad que las hojas planas de grafito debido a su mayor curvatura formada por pentágonos de átomos de carbono. Los nanotubos de carbono funcionalizados de esta manera básicamente conservan sus propiedades electrónicas y mecánicas (Zhang *et al.*, 2003).



A) Stone Wales B) Vacantes C) Defectos por grupos carboxílicos, carbonilos e hidroxilo

**Figura 2.8.** Tipos de defectos de los nanotubos de carbono (Lepró, 2006).

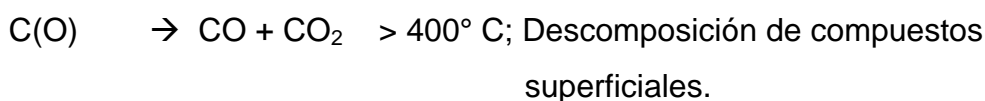
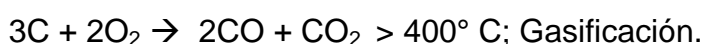
Las modificaciones con ácido nítrico introducen grupos funcionales en el material (principalmente grupos carboxílicos). Los grupos carboxílicos favorecen la adsorción de cationes (como metales pesados) presentes en solución, y pueden retener a los iones presentes en solución mediante fuerzas electrostáticas principalmente (Mironov y Taushkanou, 1974). Además, se pueden introducir otros grupos funcionales. Estos grupos incluyen grupos carbono-oxígeno (carbonilo) que son formados por la oxidación de la superficie de carbono con gases o soluciones oxidativas; grupos carbono-hidrógeno por tratamientos con hidrógeno a altas temperaturas; grupos carbono-nitrógeno por tratamientos con amonio; grupos carbono-sulfuro por tratamientos con azufre elemental. Estos grupos superficiales son retenidos en los pliegues o esquinas de las láminas de grafeno constituidas por anillos aromáticos ya que estos pliegues constituyen la superficie adsorbente. Por lo tanto, al introducir grupos funcionales se espera que se modifiquen las características de adsorción de las CNEs (Bansal y Goyal, 2005).

Los materiales de carbono tienden a extender la capa de grupos funcionales quimisorbiendo oxígeno. Los grupos carbono-oxígeno son los más importantes ya que influyen en las características de la superficie de los materiales. Algunas de las características incluyen las propiedades fisicoquímicas (hidrofobicidad, polaridad y acidez), catalíticas, eléctricas, y reactividad química. Es por esto que los materiales de carbono con buenas

propiedades de adsorción de contaminantes presentes en agua, gases polares y electrolitos, son aquellos que contienen en su estructura átomos de oxígeno.

Los materiales de carbono son capaces de descomponer gases oxidativos tales como ozono y óxidos de nitrógeno, quimisorbiendo oxígeno. También pueden descomponer soluciones acuosas de sales de plata, halógenos, cloruro férrico, hipoclorito de sodio, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno y ácido nítrico. En cada caso existe quimisorción de oxígeno y formación de compuestos carbono-oxígeno en la superficie del material. Los materiales de carbono también pueden ser oxidados mediante tratamientos térmicos con aire, CO<sub>2</sub> u oxígeno. El tipo y cantidad de los grupos funcionales en la superficie dependen de la naturaleza de la superficie del material, forma de síntesis, área específica, tratamiento oxidativo y temperatura del tratamiento (Bansal y Goyal, 2005).

La introducción de grupos funcionales se pueden llevar a cabo de dos maneras: por adsorción y formación de compuestos de oxígeno mediante la reacción de los materiales de carbono con gases que contengan oxígeno a temperaturas por debajo de los 400°C. Por otro lado la descomposición de los compuestos en la superficie y la gasificación del carbono se puede dar cuando el tratamiento se lleva a cabo por encima de los 400°C (Bansal y Goyal, 2005), Esto se ilustra en las siguientes reacciones:



En el caso de la oxidación en fase líquida se promueve en mayor medida la formación de compuestos en la superficie, aunque alguna gasificación se puede dar dependiendo de la fuerza del tratamiento oxidativo y de la severidad de las condiciones experimentales (Bansal y Goyal, 2005).

Se han determinado tres tipos de grupos superficiales carbono-oxígeno (ácidos, básicos y neutros). Los grupos ácidos han sido bien caracterizados y se forman cuando los materiales de carbono son tratados con oxígeno a temperaturas por encima de los 400°C o por reacciones con

soluciones oxidantes a temperatura ambiente. Los grupos ácidos son térmicamente menos estables y se pueden disociar mediante tratamientos térmicos al vacío o en atmósferas inertes en un intervalo de temperatura de 350 a 750°C. Estos grupos ácidos modifican la superficie de los materiales convirtiéndola a un carácter hidrofílico y polar, y son clasificados como grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Los grupos básicos, como los grupos amino, han sido menos caracterizados y se obtienen cuando los materiales son liberados de todos los grupos funcionales al vacío o en atmósferas inertes a 1000°C. Los grupos superficiales neutros son formados por la quimisorción de oxígeno en los sitios no saturados del tipo etileno presentes en la superficie de los materiales. Estos grupos son más estables que los grupos ácidos y empiezan a disociarse a temperaturas entre 500 a 600°C y sólo son removidos completamente a 950°C (Bansal y Goyal, 2005).

#### 2.1.6.2 Modificación electroquímica.

El método de modificación electroquímica se basa en aplicar un potencial eléctrico o una corriente constante a un electrodo de nanotubos de carbono sumergido en una solución que contiene un agente reactivo. Así se lleva a cabo una transferencia de electrones entre los nanotubos de carbono y las especies en solución y dependiendo del agente reactivo utilizado se pueden formar especies con enlaces covalentes o no covalente en las paredes de los nanotubos de carbono (Balasubramanian y Burghard, 2005).

#### 2.1.6.3 Modificación fotoquímica.

La foto-radiación se utiliza para generar especies reactivas tales como nitratos en las paredes de los materiales mediante reacciones de adición. La integración de osmio (Os) en los nanotubos es llevada a cabo por métodos fotoquímicos. En esta reacción el  $\text{OsO}_4$  se pone en contacto con los nanotubos de carbono y se irradia con luz UV para alcanzar la adición de los óxidos metálicos con los nanotubos (Balasubramanian y Burghard, 2005). Esta reacción puede llegar a ser reversible.

#### 2.1.6.4 Modificaciones por reacciones de radicales libres.

El método de reacciones de radicales libres se basa en la estabilización de electrones sobre CNTs para conferirles una carga negativa y hacerlos más reactivos. Este método permite el uso de CNTs como aniones que puedan reaccionar con metales alcalinos formando compuestos similares a sales (Liang *et al.*, 2004).

#### 2.1.7 Uso de materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados.

Los materiales adsorbentes son materiales que tienen la capacidad o propiedad de retener sustancias tóxicas mediante el proceso de adsorción. Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de síntesis de estos materiales debe de asegurar buenas características físicas, químicas y mecánicas. Cada uno de estos materiales cuenta con características únicas que pueden ser muy útiles en la remoción de contaminantes. En general, los materiales adsorbentes pueden ser microporosos, mesoporosos y macroporosos, cuentan con una extensa área específica interna (400 a 1500 m<sup>2</sup>/g), volumen de poro (0.1 a 0.8 mL/g) y sitios activos disponibles para la adsorción; esto da como resultado que estos materiales tengan grandes capacidades de adsorción, dependiendo del tipo y concentración del adsorbato (USEPA, 2007).

En general las características que debe reunir un buen adsorbente son las siguientes:

- Alta capacidad de adsorción.
- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la resistencia mecánica necesaria y facilidad de manejo.
- Bajo costo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración, especialmente en el caso de los procesos en continuo.

Los materiales adsorbentes son de gran importancia en el tratamiento de agua ya que son capaces de retener grandes concentraciones de contaminantes y dar al agua una calidad aceptable para el consumo humano y



que sea utilizada en actividades domesticas. Entre los agentes tóxicos que pueden ser removidos de efluentes contaminados por los materiales adsorbentes se encuentran agentes patógenos, materia orgánica, plaguicidas, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, sustancias radioactivas y metales pesados.

Varios materiales adsorbentes han sido utilizados en la remoción de metales pesados pero algunos de ellos tienen capacidades limitadas de adsorción o son muy costosos. Entre estos materiales se encuentra el carbón activado (Sekar *et al.*, 2004), óxidos de fierro (Hendway *et al.*, 2001), zeolitas (Biskup y Subotic 2004), biomateriales (Leung *et al.*, 2001), fibras de carbón activado (Bayat, 2002), resinas de intercambio iónico (Diniz *et al.*, 2002) y nanotubos de carbono (Li *et al.*, 2003). Los nanotubos de carbono han despertado gran interés en la remoción de metales pesados presentes en solución acuosa debido a sus propiedades fisicoquímicas y a que pueden ser modificados para incrementar su capacidad de adsorción.

La contaminación por metales pesados puede ser de origen natural o antropogénico, por ejemplo, estos existen en aguas residuales de varias industrias, tales como galvanoplastia, operaciones mineras y tenerías, las cuales contaminan a las aguas subterráneas y superficiales. Algunos metales asociados con estas actividades son el cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb) y mercurio (Hg). Estos metales tienden a acumularse en los organismos causando varias enfermedades (Bailey, 1999).

El cadmio es uno de los metales pesados más tóxicos que existen en la naturaleza. Este produce efectos adversos en los organismos, aun en concentraciones muy pequeñas. La contaminación por cadmio ocurre mediante fuentes antropogénicas y naturales. Las fuentes más importantes de contaminación por cadmio son las actividades industriales tales como fundición y refinación de zinc, plomo y cadmio; incineración de residuos industriales y municipales; fabricación de pigmentos y combustión de combustibles fósiles (Galvao y Corey, 1987). El cadmio causa severas enfermedades como enfisema, bronquitis obstructiva, fibrosis pulmonar y daños en el riñón (Galvao y Corey, 1987). El cadmio es introducido al cuerpo a través de la ingestión de alimentos, así como de la inhalación de partículas suspendidas en el aire.

Para poder remover los metales pesados del agua, tales como el cadmio, las plantas de tratamiento de agua utilizan procesos que proveen agua potable segura para el consumo humano (Eckenfelder, 1999). Estos procesos pueden ser agrupados en cuatro categorías: precipitación, intercambio iónico, separación y adsorción. El método de remoción que se elige para cada caso en particular, depende de las propiedades fisicoquímicas y de la concentración de los metales pesados en solución acuosa. La adsorción es el proceso más utilizado gracias a su bajo costo y alta eficiencia.

#### 2.1.8 Fundamentos de adsorción.

La adsorción es un proceso en el cual una sustancia presente en una fase fluida es acumulada sobre una superficie sólida y entonces eliminada de la fase líquida. Los procesos de adsorción son utilizados en el tratamiento de agua potable para la eliminación de compuestos que causan color, olor y sabor, orgánicos sintéticos y subproductos de los procesos de desinfección. En el proceso de adsorción, al compuesto que será eliminado se le conoce como adsorbato y el sólido en el cual el compuesto es adsorbido se le conoce como adsorbente. Esta acumulación se puede llevar a cabo a través de reacciones químicas (quimisorción) o atracciones físicas (fisorción).

La fisorción es un proceso causado por mecanismos de enlace no específicos, tales como las fuerzas de van der Waals y en la fase gas es similar a la condensación de vapor o a la precipitación líquida. Este tipo de adsorción es reversible, esto es, el adsorbato puede ser desorbido en respuesta a un cambio de gradiente de la concentración en la solución. El proceso de adsorción física tiene un calor de adsorción que varía entre 4 y 40 kJ/mol. La quimisorción es más específica ya que ocurre una reacción química que involucra una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente y pueden ocurrir enlaces químicos con la superficie. El calor de adsorción de la quimisorción es, generalmente, mayor a 200 kJ/mol. La quimisorción es generalmente no reversible ya que el adsorbato está enlazado químicamente con la superficie del adsorbente y la desorción, si es que está ocurriendo, es acompañada por un cambio químico en el adsorbato. (Crittenden, 2005).

### 2.1.8.1 Isotermas de adsorción.

La afinidad del adsorbato por el adsorbente es cuantificada utilizando las isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido sobre un adsorbente y la concentración del adsorbato en solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

Las isotermas de adsorción se llevan a cabo colocando un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. La mezcla se mantiene a temperatura y agitación constante hasta que alcanza el equilibrio. Cuando esto sucede la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio para cada experimento se calcula utilizando el balance de masa siguiente:

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde

- $q_e$  Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).
- $C_0$  Concentración inicial del adsorbato (mg/L).
- $C_e$  Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).
- $V$  Volumen de la fase acuosa (L).
- $M$  Masa del adsorbente (g).

Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio de los adsorbentes se han desarrollado varios modelos matemáticos. Entre los más comunes se encuentran los modelos de Langmuir y de Freundlich.

#### 2.1.8.1.1 Isoterma de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Langmuir se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie del adsorbente y la solución como un equilibrio químico reversible entre especies. La superficie del adsorbente está conformada por sitios activos donde las moléculas del adsorbato pueden ser

químicamente enlazadas. El modelo de Langmuir propone que cada sitio debe de ser capaz de enlazar al menos una molécula de adsorbato formando una monocapa. La ecuación se expresa en términos de acumulación de masa del adsorbato sobre el adsorbente como sigue:

$$q_A = \frac{Q_M b_A C_A}{1 + b_A C_A} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde

- $q_A$  Masa de soluto adsorbido por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).
- $C_A$  Concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L).
- $Q_M$  Cantidad máxima de adsorbato adsorbida por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).
- $b_A$  Constante de adsorción de Langmuir (L/mg).

#### 2.1.8.1.2 Isoterma de Freundlich.

La isoterma de adsorción de Freundlich, originalmente fue propuesta como una ecuación empírica y se utiliza para describir los datos de adsorbentes heterogéneos tales como el carbón activado (Crittenden, 2005). Este modelo se representa como:

$$q_A = K_A C_A^{1/n} \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde

- $q_A$  Cantidad de adsorbato removida por el adsorbente (mg adsorbato/ g de adsorbente).
- $C_A$  Concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L).
- $K_A$  Parámetro de Freundlich de la capacidad de adsorción, (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>.
- $1/n$  Parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción, sin unidades.

Este modelo de isoterma es generalmente utilizado en la adsorción en sistemas líquido-sólido y se basa en que la distribución de la energía de adsorción en los sitios es exponencial, es decir, existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes ocasionando que se forme una multicapa.

#### 2.1.9 Adsorción de metales sobre nanotubos de carbono.

Desde que los nanotubos de carbono fueron reportados por primera vez (Iijima, 1991), han tenido una atención especial debido a su extraordinaria estructura de átomos de carbono en forma de malla hexagonal, propiedades electrónicas, resistencia mecánica y elevada área específica.

Li *et al.* (2002) estudiaron la remoción de  $Pb^{2+}$  en solución sobre CNTs. Estos CNTs fueron obtenidos mediante la pirólisis catalítica de una mezcla de propileno e hidrógeno a  $750^{\circ}C$  utilizando como catalizador partículas de níquel. Después de la síntesis, los CNTs fueron dispersados en una solución de ácido nítrico a  $140^{\circ}C$  por 1 h para remover la mayoría de las partículas del catalizador. Estos investigadores observaron que el tratamiento ácido tuvo un gran impacto en la capacidad de remoción de plomo de los CNTs a temperatura ambiente y a pH 5. La capacidad de adsorción de los CNTs se incrementó de 1 a 15.6 mg/g al ser modificados a una concentración en el equilibrio de 2.7 mg/l. Los autores también reportaron que la adsorción de  $Pb^{2+}$  es altamente dependiente del pH de la solución; observaron un incremento en la capacidad de remoción de 1.66 a 16 mg/g al aumentar el pH de 3 a 7, respectivamente.

Además, Li *et al.* (2003) investigaron la remoción competitiva entre  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  por MWCNTs. Los MWCNTs se prepararon disociando metano en un flujo de hidrógeno a 900 K utilizando nanopartículas de Ni soportadas sobre diatomitas como catalizador. Una vez sintetizados los MWCNTs fueron sumergidos en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico por 24 horas para remover las partículas del catalizador y después se pusieron en contacto con ácido nítrico concentrado por 1 hora a  $140^{\circ}C$  para oxidar la superficie del material. Los estudios de competencia mostraron que el orden de afinidad de los tres metales adsorbidos por MWCNTs fue  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  y la capacidad de adsorción de este material para cada metal fue de 27.6 mg/g, 17.6 mg/g y 7.1 mg/g, respectivamente, a pH 5 y temperatura ambiente. Estos

investigadores también encontraron que al incrementar el pH de 1 a 6 se obtiene un porcentaje de remoción de 97 y 85% para  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente, mientras que para  $Cd^{2+}$  sólo un 5 %. El punto isoeléctrico de los MWCNTs modificados se encuentra a un valor menor de pH con respecto a los materiales sin tratar, esto debido a la modificación de la superficie por grupos ácidos, introducidos por la oxidación mediante ácido nítrico y fluorhídrico.

También, Li *et al.* (2003) estudiaron la remoción de  $Cd^{2+}$  mediante nanotubos de carbono oxidados. Los CNTs se prepararon utilizando la descomposición térmica de metano en un flujo de hidrógeno a temperatura de 750°C, utilizando nanopartículas de Ni como catalizador. Los CNTs se pusieron en contacto con soluciones de  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  y  $HNO_3$ . La mezcla de  $H_2O_2$  y  $KMnO_4$  fue calentada a 80° C por tres horas, mientras que la solución de  $HNO_3$  fue calentada a 140° C por 1 hora. Estos investigadores reportaron que la capacidad de adsorción de los CNTs sin oxidar a pH 5.5 fue de 1.1 mg/g, y al oxidarlos con  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  y  $KMnO_4$  aumentó a 2.6, 5.1 y 11 mg/g, respectivamente. La adsorción de  $Cd^{2+}$  fue fuertemente dependiente del pH e incrementó significativamente al aumentar el pH a 8 en los CNTs oxidados con  $KMnO_4$  (17mg/g) y  $HNO_3$  (14mg/g) respecto a los oxidados con  $H_2O_2$  (7.8 mg/g). Además, encontraron que el punto isoeléctrico los CNTs oxidados seguía el orden de  $H_2O_2 < KMnO_4 < HNO_3$ , y mediante titulación ácido base se obtuvieron las siguientes concentraciones de grupos carboxílicos 0.56, 0.43 y 0.76 mmol/g para  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  y  $HNO_3$ , respectivamente. Por otra parte el área específica de los CNTs oxidados con  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  y  $HNO_3$  incrementó de un área inicial de 122 m<sup>2</sup>/g a 130, 128, 154 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

Li *et al.* (2003) también investigaron la remoción de iones  $Cu^{2+}$  por medio de CNTs. Los CNTs fueron obtenidos por deposición química de vapor a temperaturas de 680° C en presencia de nanopartículas de Ni soportadas en diomita. Los CNTs tenían un diámetro de aproximadamente 30 nm y longitudes en un rango de cientos de nanómetros. El material fue sumergido en ácido fluorhídrico durante 24 horas para remover la diomita y después en  $HNO_3$  por 1.5 horas para remover las nanopartículas de Ni. Después de la oxidación, la capacidad de adsorción de  $Cu^{2+}$  de los CNTs alcanzó 27.6 mg/g mientras que en los CNTs que no se modificaron sólo fue de 14.4 mg/g a pH 5.2. Al

aumentar el pH a 5.4 se logró un 95% de remoción por los CNTs oxidados mientras que en los originales el pH tuvo que aumentarse hasta 8.6 para alcanzar el mismo porcentaje de remoción. Además, observaron que al aumentar la dosis de CNTs aumentaba el porcentaje de remoción logrando remover el 95% de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  con una masa de 0.20 g de CNTs en 100 mL de solución a concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en un rango de 10-40 mg/L.

Li *et al.* (2005), estudiaron además la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  sobre nanotubos de carbono. Nanopartículas de Ni funcionaron como catalizador en la pirólisis de propileno bajo un flujo de hidrógeno a 750°C para crear los nanotubos de carbono. Los CNTs fueron oxidados en una solución de  $\text{HNO}_3$  concentrado por 30 minutos a 140°C. El área específica se incrementó después de la oxidación de 122 a 153  $\text{m}^2/\text{g}$  y los diámetros externo e interno de los CNTs fueron de 30 y 10 nm respectivamente. Asimismo, estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  a 7, 25 y 48°C, y observaron que la capacidad de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  se incrementó al aumentar la temperatura en 29, 33 y 35 mg/g, respectivamente, lo cual indicó una reacción endotérmica. Esto fue corroborado al obtener un valor positivo en el cambio de entalpía, sugiriendo que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  sobre los CNTs se lleva a cabo por un proceso endotérmico. Además, reportaron cambios negativos en la energía libre de Gibbs y cambios positivos en la entropía indicando que la reacción de adsorción es un proceso espontáneo. Por último, el  $\text{Pb}^{2+}$  fue fácilmente desorbido disminuyendo el valor del pH de la solución lo que indicó que los CNTs tienen una potencial aplicación en el tratamiento de agua.

Recientemente, Li *et al.* (2006) investigaron el efecto de las diferentes morfologías de los nanotubos de carbono (CNTs) en la remoción de  $\text{Pb}^{2+}$ . Prepararon cuatro tipos de CNTs mediante deposición química de vapor, variando la fuente de carbono (xileno, metano, benceno, metano) y la temperatura de síntesis. Después los CNTs fueron oxidados con  $\text{HNO}_3$  concentrado por 1 hora a 140° C para remover las partículas del catalizador e incrementar la concentración de grupos funcionales oxigenados en la superficie. Encontraron que las muestras preparadas con propileno a 750° C, metano a 650° C, xileno a 800° C y benceno a 1150° C tenían una área específica de 154, 145, 47 y 62  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente y un volumen de poro de 0.58, 0.54, 0.18 y 0.26  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Las capacidades de adsorción fueron de 82.6,

59.8, 14.8, 11.2 mg/g, para las muestras preparadas con metano, propileno, xileno y benceno, lo cual indicó que no siempre los CNTs con mejores propiedades morfológicas poseen la mayor capacidad de adsorción.

Otro grupo de investigadores, Lu *et al*, (2006), estudiaron la capacidad de adsorción de  $Zn^{2+}$  mediante nanotubos de carbono de monocapa (SWCNTs) y multicapa (MWCNTs) modificados con hipoclorito de sodio, y sonicados por 20 minutos a 85°C. Reportaron una mejora en las características fisicoquímicas de los nanotubos de carbono después de su purificación, además, encontraron que al incrementar la temperatura de 5-45° C la capacidad de adsorción de  $Zn^{2+}$  aumentaba de 37.03 a 46.94 mg/g para los SWCNTs y de 30.3 a 34.36 mg/g para los MWCNTs, lo que indicó que la reacción de adsorción de zinc sobre los CNTs es endotérmica. Los experimentos de adsorción/desorción mostraron que la capacidad de adsorción se mantenía constante después de 10 ciclos, sugiriendo que los CNTs pueden ser utilizados en el tratamiento de agua. Por último, los SWCNTs y MWCNTs obtuvieron una capacidad de adsorción de aproximadamente 4 y 3 veces mayor, respectivamente, que la de un carbón activado en polvo comercial (PAC, San Ying Enterprises Co., Taipei, Taiwán).

Recientemente Kandah y Meunier (2007) reportaron la remoción de  $Ni^{2+}$  por MWCNTs. Los MWCNTs fueron preparados mediante deposición química de vapor utilizando acetileno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador a 800°C. Los MWCNTs fueron oxidados con  $HNO_3$  concentrado a 150°C. Los autores reportaron que la capacidad de adsorción de  $Ni^{2+}$  de los MWCNTs se incrementó significativamente al oxidarlos: 18 mg/g para el material original y 49 mg/g para el material modificado.

Estos resultados muestran el potencial de los materiales nanoestructurados para ser utilizados como materiales adsorbentes de especies disueltas presentes en solución acuosa. Además, sugieren la introducción de grupos funcionales en la estructura de los materiales para incrementar su capacidad de adsorción de metales (cationes) presentes en agua. El lograr introducir grupos funcionales en materiales nanoestructurados, sin degradar las propiedades físicas de estos, es un gran reto, así como también lo es la implementación de estos materiales novedosos en la solución de problemas ambientales relacionados con la contaminación del agua.



### CAPITULO 3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El alto nivel de desarrollo y su extraordinario potencial, han hecho que la nanotecnología atraiga una atención especial de organizaciones gubernamentales y privadas, lo cual esta teniendo un considerable impacto económico y de crecimiento. Gracias a esto, se ha invertido en programas que involucran a la nanotecnología, y por lo tanto los materiales nanoestructurados tales como partículas, tubos, fibras, etc., están siendo explorados a nivel de nanoescala.

La creación y manipulación de estos nanomateriales permite explotar sus propiedades fisicoquímicas, eléctricas y electrónicas. Estas propiedades logran que las nanoestructuras puedan ser utilizadas en una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, en sensores electroquímicos, dispositivos electrónicos, y catalizadores heterogéneos.

Debido a la gran cantidad de aplicaciones potenciales que tienen las nanoestructuras, la investigación realizada en este proyecto de tesis se centró en modificar fisicoquímicamente dos materiales nanoestructurados novedosos,  $CN_x$  y CST, y en explorar su capacidad para adsorber un elemento tóxico: cadmio. El Cd se tomó como modelo para este estudio, ya que es un elemento que produce efectos adversos a todo organismo viviente, aun en concentraciones muy pequeñas. Este metal esta presente en aguas superficiales debido a la erosión e intemperismo de las rocas y suelos, así como a las actividades humanas.

En base a lo anterior se definieron los siguientes objetivos particulares:

- i. Modificar favorablemente las nanoestructuras de carbono mediante oxidación en fase líquida y gaseosa.
- ii. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras antes y después de ser modificadas.
- iii. Evaluar el grado de oxidación de las nanoestructuras en su capacidad para adsorber cadmio.
- iv. Determinar el efecto del pH y temperatura en la capacidad de adsorción de cadmio.

## CAPITULO 4. MATERIALES, SUSTANCIAS Y APARATOS.

### 4.1 Nanoestructuras de carbono.

En este estudio se emplearon dos tipos de materiales nanoestructurados; nanotubos de carbono multicapa tipo bambú dopados con nitrógeno y nanofibras cónicas de carbono. Los nanotubos de carbono de múltiples capas tipo bambú ( $CN_x$ ) fueron sintetizados mediante deposición química catalítica de vapor (CCVD) utilizando bencilamina como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. Los  $CN_x$  multicapa fueron dopados con nitrógeno mediante la pirólisis de una mezcla de ferroceno/melanina y compuestos de nitrógeno ( $NH_3$ ) en atmósfera inerte (Ar) y a temperatura de  $1050^\circ C$  (Terrones, 1999). Este material exhibe unidades tipo bambú en las cuales segmentos largos y estrechos de MWCNTs son conectados por material relativamente desordenado (Czerw *et al.*, 2001).

Las nanofibras cónicas de carbono (CST) que se utilizaron fueron sintetizadas mediante el método de flotación de reactante utilizando ferroceno o pentacarbonil ferroso como precursor catalítico, sulfuro de hidrógeno como co-catalizador y gas natural como fuente de carbono en un proceso continuo (Endo *et al.*, 2002). Las CST exhiben morfología de copas cónicas de grafito que están truncadas y apiladas.

### 4.2 Reactivos y soluciones valoradas.

La Tabla 4.1. presenta los reactivos utilizados en esta investigación

**Tabla 4.1.** Características de los reactivos.

Sustancia	Grado	Fabricante
Solución de $HNO_3$ concentrado (mín. 68% - máx. 71%)	Reactivo	Fischer
Solución valorada de $HNO_3$ 0.01 N	Analítico	J.T. Baker
Solución valorada de HCl 0.01 y 0.1 N	Analítico	J.T. Baker

Tabla 4.1 continuación

Sustancia	Grado	Fabricante
Solución valorada de NaOH 0.01 y 0.1 N	Analítico	J.T. Baker
Solución valorada de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.01 N	Analítico	Hycel de México
Solución valorada de NaHCO <sub>3</sub> 0.01 N	Analítico	Hycel de México
NaCl	Reactivo	Fermont
Sales de Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Reactivo	Fluka
Estándar de cadmio 1000 ppm	Analítico	Ricca

#### 4.3 Soluciones patrón y reactivos.

Los reactivos y soluciones patrón que se utilizaron a lo largo de la experimentación realizada se obtuvieron de acuerdo a los procedimientos siguientes:

- Solución patrón de 100 mg/L de cadmio: Se colocaron 0.274 g de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O, en un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua desionizada.
- Solución 0.1 N de cloruro de sodio: Se colocaron 5.844 g de cloruro de sodio en un matraz volumétrico de 1 L y se aforó con agua desionizada.

#### 4.4 Equipo analítico.

La Tabla 4.2 muestra los instrumentos y equipos analíticos utilizados en esta investigación.

**Tabla 4.2.** Instrumentos y equipos.

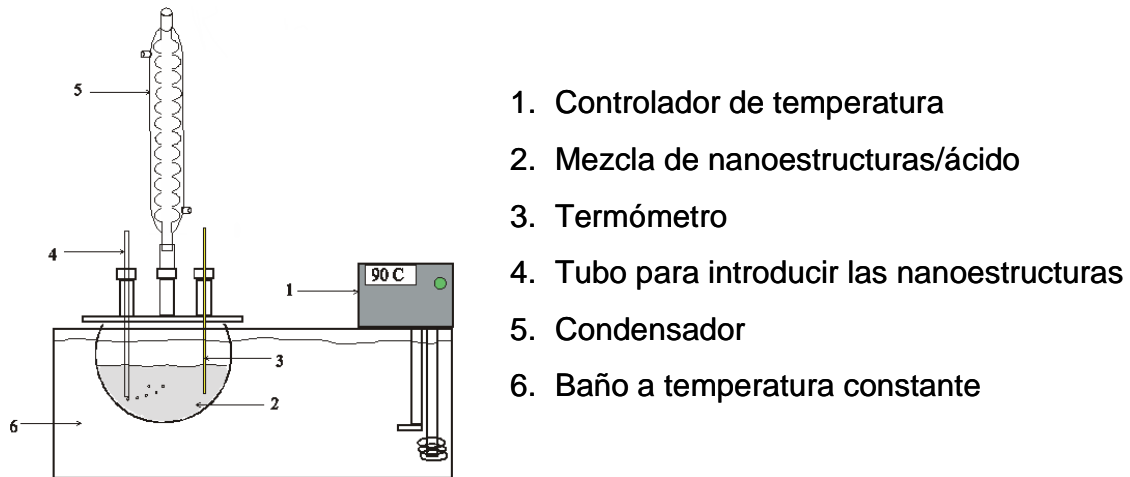
Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Placa de agitación	Ika	Variomag	Mezclar la solución en el adsorbedor.

Tabla 4.2 continuación

<b>Equipo</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Balanza analítica	Sartorius	BP211D	Pesa la cantidad exacta de reactivo o material.
Controlador de temperatura	Fisher Scientific	Isotemp 2100	Mantiene constante la temperatura del baño dentro del cual se encuentra el adsorbedor.
Espectrofotómetro de absorción atómica	Perkin Elmer	AAAnalist 400	Mide la cantidad de energía adsorbida por los átomos de cadmio, donde la energía absorbida es proporcional a la concentración.
Medidor de pH	Orion	720A+	Mide la concentración de iones H <sup>+</sup> .
Microscopio electrónico de barrido	Phillips	FEG-XL30 MEB	Analiza la morfología de la superficie del material y realiza un análisis elemental de la superficie.
Equipo de fisisorción	Micromeritics	ASAP 2010	Determina el área específica por medio del método de adsorción física de nitrógeno a 77 K.
Espectrómetro de absorción en el infrarrojo	Nicolet	Nexus 470	Determina los cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía y rotacionales a otros.
Analizador Termogravimétrico	Thermo Cahn	VersaTherm	Evalúa la estabilidad térmica de los materiales.

#### 4.5 Equipo utilizado para oxidar nanoestructuras de carbono en fase líquida.

El dispositivo que se utilizó para la modificación de las nanoestructuras de carbono se muestra en la Figura 4.1. Este equipo consiste en un matraz de tres bocas conectado a un condensador en la boca central. El matraz se sumergió parcialmente dentro de un baño de acrílico que contenía agua a temperatura constante, la temperatura se mantuvo estable por medio de un controlador de temperatura.

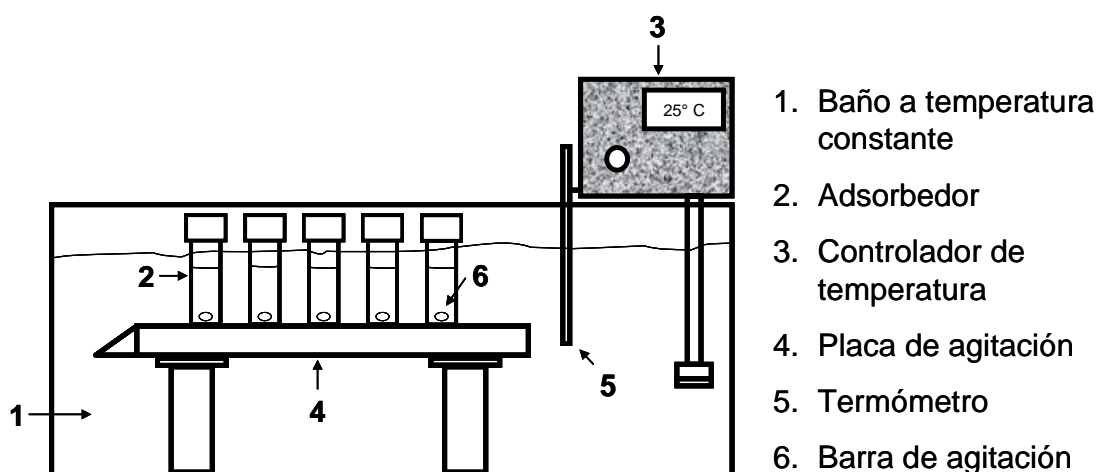


1. Controlador de temperatura
2. Mezcla de nanoestructuras/ácido
3. Termómetro
4. Tubo para introducir las nanoestructuras
5. Condensador
6. Baño a temperatura constante

**Figura 4.1.** Reactor para llevar a cabo la oxidación de nanoestructuras de carbono (Rangel-Méndez, 2001).

#### 4.6 Adsorbedor experimental para medir la isoterma de adsorción.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se obtuvieron utilizando un sistema en lote, el cual se muestra en la Figura 4.2. Este consistió en un vial de teflón al cual se le agregó una solución que contenía Cd y las nanoestructuras de carbono. La temperatura de la solución se controló sumergiendo el adsorbedor dentro de un baño de acrílico que contenía agua a temperatura constante. La solución del adsorbedor se mantuvo en agitación a través de una barra magnética cubierta de teflón, que fue accionada por una placa sumergible de agitación colocada dentro del baño.



**Figura 4.2.** Adsorbedor experimental de lote.

## CAPITULO 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### 5.1 Método para modificar las nanoestructuras de carbono con HNO<sub>3</sub>.

La modificación de las nanoestructuras de carbono en un medio ácido se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: se colocaron dentro de un matraz de destilación de 3 bocas 100 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (mín. 68% - máx. 71%). A este matraz se le conectó un condensador en la boca central, y un termómetro en una en las bocas laterales. El matraz fue sumergido en un baño con agua a 85°C. En el momento en que la temperatura de la solución se equilibró, se introdujo una determinada cantidad de material (CN<sub>x</sub> o CST) dentro del matraz. El material se sometió a diferentes grados de oxidación ajustando el tiempo de contacto entre las nanoestructuras y el HNO<sub>3</sub>. Los grados de oxidación se obtuvieron a 1 hr (CN<sub>x</sub> y CST Ox 1 h), 2 hr (CN<sub>x</sub> y CST Ox 2 h), y 3 hr (CN<sub>x</sub> y CST Ox 3 h). Después de cada periodo de tiempo, el matraz se retiró del baño y fue sumergido inmediatamente en agua a temperatura ambiente para enfriar el sistema. Posteriormente se retiró del matraz el exceso de ácido y se recuperó el material. Éste fue lavado repetidas veces con agua desionizada hasta que la mezcla de material y agua alcanzaron un pH de 7. Finalmente, el material se secó en una estufa a 105° C.

### 5.2 Método para modificar las nanoestructuras de carbono con aire.

La modificación de las nanoestructuras de carbono con aire se llevo a cabo en un analizador termogravimétrico, *Thermo Cahn modelo VersaTherm* (TGA). El procedimiento que fue utilizado para modificar las nanoestructuras de carbono con aire seco o con aire húmedo se describe a continuación: una determinada cantidad de nanoestructuras (CN<sub>x</sub> o CST) se colocó en el portamuestra del TGA. Al momento en que la balanza del analizador se equilibró, se hizo pasar aire seco comprimido en la cámara de reacción (12 mL/min), y se inició el calentamiento del horno a 10° C/min hasta que las muestras perdieron el 10, 20 ó 40% de su peso inicial. La modificación de las nanoestructuras de carbono con aire húmedo se realizó calentando el horno a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente se abrió la válvula de paso de aire húmedo y la modificación finalizó al momento que se

alcanzaron los mismos parámetros de modificación con aire seco. Se dejó que el horno se enfriara y el material se retiró del portamuestra del TGA.

### 5.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La superficie de las nanoestructuras (CN<sub>x</sub>, CN<sub>x</sub> Ox 3h, CST, CST Ox 3h) se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido, *Philips FEG-XL30 (MEB)*, equipado con un sistema de microanálisis de Energía Dispersa de Rayos-X (EDX), para efectuar un análisis elemental cualitativo puntual. Una muestra de nanoestructuras de carbono se colocó sobre una cinta de carbono, la cual se pega al portamuestra del microscopio. El portamuestra se introdujo dentro de la cámara del microscopio donde se analizó la muestra con un haz concentrado de electrones. Las señales emitidas son colectadas por un dispositivo electrónico. La composición química de la superficie se determinó por medio de EDX.

### 5.4 Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR).

Las nanoestructuras de carbono fueron analizadas por un espectrómetro de absorción en el infrarrojo, *Nicolet modelo Nexus 470*. Esta técnica fue utilizada para determinar la presencia de grupos funcionales en las nanoestructuras de carbono CN<sub>x</sub>, CN<sub>x</sub> Ox 3h, CST y CST Ox 3h. Los espectros de las especies moleculares de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, se pueden explicar asumiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Este equipo utiliza la absorción molecular para ilustrar la naturaleza de estas transiciones (Skoog *et al.*, 2001).

El procedimiento que se llevó a cabo para realizar este análisis fue el siguiente: La pastilla de KBr-nanoestructuras se obtuvo mezclando 100 mg de KBr con 0.08 mg de nanoestructuras de carbono en un mortero de ágata. Después se colocó la muestra en el portamuestra y se introdujo dentro de una prensa que aplicó una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> durante un periodo de 2 minutos. Antes de colocar el portamuestra con la pastilla en el equipo, se realizó un análisis con la cámara vacía para colectar el blanco. Después el portamuestra se introdujo en el interior de la cámara del espectrómetro donde se hizo pasar el haz de luz infrarroja. Las señales emitidas fueron colectadas por los

detectores correspondientes en forma de absorbancia, para la cual corresponde una longitud de onda.

### 5.5 Caracterización por fisisorción de nitrógeno.

Para determinar el área específica, volumen de poro y el diámetro promedio de poros se utilizó un equipo de fisisorción (*Micromeritics ASAP 2010*). El fundamento de este equipo es el método de adsorción de un gas, el cual puede ser nitrógeno (a 77 K), Argón, o CO<sub>2</sub>. El análisis del área específica se obtiene mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La teoría BET está basada en la formación de multicapas y supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al resto de las otras capas, las cuales presentan el mismo calor de adsorción (Brunauer *et al.*, 1938). Este método se basa en la isoterma de BET en su forma linealizada de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$c = \exp\left\{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{RT}\right\} \quad \text{Ec. 5.2}$$

donde:

- P Presión de N<sub>2</sub> en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm.
- P<sub>0</sub> Presión de saturación del N<sub>2</sub> a la temperatura del experimento, atm.
- V Volumen de N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura estándar, m<sup>3</sup>.
- V<sub>m</sub> Volumen de N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura estándar que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m<sup>3</sup>.
- ε<sub>1</sub> Calor de adsorción de la primera capa de N<sub>2</sub>, cal/mol.
- ε<sub>2</sub> Calor de condensación del N<sub>2</sub>, cal/mol.
- R Constante de gases ideales, cm<sup>3</sup>•atm/mol•K.
- T Temperatura absoluta, K.



El área específica (S) del material (área BET) se obtiene una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $V_m$ ), a partir de la ecuación siguiente:

$$S = \left( \frac{P_s V_m c}{RT_0} \right) N S_{N_2} \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde:

- N Número de Avogadro,  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/mol.
- $P_s$  Presión estándar, 1 atm.
- S Área específica del adsorbente,  $m^2$ .
- $S_{N_2}$  Área proyectada que ocupa una molécula de  $N_2$ ,  $16 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ .
- $T_0$  Temperatura estándar, 273.15 K.

Los datos experimentales fueron obtenidos mediante el procedimiento que se describe a continuación: El portamuestra del equipo se cerró con un sello filtrante, éste se colocó en el puerto de desgasificación y se le aplicó vacío hasta obtener una presión menor a  $100 \mu\text{m}$  de Hg. Posteriormente, se retiró el portamuestra del equipo, se pesó y se colocó la muestra de nanoestructuras. Después, el portamuestra se pesó y se colocó en un puerto de desgasificación. La muestra se desgasificó a  $105^\circ\text{C}$  hasta alcanzar un vacío menor a  $100 \mu\text{m}$  de Hg. A continuación, el portamuestra conteniendo las nanoestructuras se retiró del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra. Por último, el portamuestra se colocó en el puerto de análisis del equipo y se llevó a cabo el análisis automáticamente.

### 5.6 Caracterización por análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico determina la relación entre la pérdida de peso de un material con respecto al incremento en la temperatura en presencia de un flujo de gas. Esta pérdida de masa en los materiales puede ocurrir debido a cambios tales como la descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, adsorción y vaporización. En este análisis se evaluó la estabilidad térmica de las nanoestructuras de carbono  $CN_x$ ,  $CN_x O_x$  3h, CST y

CST Ox 3h. El análisis se realizó en un Analizador termogravimétrico (TGA), *Thermo Cahn, modelo VersaTherm*, como se describe a continuación:

Una determinada cantidad de nanoestructuras (CN<sub>x</sub> o CST) se colocó en el portamuestra del TGA. Al momento en que la balanza del analizador se equilibró, se hizo pasar nitrógeno comprimido en la cámara de reacción a un flujo de 12 mL/min, y se inició el calentamiento del horno a 10° C/min hasta alcanzar 1000° C. Los sensores correspondientes registraron el cambio de peso con respecto al tiempo y temperatura.

### 5.7 Determinación de sitios activos.

Los sitios activos de las CNEs tratadas y sin modificar se determinaron por el método de titulación ácido-base (Boehm, 1994). La totalidad de sitios ácidos se determinaron llevando a cabo un experimento de neutralización con una solución valorada de NaOH. Los sitios carboxílicos y lactónicos se neutralizaron con solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y los sitios carboxílicos con solución de NaHCO<sub>3</sub>. Esta determinación se llevó a cabo agregando 5 mg de cada muestra de nanoestructuras en viales de teflón las cuales contenían 10 mL de la solución neutralizante. Los viales se sumergieron parcialmente en un baño a temperatura constante de 25° C por 24 horas hasta que se alcanzó el equilibrio. Durante este tiempo la mezcla fue agitada 4 veces al día en forma manual. Después, la mezcla fue centrifugada por aproximadamente 2 horas a 3600 rev/min. Finalmente se tomó una alícuota de 5 ml del sobrenadante y se tituló con solución valorada de 0.01 N de HCl utilizando una bureta de vidrio de alta precisión (± 0.02 mL). Las titulaciones se realizaron utilizando un medidor de pH marca *Orion, modelo 720A+*.

La densidad de sitios activos en la superficie de las CNEs se obtuvo mediante la ecuación siguiente:

$$C_{SA} = \frac{V_0(C_0 - C_1)1000}{m} \quad \text{Ec. 5.4}$$

donde:

C<sub>SA</sub> Concentración de los sitios activos, mmol/g.

$C_0$	Concentración inicial de la solución neutralizante, mol/L.
$C_1$	Concentración final de la solución neutralizante, mol/L.
$m$	Masa del material, g.
$V_0$	Volumen inicial de la solución neutralizante, L.

La concentración final ( $C_1$ ) de la solución neutralizante se calculó mediante los resultados de la titulación y utilizando la ecuación 5.5:

$$C_1 = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad \text{Ec. 5.5}$$

donde:

$C_T$	Concentración de la solución titulante, mol/L.
$V_T$	Volumen utilizado de la solución titulante, mL.
$V_m$	Volumen de la solución neutralizante, mL.

### 5.8 Determinación del punto de carga cero (PCC) y carga superficial.

El PCC de las nanoestructuras de carbono modificadas por tres horas y sin tratar se determinó mediante el procedimiento siguiente: Dentro de viales de polipropileno de 15 mL se colocaron 3 mL de agua desionizada, previamente gasificada con nitrógeno, y se agregaron 20 mg de  $CN_x$ ,  $CN_x$  Ox 3h, CST o CST Ox 3h. Posteriormente, los viales fueron sellados y la mezcla se agitó frecuentemente durante 48 horas. Al término de este tiempo se midió y se registró el pH de cada muestra. Este valor de pH corresponde al valor de pH en el cual la carga neta del material es cero y se le conoce como punto de carga cero (PCC).

La distribución de carga de las CNES Ox 3 h se determinó mediante el equilibrio de pH y fue obtenida utilizando un método de titulación potenciométrica (Kuzin y Loskutov 1996) que se describe a continuación:

Se colocaron 10 mL de NaCl 0.1 N dentro de viales de teflón. A estas soluciones contenidas en los viales se le agregó un volumen determinado de una solución 0.1N de NaOH ó HCl con la finalidad de ajustar el pH de 2 a 11. Cuando se obtuvo el pH deseado la solución fue gasificada con nitrógeno. Posteriormente, se agregaron 3.6 mg de  $CN_x$  Ox 3 h ó 3.3 mg de CST Ox 3 h

en cada vial. Los viales se sellaron, se colocaron en un baño con agua a temperatura constante (25°C), y se agitaron periódicamente durante 96 horas. Por último se midió y registró el pH de cada solución al finalizar este periodo de tiempo. Además, se colocaron duplicados de las soluciones bajo las mismas condiciones pero sin material, a estos experimentos se les denominaron blancos.

Las curvas de distribución de carga se obtuvieron graficando en el eje de las ordenadas el valor de pH de la solución y en el eje de las abscisas el volumen agregado de NaOH o HCl para alcanzar éste valor de pH. Lo anterior se hizo tanto para los experimentos con nanoestructuras como con los blancos. Además, se determinó el valor de la carga superficial de las CNEs y éste se graficó contra el pH final del experimento que contenía el material.

La carga superficial se calculó por medio de la ecuación siguiente:

$$C_{IR} = \frac{C_N(V_B - V_A)}{m} \quad \text{Ec. 5.6}$$

donde:

- $C_{IR}$  Carga superficial de las CNEs a un determinado valor de pH final, mmol/g.
- $C_N$  Concentración de la solución neutralizante, mmol/L.
- $V_A$  Volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento con CNEs, L.
- $V_B$  Volumen requerido de NaOH o HCl para obtener un valor determinado de pH en el experimento sin CNEs, L.
- $m$  Masa del material adsorbente, g.

5.9 Método para obtener los datos experimentales de las isothermas de adsorción de cadmio.

Para obtener los datos experimentales de las isothermas de adsorción de cadmio se utilizó un adsorbedor de lote, siguiendo el procedimiento descrito a continuación: Se colocaron 5 mg de CN<sub>x</sub> Ox 3h o CST Ox 3h en viales de teflón y 10 mL de una solución que contenía una concentración inicial de cadmio entre 5 y 70 mg/L.

Los reactores de lote fueron parcialmente sumergidos en un baño de agua a temperatura constante, y la mezcla se mantuvo en agitación (introduciendo en cada vial una barra magnética la cual fue accionada por una placa de agitación sumergible) hasta alcanzar el equilibrio. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando el pH de la solución y la concentración del adsorbato no cambiaron en un periodo de 24 horas. Este equilibrio se alcanzó generalmente en 5 días. Los experimentos se realizaron a pH constante, ajustándolo diariamente con HNO<sub>3</sub> o NaOH 0.01 N. Los volúmenes de estas soluciones se registraron y se tomaron en cuenta en el volumen total final de la solución. Las concentraciones de las soluciones de Cd<sup>2+</sup> iniciales y finales fueron determinadas por un espectrofotómetro de absorción atómica (*Perkin Elmer AAnalyst 400*). La masa del adsorbato removida se calculó mediante el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{m} \quad \text{Ec. 5.7}$$

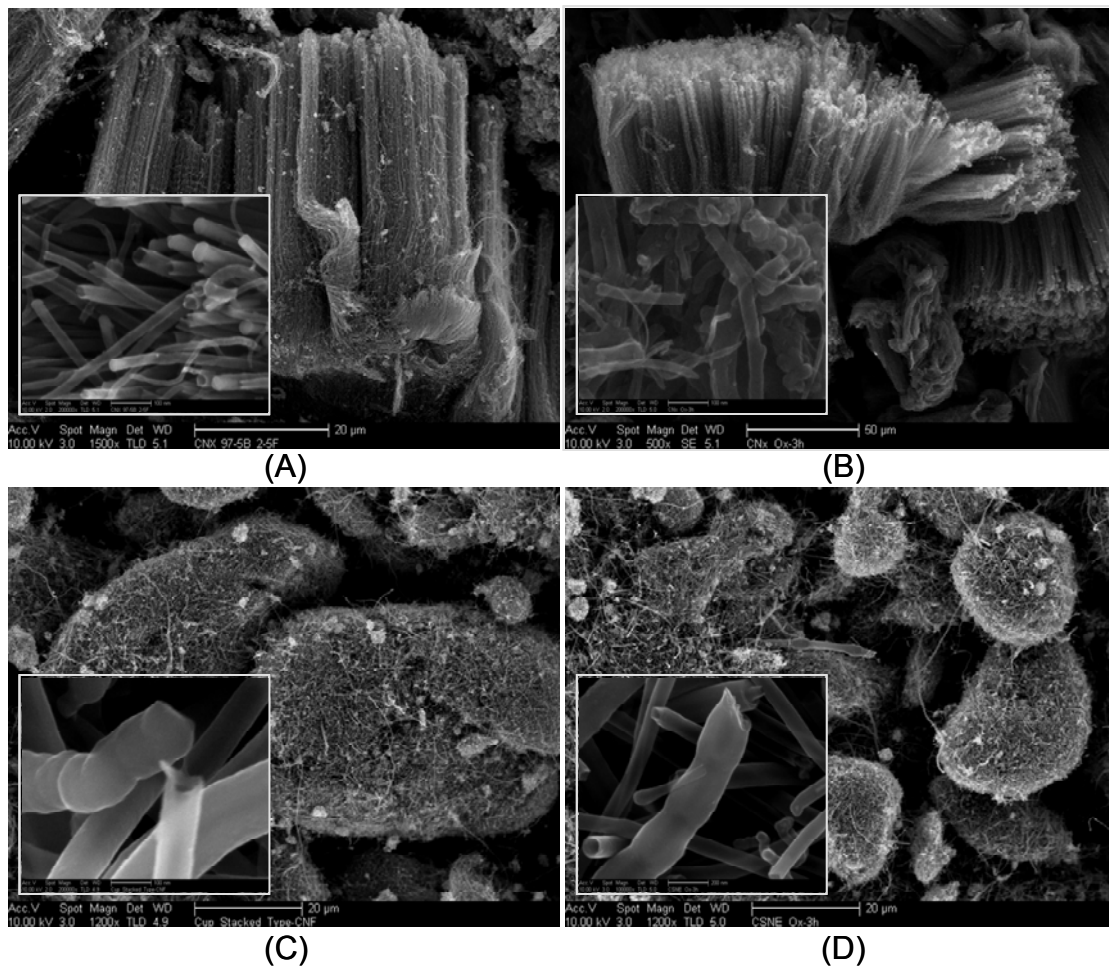
donde:

- q<sub>e</sub> masa de cadmio adsorbido, mg/g.
- C<sub>0</sub> Concentración inicial del adsorbato, mg/L.
- V<sub>0</sub> Volumen inicial, L.
- m masa del material adsorbente, g.
- C<sub>f</sub> Concentración final del adsorbato, mg/L.
- V<sub>f</sub> Volumen final, L.

## CAPITULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersa de Rayos-X (EDX).

La morfología de las CNEs y CNEs Ox 3 h fue observada en un microscopio electrónico de barrido (MEB). La Figura 6.1 muestra las micrografías correspondientes a las CNEs.



**Figura 6.1.** Micrografías de  $CN_x$  (A),  $CN_x$  Ox 3h (B), CST (C) y CST Ox 3 h (D).

La Figura 6.1 (A) muestra aglomerados de cientos de  $CN_x$  de aproximadamente 50-40  $\mu m$  de longitud y de 20 a 30 nm de diámetro externo. En esta Figura se puede observar que los  $CN_x$  que no han sido modificados están homogéneamente alineados formando aglomerados compactos de nanotubos. Además, se pueden ver pequeños puntos brillantes ubicados en las puntas de los  $CN_x$ , los cuales corresponden a las partículas del catalizador de

Fe. En la Figura 6.1 (B) se observa que la cantidad de puntos brillantes disminuyen, esto sugiere que parte de las partículas de catalizador metálico (Fe) fueron disueltas durante la modificación de los  $CN_x$  con  $HNO_3$ . Además, los  $CN_x$  Ox 3 h no muestran cambios importantes en su longitud y diámetro, pero si presentan una mayor dispersión en solución comparados con los  $CN_x$ . Esto coincide con lo reportado por Rosca *et al.* (2005), quienes encontraron que no hay una gran diferencia visual entre los MWCNTs antes y después de ser oxidados con  $HNO_3$  concentrado. Además, estos autores encontraron acumulaciones de carbono amorfo en los MWCNTs modificados y observaron que las aglomeraciones de MWCNTs se disgregaron en el medio ácido. Por otro lado, Serp *et al.* (2003) reportaron que la oxidación de CNEs con ácido nítrico concentrado provoca una modificación estructural más significativa en las extremidades de los materiales, lo que puede ocasionar su apertura y formación de bordes sobre las hojas de grafito.

Las Figuras 6.1 (C) y (D) muestran las micrografías de las CST. Es difícil distinguir la diferencia entre las CST antes y después de su modificación. Lo anterior es en parte debido a que este tipo de nanofibras se enlazan entre si formando aglomerados compactos (20-60 $\mu$ m) y por lo tanto es difícil explorar su morfología.

El análisis cualitativo y cuantitativo puntual de las CNEs y CNEs Ox 3 h se realizó mediante microanálisis de energía dispersa de Rayos-X (EDX) para conocer la composición química de los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1 y se observa un aumento promedio en el porcentaje de oxígeno de 1.8%, lo cual indica el grado de oxidación de la superficie de las CNEs.

La disminución en el porcentaje de carbono en ambos materiales sugiere que la modificación con  $HNO_3$  disuelve parte de la estructura de carbono (Zhang *et al.*, 2003) y parte del carbono amorfo que ya se encontraba en las CNEs. Rosca *et al.* (2005) reportaron que la cantidad de carbono amorfo en MWCNTs permanece casi constante después de oxidarlos por 9 h debido a que la pérdida de éste carbono es compensada por su continua generación. Por lo tanto, se puede sugerir que la velocidad con la que se disuelve el carbono amorfo debe ser ligeramente mayor a la que se genera, y a esto se debe la leve disminución en el porcentaje de carbono.

**Tabla 6.1.** Análisis químico de CNEs.

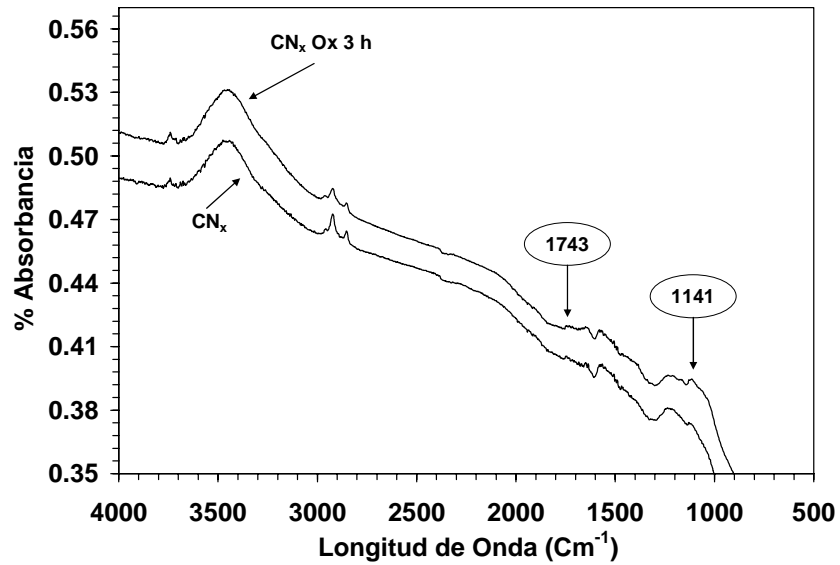
Elemento / Nanoestructuras	% Peso			
	CN <sub>x</sub>	CN <sub>x</sub> Ox 3 h.	CST	CST Ox 3 h.
C	91.9	90.9	95.5	93.5
O	4.1	5.8	4.5	6.5
Fe	4.1	3.3	/	/
Total	100	100	100	100

También se encontró una disminución en el porcentaje de Fe presente en los CN<sub>x</sub>, lo cual se puede atribuir a que la oxidación provoca la abertura de las extremidades de las CNEs y por tanto, se liberan parte de las partículas de ferroceno encapsuladas en las puntas de los CN<sub>x</sub> (Serp *et al.*, 2003; Rosca *et al.*, 2005). Otra explicación puede ser que parte del Fe se disolvió debido a que la oxidación se llevó a cabo con HNO<sub>3</sub> concentrado.

## 6.2 Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR).

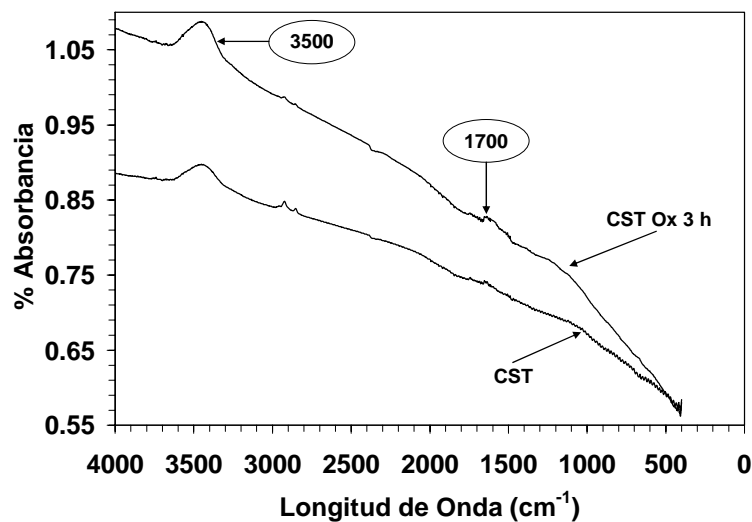
Para determinar la presencia de grupos funcionales en las superficies de las CNEs de carbono, se realizaron análisis mediante espectrometría de absorción en el infrarrojo (FTIR). Este análisis se llevó a cabo utilizando la técnica de la pastilla de bromuro de potasio (KBr). La Figura 6.2 muestra los espectros de infrarrojo de los CN<sub>x</sub> y de los CN<sub>x</sub> Ox 3 h. Los CN<sub>x</sub> Ox 3 h muestran un incremento en la absorbancia a la longitud de onda de 1141 cm<sup>-1</sup> comparado con los CN<sub>x</sub>. Ha sido reportado que el incremento en la absorbancia a esta longitud de onda puede ser asignada a los enlaces C-O (Skoog *et al.*, 2003). Esto sugiere un aumento en la cantidad de oxígeno presente en la estructura de los CN<sub>x</sub> Ox 3 h. Además, se encontró un ligero incremento en la absorbancia en la longitud de onda de 1740 cm<sup>-1</sup>. Zhang *et al.* (2003) reportaron que esta longitud de onda se asigna a los grupos C=O de -COOH. También estos espectros muestran la presencia de grupos hidroxilo a una longitud de onda de 3500 cm<sup>-1</sup>, lo cual coincide con lo reportado por Lu *et al.* (2005). Estos resultados indican en general un incremento en la concentración de grupos funcionales en la superficie de los materiales modificados.





**Figura 6.2.** Espectros de infrarrojo de los CN<sub>x</sub> y CN<sub>x</sub> Ox 3 h.

En la Figura 6.3 se muestran los espectros de las CST y CST Ox 3 h. En estos espectros se observan incrementos en la absorbancia a longitudes de onda de 1700 y 3500 cm<sup>-1</sup> los cuales son asociados con grupos carbonilos (>C=O) y grupos hidroxilo (-OH), respectivamente (Li *et al.*, 2002). Estos resultados corroboran el incremento en la cantidad de grupos oxigenado introducidos por el tratamiento ácido en ambos materiales.

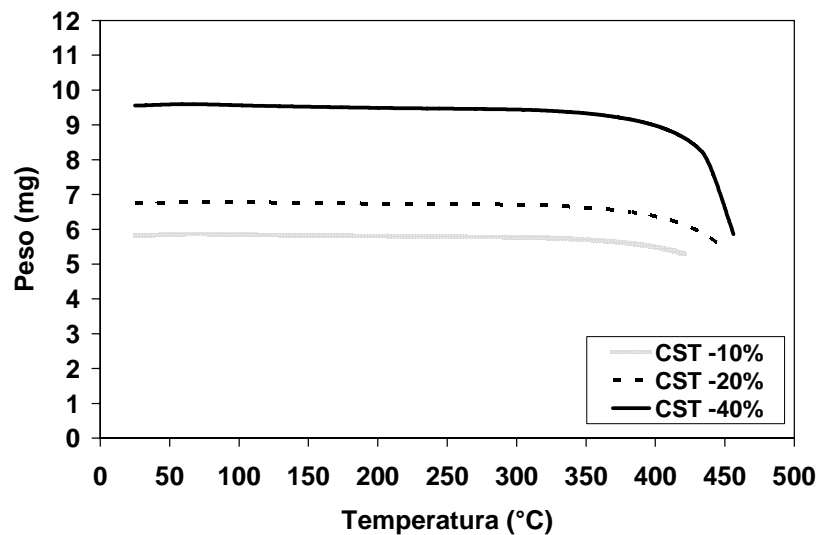


**Figura 6.3.** Espectros de infrarrojo de los CST antes y después de su modificación con HNO<sub>3</sub>.

### 6.3 Análisis termogravimétrico.

En la Figura 6.4 se muestran las curvas de pérdida de peso de las CST con respecto al tiempo y temperatura, correspondientes a la modificación de las CST con aire seco mediante un analizador termogravimétrico. Esta Figura se utilizará para ejemplificar la oxidación mediante el analizador termogravimétrico (TGA) ya que todas las modificaciones de las CNEs presentan el mismo comportamiento.

En esta Figura se puede observar que las CST perdieron el 40, 20 y 10% de su peso inicial cuando el calentamiento del horno del TGA, en atmósfera de aire seco, alcanzó los 460, 440 y 410°C, respectivamente, y en ese momento se dio por finalizada la modificación de las muestras.



**Figura 6.4** Curva de pérdida de peso de CST modificado con aire seco.

Las Figuras 6.5 y 6.6 muestran las curvas de pérdida de peso de las  $CN_x$  y  $CN_x Ox$  3 h al aumentar la temperatura. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C/min$  en una atmósfera de  $N_2$ . En la Figura 6.5 se muestra la pérdida de peso de los  $CN_x$ ; se observa que los materiales son estables térmicamente hasta los  $100^\circ C$  y se muestra una pérdida de peso ( $\sim 5\%$ ) entre  $100$  y  $350^\circ C$ . Gorelik *et al.* (2001) encontraron que los CNTs perdían peso a estas mismas temperaturas y lo atribuyó a evaporación de agua, compuestos volátiles y solventes. A una temperatura de  $350^\circ C$  se muestra un pico que equivale aproximadamente a un 15% de pérdida de peso. Varios estudios han reportado que a una temperatura entre  $350$  y

450°C comienza la gasificación de las CNEs como CO y CO<sub>2</sub> de los compuestos oxigenados presentes en la superficie, así como la descomposición del carbono amorfo de los materiales de carbono (Hu *et al.*, 2003; Bansal y Goyal, 2005). De los 450°C en adelante se puede observar una rápida disminución en el porcentaje de pérdida de peso. Gorelik *et al.* (2001) y Ovejero *et al.* (2006) reportaron que la pérdida de peso de CNTs a partir de los 450°C se debía a la evaporación de compuestos orgánicos, compuestos macromoleculares, fullerenos y a la descomposición del material.

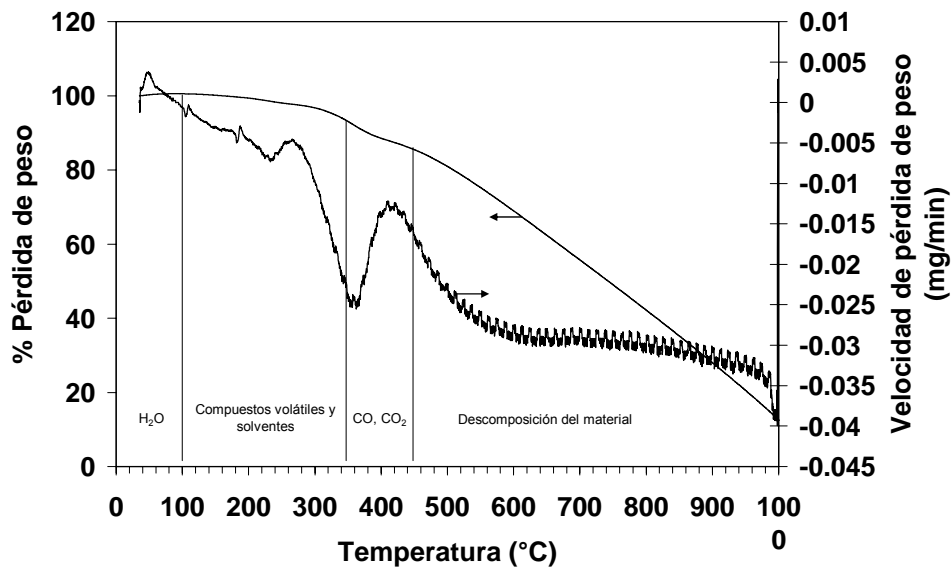


Figura 6.5. Curva de pérdida de peso de CN<sub>x</sub> y velocidad de pérdida de peso.

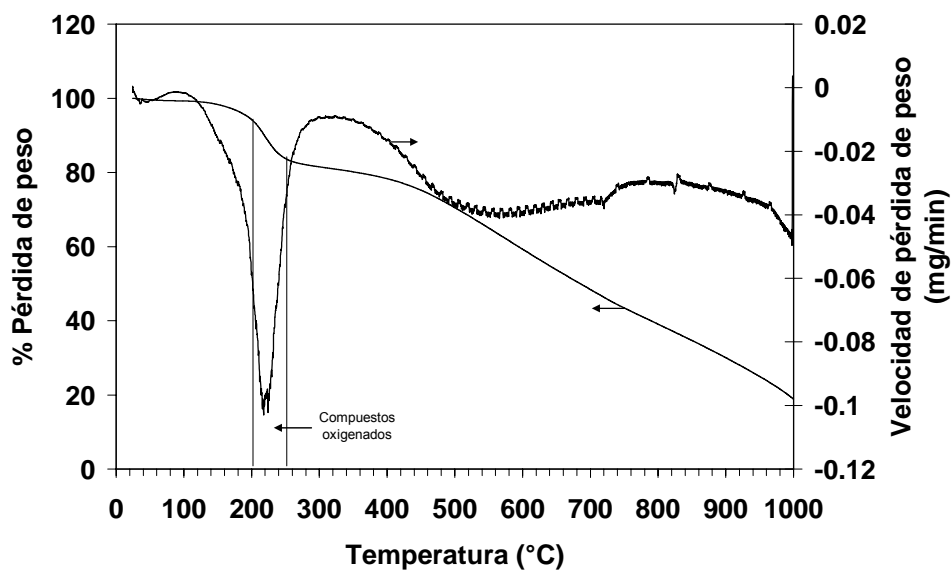


Figura 6.6. Curva de pérdida de peso de CN<sub>x</sub> Ox 3 h y velocidad de pérdida de peso.

La Figura 6.6 muestra la curva de pérdida de peso correspondiente a los  $CN_x$  Ox 3 h. Los  $CN_x$  Ox 3 h muestran una muy ligera disminución, aproximadamente 2% de peso, entre  $100^\circ C$  y  $200^\circ C$  correspondiente a la pérdida de humedad y algunos compuestos volátiles (bencilamina) que aun estaban presentes en los  $CN_x$ . La pérdida de peso más significativa en los  $CN_x$  Ox 3 h se da entre los  $200$  y  $250^\circ C$ , esto es  $100^\circ C$  antes que en los  $CN_x$ . Esto se debe a que la oxidación con  $HNO_3$  incrementa la cantidad de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos, modificando su estructura química y creando más defectos, lo cual a su vez favorece la gasificación a temperaturas más bajas. Se ha reportado que estructuras como  $-CH_2-$ ,  $-HC=CH-$ ,  $(C_6H_x)_y$  y compuestos oxigenados se evaporan a una temperatura de  $200$  a  $250^\circ C$  (Gorelik *et al.*, 2001).

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran las curvas de pérdida de peso correspondientes a las CST y las CST Ox 3 h. Estas Figuras muestran que el comportamiento es parecido al de los  $CN_x$ . Las CST tienen una pérdida de peso importante a partir de los  $500^\circ C$  debido a la gasificación de la estructura de carbono, evaporación de compuestos orgánicos y compuestos macromoleculares entre otros. Por otro lado, las CST Ox 3 h muestran una pérdida de peso significativa en el mismo intervalo de temperatura que los  $CN_x$  Ox 3 h ( $200^\circ$  y  $250^\circ C$ ), lo cual esta relacionado a lo ya antes dicho.

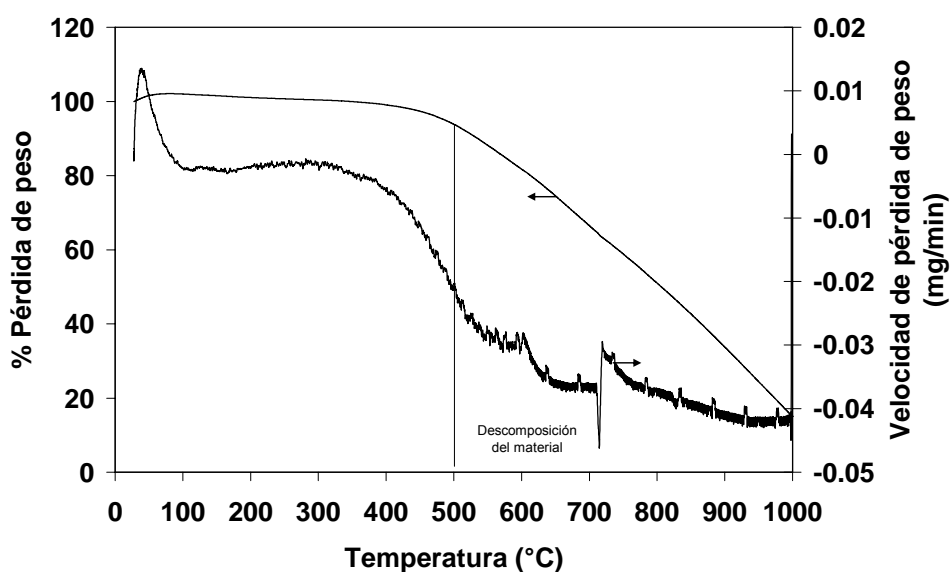
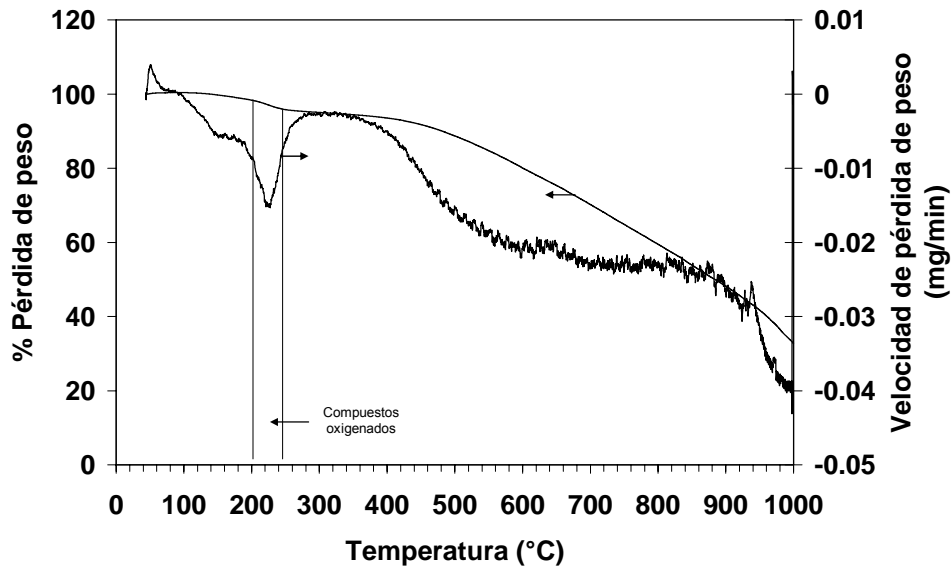


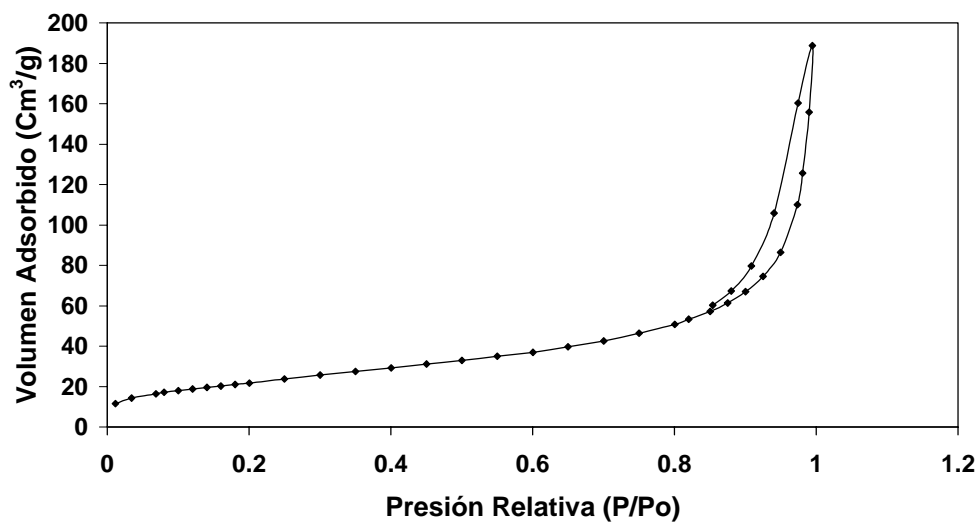
Figura 6.7. Curva de pérdida de peso de CST y velocidad de pérdida de peso.



**Figura 6.8.** Curva de pérdida de peso de las CST Ox 3 h y velocidad de pérdida de peso.

#### 6.4 Caracterización por fisiorción de nitrógeno.

Las propiedades de textura de las CNEs tales como el área específica, volumen de poro y el diámetro promedio de poros, se determinaron por el método de fisiorción de nitrógeno a 77 K (método BET). En la Figura 6.9 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre  $CN_x$  Ox 3 h.



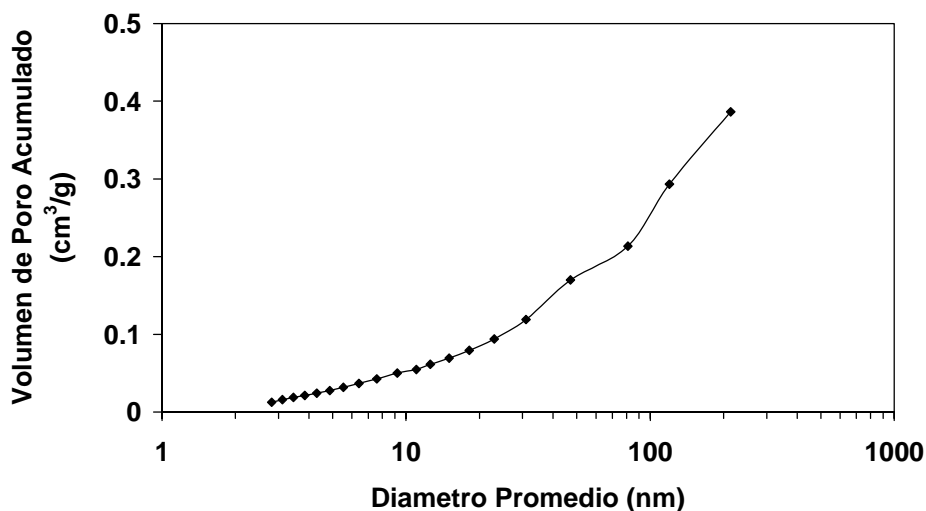
**Figura 6.9.** Adsorción de  $N_2$  sobre  $CN_x$  Ox 3 h.

En este estudio se utilizará la isoterma de adsorción de los  $CN_x$  Ox 3h como ejemplo para discutir la caracterización por fisisorción de  $N_2$  de las CNES ( $CN_x$  y CST) ya que todos los materiales analizados mediante el método BET presentaron el mismo tipo de isoterma de adsorción de  $N_2$  y una distribución de tamaño de poros muy similar.

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  de los  $CN_x$  y CST son de Tipo III. Este tipo de isoterma es característica por ser convexa al eje de presión relativa. La convexidad de esta isoterma se debe a que existe una adsorción cooperativa, lo que significa que las moléculas de  $N_2$  que ya han sido adsorbidas tienden a adsorber otras moléculas de  $N_2$ . Las interacciones débiles  $N_2$ -CNEs resultan en una baja adsorción a presiones relativas bajas, pero una vez que una molécula de  $N_2$  ha sido adsorbida, las interacciones  $N_2$ - $N_2$  tienden a promover la adsorción de más moléculas y es por eso que la isoterma se vuelve convexa al eje de presión relativa (Bansal y Goyal, 2005). En otras palabras, esto implica que las interacciones  $N_2$ -CNEs son menos importantes que las interacciones  $N_2$ - $N_2$ . Además, la isoterma Tipo III es típica de una isoterma de adsorción cuyo material está constituido principalmente por mesoporos y macroporos (Jiang y Zhao, 2004). Estas isotermas son características de un proceso de adsorción/desorción multicapa acompañada de una condensación capilar en los mesoporos que ocurre a presiones relativas en un intervalo de  $P/P_0=0.85-1$ , y esta condensación capilar es responsable de la histéresis. Por otro lado, esta histéresis indica que la desorción requiere mayor energía que la adsorción ya que las moléculas de  $N_2$  al ser desorbidas interfieren entre sí (Frackowiak *et al.*, 2002).

La Unión Internacional de Química Básica y Aplicada (IUPAC) clasificó los tamaños de poros con respecto al diámetro de poro ( $d_p$ ) de la manera siguiente: microporos ( $d_p < 2$  nm), mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50$  nm) y macroporos ( $d_p > 50$  nm). La Figura 6.10 muestra la distribución del volumen de poro acumulado de los  $CN_x$  Ox 3 h. Esta distribución se encuentra en un intervalo de 1.95 hasta 213.8 nm. El volumen total de mesoporos ( $2 \text{ nm} < d_p < 50$  nm) y macroporos ( $d_p > 50$  nm) es de 0.18 y 0.22  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Todas las muestras presentan un volumen total de microporos menor a 0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El volumen de microporos es casi despreciable, lo cual se podría atribuir a que la molécula de  $N_2$  tiene un tamaño de 3.76 Å y el espacio entre planos gráficos

en los  $CN_x$  (entre tubo y tubo) es de 3.4 Å, y por lo tanto el  $N_2$  no puede acceder. Además, aun cuando el tamaño de los defectos en la estructura de los  $CN_x$  fueran lo suficientemente grandes como la molécula de  $N_2$ , ésta no podría acceder a las cavidades formadas entre los planos grafiticos. Por otro lado, la abertura de las puntas de los  $CN_x$  por la oxidación formaría mesoporos y no microporos, ya que los diámetros de los tubos se encuentran entre 20 y 30 nm. El número de meso y macroporos incrementa en los  $CN_x$  oxidados ya que estos forman espacios confinados entre aglomerados de nanotubos durante la modificación creando cavidades con diámetros mayores a 2 nm (Yang *et al.*, 2001).



**Figura 6.10.** Acumulación de volumen de poro de los  $CN_x$  Ox 3 h.

La Tabla 6.2 muestra los datos de área específica de los  $CN_x$  y CST sin modificar y modificados. Los resultados muestran que el tratamiento modifica el área específica de los  $CN_x$ , ésta se incrementa de 79.9 a 89.7  $m^2/g$  al aumentar el tiempo de oxidación a 2 h, respectivamente y posteriormente decrece a 73.6  $m^2/g$  al incrementar el tiempo de oxidación a 3 h. Estos resultados sugieren que al aumentar el tiempo de oxidación, los extremos de los  $CN_x$  empiezan a abrirse y existe un aumento en el número y tamaño de defectos en la superficie de los  $CN_x$  (Serp *et al.*, 2003). Cuando el número y tamaño de defectos y de tubos abiertos alcanza cierto valor, el área específica de las CNEs modificadas alcanza su máximo valor; un posterior incremento en

el tiempo de oxidación da como resultado la formación de más defectos y de mayor tamaño, lo cual resulta en un decremento del área específica (Jiang y Zhao, 2004). También se puede observar un aumento en el volumen total de poro de los CN<sub>x</sub> al aumentar el tiempo de modificación a 2 h (de 0.3 a 0.47 cm<sup>3</sup>/g) y una disminución al oxidar el material por 3 h (0.39 cm<sup>3</sup>/g).

Por otra parte, las CST mostraron una disminución en el área específica cuando se incrementó el tiempo de oxidación de 1 a 3 horas. Esto es debido a que estas nanofibras poseen únicamente una estructura base, la cual a ser oxidada se consume y por lo tanto el área específica disminuye. Además, la estructura de las CST cuentan con una base hueca central de extremo a extremo y esto hace que la descomposición tanto del área específica interna como externa de las nanofibras sea mayor.

En general, el volumen total de poros se incrementa en los CN<sub>x</sub> y disminuye en las CST al aumentar el tiempo de oxidación.

**Tabla 6.2.** Propiedades de textura de las CNEs.

CNEs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>ma</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
CN <sub>x</sub>	79.9 ± 0.16	0.30	0.17	0.13
CN <sub>x</sub> Ox 2 h	89.7 ± 0.84	0.47	0.22	0.25
CN <sub>x</sub> Ox 3 h	73.6 ± 0.20	0.39	0.18	0.22
CST	33.3 ± 0.20	0.14	0.08	0.06
CST Ox 1 h	29.2 ± 0.77	0.11	0.06	0.05
CST Ox 2 h	27.5 ± 0.55	0.13	0.05	0.04
CST Ox 3 h	26.8 ± 0.39	0.10	0.05	0.05

S<sub>BET</sub>, área específica BET; V<sub>tot</sub>, volumen total; V<sub>me</sub>, volumen de mesoporos; V<sub>ma</sub>, volumen de macroporos

### 6.5 Determinación de sitios activos.

La determinación de los sitios activos se realizó mediante el método de Boehm (1994) descrito en la sección 5.7. Los resultados para las CNEs modificadas en HNO<sub>3</sub> se muestran en la Tabla 6.3. Estos datos indican que la concentración de grupos ácidos totales se incrementa conforme aumenta el tiempo de oxidación. La cantidad de sitios ácidos totales en la superficie de los



CN<sub>x</sub> es de 0.97mmol/g, la cual se incrementó cuando los CN<sub>x</sub> se modificaron por 1, 2 y 3 horas a: 1.10, 2.56 y 2.89 mmol/g, respectivamente. También, la concentración de grupos carboxílicos en la superficie de los CN<sub>x</sub> aumentó a 0.14, 0.51 y 1.99 mmol/g (a 1, 2 y 3 horas de tratamiento) con respecto al material sin modificar.

Por otro lado, la densidad de sitios ácidos totales en la superficie de las CST es de 0.64 mmol/g en el material sin modificar, y esta aumentó a 2.16, 2.05 y 1.99 mmol/g en los materiales modificados por 1, 2 y 3 horas, respectivamente. Las CST también mostraron un incremento a 1.14, 1.21 y 1.23 mmol/g de grupos carboxílicos al ser modificadas por 1, 2 y 3 h, respectivamente.

Además, las CNEs no presentan una tendencia bien definida en cuanto a la concentración de sitios fenólicos y lactónicos. Cabe mencionar que estos sitios no intervienen en el proceso de adsorción de especies disueltas en solución a pH menor a 8 ya que sus constantes de disociación se encuentran por encima de este valor ( $pK_{\text{fenólicos}}=11$ ,  $pK_{\text{lactónicos}}=9$ ).

**Tabla 6.3.** Sitios activos presentes en la superficie de las CNEs modificadas con HNO<sub>3</sub>.

<b>Material</b>	<b>Sitios Ácidos Totales (mmol/g)</b>	<b>Sitios Carboxílicos (mmol/g)</b>	<b>Sitios Fenólicos (mmol/g)</b>	<b>Sitios Lactónicos (mmol/g)</b>
<b>CN<sub>x</sub></b>	0.97	0.04	0.95	0.01
<b>CN<sub>x</sub> Ox 1 h</b>	1.10	0.14	0.97	0.01
<b>CN<sub>x</sub> Ox 2 h</b>	2.56	0.51	1.63	0.44
<b>CN<sub>x</sub> Ox 3 h</b>	2.89	1.99	0.58	0.31
<b>CST</b>	0.64	0.11	0.09	0.36
<b>CST Ox 1 h</b>	2.16	1.14	0.81	0.22
<b>CST Ox 2 h</b>	2.05	1.21	0.67	0.17
<b>CST Ox 3 h</b>	1.99	1.23	0.04	0.34

Ya se ha reportado que el proceso de oxidación con HNO<sub>3</sub> introduce grupos funcionales en la estructura de los CNEs, en su mayoría tipo carboxílicos pero además grupos fenólicos, lactónicos y carbonilos (Ago *et al.*,

1999; Hirsch, 2002; Zhang *et al.*, 2003; Serp *et al.*, 2003; Ovejero *et al.*, 2006). Estos grupos funcionales pueden introducirse en los extremos, y en la parte exterior e interior de las paredes de los  $CN_x$  y de las CST (Zhang *et al.*, 2003). Lo anterior les da un carácter hidrofílico a los materiales y por lo tanto la dispersión en soluciones acuosas de las CNEs aumenta (Ago *et al.*, 1999).

Es importante mencionar que las CNEs no son perfectas ya que presentan una serie de defectos en su estructura. Los defectos formados durante la síntesis, o por el dopaje, por ejemplo con átomos de O o N, son vacantes de átomos en la red hexagonal de carbono, y pentágonos o heptágonos de átomos de carbono en la estructura de las CNEs (Terrones, 2003). Los grupos funcionales son introducidos en estas posiciones ya que los átomos que no cierran la red hexagonal de átomos de carbono en las CNEs son afines a las moléculas de oxígeno y sirven como sitio para crear grupos activos (Hirsch, 2002). Los defectos en los nanotubos de carbono son importantes en la química covalente de los CNEs ya que pueden servir para fijar sitios activos en modificaciones posteriores o se pueden formar grupos covalentes en estos defectos (Hirsch, 2002). Entre mayor sea el número de defectos en la superficie de los CNEs más reactivas serán estas y una mayor densidad de grupos funcionales podrán ser introducidos. Además, el catalizador y el carbono amorfo presentes en las CNEs son más reactivos que los  $CN_x$  y las CST por lo que se empiezan a consumir al inicio del proceso de oxidación dejando espacios libres para la introducción de grupos funcionales (Rosca *et al.*, 2005).

La Tabla 6.4 muestra los resultados de la titulación ácido/base para las CNEs modificadas con aire. Se puede observar que la cantidad de sitios ácidos totales en la superficie de las CNEs aumentó ligeramente al incrementar el tiempo de oxidación, tanto con aire seco (AS) como con aire húmedo (AH). El incremento en la concentración de sitios activos se debe principalmente a la formación de compuestos oxigenados en la superficie ya que a temperaturas  $\leq 400^\circ\text{C}$  la reacción principal es la quimisorción de átomos de oxígeno en materiales carbonosos (Bansal y Goyal, 2005). Los  $CN_x$  tienen una cantidad de sitios ácidos totales de 0.97 mmol/g y aumentaron a 1.54, 1.46 y 1.79 mmol/g al ser modificados con AS al perder el 10, 20 y 40% de su peso inicial, respectivamente. Por otro lado, la concentración de sitios ácidos en las CST es

de 0.64 mmol/g, la cual incrementa a 1, 1.28, y 1.22 mmol/g conforme estas nanofibras pierden el 10, 20 y 40% de su peso en AS.

**Tabla 6.4.** Sitios activos presentes en la superficie de las CNEs modificadas con aire seco y aire húmedo.

<b>Material</b>	<b>Sitios Ácidos Totales (mmol/g)</b>	<b>Sitios Carboxílicos (mmol/g)</b>	<b>Sitios Fenólicos (mmol/g)</b>	<b>Sitios Lactónicos (mmol/g)</b>
<b>CN<sub>x</sub></b>	0.97	0.04	0.95	0.01
<b>CN<sub>x</sub> -10% AS</b>	1.54	0.00	0.05	1.49
<b>CN<sub>x</sub> -20% AS</b>	1.46	0.26	0.14	1.06
<b>CN<sub>x</sub> -40% AS</b>	1.79	0.10	0.28	1.42
<b>CN<sub>x</sub> -10% AH</b>	1.80	0.14	0.13	1.53
<b>CN<sub>x</sub> -20% AH</b>	1.95	0.30	0.22	1.43
<b>CST</b>	0.64	0.11	0.09	0.36
<b>CST -10% AS</b>	1.00	0.00	0.35	0.65
<b>CST -20% AS</b>	1.28	0.27	0.52	0.49
<b>CST -40% AS</b>	1.22	0.51	0.21	0.51
<b>CST -10% AH</b>	0.98	0.15	0.33	0.50
<b>CST -20% AH</b>	1.35	0.38	0.58	0.39

AS, Aire seco; AH, Aire húmedo.

Por otra parte, en general se observó un mayor incremento en la densidad de los sitios lactónicos en la superficie de las CNEs con el tratamiento con AS y AH en comparación con los materiales tratados con HNO<sub>3</sub>. Ago *et al.*, (1999) y Kneller *et al.*, (2000) investigaron la introducción de sitios activos con aire en CNTs y mostraron que este tipo de modificación introduce preferentemente sitios carbonilos e hidroxilos.

Las CNEs oxidadas con AH no muestran un incremento significativo en la cantidad de sitios activos totales con respecto a las CNEs oxidadas con AS. Esto se atribuye a que la activación con aire húmedo es más eficiente a temperaturas entre 700 a 950°C debido a que a esta temperatura las moléculas

de vapor de agua contribuyen en la quimisorción de oxígeno formando una mayor cantidad de grupos funcionales (Long y Sykes, 1948). Como la temperatura de oxidación en este estudio es relativamente baja (aproximadamente 450°C), debido a la pérdida de masa de las CNEs, el incremento en las cantidades de compuestos oxigenados en la superficie es similar para los materiales modificados con AS y AH.

Se ha reportado que la oxidación con aire a aproximadamente 400°C no remueve la totalidad del carbono amorfo, ni crea una cantidad importante de defectos en la superficie de las CNEs, por lo que los grupos funcionales son introducidos principalmente en los defectos originales (Behler *et al.*, 2006).

#### 6.6 Determinación del punto de carga cero (PCC) y distribución de carga superficial.

El PCC de las CNEs modificadas y sin modificar se obtuvo mediante una titulación potenciométrica descrita en la sección 5.8.

Cuando un material adsorbente y una solución acuosa están en contacto se genera una carga en la superficie del material debido a la liberación de protones en grupos activos. La distribución de carga de la superficie respecto al pH de la solución afecta la capacidad del material para retener iones, y hasta cierto punto comprender el mecanismo de adsorción.

El punto de carga cero (PCC) se define como el valor del pH en donde las cargas positivas y negativas de la superficie de un material son equivalentes, y por lo tanto la carga neta es cero. La carga superficial es positiva a pHs menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC, y negativa a pHs mayores al PCC. Esto es debido, como ya se mencionó anteriormente, a la liberación de protones en grupos superficiales ácidos o básicos a diferentes pHs de la solución. Los valores del PCC de las CNEs Ox 3 h y sin tratar se muestran en la Tabla 6.5.

Los datos reportados en la Tabla 6.5 indican que el PCC de los materiales modificados se localiza a valores de pH menores a los correspondientes a los materiales originales. Lo anterior se debe a la introducción de grupos funcionales en la superficie de las CNEs durante la oxidación. Estos sitios activos, al ponerse en contacto con agua se disociarán y a la vez modificarán la densidad de carga de la superficie. Se ha reportado que

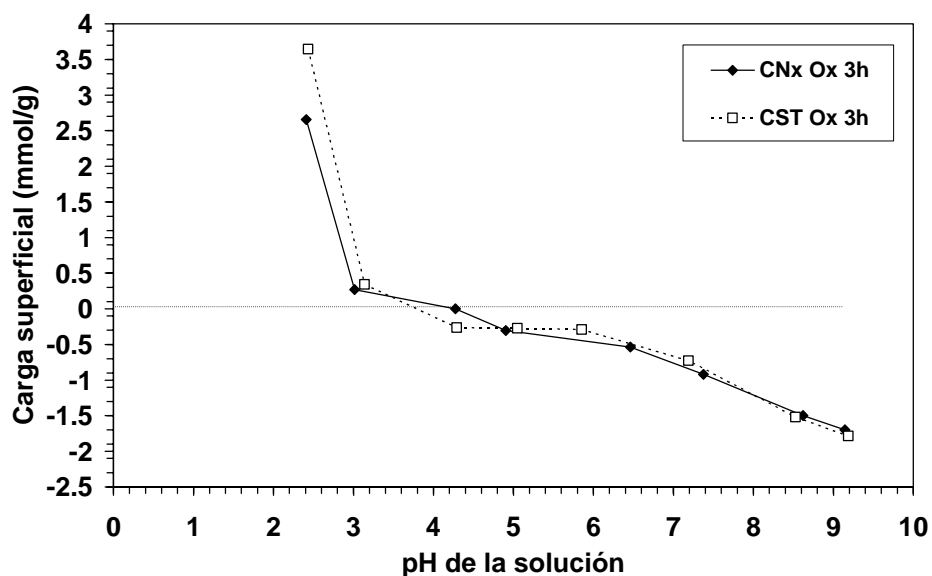
el grado de oxidación de materiales adsorbentes a base de carbono está directamente relacionado al PCC; al incrementar la concentración de grupos funcionales el PCC se recorre a valores de pH mas ácidos (Rangel-Méndez y Streat, 2002).

**Tabla 6.5.** Punto de carga cero de las CNEs.

Material	Punto de Carga Cero (pH)
CN <sub>x</sub>	6.1
CN <sub>x</sub> Ox 3 h	4.3
CST	6.5
CST Ox 3 h	3.8

La Figura 6.11 muestra la distribución de carga para la determinación del PCC, el cual corresponde al punto en donde las curvas de distribución de carga cruzan la línea horizontal (cero en el eje de las ordenadas).

En esta Figura podemos observa que a partir de valores de pH mayores al PCC la liberación de los iones H<sup>+</sup> se incrementa rápidamente, lo que muestra una alta capacidad de las CNEs modificadas para adsorber cationes por atracción electrostática. Es decir, entre mayor sea el pH la carga superficial se volverá mas negativa, ya que una mayor concentración de grupos funcionales se disocia por lo que la superficie del adsorbente será capaz de atraer cationes presentes en solución.

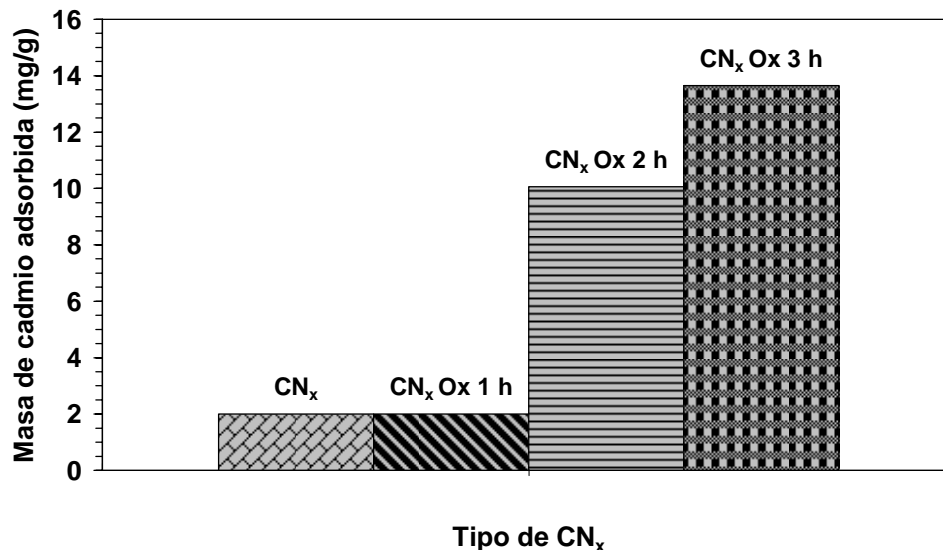


**Figura 6.11.** Distribución de carga superficial de las CNEs Ox 3 h.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Li *et al.*, (2003), estos autores reportaron que el PCC de CNTs modificados con  $\text{HNO}_3$  se localizó a un pH más ácido comparado con el correspondiente a los CNTs sin oxidar.

#### 6.7 Adsorción de Cd sobre las CNEs.

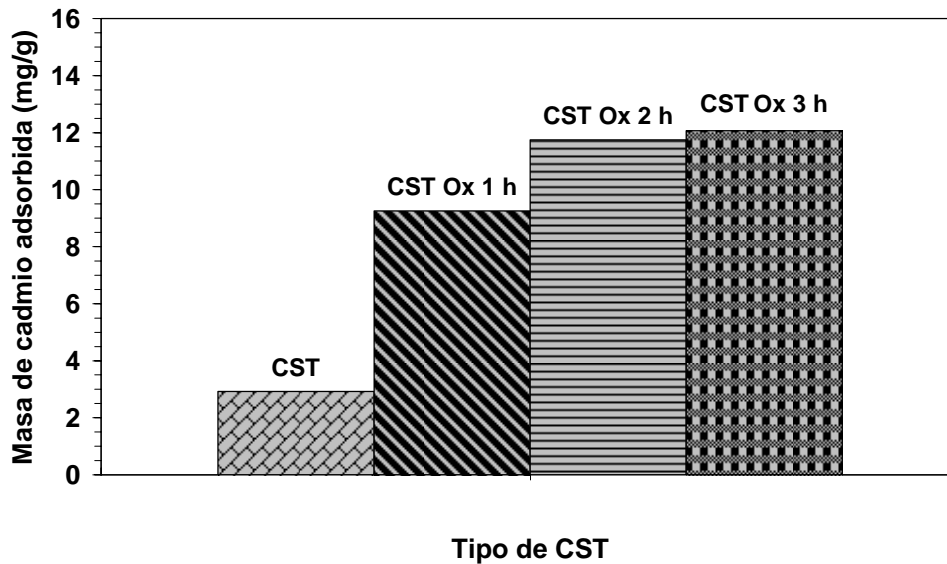
Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un adsorbedor de lote, bajo el procedimiento descrito en la sección 5.9. La capacidad de adsorción de las CNEs modificadas y sin tratar se evaluó a diferentes valores de pH y temperatura. La Figura 6.12 muestra los resultados de los experimentos de adsorción de cadmio sobre los  $\text{CN}_x$ ,  $\text{CN}_x$  Ox 1 h,  $\text{CN}_x$  Ox 2 h y  $\text{CN}_x$  Ox 3 h.



**Figura 6.12.** Adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  de los  $\text{CN}_x$  a una concentración inicial de 60 mg/L, pH 6 y 25°C.

En esta grafica se puede observar que la oxidación de los  $\text{CN}_x$  por una hora no es suficiente para mejorar su capacidad de adsorción (aprox. 2 mg/g). Sin embargo, cuando el tiempo de oxidación aumenta a 2 y 3 horas, la capacidad de adsorción de estas CNEs incrementa a 10 y 13.7 mg/g, respectivamente. Esto se debe a que al incrementar el tiempo de oxidación de las CNEs se incrementa la concentración de grupos funcionales [oxidrilo (-OH),

carboxilo (-COOH) y carbonilo (-C=O)], tal como se discute en la sección 6.5, lo cual incrementa la capacidad de adsorción de cationes (Li *et al.*, 2003).



**Figura 6.13.** Adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  de los CST a una concentración inicial de 70 mg/L, pH 6 y 25°C.

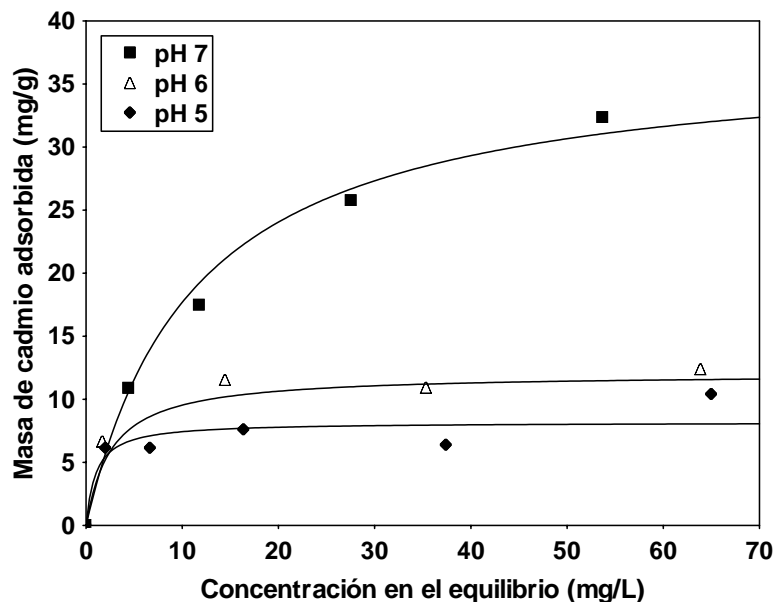
Por otro lado, la Figura 6.13 muestra que el proceso de oxidación por 1 h tuvo mas efecto en las CST que en los  $\text{CN}_x$ ; la capacidad de adsorción incrementó aproximadamente 3 veces, 2.92 a 9.25 mg/g. Esto sugiere que gracias al hueco central y a los bordes reactivos con los que cuentan las CST, una hora de oxidación con  $\text{HNO}_3$  es capaz de oxidar la mayor parte de la superficie de las CST e introducir grupos funcionales tanto en los bordes como en el área exterior e interior de las nanofibras (Endo *et al.*, 2002). Por otra parte, al aumentar el tiempo de oxidación a 2 y 3 h la capacidad de adsorción de las CST aumenta 4 veces aproximadamente: 11.74 y 12.05 mg/g para las CST Ox 2 h y CST Ox 3 h, respectivamente. Esto se atribuye a que al aumentar el tiempo de oxidación se incrementa la concentración de grupos funcionales ácidos en la superficie de las CST, aunque el mayor incremento de estos grupos es en la primera hora de oxidación. Además, las capacidades de adsorción de las CST Ox 1 h y CST Ox 2 h son similares, lo cual sugiere que tienen una concentración similar de sitios activos responsables del proceso de

adsorción de cadmio a las condiciones a las cuales se llevaron a cabo los experimentos.

#### 6.7.1 Efecto de pH en la isoterma de adsorción de cadmio sobre CNEs.

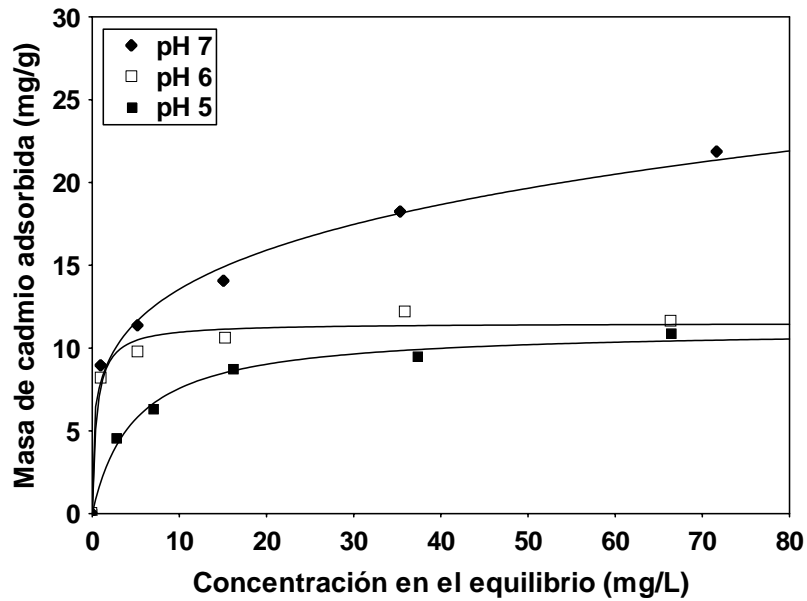
El efecto del pH se estudió determinando las isotermas de adsorción de Cd sobre CN<sub>x</sub> y CST Ox 3 h, a pH de la solución de 5, 6 y 7. Los resultados se muestran en las Figuras 6.14 y 6.15. En estas dos Figuras se observa que la capacidad de adsorción de estos materiales es significativamente afectada por el pH de la solución, y además ésta aumenta considerablemente al incrementar el pH de 5 a 7, las capacidades de adsorción a pH 5, 6 y 7 son 8.1, 11.7 y 32.4 mg/g para los CN<sub>x</sub> Ox 3 h y de 10.6, 11.5 y 21.8 mg/g para las CST Ox 3 h, respectivamente. Lo cual representa un incremento máximo de 4 y 2 veces en la capacidad de adsorción de los CN<sub>x</sub> y CST, respectivamente, al incrementar el pH de 5 a 7.

Esto coincide con lo reportado por Li *et al.* (2003). Estos investigadores estudiaron el efecto del pH en la adsorción de cadmio sobre CNTs oxidados con HNO<sub>3</sub> a 140°C por 1 h, y observaron que la capacidad de adsorción aumentó de 4 a 12.5 mg/g al incrementar el pH de 5 a 7.



**Figura 6.14.** Efecto del pH en las isotermas de adsorción de Cd<sup>2+</sup> sobre CN<sub>x</sub> Ox 3 h.





**Figura 6.15.** Efecto del pH en las isoterma de adsorción de Cd<sup>2+</sup> sobre CST Ox 3 h.

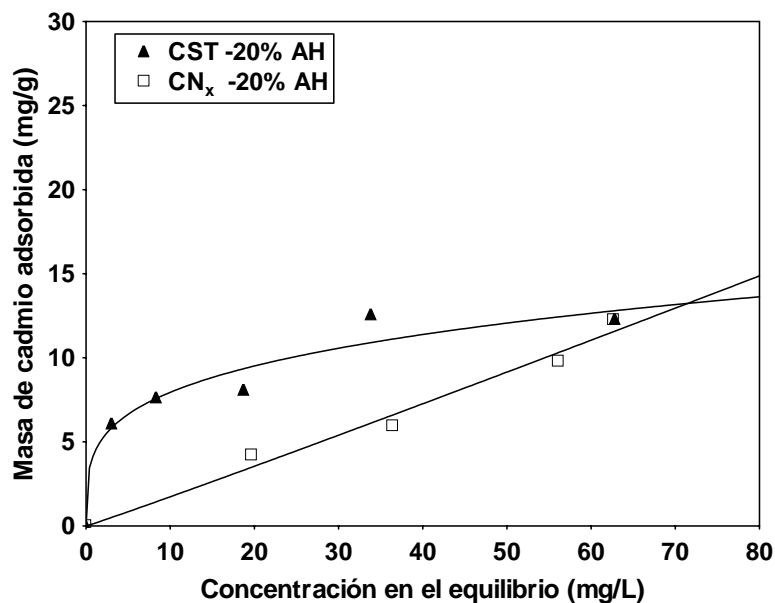
Se sabe que las especies de Cd que pueden presentarse en solución acuosa se encuentran en las formas de Cd<sup>2+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, Cd(OH)<sub>2</sub>, y Cd(OH)<sub>2(s)</sub>, (Snoeyink y Jenkins, 1980). Además, se ha reportado que a un pH menor de 6 el Cd se encuentra presente como Cd<sup>2+</sup> en un 100%, y a pH 7 la especie predominante es Cd<sup>2+</sup> mas un ligero porcentaje (aproximadamente 3%) de Cd(OH)<sup>+</sup> (Rangel-Méndez, 1997), por lo tanto estas dos especies son las que son retenidas por las CNEs estudiadas en esta investigación.

Varios investigadores han reportado que la oxidación con HNO<sub>3</sub> preferentemente introduce grupos carboxílicos en la superficie de las CNEs (Ago *et al.*, 1999; Serp *et al.*, 2003; Ovejero *et al.*, 2006). Estos grupos funcionales mejoran la capacidad de adsorción y su reactividad dependerá de sus respectivas constantes de disociación (pK).

El valor de pK indica el pH en donde el 50% de los grupos funcionales están disociados. Mironov y Taushkanou (1974) reportaron que el pK de los grupos carboxílicos es de 4.75 y que éstos se disocian en un intervalo de pH 3-6. Esto indica que al incrementar el pH (por ejemplo de 5 a 7) una mayor concentración de grupos carboxílicos se disocian (COO<sup>-</sup>) por lo tanto la capacidad de adsorción aumenta, debido a las interacciones electrostáticas entre las especies de cadmio y la carga superficial negativa de las CNEs. Esto

se puede corroborar analizando la Figura 6.11 ya que aquí se observa que a pH mayor al PCC (4.3 para  $CN_x$  Ox 3 h y 3.8 par las CST Ox 3 h) la superficie de las CNEs se encuentra cargada negativamente, debido a la disociación de los grupos carboxílicos (pH 3-6), de tal forma que las especies catiónicas de cadmio son atraídas a la superficie de los materiales por atracción electrostática.

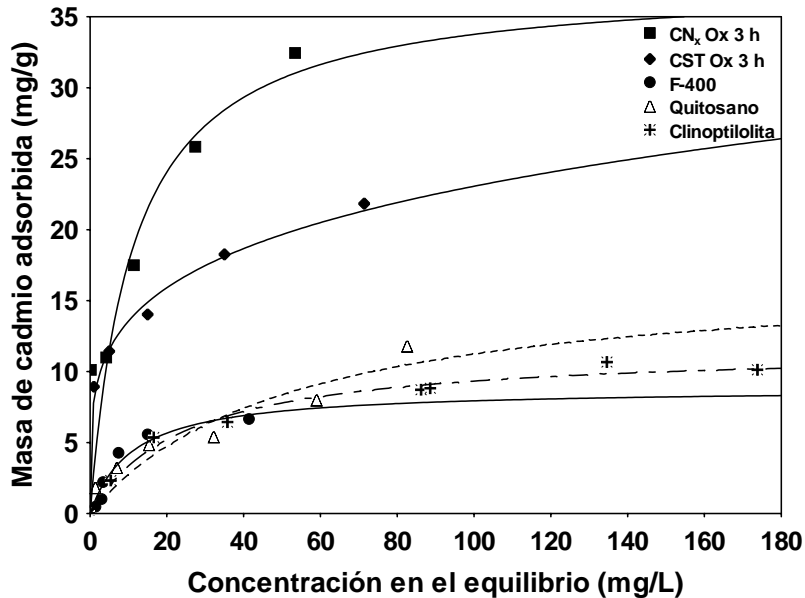
Por otro lado, es importante mencionar que las capacidades de adsorción de CST -20% AH y  $CN_x$  -20% AH es significativamente menor (13.4 mg/g, a pH 7 y 70 mg/L) que la de las CNEs Ox 3 h (ver Figura 6.16). Esto se puede atribuir a que la oxidación con aire húmedo introduce preferentemente sitios carbonilos e hidroxilo en la superficie de los materiales (Ago *et al.*, 1999; Kneller *et al.*, 2000), los cuales tienen un pK superior a pH 9 y por lo tanto no contribuyen en la remoción de  $Cd^{2+}$  y ocasiona que la capacidad de adsorción sea baja.



**Figura 6.16.** Isothermas de adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre CST -20% AH y  $CN_x$  -20% AH a pH 7 y 25°C.

Por otra parte, se encontró que la capacidad de adsorción de las CNEs modificadas con  $HNO_3$  es mayor que otros materiales adsorbentes: 4.2 y 2.9 veces mayor a la de un carbón activado comercial F-400 (Filtrisorb 400, Calgon Carbon Corporation); 3.2 y 2.2 veces mayor a la del quitosano; 4 y 2.7

veces mayor a la de la clinoptilolita; para  $CN_x$  y CST respectivamente, y a una concentración en el equilibrio de 70 mg/L, pH 7 y 25°C. La Figura 6.17 muestra esta comparación.



**Figura 6.17.** Isotermas de adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre  $CN_x$  Ox 3 h, CST Ox 3 h, F-400 (Rangel-Méndez, 1997), Quitosano (Monroy, 2006) y Clinoptilolita (Berber *et al.*, 2006) a pH 7 y 25°C.

#### 6.7.2 Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción de cadmio sobre CNEs.

El efecto de la temperatura se evaluó determinando las isotermas de adsorción a 25 y 35°C y a pH 7 (ver Figuras 6.18 y 6.19). Las capacidades de adsorción de cadmio a 25 y 35°C fueron de 32.4 y 15.9 mg/g para los  $CN_x$  Ox 3 h y de 21.8 y 14.9 mg/g para las CST Ox 3 h, respectivamente, a una concentración en el equilibrio de 70 mg/g. Esta disminución en la capacidad de adsorción de cadmio sugiere que el proceso de adsorción de  $Cd^{2+}$  sobre las CNEs es un proceso exotérmico. La disminución en la capacidad de adsorción se puede deber a que conforme la temperatura incrementa la energía vibracional de las moléculas de cadmio adsorbidas es mayor a las fuerzas electrostáticas que permiten que los iones de cadmio se unan a la superficie de las CNEs por lo que al incrementar la temperatura estas moléculas de cadmio son desorbidas de la superficie de los materiales, disminuyendo así la

capacidad de adsorción. Estos resultados coinciden con lo reportados por Leyva-Ramos *et al.*, (1997).

Contrariamente, Li *et al.* (2005) reportaron que la capacidad de adsorción catiónica de CNTs oxidados con  $\text{HNO}_3$  se incrementa al aumentar la temperatura, y sugirieron que el proceso de adsorción se lleva a cabo por una reacción endotérmica y espontánea porque la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es negativa, aun cuando el calor de adsorción fue de 1.84 kJ/mol.

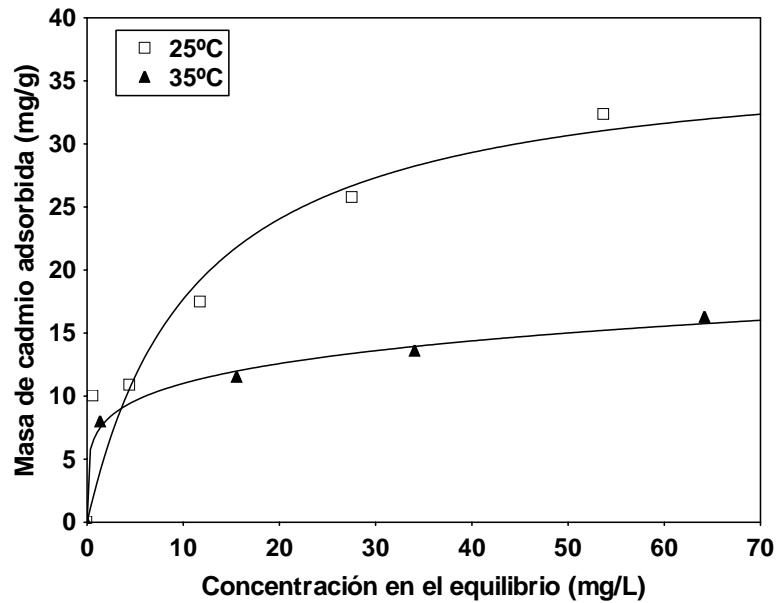


Figura 6.18. Isotermas de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en  $\text{CN}_x$  Ox 3 h a pH 7, 25 y 35°C.

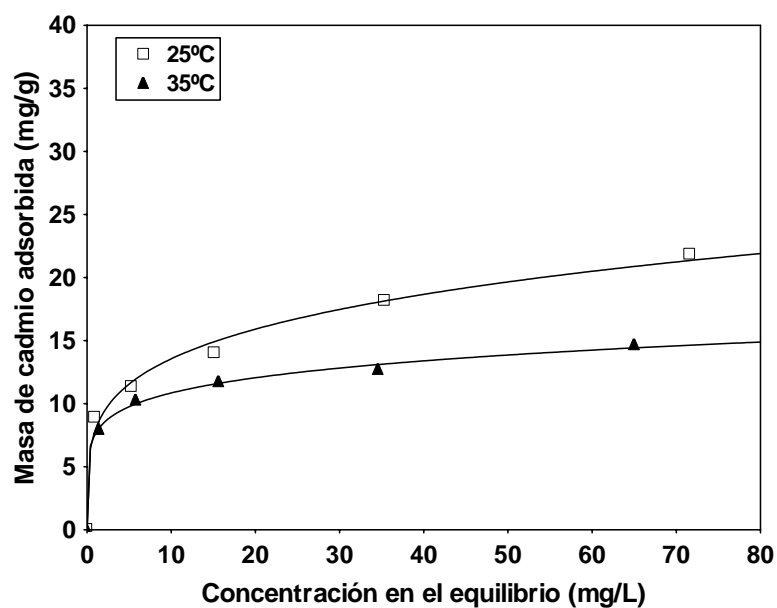
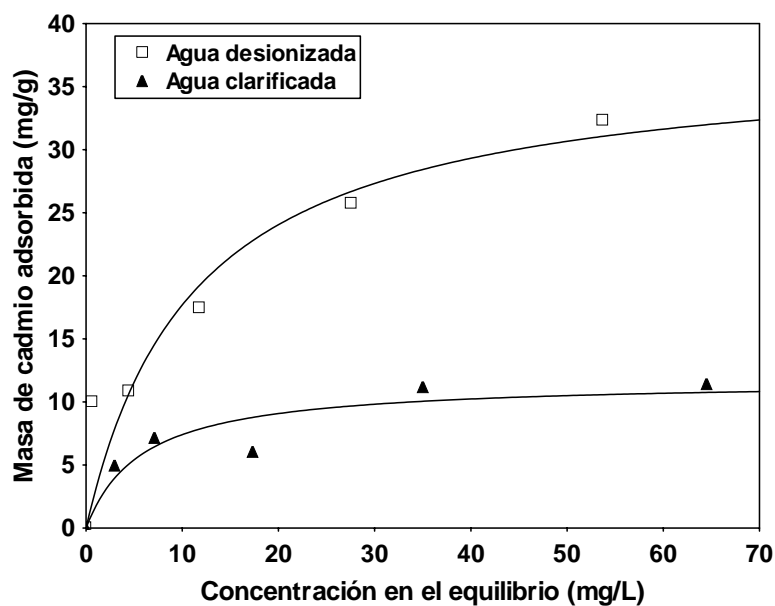


Figura 6.19. Isotermas de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en CST Ox 3 h a pH 7, 25 y 35°C.

### 6.7.3 Resultados preliminares del efecto de la materia orgánica en la isoterma de adsorción de cadmio sobre $CN_x$ Ox 3 h.

El efecto de la materia orgánica (NOM) en la capacidad de adsorción de Cd se determinó llevando a cabo isotermas de adsorción con agua clarificada proveniente de una planta local de tratamiento ubicada en San Luis Potosí. La concentración de la materia orgánica medida como carbono orgánico total (TOC) fue de 13 mg/L.

La Figura 6.20 muestra que la capacidad de adsorción de Cd se redujo aproximadamente un 60% en presencia de NOM (32.4 a 10.9 mg/g). Esta considerable disminución en la capacidad de adsorción puede ser atribuida a que debido al tamaño nanométrico de los  $CN_x$  la NOM puede cubrirlos completamente y bloquear sus sitios activos ácidos que están disponibles para adsorber cadmio (Wang y Mulligan, 2006). Además, la NOM posee una combinación única de grupos funcionales, tales como carboxílicos, ésteres, quinonas, nitrosos, sulfidrilos, fenólicos, hidroxilos (Perdue y Ghosal, 1980; Redman y Ahmann, 2002), los cuales podrían interactuar con los grupos activos de los  $CN_x$  y así disminuir su capacidad de adsorción. Aunado a esto, los grupos funcionales presentes en la materia orgánica podrían también adsorber las especies catiónicas de cadmio (Gu *et al.*, 1994).



**Figura 6.20.** Isotermas de adsorción de  $Cd^{2+}$  de los  $CN_x$  Ox 3 h en agua desionizada y clarificada a pH 7 y 25°C.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que es posible modificar las nanoestructuras de carbono en fase líquida y gaseosa por medio de agentes oxidantes, y que es factible utilizar las CNEs modificadas para remover no únicamente cadmio sino también otras especies catónicas presentes en solución acuosa a un  $\text{pH} \geq 4$ .

## CAPITULO 7. CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se concluye lo siguiente:

Las CNEs se dispersan al ser oxidadas en un medio ácido y no sufren cambios significativos en su diámetro y longitud, lo cual indica que el grado de modificación al cual fueron sometidas no deteriora en gran medida sus propiedades físicas. Lo anterior fue corroborado por el área específica de estos materiales, la cual en general disminuye de 79.9 a 73.6 m<sup>2</sup>/g para los CN<sub>x</sub> y de 33.3 a 26.8 m<sup>2</sup>/g para las CST después de 3 h de oxidación. Por otro lado, la oxidación de los CN<sub>x</sub> y CST disminuye su concentración de carbono y aumenta su contenido de oxígeno aproximadamente 2%, el porcentaje de Fe de los CN<sub>x</sub> también se reduce en un 1%. Estos resultados fueron avalados por los análisis de FTIR, los cuales reportaron un incremento de los grupos C-O y C=O a una longitud de onda de 1141 y 1700 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

La oxidación de la matriz de las CNEs, con HNO<sub>3</sub> y aire, promueve la gasificación de éstas a temperatura bajas (<250°C), debido al incremento de las dislocaciones en la estructura de los materiales; y además, incrementa la concentración de sitios ácidos (carboxílicos, fenólicos y lactónicos) hasta 2.89 y 1.99 mmol/g para los CN<sub>x</sub> y CST, respectivamente, lo cual a su vez mueve el PCC de estos materiales aproximadamente 2.5 unidades hacia valores más ácidos de pH.

Por otro lado, la capacidad de adsorción de cadmio de las CNEs aumenta de 4 a 7 veces al incrementar su grado de oxidación, además, ésta aumenta 2 veces para las CST Ox 3 h y 4 veces para los CN<sub>x</sub> Ox 3 h al incrementar el pH de la solución de 5 a 7. Lo anterior se atribuye al mayor número de grupos activos disponibles para adsorber Cd<sup>2+</sup> conforme el pH aumenta. Adicionalmente, la capacidad de adsorción de cadmio de las CNEs modificadas con aire es significativamente menor, aproximadamente 40%, comparada con la de los materiales oxidados con HNO<sub>3</sub>.

También se concluye que el proceso de adsorción de cadmio sobre las CNEs es exotérmico debido a que la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la temperatura de 25 a 35°C, y que además la presencia de materia orgánica disminuye en gran medida la capacidad de remoción de este

contaminante, aproximadamente 60% cuando la concentración de la NOM como TOC es de 13 mg/L.

Los resultados obtenidos en esta investigación indican que es factible modificar favorablemente las propiedades fisicoquímicas de las CNES, de tal manera que se puedan utilizar como materiales adsorbentes de especies disueltas en solución acuosa.



## 8. REFERENCIAS.

Ago H., Kugler T., Cacialli F., Salaneck W.R., Shaffer M. S. P., Windle A.H., y Friend R.H., (1999), "Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, 103 (38), 8116 -8121.

Bailey S.E. (1999), "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals", *Water Research* 33(11), 2469-2479.

Balasubramanian K. y Burghard M., (2005), "Chemically functionalized carbon nanotubes" *Small* 1(2), 180-192.

Bansal R.C., Goyal M., (2005), "Activated carbon adsorption", Taylor & Francis, Capitulo 1, 1-66.

Bayat B. (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)", *Journal of Hazardous Materials* 95(3), 251-273.

Behler K., Osswald S., Ye H., Dimovski S. y Gogotsi Y. (2006), "Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes", *Journal of Nanoparticle Research* 8(5), 615-625.

Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Alonso-Davila P., Mendoza-Barron J., y Diaz-Flores P.E., (2006), "Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 966-973

Biskup B. y Subotic B., (2004), "Removal of heavy metal ions from solutions using zeolites. III. Influence of sodium ion concentration in the liquid phase on the kinetics of exchange processes between cadmium ions from solution and sodium ions from zeolite A", *Separation Science and Technology* 39(4), 925-940.

Boehm H.P., (1994), "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon* 32(5), 759-769.

Borm P.J.A., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., Schins R., Stone V., Kreyling W., Lademann J., Krutmann J., Warheit D., y Oberdorster E. (2006), "The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC", *Particle and Fibre Toxicology*, 3-11.

Brunauer S., Emmett, P.H. y Teller E., (1938), "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319.

Crittenden J., (2005), "Water Treatment: Principles and Design", MWH, Capitulo 15, 1245-1359.

Cui H., Kalinin S.V., Yang X. y Lowndes D.H., (2004), "Growth of carbon nanofibers on tipless cantilevers for high resolution topography and magnetic force imaging", *Nano Letters* 4(11), 2157-2161.

Czerw R., Terrones M., Charlier J.C., Blase X., Foley B., Kamalakaran R., Grobert N., Terrones H., Tekleab D., Ajayan P.M., Blau W., Ruhle M. y Carroll D.L., (2001), "Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes", *Nano Letters* 1(9), 457-460.

Dai H.J., (2002), "Carbon nanotubes: opportunities y challenges", *Surface Science* 500(1-3), 218-241.

Dillon A.C., Bekkedahl T.A., Kiang C.H. y Heben M.J., (1997), "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", *Nature* 386, 377-379.

Diniz C.V., Doyle F.M. y Ciminelli V.S.T., (2002), "Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195", *Separation Science and Technology* 37(14), 3169-3185.

Dresselhaus M.S. (1997), "Future directions in carbon science", *Annu. Rev. Mater* 27, 1-34.

Dresselhaus M.S., Smalley R.E., Dresselhaus G. y Avouris P., (2001), "Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications", *Topics in Applied Physics* 80, Capitulo 1, 1-9.

Dyke C.A. y Tour J.M., (2004), "Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes for materials applications", *Journal of Physical Chemistry A* 108(51), 11151-11159.

Eckenfelder W.W., (1999), "Industrial water pollution control", McGraw-Hill, Capitulo 1, 1-43.

Endo M., Kim Y.A., Ezaka M., Osada K., Yanagisawa T., Hayashi T., Terrones M. y Dresselhaus M.S., (2003), "Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type carbon nanofibers", *Nano Letters* 3(6), 723-726.

Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Fukai Y., Oshida K., Terrones M., Yanagisawa T., Higaki S. y Dresselhaus M.S., (2002), "Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core", *Applied Physics Letters* 80(7), 1267-1269.

Endo M., Kim Y.A., Muramatsu H., Yanagisawa T., Hayashi T. y Dresselhaus M.S., (2004), "The large-scale production of fibrous carbons and their applications", *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 14(1), 1-10.

- Frackowiak E., Delpeux S., Jurewicz K., Szostak K., Cazorla-Amoros D. y Beguin F., (2002), "Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation", *Chemical Physics Letters* 361(1-2), 35-41.
- Galvao A.C. y Corey G. (1987), "Serie Vigilancia 4(Cadmio): ECO/OPS/OMS", Organización Mundial de la Salud (México),
- Gorelik O.P., Nikolaev P. y Arepalli S., (2001), "Purification procedures for single-wall carbon nanotubes", NASA Report:NASA/CR-2000-208926, 1-54.
- Gu B., Chen Z., Liang L., McCarthy J.F., (1994), "Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models", *Environmental Science and Technology* 28(1), 38-46.
- Hayashi T., Kim Y.A., Matoba T., Esaka M., Nishimura K., Tsukada T., Endo M. y Dresselhaus M.S., (2003), "Smallest freestanding single-walled carbon nanotube", *Nano Letters* 3(7), 887-889.
- Hendawy, A.N.A., Samra, S.E. y Girgis, B.S., (2001), "Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180(3), 209-221.
- Hirsch A., (2002), "Functionalization of single-walled carbon nanotubes", *Angewandte Chemie-International Edition* 41(11), 1853-1859.
- Hu H., Zhao B., Itkis M.E. y Haddon R.C., (2003), "Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes", *Journal of Physical Chemistry B* 107(50), 13838-13842.
- Iijima S., (1991), "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354, 56-58.
- Jiang Q. y Zhao Y., (2004), "Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes", *Microporous and Mesoporous Materials* 76(1-3), 215-219.
- Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T., Kohler-Redlich Ph., Rühle M., Kim Y.A., Hayashi T., Endo M., (2000), "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis", *Applied Physics Letters* 77(21), 3385-3387.
- Kandah M.I., Meunier J-L., (2007), "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes", *Journal Hazard Mater* 19(1-2), 283-288.
- Kneller J. M., Surber S.E., Colomer J.F., Fonseca A., Nagy J. B., Van Tendeloo G. y Pietra T. (2000), "TEM and laser-polarized  $^{129}\text{Xe}$  NMR characterization of oxidatively purified carbon nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10591-10597.
- Kuzin I.A. y Loskutov I.A., (1996), "Zh. Prikl. Khim", *J. Appl. Chem, URSS* 39(1), 100-104.

Lepró X., Cantú, Y.V., Rodríguez-Macías F.J., (2007), "Production and characterization of coaxial nanotube junctions and networks of CN<sub>x</sub>/CNT", *Nano Letters* 7(8), 2220-2226.

Lepró X., (2006), "Attachment of transition metal nanoparticles on nitrogen doped carbon nanotubes (MWNTs-CN<sub>x</sub>) and their further reactions", Tesis de Maestría, IPICYT, SLP, México.

Leung W.C., Chua H. y Lo, W., (2001), "Biosorption of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge" *Appl Biochem & Biotech* 91, 171-184.

Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Mendoza-Barron J., Fuentes-Rubio L. y Guerrero-Coronado R.M., (1997), "Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon", *Water Science and Technology*, 35(7), 205-211.

Li Y.H., Di Z.C., Ding J., Wu D.H., Luan Z.K. y Zhu Y.Q., (2005), "Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes", *Water Research* 39(4), 605-609.

Li Y.H., Ding J., Luan Z.K., Di Z.C., Zhu Y.F., Xu C.L., Wu D.H. y Wei B.Q., (2003), "Competitive adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes", *Carbon* 41(14), 2787-2792.

Li Y.H., Wang S.G., Luan Z.K., Ding J., Xu C.L. y Wu D.H. (2003), "Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes", *Carbon* 41(5), 1057-1062.

Li Y.H., Wang S.G., Wei J.Q., Zhang X.F., Xu C.L., Luan Z.K., Wu D.H. y Wei B.Q. (2002), "Lead adsorption on carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 357(3-4), 263-266.

Li Y.H., Wang S.G., Zhang X.F., Wei J.Q., Xu C.L., Luan Z.K. y Wu D.H. (2003), "Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes", *Materials Research Bulletin* 38(3), 469-476.

Li Y.H., Xu C.L., Wei B.Q., Zhang X.F., Zheng M.X., Wu D.H. y Ajayan P.M., (2002), "Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes", *Chemistry of Materials* 14(2), 483-485.

Li Y.H., Zhu Y.Q., Zhao Y.M., Wu D.H. y Luan Z.K., (2006), "Different morphologies of carbon nanotubes effect on the lead removal from aqueous solution", *Diamond and Related Materials* 15(1), 90-94.

Liang F., Sadana A.K., Peera A., Chattopadhyay J., Gu Z.N., Hauge R.H. y Billups W.E., (2004), "A convenient route to functionalized carbon nanotubes", *Nano Letters* 4(7), 1257-1260.

Lipka S.M. (1998), "Battery conference on applications and advances", *The Thirteenth Annual*. 13(16), 373-374.

Liu C., Cheng H.-M., Cong H.T., Li F., Su G., Zhou B. L., Dresselhaus M. S., (1999), "Synthesis of macroscopically long ropes of well-aligned single-walled carbon nanotubes", *Science* 286, 1127-1129.

Long, F. J., y Sykes, K. W., (1948), "The Mechanism of the Steam-Carbon Reaction", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 193(1034), 377-399.

Lozano K. (2000), "Vapor-grown carbon-fiber composites: processing and electrostatic dissipative applications", *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 52(11), 34-36.

Lu C.S., Chiu H. y Liu C.T. (2006), "Removal of zinc (II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(8), 2850-2855.

Lu C.S., Chung Y.L. y Chang K.F., (2005), "Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes", *Water Research* 39(6), 1183-1189.

Lu C.Y. y Chiu H.S. (2006), "Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes", *Chemical Engineering Science* 61(4), 1138-1145.

Mironov A. N. y Taushkanou, V.P. (1974), "Determination of apparent ion exchange constants for oxidized carbons BAU", *Adsorption and adsorbents* 2, 32-33.

Monroy Zepeda R., (2006), "Selectividad del quitosano para remover cadmio (II), cobre (II) y plomo (II) en agua", Tesis de Maestría, UASLP, SLP, México.

Ovejero G., Sotelo J.L., Romero M.D., Rodriguez A., Ocana M.A., Rodriguez G. y Garcia J., (2006), "Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. functionalization, characterization, and catalytic activity", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(7), 2206-2212.

Perdue E.M., Ghosal M., (1980), "The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances", *Geochim Cosmochim Acta* 44, 1841-1851.

Pinault M., Mayne-L'Hermite M., Reynaud C., Pichot V., Launois P. y Ballutaud D., (2005), "Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD", *Carbon* 43(14), 2968-2976.

Raffaella R.P., Landi B.J., Harris J.D., Bailey S.G. y Hepp A.F., (2005), "Carbon nanotubes for power applications", *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 116(3), 233-243.

Rangel Méndez, J.R., (1997), "Adsorción y difusión intraparticular de cadmio (II) en solución acuosa sobre carbón activado", Tesis de Maestría, UASLP, SLP, México.

Rangel Méndez, J.R., (2001), "Adsorption of toxic metals from water using commercial and modified granular and fibrous activated carbons", Tesis de Doctorado, Loughborough University, Loughborough Leicestershire, Reino Unido.

Rangel Méndez J.R. y Streat M., (2002), "Mercury and cadmium sorption performance of a fibrous ion exchanger and granular activated carbon", *Trans IChemE* 80, 150-158.

Redman A.D., Ahmann D., (2002), "Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite", *Environmental Science and Technology* 36, 2889-2896.

Rosca I.D., Watari F., Uo M. y Akaska T., (2005), "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid", *Carbon* 43(15), 3124-3131.

Sekar M., Sakthi V. y Rengaraj S., (2004), "Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell", *Journal of Colloid and Interface Science* 279(2), 307-313.

Serp P., Corrias M. y Kalck P., (2003), "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A-General* 253(2), 337-358.

Snoeyink V. y Jenkins D., (1980), "Water chemistry" John Wiley & Sons, Capítulo 5, 197-242.

Skoog D., Holler F. y Nieman T., (2001), "Principios de análisis instrumental", Mc Graw Hill, Capítulo 16, 409-435.

Strano M., (2005), "Nanomaterials for Advanced Applications", *ChemFiles* 5, 1-12.

Teo K.B.K.S., Chhowalla M., Milne W.I., (2003), "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Chapter: Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers", 10, 1-22.

Terrones M., Terrones H., Grobert N., Hsu W. K., Zhu Y. Q., Hare J. P., Kroto H.W., Walton D.R.M., Kohler-Redlich Ph.; Rühle M., Zhang J. P., Cheetham A. K., (1999), "Efficient route to large arrays of CN<sub>x</sub> nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures", *Applied Physics Letters*, 75(25), 3932-3934.

Terrones M. (2003), "Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes", *Annual Review of Materials Research* 33, 419-501.

Terrones M. (2004), "Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications", *International Materials Reviews* 49(6), 325-377.

Thrower P.A. (1994), "Chemistry and Physics of Carbon", 24(4), 213-310.

USEPA, (2007), "Drinking water general science inventory", id 57634.

Wang S.L. y Mulligan C.N., (2006), "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater", *Environmental Geochemistry and Health* 28(3), 197-214.

Yang Q.H., Hou P.X., Bai S., Wang M.Z. y Cheng H.M. (2001), "Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters* 345(1-2), 18-24.

Zhang J., Qing Q., Yang Y., Li Q., Liu Z., Guo X., Du Z., (2003), "Effect of chemical oxidation on the structure of single-walled carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, 107(16), 3712-3718.

Zeng Q., Zhou Y., (2006), "Synthesis and application of carbon nanotubes", *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 235-246.