



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE Ce Y Zr  
SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO Y SU  
APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS**

**TESIS presentada por:  
JULIÁN LÓPEZ TINOCO**

**A la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Ingeniería Química como  
requisito parcial para obtener el  
grado de:**

**DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor  
Dr. Javier Lara Romero**

**Morelia, Mich.**

**Agosto 2014**

A mi madre Ma. Del Rosario

## **Agradecimientos**

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Al CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Al Dr. Javier Lara Romero por el apoyo y confianza en este trabajo.

Al Dr. José Apolinar Cortez, al Dr. Francisco Paraguay, al Dr. Sergio Jiménez, al M.C. Uriel Caudillo y M.C. Ulises Zurita por el apoyo en el Uv-Vis para la realización del trabajo. A Ramsés, Toño (Chino), Setter, Erick y Darío por su apoyo.

A mi madre María del Rosario Tinoco Castañeda por apoyarme siempre y creer en mí.

A mis hermanos: Carolina, Adrián, Alex, Gris, Iris y Jocelyne. A Rogelio, Ximena y a Edgar. Por su cariño y estar siempre a mi lado.

A Verani por su amor y compartir su vida conmigo y a su apreciable familia: Dr. Víctor, Dra. Morelia, Handy, Ramssés y Yuni.

A mis amigos: El Petit, Cesar, Andrés, Oscar, Rulo, Bruno, Le Chucho, Teo, Goretty, Omhar, Christian, Arturo, Toño, Luis, Bere y Cori. Por estar siempre en las buenas y en las malas.

Y los que haya olvidado.

Muchas gracias a todos.

## Resumen

### SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE Ce Y Zr SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS

Por:

Julián López Tinoco

Agosto del 2014

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

Los colorantes sintéticos se utilizan ampliamente como agentes colorantes en la industria textil, papelera, farmacéutica y alimentaria. La contaminación del agua con estos colorantes sintéticos representa un grave problema ambiental. En este trabajo se evalúa la capacidad de adsorción de nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre nanotubos de carbono (NTC) como una alternativa a la adsorción de los colorantes.

Para la síntesis de las nanopartículas metálicas se utilizan como precursores los nitratos correspondientes, se utilizó dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como agente tensoactivo y borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor. Los nanotubos de carbono de pared múltiple fueron sintetizados por el método de rocío pirolítico utilizando alfa-pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. Los NTC se purificaron y funcionalizaron mediante un tratamiento ácido convencional. Los materiales producidos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (XRD).

Los colorantes utilizados en este estudio fueron: el azul ácido 9 y azul básico 9. Se llevaron a cabo los estudios de adsorción utilizando espectroscopia UV –Vis. Se encontró que los nanotubos de carbono con nanopartículas de ceria y circonia presentan una mayor capacidad de adsorción en comparación con los NTC funcionalizados.

Palabras clave: nanotubos de carbono, adsorción, colorantes, ceria y circonia.

## **Abstract**

### **SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES OF Ce and Zr SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES AND ITS APPLICATION IN ADSORPTION OF SYNTHETIC DYES**

By:

Julián López Tinoco

August 2014

Doctor of Sciences in Chemical Engineering

Advice by: Dr. Javier Lara Romero

Synthetic dyes are extensively used as coloring agents in textile, paper, pharmaceutical and food industries. Water contamination with these synthetic dyes is a serious environmental problem. In this work we evaluate the adsorption capabilities of ceria and zirconia nanoparticles deposited on multiwalled carbon nanotubes as an alternative to the adsorption of dyes.

For the synthesis of the metal nanoparticles, metal nitrates were used as metal sources, dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT) was used as surfactant and  $\text{NaBH}_4$  was used as a reducing agent. The synthesis was performed at  $120^\circ\text{C}$ , 10 minutes and 600 W. Carbon nanotubes multiwalled were synthesized by the spray pyrolysis method using alpha-pinene as a carbon source and ferrocene as catalyst. CNTs were purified and functionalized by a conventional acid treatment. The materials produced were characterized by transmission electron microscope of high resolution (HR-TEM), Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD).

The dyes used in this study were acid blue 9 and basic blue 9. The adsorption studies were carried out using UV-Vis spectroscopy. It was found that carbon nanotubes with ceria and zirconia nanoparticles have a greater adsorption capacity compared to functionalized CNTs.

Keywords: carbon nanotubes, adsorption, dye, ceria and zirconia.

## Contenido

Capítulo 1. Introducción .....	1
1.1 Justificación.....	4
1.2 Hipótesis .....	4
1.3 Objetivos .....	5
1.3.1 Objetivo general .....	5
1.3.2 Objetivos Específicos .....	5
Capítulo 2. Marco teórico.....	6
2.1 Colorantes.....	6
2.1.1 Clasificación tintórea .....	8
2.2 Nanotubos de carbono .....	9
2.2.1 Propiedades de nanotubos de carbono .....	10
2.2.2 Aplicaciones de nanotubos de carbono .....	12
2.2.3 Métodos de obtención de nanotubos de carbono .....	13
2.2.3.1 Método de descarga de arco .....	13
2.2.3.2 Método de vaporización láser o ablación láser .....	14
2.2.3.3 Método de deposición química en vapor o CVD .....	15
2.2.3.4 Método de alta presión (HiPCO).....	16
2.2.3.5 Método de rocío pirolítico .....	17
2.3 Nanopartículas de óxidos metálicos.....	18
2.3.1 Nanopartículas de ceria (CeO <sub>2</sub> ) .....	18
2.3.2 Nanopartículas de circonia (ZrO <sub>2</sub> ) .....	20
2.4 Métodos de síntesis de óxidos metálicos sobre NTC .....	23
2.5 Adsorción de colorantes sobre NTC.....	24
2.6 Técnicas de caracterización .....	27
2.6.1 Microscopia electrónica de barrido.....	27
2.6.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.....	29
2.6.3 Difracción de Rayos X .....	32
2.6.4 Análisis termogravimétrico .....	34
2.6.5 Espectroscopía Raman.....	36
2.6.6 Espectroscopía Infrarroja .....	40

2.6.7	Espectroscopía Ultravioleta Visible .....	42
Capítulo 3.	Metodología .....	47
3.1	Síntesis de Nanotubos de carbono .....	48
3.2	Purificación de los NTC .....	49
3.3	Deposición de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono .....	51
	Se utilizaron dos métodos para depositar nanopartículas de ceria y de circonia sobre los nanotubos de carbono, microemulsión inversa y asistido por microondas. ....	51
3.3.1	Método de microemulsión inversa .....	52
3.3.2	Método asistido por microondas .....	53
3.3.3	Dispersión de los NTC en el surfactante.....	55
3.4	Adsorción de colorantes .....	56
Capítulo 4.	Resultados .....	58
4.1	Síntesis de nanotubos de carbono.....	58
4.1.1	Tipo de catalizador .....	58
4.1.2	Concentración del catalizador .....	64
4.1.3	Flujo de reactivos.....	69
4.2	Purificación de los NTC .....	75
4.2.1	Espectroscopia Infrarroja (IR).....	75
4.2.2	Espectroscopia Raman.....	77
4.3	Deposición de nanopartículas metálicas sobre NTC .....	79
4.3.1	Nanopartículas de ceria sobre NTC .....	79
4.3.2	Nanopartículas de circonia sobre NTC .....	86
4.4	Adsorción de colorantes .....	93
4.4.1	Adsorción del azul brillante FCF o azul ácido 9(AA9) .....	93
4.4.2	Adsorción del azul de metileno o azul básico 9(AB9).....	100
Capítulo 5.	Conclusiones .....	113
Recomendaciones.....		115
Referencias .....		116

## Lista de figuras y tablas

Figura 1.1 Descarga de colorantes a las aguas residuales.....	1
Figura 2.1 Estructuras de las formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) fullerenos, c) grafeno y d) grafito.....	9
Figura 2.2 Estructuras de NTC, a) pared sencilla y b) pared múltiple. ....	10
Figura 2.3 Carácter electrónico de los diferentes tipos de NTC. Parámetros Hamada.....	10
Figura 2.4 Diagrama del método de descarga de arco.....	14
Figura 2.5 Diagrama del método de vaporización láser o ablación láser.....	15
Figura 2.6 Diagrama del método de depositación química en fase vapor o CVD.....	16
Figura 2.7 Diagrama del método de alta presión (HiPCO). ....	17
Figura 2.8 Diagrama del método de rocío pirolítico. ....	18
Figura 2.9 Estructura tipo fluorita de la ceria.....	19
Figura 2.10 Estructuras cristalinas de la circonia pura. ....	21
Figura 2.11 Cavitación ultrasónica en la formación de nanopartículas. ....	23
Figura 2.12 Esquema del calentamiento dieléctrico. ....	24
Figura 2.13 Atracción electrostática del colorante y los NTC.....	25
Figura 2.14 Apilamiento $\pi/\pi$ del colorante y los NTC. ....	25
Figura 2.15 Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido. ....	28
Figura 2.16 Equipo SEM marca Jeol modelo JSM-6400. ....	29
Figura 2.17 Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión.....	30
Figura 2.18 Microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM-2200FS. ....	31
Figura 2.19 Representación esquemática de la difracción en un material cristalino. ....	32
Figura 2.20 Difractómetro de rayos X marca Panalytical modelo Xpert'PRO.....	33
Figura 2.21 Esquema de un equipo para análisis termogravimétricos.....	35
Figura 2.22 Equipo de análisis termogravimétrico marca TA Instruments modelo SDT Q 600. ....	36
Figura 2.23 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.....	37
Figura 2.24 Espectro esquemático de Raman. ....	38
Figura 2.25 Equipo micro-Raman Dilor. ....	39

Figura 2.26 Tipos de vibraciones moleculares. ....	40
Figura 2.27 Espectrógrafo Infrarrojo SPECTRUM 100 FT-IR. ....	42
Figura 2.28 Espectro electromagnético.....	43
Figura 2. 29 Esquema y equipo para la espectrofotometría UV-Vis. ....	45
Figura 2.30 Espectrofotómetro marca Jenway modelo 6505. ....	46
Figura 3.1 Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.....	47
Figura 3.2 Sistema de rocío pirolítico. ....	49
Figura 3.3 Etapas de purificación de los NTC: a) agitación magnética y b) agitación ultrasónica. ....	50
Figura 3.4 Etapa de funcionalización de los NTC: reflujo de NTC en medio ácido.....	51
Figura 3.5 Esquema del método de microemulsión inversa. ....	53
Figura 3.6 Equipo marca Anton Parr modelo Synthos 3000 utilizado para la síntesis de nanopartículas metálicas sobre NTC por el método asistido por microondas. ....	54
Figura 3.7 Representación esquemática del mecanismo de dispersión de los NTC mediante surfactantes. ....	55
Figura 3.8 Estructura molecular de los colorantes a) azul ácido 9 (AA9) y b) azul básico 9 (AB9). ....	56
Figura 4.1 Microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de los NTC producidos con diferentes catalizadores: (a y b) ftalocianina de cobalto, (c y d) ftalocianina de hierro y (e y f) ferroceno. ....	59
Figura 4.2a Espectros Raman de NTC obtenidos con los catalizadores pftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianina de hierro (FePc) y ferroceno (FeCH), 4.2b Analisis de las relaciones de intensidades $ID/IG$ y $IG'/IG$ , para cada catalizador. ....	61
Figura 4.3 Análisis termogravimetrico de NTC formados con diferentes catalizadores, a) TGA, b) DTGA.....	62
Figura 4.4a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC producidos con diferentes catalizadores y 4.4b tendencia de la variación de la posición y la anchura a media altura (FWMH) del pico (002) para cada catalizador.....	63
Figura 4. 5a Espectros Raman de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), 4.5b Análisis de las relaciones de intensidades para cada concentración evaluada. ....	65
Figura 4.6 Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), (a y b) 4 mg/ ml y (c y d) 37 mg/ ml.....	66
Figura 4.7 Análisis termogravimetrico de NTC formados con diferentes concentraciones de ferroceno a) TGA, b) DTGA. ....	67

Figura 4.8a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada patrón y 4.8b tendencia de la variación de la posición y de la anchura a media altura (FWMH) del pico (002) para cada concentración del catalizador evaluado. ....	68
Figura 4.9a Espectros Raman de NTC sintetizados a diferentes flujos de reactivos, el flujo, en litros por minuto se indica adyacente en cada espectro. 4.9b Análisis de las relaciones de intensidades para cada flujo evaluado. ....	70
Figura 4.10 Imágenes de microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos a diferentes flujos: (a y b) 2.5 litros por minuto, (c y b) 5.0 litros por minuto y (e y f) 7.5 litros por minuto. ....	71
Figura 4.11 Análisis termogravimétrico de los NTC sintetizados con ferroceno (FeCH) a los diferentes flujos de reactivos evaluados: a) TGA, b) DTGA. ....	72
Figura 4.12a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos a diferentes flujos de reactivos. 4.12b Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a media altura (FWMH) del pico (002) para cada flujo de reactivos evaluado. ....	73
Figura 4.13 Dispersión de NTC a) sin purificar y b) purificados y funcionalizados. ....	75
Figura 4.14 Secciones del espectro IR de los NTC purificados y funcionalizados, a) sección 1( de 1000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ ) y b) sección 2 (de 2800 a 3800 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	76
Figura 4.15. Análisis de HR-TEM de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método microemulsión inversa, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro e) análisis EDS de una zona de aglomerados y f) distribución del tamaño de aglomerados. ....	80
Figura 4. 16 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método asistido por microondas, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro e) análisis EDS de las nanopartículas y f) distribución del tamaño de nanopartículas. ....	82
Figura 4.17. Espectros Raman de NTC funcionalizados y nanopartículas de ceria sobre NTC mediante método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas. ....	83
Figura 4. 18 Termograma de los NTC y nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC mediante el método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas. ....	84
Figura 4. 19 Difracción de rayos X de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método microemulsión inversa y el método asistido por microondas. ....	86
Figura 4.20 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC por el método de microemulsión inversa, a-b) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones y c) análisis EDS de las nanopartículas. ....	87

Figura 4. 21 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC por el método de microemulsión inversa, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro y e) análisis de elementos por EDS.....	88
Figura 4.22 Espectroscopia de las nanopartículas de ceria sobre los NTC, a) Análisis termogravimétrico, b) Espectroscopia Raman.....	89
Figura 4.23 Termograma de los NTC y nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC mediante el método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas. ....	91
Figura 4.24a Mediciones de adsorción de AA9 longitud de onda 250-750 nm, 4.24b Curva de calibración AA9.....	93
Figura 4.25 Variación de masa de NTC en la adsorción de AA9 a pH de 7.5.....	94
Figura 4.26. Soluciones del colorante AA9 adsorbido con los NTC variando la cantidad de masa.....	95
Figura 4.27. Evaluación del efecto del pH en la adsorción de AA9 a una masa constante de NTC de 0.0125 g.....	96
Figura 4. 28 Soluciones del colorante AA9 adsorbido con los NTC variando el pH de la solución.....	97
Figura 4.29 Variación de adsorbente en la adsorción de AA9 masa constante de 0.0125 g, pH de 7.5.....	98
Figura 4.30 Soluciones del colorante AA9 adsorbido con NTC y las nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre NTC.....	99
Figura 4. 31a Mediciones de adsorción de AB9 longitud de onda 250-750 nm, 4.31b Curva de calibración AB9. ....	100
Figura 4.32 Variación de masa de NTC en la adsorción de AB9 a pH de 7.5.....	101
Figura 4. 33 Solución de AB9 adsorbido sobre NTC variando la masa.....	102
Figura 4.34 Variación de adsorbente en la adsorción de AB9 masa constante de 0.025 g, pH de 7.5.....	103
Figura 4. 35 Solución de AB9 adsorbido sobre los diferentes adsorbentes.....	105
Figura 4.36 Variación de masa de las NP de ceria/ NTC a pH de 7.5. ....	106
Figura 4.37 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con ceria variando la masa.....	107
Figura 4.38 Variación de acidez de las NP de ceria/ NTC a masa constante.....	107
Figura 4.39 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con ceria variando el pH.....	108
Figura 4.40 Variación de masa de las NP de circonia/ NTC a pH de 7.5.....	109

Figura 4.41 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con circonia variando la masa.....	110
Figura 4.42 Variación de acidez de las NP de circonia/ NTC a masa constante.....	111
Figura 4. 43 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con circonia variando la masa.....	112
Tabla 2.1 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	12
Tabla 2.2 Propiedades y capacidad de adsorción máxima de colorantes en diferentes estudios reportados en la literatura usando NTC. ....	26
Tabla 4.1. Rendimiento de NTC obtenidos con los diferentes catalizadores.....	64
Tabla 4.2 Rendimiento de NTC obtenidos al variar la concentración del catalizador (ferroceno).....	69
Tabla 4.3 Rendimiento de NTC obtenidos al variar el flujo de los reactivos en la síntesis de NTC. ....	74
Tabla 4.4Asignación de las frecuencias de vibración IR de los NTC sintetizados, purificados y funcionalizados. ....	77
Tabla 4.5 Relación de intensidades de las bandas D, G y G' obtenidas por espectroscopia de Raman.....	78
Tabla 4.6. Valores de las intensidades relativas de las bandas D, G y G' obtenidos de los espectros Raman de los materiales sintetizados. ....	83
Tabla 4.7 Valores de las intensidades relativas de las bandas D, G y G' obtenidos de los espectros Raman de los materiales sintetizados. ....	90
Tabla 4.9 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación de masa.....	95
Tabla 4.10 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación de pH.....	97
Tabla 4.11 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación del adsorbente.....	99
Tabla 4.12 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de NTC. ....	102
Tabla 4.13 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación del adsorbente.....	104
Tabla 4.16 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de las NP de ceria/ NTC a pH de 7.5.....	106
Tabla 4.17 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación pH NP de ceria/ NTC .....	108

Tabla 4.14 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de las NP de circonia/ NTC a pH de 7.5.....	110
Tabla 4.15 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación pH NP de circonia/ NTC.....	111

## Capítulo 1. Introducción

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas con tintes sintéticos (figura 1.1) es un problema ambiental grave y que representa una gran amenaza para los seres humanos y la vida acuática [1]. Los colorantes sintéticos se utilizan ampliamente como agentes colorantes en la industria textil, del papel, cuero, gasolina, farmacéutica, e industrias alimentarias. Estos interfieren en los procesos de la vida acuática impidiendo el libre paso de la luz y afectan la operación de plantas de tratamiento de aguas residuales. Los productos de su degradación son tóxicos, cancerígenos y provocan aumento en los niveles de la demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno.(DBO) [2].



Figura 1.1 Descarga de colorantes a las aguas residuales.

Hasta la fecha, más de 100,000 tintes comerciales son conocidos, con una producción anual de más  $7 \times 10^5$  toneladas/año [3]. El consumo total de colorantes en la industria textil en todo el mundo es de más de 10,000 toneladas/año y aproximadamente 100 toneladas/año de tintes son descargados en corrientes de aguas residuales [4].

Numerosas tecnologías tales como separación de membrana, floculación-coagulación, técnicas electroquímicas y el tratamiento aeróbico o anaeróbico se han desarrollado y aplicado en todo el mundo para la recolección de residuos de colorantes [5]. A pesar del

desarrollo de diversas tecnologías para tratamiento de aguas coloreadas, el llegar a un tratamiento eficaz y económico a nivel comercial aún es difícil.

Los esfuerzos se han centrado en la tecnología de la adsorción para la remoción de los colorantes de las aguas residuales [6]. Esta técnica puede utilizarse para manejar tasas de flujos grandes, produciendo un efluente de alta calidad que no da lugar a la formación de sustancias nocivas, como el ozono y radicales libres [7]. Por otra parte, puede eliminar o minimizar los diferentes tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Los materiales que más se utilizan para la adsorción de colorantes sintéticos son el carbón activado, minerales, polímeros y óxidos metálicos. El carbón activado es uno de los mejores adsorbentes para el tratamiento de efluentes que contiene colorantes [1, 6-7] debido a su alta porosidad y área superficial. Aun así, su costo elevado y baja capacidad de regeneración restringen su uso [8].

Desde su descubrimiento en 1991 [9], los nanotubos de carbono (NTC) han sido estudiados intensamente como un material que puede ser utilizado en una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades electrónicas debido a que pueden actuar con característica metálica, conductora o semiconductor; son muy estables a altas temperaturas ( $> 500^{\circ} \text{C}$ ); exhiben alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad; además permiten el acoplamiento de estructuras químicas en las paredes y en los extremos de los nanotubos, lo que genera modificaciones de sus propiedades [10].

Los nanotubos de carbono son sintetizados usando diversas fuentes de carbono tales como el alcohol [11], monóxido de carbono [12], y otros derivados del petróleo como el metano, el benceno, xileno, tolueno, etc. [13-15]. Una propuesta reciente para la síntesis de NTC es el utilizar fuentes botánicas de carbono pues presentan un menor impacto ambiental, además de ser renovables. Andrews y colaboradores reportaron la síntesis de los NTC de una sola pared utilizando alcanfor y derivados del alcanfor por el método de depósito en fase vapor (CVD) [16], Sharon et al, sintetizaron NTC de paredes múltiples con

alcanfor y catalizadores de hierro, níquel y cobalto [17]. También se sintetizaron NTC con alcanfor utilizando una zeolita de sílice impregnada con Fe-Co como catalizadores [18]. Otras fuentes botánicas de carbono como el aguarrás y sus derivados se han utilizado para la producción de NTC [19-20].

En la última década, la aplicación de los NTC para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos se ha investigado encontrando que su capacidad de adsorción es comparable a la de otros adsorbentes comerciales basados en carbono [6, 21-22].

Los nanocompuestos formados de NTC y metal u óxidos metálicos son materiales de gran interés debido a las propiedades que exhiben cada uno por separado y mejorarse o a la generación de nuevas propiedades al combinarlos en algunos casos [23].

La ceria exhibe propiedades tales como reducción-oxidación, ópticas, químicas, resistencia contra ataques de ácidos [24-25]. Algunas de las aplicaciones de estos materiales son en la catálisis[26], remoción de aniones [27], control de emisiones de automóviles [28], remoción de Cr (V) del agua potable [29], entre otras.

Los nanocompuestos a base de circonia son materiales utilizados en celdas combustibles de óxido sólido, sensores de oxígeno y membranas cerámicas, transistores de efecto de campo, nanocables, memorias de acceso aleatorias (del inglés *random-access memory*, RAM) esto debido a su alta temperatura de estabilidad y una banda gap alta [30-31].

Debido a las diversas aplicaciones de los nanocompuestos de NTC y metal u óxidos metálicos, se han utilizado diversas metodologías de síntesis entre las que destacan impregnación química [32], autoensamblaje [33-35], electrodeposición [36], depositación de vapor física [37], hidrotérmico [38], métodos coloidales [39], intercambio iónico [40], ultrasónico [41], y síntesis asistida por microondas [42-44].

El uso de microondas en la síntesis de materiales está ganando importancia debido a que es mucho más rápido, más limpio y más económica que los métodos convencionales [45].

Materiales como carburos, nitruros, óxidos complejos, siliciuros, zeolitas y apatita se han sintetizado utilizando microondas [46-49].

### **1.1 Justificación**

La necesidad apremiante de resolver problemas de contaminación debido a la descarga de colorantes sintéticos en aguas residuales requiere de propuestas de soluciones que sean altamente efectivas. En este sentido, el uso de nanotubos de carbono como material adsorbente de colorantes sintéticos es una alternativa que está siendo evaluado por investigadores alrededor del mundo. El integrar en un proyecto que estudie la síntesis de NTC, su purificación y funcionalización con nanopartículas metálicas y su evaluación en la adsorción de colorantes sintético resulta una propuesta integral que permitirá generar conocimiento de frontera en cada etapa de su desarrollo.

### **1.2 Hipótesis**

Los NTC de pared múltiple sintetizados mediante el método de rocío pirolítico, utilizando alfa pineno y ferroceno como catalizador a 5 litros por minuto exhibirán una alta cristalinidad. El tratamiento en medio ácido logrará dispersar los NTC en agua, debido a la incorporación de grupos funcionales tales como hidroxilos y carboxilos favoreciendo la depositación de nanopartículas metálicas de ceria y circonia de tamaño y distribución homogéneo sobre los NTC funcionalizados por el método asistido por microondas. Los NTC funcionalizados exhibirán cierta capacidad de adsorción de colorantes sintéticos en soluciones acuosas debido a que su estructura favorecerá interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$  y atracciones electrostáticas. Al depositar nanopartículas de ceria y circonia las atracciones electrostáticas se incrementarán aumentando la capacidad de adsorción de colorantes.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Sintetizar nanopartículas de óxidos de Ce y Zr depositadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple para ser utilizados en la adsorción de colorantes sintéticos.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

1.- Establecer las condiciones adecuadas de las variables de reacción en la síntesis de nanotubos de carbono (tipo de catalizador, concentración del catalizador y el flujo de reactivos) para obtener NTC con un alto grado de cristalinidad y un elevado rendimiento mediante el proceso de rocío pirolítico de  $\alpha$ -pineno.

2.- Establecer las condiciones necesarias para la purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple mediante lixiviación en medio ácido para lograr una completa dispersión de estos en solución acuosa.

3.- Determinar el método que permita lograr el mayor control de tamaño y dispersión durante la depositación de nanopartículas de ceria y circonia sobre los NTC. Las variables a evaluar son: el método de síntesis (microemulsión inversa y asistido por microondas) y la fuente de las nanopartículas metálicas (nitrato de cerio hexahidratado y el oxinitrato de circonio IV), la concentración de metal se fija en 20%.

4.- Caracterizar los nanotubos de carbono y las nanopartículas depositadas mediante espectroscopia Raman, microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA).

5.- Evaluar la capacidad de adsorción de los colorantes azul básico 9 (azul de metileno) y azul ácido 9 (azul brillante) mediante UV-Vis, las variables de estudio son: el tipo de adsorbente, la concentración del adsorbente y el pH de la solución.

## Capítulo 2. Marco teórico

### 2.1 Colorantes

En 1856 William Henry Perkin descubre que por oxidación de la anilina se obtiene un colorante púrpura y marca el comienzo de la era de los colorantes sintéticos [50]. La explotación y el desarrollo a nivel industrial fueron cobrando un vertiginoso impulso en la primera mitad del siglo XX, conforme evolucionó la producción de los derivados petroquímicos, que constituyen la materia prima para la síntesis de los colorantes orgánicos.

Los colorantes son sustancias que además de poseer color (o desarrollarlo a través de reacciones químicas) debe poder transferirlo al medio al cual se aplica. Dependiendo del criterio que se maneja para su agrupación, existen varias clasificaciones de materiales cromogénicos. La finalidad principal de los colorantes es dar color. Se componen de sustancias orgánicas que absorben determinadas longitudes de onda de la luz [51]

Los colorantes pueden ser clasificados de manera general en base a los siguientes criterios:

1. El uso y/o materiales a los cuales están destinados.
2. Los métodos de aplicación en el teñido de fibras: clasificación tintórea.
3. La constitución química del colorante: clasificación química.

Las superposiciones son inevitables, un colorante con la misma fórmula molecular puede emplearse para alimentos o teñir fibras y en general se diferenciarán en la composición de la sustancia cromogénica destinada a su uso particular, que se prepara a partir del colorante.

Los dos últimos criterios son utilizados por el "Colour Index" (CI), un catálogo editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas de Inglaterra y la Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas, el cual es aceptado internacionalmente por los fabricantes y usuarios

de los colorantes. El CI tiene un nombre y un número para cada sustancia cromogénica (generalizada como “colorante”), independiente de la empresa manufacturera e incluye también el nombre comercial asignado por cada fabricante y el nombre tradicional, cuando éste existe. El nombre CI del colorante es derivado de su clase de acuerdo al modo de aplicación (clasificación tintórea), indica además el tono y el número secuencial. El número CI informa sobre la constitución química del cromóforo principal y están agrupados de acuerdo a esta.

Los nombres comerciales están constituidos en general, de tres partes: la marca que usa el fabricante, y que informa sobre la empresa que lo fabrica y la clase según su uso, le sigue el color y después una serie de letras y números que conforman el código de la empresa manufacturera. Los nombres comerciales obvian casi siempre la información sobre la constitución química del cromóforo principal.

En el sistema de identificación internacional se tiene además el CAS Registry Number: el número de registro en el Chemical Abstract, una publicación periódica que contiene prácticamente todo lo que hace y se informa a o en química o relacionado a esta ciencia.

Un pigmento (formado por un colorante y una base o portador) y un colorante pueden tener el mismo compuesto cromogénico, esta doble función se tipifica con el mismo número CI pero con diferente nombre, pues se trata de aplicaciones diferentes, y también varían en su número CAS porque el material utilizado para colorear tiene una composición distinta (el colorante no tiene base y el pigmento sí). Los números del CI y del CAS son también diferentes para colorantes con diferente estado de oxidación.

Los colorantes destinados a alimentos, fármacos y cosméticos tiene además otros sistemas internacionales de identificación, los cuales asignan número y nombre propios; tales son la clasificación de la Comunidad Económica Europea y de la FDA.

### 2.1.1 Clasificación tintórea

Al utilizar el criterio del CI en la clasificación tintórea de los colorantes se están considerando las técnicas para su aplicación, esto se refiere a la manera de transferirlos y fijarlos a tejidos, papel, fibras y materiales relacionados. Ello depende de la estructura química del material a teñir y de la sustancia cromogénica: grupos cromóforos, auxócromos y “grupos auxiliares”. De acuerdo a la clasificación tintórea los colorantes pueden ser: directos, dispersos, transferidos, VAT, de azufre, pigmentos y colorantes abrillantadores y fluorescentes. Los colorantes directos son aquellos que contienen grupos polares ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{SO}_3^-$ , entre otros) y que son aplicables directamente en solución y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. Dentro de este grupo se encuentran:

- » **Colorantes ácidos.** Son compuestos aniónicos solubles en agua que contienen grupos ácidos como  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$  y por lo tanto pueden teñir fibras con grupos básicos como la seda, la lana y la poliamida, fijándose por formación de sales.
- » **Colorantes básicos.** Son compuestos catiónicos solubles en agua que tienen grupos básicos que presentan afinidad por las fibras con grupos ácidos como la seda, lana, poliacrilonitrilo. Las fibras celulósicas pueden ser teñidas con colorantes básicos pero para fijarlos es necesario pre-tratar la fibra con una sustancia ácida.
- » **Colorantes sustantivos.** Tienen como grupos polares las sales sódicas, potásicas o amónicas de ácidos sulfónicos; se fijan a las fibras de celulosa (algodón y lino) y algunas proteínicas (lana y seda) por adsorción y se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals.

## 2.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica de carbono, como el diamante, el grafito, el grafeno y los fulerenos (figura 2.1), siendo los nanotubos de carbono los de mayor estudio actualmente, por sus excepcionales propiedades físicas, térmicas y mecánicas. Los NTC están constituidos por unidades de carbono con hibridación  $sp^2$ - $sp^3$  y presentan una estructura con redes hexagonales de carbono, cuyo diámetro y longitud es del orden de algunos nanómetros [52]

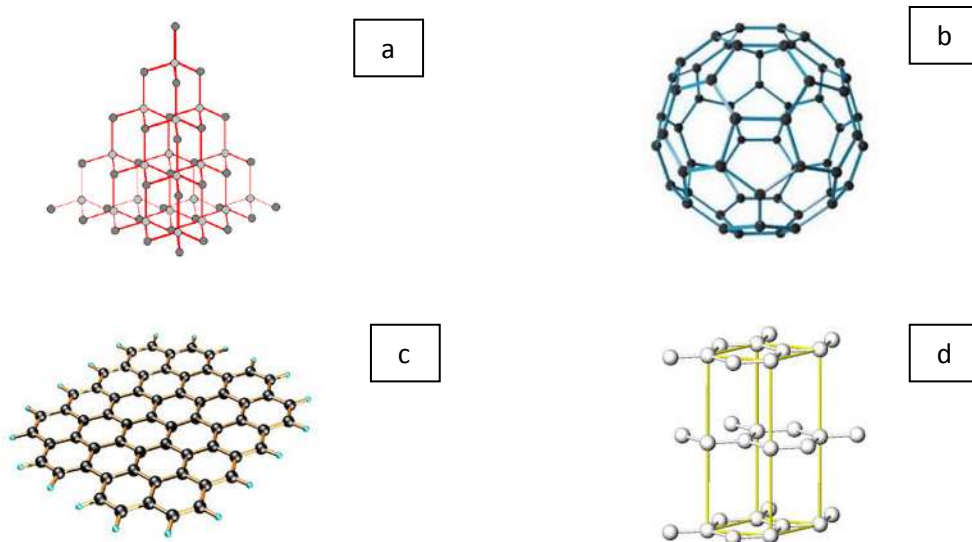


Figura 2.1 Estructuras de las formas alotrópicas del carbono, a) diamante, b) fulerenos, c) grafeno y d) grafito.

Los NTC pueden existir como estructuras de paredes sencillas (SWNT por sus siglas en inglés *single-walled nanotubes*), estos están formados por una sola capa de grafeno dispuesta en forma cilíndrica) o de paredes múltiples (MWNT por sus siglas en inglés *multi-walled nanotubes*), estos últimos están compuestos simplemente por monocapas concéntricas de NTC de pared sencilla [53]. En la figura 2.2 se observan las estructuras de los NTC monocapa y de pared múltiple.

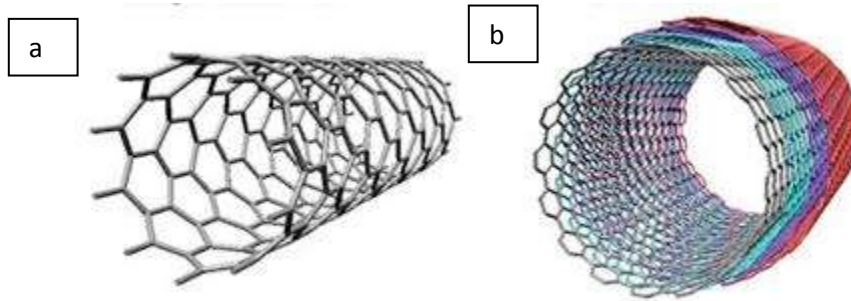


Figura 2.2 Estructuras de NTC, a) pared sencilla y b) pared múltiple.

### 2.2.1 Propiedades de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden actuar con característica metálica, conductora o semiconductor. Esta capacidad de ser buenos conductores de la electricidad es de gran importancia en el mundo de la electrónica. Para que un nanotubo sea metálico debe cumplirse que la diferencia entre los parámetros Hamada  $n$ - $m$  (los cuales indican la forma de enrollamiento de la lámina de grafito que da lugar al nanotubo) ha de ser múltiplo de 3 (figura 2.3). En caso contrario será semiconductor [12, 53].

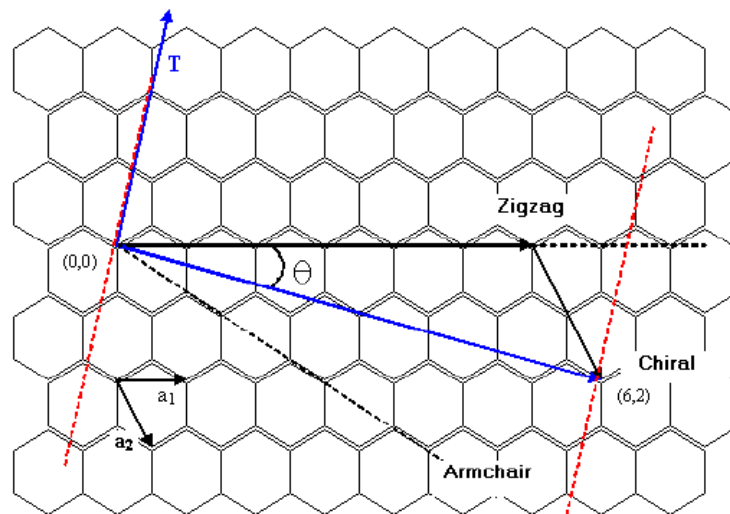


Figura 2.3 Carácter electrónico de los diferentes tipos de NTC. Parámetros Hamada.

Los NTC resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente, pueden tener comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo, se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas y pueden transformar la luz en electricidad o producir luz al inyectarles un exceso de carga.

Los nanotubos de carbono son muy estables a altas temperaturas. Además, exhiben una elevada conductividad térmica (6.000 W/mK , frente a los 3.320 W/mK del diamante puro) en la dirección del eje del nanotubo. Sin embargo, si se les aplica calor en la dirección perpendicular al eje, lo reflejan [12].

Esta propiedad térmica se transfiere a los compuestos elaborados con nanotubos de carbono. Así, es posible desarrollar materiales con altísima conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra.

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono son excelentes; exhiben alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad (aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos). Además, son muy ligeros [52].

Poseen un módulo de Young de hasta 1 TPa (5 veces superior al del acero convencional), una elongación del 10%, una resistencia a la tracción de 50 GPa (10 veces superior a la del acero convencional) y una densidad de 1,35 g/cm<sup>3</sup> (6 veces inferior a la del acero convencional). Estas propiedades son muy superiores a las de cualquier material conocido.

Los nanotubos de carbono producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja. Estas propiedades se transfieren a los compuestos de los que los nanotubos forman parte, lo que permite conseguir múltiples efectos ópticos en diferentes compuestos [52].

Al estar los nanotubos formados por carbono puro, estos poseen la riqueza química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas en las paredes y en los extremos de los nanotubos, lo que genera modificaciones de sus propiedades [12].

Este hecho abre un gran campo de posibilidades tales como favorecer el transporte de electrones si se acoplan estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico o conseguir que un nanotubo sea soluble en un determinado tipo de solvente, lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos.

Además, los nanotubos de carbono son hidrófobos, es decir, repelen el agua. Esta propiedad podrá permitir el desarrollo de compuestos hidrófobos [52].

### 2.2.2 Aplicaciones de nanotubos de carbono

Los NTC actualmente se utilizan en varias y diversas aplicaciones tales como catalizadores [54-56], sensores [57-58], celdas de combustible [59-61], aditivos lubricantes [62-63], entre otras. En la Tabla 2.1 se mencionan algunas de las aplicaciones más relevantes de los NTC.

Tabla 2.1 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.

Campo	Aplicación
Electrónica	Nanocircuitos, emisión de campo, filtros IR, Optoelectrónica.
Sensores	Sensores químicos y biológicos, sensores mecánicos, electromagnéticos, de emisión de campo.
Instrumentación científica	Microscopio de sonda de barrido (SPM), contadores Coulter.
Fotónica	Filtros, espejos absorbentes, supresores de ruido e interruptores.
Materiales	Blindajes, filtros, reforzamiento de materiales.
Biotecnología	Liberación de fármacos, diagnóstico por imagen y prótesis.
Energía	Almacenamiento, supercondensadores, conversión de energía, celdas solares, baterías de Litio y pilas de combustible.
Mecánica	Amortiguadores, actuadores, dispositivos para el tratamiento de fluidos y tribología.
Ambiental	Adsorción de colorantes sintéticos.

### **2.2.3 Métodos de obtención de nanotubos de carbono**

Existen diversos procesos para la producción en grandes cantidades de NTC de una capa, entre estos se encuentran los procesos de alta temperatura como la descarga de arco catalítica [64] y la evaporación láser. El proceso de rocío pirolítico, es una variante del proceso CVD; esta técnica es muy empleada para el crecimiento de películas delgadas de metales, óxidos de metales, sulfuros, nitruros y NTC [65]. La síntesis NTC de capas múltiples involucra el rocío de una solución de catalizador/fuente de carbono, en un horno mediante un flujo de gas inerte [66]. En la síntesis de este tipo de nanotubos de carbono, se emplean como fuentes de carbono hidrocarburos derivados del petróleo [20]. Los principales métodos que se utilizan para la obtención de los nanotubos de carbono son los que se mencionan a continuación:

- » Método de descarga de arco.
- » Método de vaporización láser o ablación láser.
- » Método de depósito en fase vapor o CVD.
- » Alta presión (HiPCO).
- » Método de spray pirolisis o rocío pirolítico.

#### **2.2.3.1 Método de descarga de arco**

Ebbeser y colaboradores, publicaron en primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de NTC [67]. Este método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación, separados unos milímetros, sumergidos en atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 A, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a la alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono. Los nanotubos obtenidos son de pared simple aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared

múltiple. Este método es representado mediante la figura 2.4. Las características del proceso de formación y los nanotubos resultantes son:

- » Rendimiento normal: Hasta 30% en peso.
- » Ventaja: Las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras puede producir nanotubos con pocos defectos estructurales.
- » Limitaciones: Los tubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y a depositarse en formas y tamaños aleatorios.

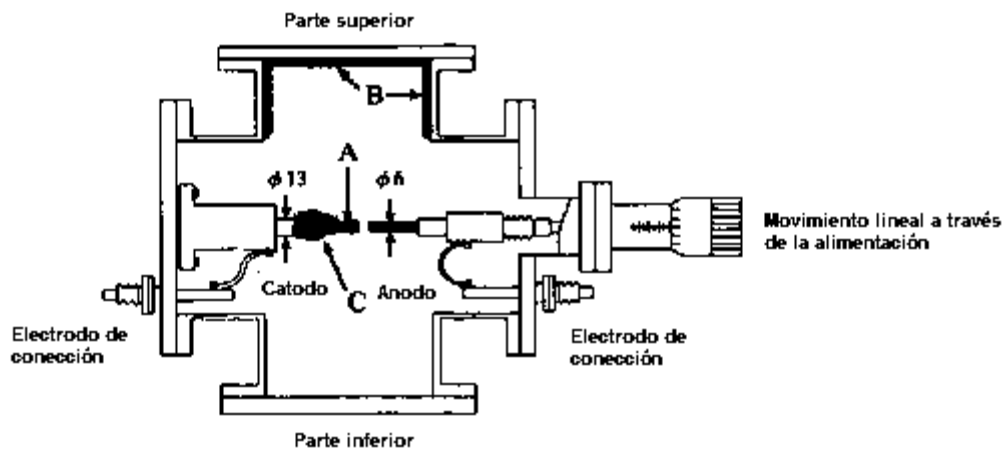


Figura 2.4 Diagrama del método de descarga de arco.

### 2.2.3.2 Método de vaporización láser o ablación láser

Este método ha sido desarrollado por un grupo de investigación de la Universidad de Rice utilizando bombardeo de metales [68]. Consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte (figura 2.5). Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor. Las características de este método son: Rendimiento normal: Hasta un 70 por ciento peso.

- » Ventajas: Producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción.

- » Limitaciones: Este método necesita usar rayos láser de alta potencia, por lo que resulta muy costoso.

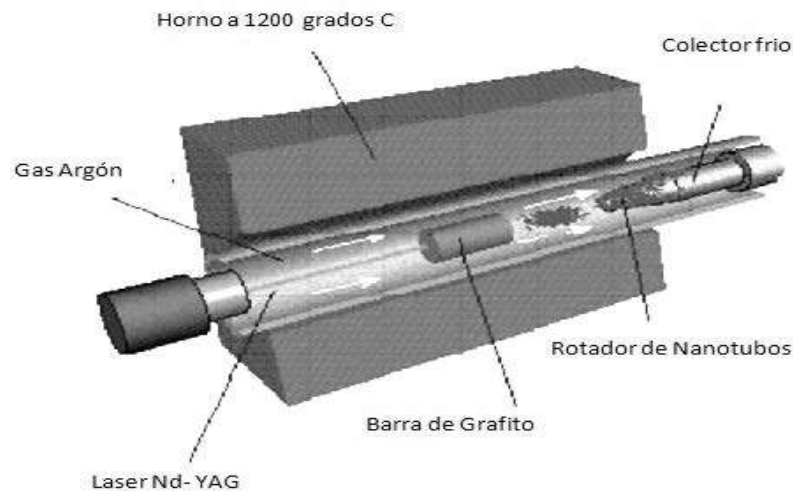


Figura 2.5 Diagrama del método de vaporización láser o ablación láser.

### 2.2.3.3 Método de deposición química en vapor o CVD

Desarrollado por Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano [69]. Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico (Fe, Co, Ni y otros), que se calienta entre 700 y 900° C (figura 2.6). Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo como el metano. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal, así este tamaño se puede controlar por depósito de patrones (o máscaras) de metal.

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Mediante este método se han sintetizado NTC multicapa mediante metano y monóxido de carbono. Sin embargo, al ser un proceso discontinuo que requiere de tiempos de residencia muy largos, las cantidades a producir son muy pequeñas y los costos altos. Sus características son:

- » Rendimiento normal: de 20 a casi 100 por ciento en peso.
- » Ventajas: la técnica de CVD es el más sencillo de los tres métodos para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas en materiales compuestos.
- » Limitaciones: Los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los tubos tengan sólo una décima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.

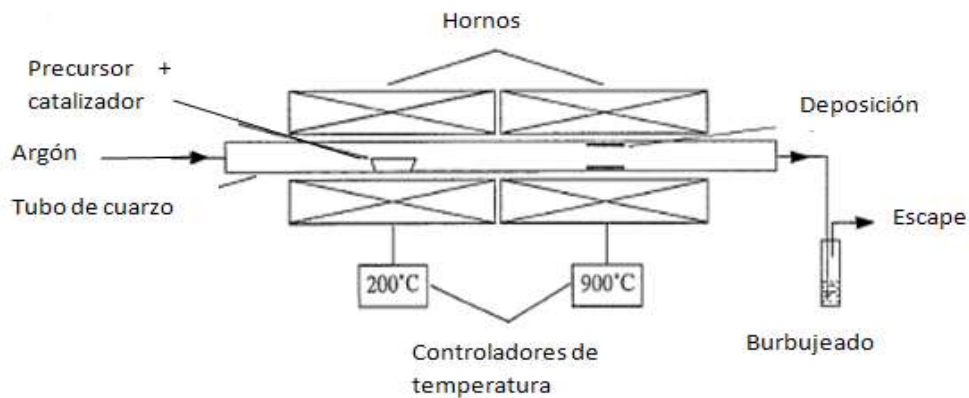


Figura 2.6 Diagrama del método de deposición química en fase vapor o CVD.

Mediante este método es posible sintetizar NTC de capa simple, usando etanol como fuente de carbono y como catalizador CoMo dopado con sílice mesoporosa (SBA16). Los NTC son muy largos (arriba de 4 mm) y alineados horizontalmente.

#### 2.2.3.4 Método de alta presión (HiPCO)

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple en fase gaseosa (1200° C, 10 atm). Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta (800° C - 1200° C). Tal como lo muestra el diagrama de la figura 2.7. No son necesarias medidas de purificación debido al uso de CO como materia prima [70]. Permite producir grandes cantidades de SWNT (~450mg/h). Se verifica la siguiente reacción, utilizando Fe (CO)<sub>5</sub> como catalizador.

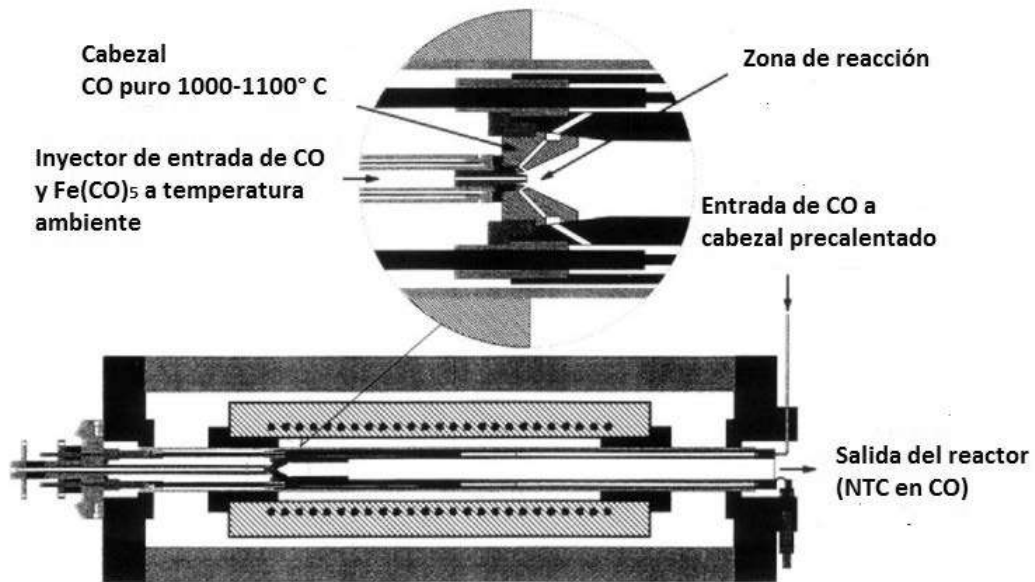
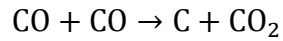


Figura 2.7 Diagrama del método de alta presión (HiPCO).

### 2.2.3.5 Método de rocío pirolítico

El método de rocío pirolítico o spray pirólisis consiste en inyectar una mezcla metaloceno/solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción (figura 2.8). El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos.



Figura 2.8 Diagrama del método de rocío pirolítico.

Se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales tienen diámetro interior entre 5 – 10 nm, diámetro exterior entre 60 – 70 nm, tienen capas múltiples, exhiben Módulos de Young de aproximadamente 1200 GPa, fuerza tensil de 150 GPa y densidad aproximada de 2.6 g/cm<sup>3</sup>. Aguilar et al. (2006), [27] estudiaron el método de spray pirólisis para la obtención de nanotubos de carbono, utilizaron hidrocarburos como fuente de obtención de carbono y metaloceno como catalizador.

### 2.3 Nanopartículas de óxidos metálicos

Los elementos de tierras raras usualmente exhiben especiales propiedades ópticas y químicas, los cuales son usualmente utilizados como catalizadores y materiales ópticos, se hace énfasis especial en la ceria y la circonia (metal de transición) en este trabajo debido a que las nanopartículas de estos presentan propiedades como adsorbentes de moléculas, lo que los hace prometedores en diferentes áreas, tales como adsorción de colorantes sintéticos [71] y adsorción de asfaltenos[72-73].

#### 2.3.1 Nanopartículas de ceria (CeO<sub>2</sub>)

El cerio es un elemento muy rentable con grandes reservas entre los elementos de tierras raras [74]. La ceria (óxido de cerio IV) tiene una estructura cristalina de tipo fluorita (la más estable); debido a la estructura de fluorita (figura 2.9), la ceria presenta varios defectos dependiendo de la presión parcial de oxígeno, que es la propiedad intrínseca de sus potenciales aplicaciones en catálisis, la conversión de energía, y otros[75].

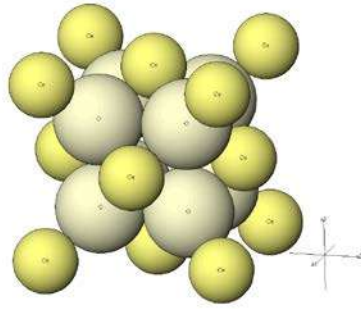


Figura 2.9 Estructura tipo fluorita de la ceria.

La ceria exhibe excelentes propiedades tales como una capacidad redox, de almacenamiento de oxígeno, ópticas, químicas, alta resistencia al ataque por ácidos y fuerte absorción ultravioleta. Estas propiedades favorecen a que el CeO<sub>2</sub> (óxido de cerio IV) pueda ser utilizado en metalurgia, catálisis, funcionalización de cerámicos, materiales de vidrio inteligentes, la eliminación de algunos aniones, tratamiento de las emisiones del escape de automóviles, remoción de Cr(V) del agua.

Se han empleado diferentes métodos para depositar nanopartículas de ceria sobre NTC. Algunos de estos involucran reacciones químicas entre el CeCl<sub>3</sub> e hidróxido de sodio seguida de un tratamiento térmico a temperaturas elevadas (450° C aproximadamente) donde obtuvieron nanopartículas de ~6 nm en 80 minutos [74, 76]. Zhao y colaboradores decoraron NTC con nanopartículas de ceria a partir de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O y soluciones de HCl y NaOH mediante un método hidrotérmico. Se reportaron nanopartículas de 3-8 nm de diámetro en un tiempo de dos horas [38]. Nanopartículas de ceria de 4 nm fueron depositadas sobre los NTC mediante el método ultrasónico donde se utilizó Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> disperso en alcohol y posteriormente se agregó NaOH [41]. Un método hidrotérmico a partir de Ce(OH)<sub>4</sub> y NaOH a 180° C. Este método produjo nanopartículas de 4.2 -18.7 nm duró aproximadamente 72 horas [77]. Zhang y colaboradores prepararon nanopartículas de ceria de ~3.7 nm mediante el reflujo de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en etilenglicol a 140° C por 24 horas [78]. Se han decorado los NTC con ceria (3-8 nm) in situ mediante el

método de CVD utilizando un catalizador de Ni/Ce/Cu.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98.0% ),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98.0%) y cobre en polvo se utilizaron para preparar el catalizador, temperaturas de 600° C y 4 horas para esta síntesis fueron requeridas [79]. Del método asistido por microondas para sintetizar estos materiales se tienen pocos reportes, mediante este método, Bai y colaboradores decoraron NTC con ceria utilizando un poliol (dietilenglicol) y NaOH como solvente y  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como fuente de la ceria, se realiza un paso previo donde los componentes se dispersan en ultrasonido varias horas y se irradia en microondas durante 20 s a 700 W [42]. Del análisis de la bibliografía reportada para la depositación de nanopartículas de ceria sobre nanotubos de carbono podemos concluir que los tiempos de procesamientos son relativamente largos y en la mayoría de los casos, las temperaturas de síntesis son elevadas.

### **2.3.2 Nanopartículas de circonia ( $\text{ZrO}_2$ )**

El circón ha sido conocido como una gema desde tiempos antiguos. El nombre del metal proviene del árabe zargon que significa oro coloreado. La circonia ( $\text{ZrO}_2$ ) fue identificada en 1789 por Martin Klaproth al calentar algunas gemas, y fue utilizada por mucho tiempo mezclado durante mucho tiempo con otros óxidos de tierras raras como pigmento para cerámica.

La circona ( $\text{ZrO}_2$ ) es un material tecnológico importante debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que destacan su dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura [80].

Aunque la circonia de baja calidad es utilizada como abrasivo en grandes cantidades, la circonia refractaria cerámica es utilizada en la manufactura de partes que operan en ambientes agresivos. Las cuchillas de circonia se utilizan para cortar el Kevlar, cintas magnéticas y filtros de cigarrillos. La conductividad iónica a alta temperatura hace que la cerámica de óxido de circonio sea adecuada para ser utilizada como electrolitos sólidos en celdas de combustible y sensores de oxígeno.

La circonia es conocida como un material polimórfico, se encuentra en tres diferentes formas: monoclinica (M), cubica (C) y tetragonal (T). En la figura 2.10 se observa que la circonia pura es monoclinica a temperatura ambiente. Esta fase es estable hasta 1150° C. Arriba de esta temperatura esta se transforma a tetragonal y luego en fase cubica a 2370° C. Durante el enfriamiento , se lleva a cabo una transformación  $T \rightarrow M$  en un rango de temperatura de 100° C aproximadamente debajo de 100° C [81]. La transformación de fase se lleva a cabo mientras el enfriamiento es asociado con un volumen de expansión de 3-4% aproximadamente [82].

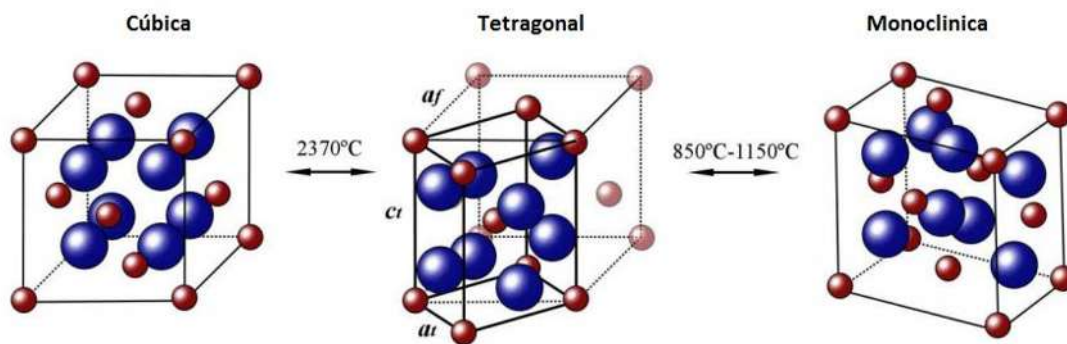


Figura 2.10 Estructuras cristalinas de la circonia pura.

La transformación de  $ZrO_2$  de estructura tetragonal a monoclinica, es de tipo martensítico ya que puede inhibirse por enfriamiento rápido. Además, esta transformación se acompaña de un incremento de volumen de alrededor del 9%, y por ello es imposible fabricar artículos de circonia pura. Sin embargo, por la adición de alrededor de un 10% de otros óxidos, la forma cúbica de la circonia se estabiliza, gracias a lo cual puede existir a temperatura ambiente en estado metaestable, y se pueden fabricar artículos en este tipo de material. La forma de  $ZrO_2$  cúbica combinada con óxidos estabilizantes, gracias a los cuales retiene la estructura cúbica a temperatura ambiente se denomina circonia completamente estabilizada.

La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO e  $Y_2O_3$ . El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura

cristalina, las cuales mantiene el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando los cationes  $Zr_4^+$  son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr).

La razón de la estabilización de la fase tetragonal reside en que en la circonia monoclinica el número de coordinación de los iones  $Zr_4^+$  es 7, mientras que en la circonia tetragonal y cúbica el número es 8. La fase monoclinica es estable a temperatura ambiente debido a que su número de coordinación se ve favorecido por la naturaleza covalente de los enlaces Zr-O. Al incrementar la temperatura, la concentración de vacancias de oxígeno aumenta, por lo que para acomodar estas vacancias térmicamente generadas, la estructura cambia a una con número de coordinación 8 (fases tetragonal y cúbica). La estabilidad de la fase tetragonal requiere pequeñas concentraciones de vacancias, mientras que la fase cúbica requiere un número mucho mayor [83]. En el caso descrito, la concentración de vacancias de oxígeno se produce por las altas temperaturas (cambio en la presión de oxígeno).

No hay muchos reportes en la bibliografía para la depositación de nanopartículas de circonia sobre NTC, la mayoría de los métodos reportados involucran tiempos largos y temperaturas y presiones elevadas, además de que se tienen que estabilizar utilizando ytria. Por sinterización y prensado en caliente se han sintetizado nanopartículas de  $ZrO_2$  sobre NTC. Para esta síntesis se partió de  $ZrO_2$  en polvo, la síntesis se llevó a cabo a  $400^\circ C$  por 60 minutos para el sinterizado y  $1300^\circ C$  por 30 minutos para el presurizado; se obtuvieron nanopartículas de 20 nm [30]. En otro reporte se utilizó el método de Plasma Spark para sintetizar nanopartículas de circonia sobre los NTC obteniendo materiales totalmente densos (70 nm), partiendo de circonia estabilizada con ytria (3YSZ) [84-85]. Los compositos de circonia y NTC también se han preparado por crecimiento directo in-situ de los NTC sobre las partículas de circonia estabilizada con ytria a  $1600^\circ C$  y 50 minutos formando partículas de 40-50 nm de diámetro [86].

## 2.4 Métodos de síntesis de óxidos metálicos sobre NTC

Como se explicó anteriormente, existen diversos métodos para sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos tales como los hidrotérmicos, depositación de vapor, ultrasónicos, reacciones químicas entre otros. De los métodos más utilizados por su versatilidad (economía, temperatura y presiones moderadas) son el método de microemulsión inversa y el asistido por microondas.

### 2.4.1 Método de microemulsión inversa

Este método se basa en la cavitación ultrasónica, la cual es un efecto hidrodinámico que se produce cuando un fluido en fase líquida pasa a gran velocidad por un borde afilado, produciendo una descompresión del fluido al alcanzar la presión de vapor del fluido de tal modo que las moléculas que la componen cambian inmediatamente a vapor, formando cavidades. Las cavidades formadas viajan a áreas de presión más alta e implotan produciendo una corriente de gas y generando la formación de superficies huecas (figura 2.11).

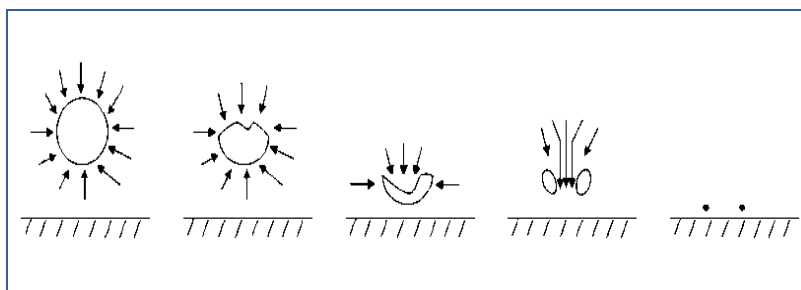


Figura 2.11 Cavitación ultrasónica en la formación de nanopartículas.

### 2.4.2 Método asistido por microondas

La síntesis asistida por microondas representa una técnica alterna para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la

obtención productos en un menor número de pasos[44]. El calentamiento por microondas utiliza energía electromagnética en el rango de frecuencia de 300 – 3000 MHz [87].

Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor. La radiación provoca la rotación de los dipolos dentro del líquido (calentamiento dieléctrico) lo que causa que las moléculas polares se alineen y luego relajen en el campo oscilante de la radiación electromagnética (figura 2.12). Cuando la energía de la rotación de esos dipolos se disipa se produce el calentamiento del líquido, por eso, al producirse el calentamiento en el interior del líquido y no transferirse desde el vaso es por lo que el líquido está a mayor temperatura que el recipiente.[88].

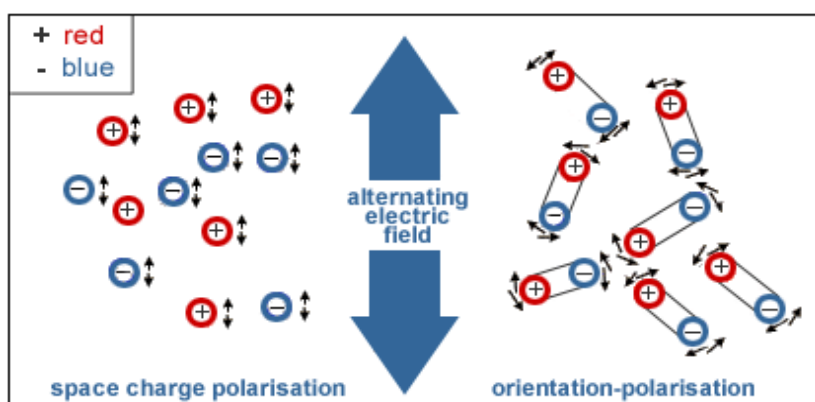


Figura 2.12 Esquema del calentamiento dieléctrico.

## 2.5 Adsorción de colorantes sobre NTC

El proceso de adsorción generalmente depende de tres parámetros: condiciones de la solución, naturaleza del adsorbente y el adsorbato. Además los factores que afectan el proceso de adsorción son el tamaño del adsorbente y adsorbato, carga del adsorbato superficie del adsorbente, pH y temperatura de la solución [89].

Generalmente, la interacción hidrofóbica, enlaces  $\pi\backslash\pi$ , puentes de hidrógeno e interacciones covalentes y electrostáticas son las responsables de la adsorción de componentes orgánicos sobre las nanopartículas de carbono [22]. Las paredes de los NTC

son altamente hidrofóbicas debido a la alta densidad de los electrones  $\pi$  de los carbonos  $sp^2$ . Los colorantes pueden interactuar con la superficie de los NTC mediante interacciones hidrofóbicas [22]. Los enlaces  $\pi$ \pi generalmente toman lugar entre los enlaces  $\pi$  de los NTC y las moléculas de los colorantes con los C-C o anillos de benceno.

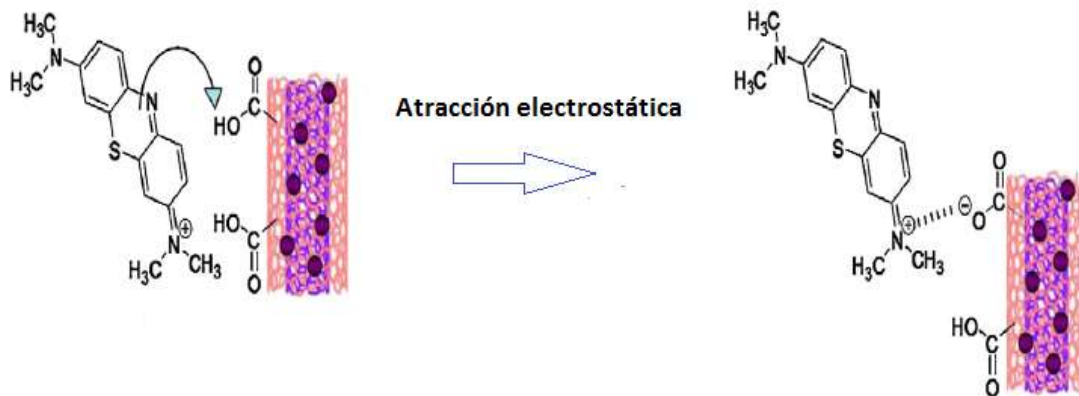


Figura 2.13 Atracción electrostática del colorante y los NTC.

En la figura 2.13 se observa la representación esquemática de la interacción electrostática de los colorantes con los NTC y en la figura 2.14 se observa la adsorción de los NTC y el colorante mediante apilamiento  $\pi$ \pi.

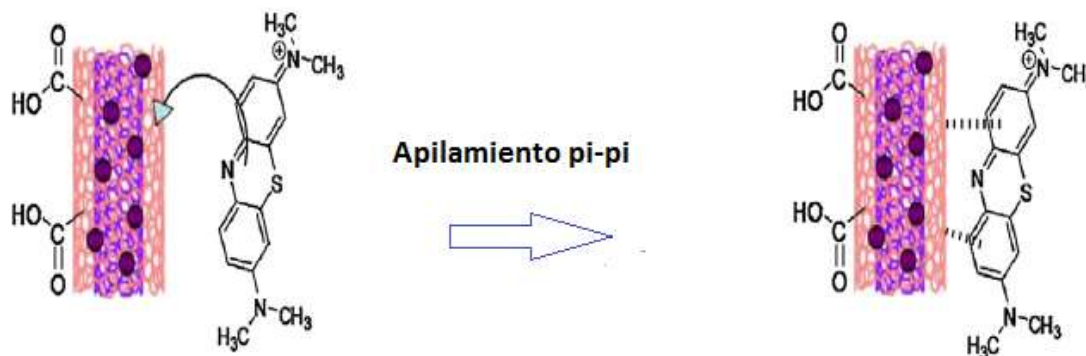


Figura 2.14 Apilamiento  $\pi$ \pi del colorante y los NTC.

Los grupos funcionales tales como el COOH, \OH, y \NH2 son los involucrados en la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas y los NTC [90]. Las interacciones electrostáticas controlan en gran medida la adsorción de compuestos iónicos debido a la superficie cargada NTC La capacidad de adsorción de los NTC depende de las propiedades físicas de estos [91-92].

La adsorción de colorantes en nanotubos de carbono y nanocompuestos de NTC ha estado recibiendo mucha atención para su aplicación ambiental en el tratamiento del agua. En la tabla 2.2 se mencionan algunos estudios de adsorción de colorantes sintéticos usando NTC como material adsorbente. Se obtiene la capacidad adsortiva ( $q_e$ ) que es la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en (mg/g).

Tabla 2.2 Propiedades y capacidad de adsorción máxima de colorantes en diferentes estudios reportados en la literatura usando NTC.

Adsorbente	Colorante adsorbido	pH	$q_e$ (mg/g)	Referencia
NTC de pared múltiple	Procion MX -5B Rojo	4.9	44.68	[93]
NTC de pared múltiple	Sufranina 0		43.48	[94]
NTC de pared múltiple	Rojo ácido 18		166.67	[21]
NTC	Violeta de metilo		71.76	[95]
NTC de pared múltiple	Naranja de metilo		52.86	[92]
NTC de pared múltiple	Rojo reactivo 4	6.85	502.50	[96]
NTC de pared múltiple	Alizarina roja S		161.29	[97]
NTC de pared múltiple	Rojo directo 224		61.30	[98]
NTC de pared múltiple	Azul de metileno		54.54	[96]
NTC	Azul de metileno		53.74	[99]
NTC	Azul de metileno		64.70	[91]

## **2.6 Técnicas de caracterización**

Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados (NTC y NTC decorados con circonia y ceria) fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), y espectroscopia de Raman. Dichas técnicas se describen a continuación.

### **2.6.1 Microscopia electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido o SEM (del inglés Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. En la figura 2.15 se observan los componentes fundamentales del microscopio electrónico de barrido.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la preparación sencilla de las muestras.[100]

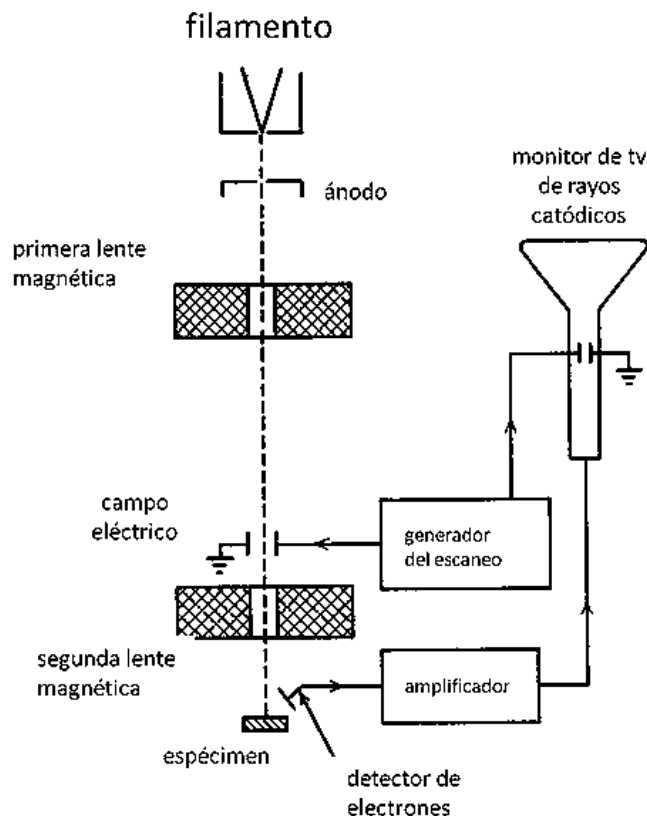


Figura 2.15 Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. En este trabajo se utilizó el equipo Jeol JSM-6400 que se encuentra en el Instituto de Investigaciones Metalurgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.



Figura 2.16 Equipo SEM marca Jeol modelo JSM-6400.

El Jeol JSM-6400 (figura 2.16) es un SEM configurado con un analizador de energía dispersiva de rayos X Noran (sistema EDS).

### 2.6.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Fue diseñado y construido basándose en los mismos principios de un microscopio fotónico con la diferencia que en vez de usar energía luminosa emplea haces de electrones y reemplaza las lentes ópticas de vidrio por lentes construidos mediante campos electromagnéticos. En la figura 2.17 se representan los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión, los cuales son:

- **Un cátodo**, constituido por un filamento de alambre de tungsteno que se calienta e irradia un chorro de electrones cuya velocidad y longitud de onda están relacionadas con el voltaje de la energía eléctrica que se le aplica.
- **Un ánodo**, encargado de orientar los haces de electrones, reagruparlos y acelerar su recorrido.
- **Lente condensadora (primer campo electromagnético)**. Los haces de electrones provenientes del ánodo son concentrados por este primer campo electromagnético y dirigidos hacia él.

- **Soporte de la muestra.** Dependiendo de la densidad que posean los componentes del espécimen, los haces de electrones los atraviesan, son absorbidos, reflejados o son desviados en su recorrido a través de la muestra.
- **Lente objetivo (segundo campo electromagnético).** Los electrones que atraviesan la muestra o los desviados por los componentes de la misma llegan a esta zona donde son enfocados para formar una imagen ampliada.
- **Lente ocular o de proyección (tercer campo electromagnético).** En esta lente la imagen se vuelve a enfocar y proyectar ampliándola numerosas veces hacia una pantalla fluorescente o un dispositivo de procesamiento de imágenes.

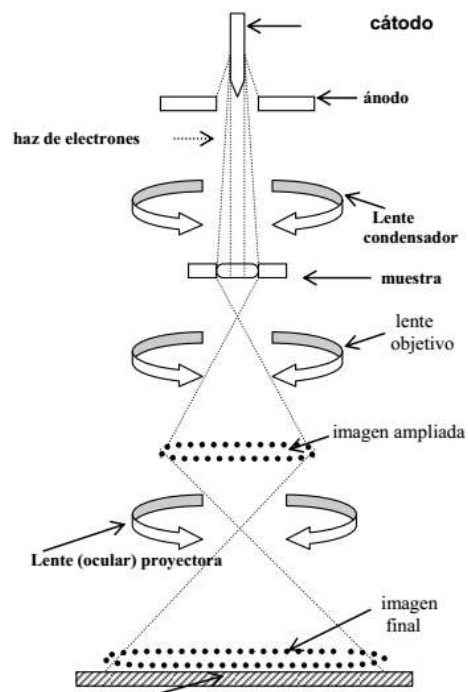


Figura 2.17 Diagrama esquemático de los componentes fundamentales de un microscopio electrónico de transmisión.

Todos los componentes del microscopio electrónico están contenidos dentro de una columna metálica conectada a un sistema de alto vacío. Es imprescindible que exista el vacío dentro de la columna pues los electrones son desviados fácilmente si existen en el

medio partículas o moléculas suspendidas. Los electrones que atraviesan o son desviados por estructuras del espécimen que poseen escasa o nula densidad llegan a la pantalla fluorescente y estimulan sus partículas.

Aquellos electrones que inciden en estructuras de mayor densidad, son reflejados o absorbidos, no las atraviesan y dejan zonas de la pantalla sin estimular, por lo tanto en esos lugares no se emite luminosidad. De esa manera se forma la imagen con zonas iluminadas o claras denominadas electronlúcidas, y otras oscuras o electrodensas.

La caracterización de los materiales sintetizados se llevó a cabo en el equipo JEM-2200FS, en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Chihuahua (CIMAV). Este equipo posee un cañón de emisión de campo de 200 kV, un corrector de aberración esférica en modo STEM, un filtro de energía tipo Omega, un sistema EDS Inca, un sistema EELS GAT-777 STEMPACK y un detector HAADF para imágenes de contraste Z. La figura 2.18 es una imagen del equipo utilizado para la obtención de las imágenes de los materiales obtenidos.



Figura 2.18 Microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM-2200FS.

### 2.6.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos x es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales u otros compuestos inorgánicos. Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda en el rango de las distancias interatómicas (0.1-10 Å). Este rango los hace aptos para el estudio de materiales cristalinos. Cuando la radiación de rayos X se dirige sobre una muestra, estos se dispersan por los electrones presentes en el material. Si los átomos en el material están organizados en una estructura regular, esta dispersión resulta en un máximo y un mínimo de la intensidad difractada. La señal máxima sigue la Ley de Bragg (ecuación 2.1):

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2.1)$$

Donde n es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Durante un análisis de difracción se monitorean las intensidades de los rayos X respecto a los ángulos de incidencia. Cuando la intensidad de los rayos X detectados se grafica en función del ángulo  $\theta$ , se obtiene un patrón de difracción de rayos X, el cual es característico para el material de la muestra.

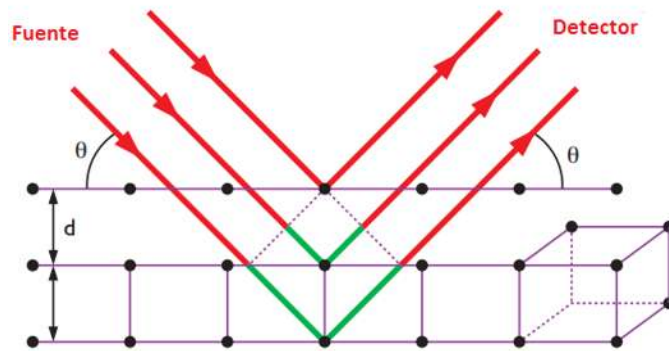


Figura 2.19 Representación esquemática de la difracción en un material cristalino.

En la figura 2.19 se muestra un diagrama que explica la Ley de Bragg: esta se satisface cuando la diferencia en la longitud recorrida por los rayos X (indicada en verde) es igual a

$n\lambda$ . El ángulo de difracción  $\theta$  es la mitad del ángulo entre los rayos X incidentes y difractados.

En un patrón de rayos X, la posición e intensidad del máximo son características de la estructura cristalográfica y composición atómica del material. En caso de una composición multifase, el patrón resultante es una combinación de los patrones de todas las estructuras presentes. La identificación de fases puede hacerse al comparar los patrones de XRD con los patrones de referencia de las sustancias puras.

### **2.6.3.1 Características de las muestras que pueden ser caracterizadas**

Las muestras en polvo deberán tener un tamaño de partícula no mayor de 0.1 mm. Las muestras sólidas (caso de un metal o algunos minerales), podrán ser analizadas siempre y cuando se presenten como una superficie plana, de preferencia pulida metalográficamente de la cara que se caracterizara. Para el análisis de películas delgadas, las muestras deberán ser completamente planas.



Figura 2.20 Difractómetro de rayos X marca Panalytical modelo Xpert'PRO.

En este trabajo se utilizó el difractómetro de rayos X, marca Panalytical, modelo Xpert'PRO, instalado en CIMAV, Chihuahua. Este equipo permite trabajar muestras en forma de polvo, láminas y películas delgadas. Cuenta con una cámara de calentamiento en la cual se puede alcanzar una temperatura de 2000°C. La figura 2.20 muestra una imagen del equipo utilizado.

#### **2.6.4 Análisis termogravimétrico**

El análisis térmico es un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada [101].

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [102].

##### **2.6.4.1 Instrumentación**

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactivas) y (4) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. La figura 2.21 muestra un esquema típico de un equipo diseñado para realizar análisis termogravimétricos.

Las temperaturas máximas de los hornos dependen del material con el que están fabricados, así, un horno de platino puede calentar hasta 1400° C, uno de rodio hasta 1800° C y uno de tungsteno hasta 2800° C (utilizado en el estudio de explosivos). La

temperatura a la que se someten las muestras debe estar de 100° C a 200° C por debajo de la temperatura máxima del horno, a efectos de no estropearlo.

El régimen de calentamiento puede ser isotérmico (estrictamente hablando no existe, puesto que siempre habrá una etapa inicial de calentamiento), no isotérmico, dinámico (las velocidades de calefacción (VC) más comunes varían entre 1° C y 200° C/min) o quasi-isotérmico (con etapas sucesivas de calentamiento y mantenimiento a una temperatura determinada).

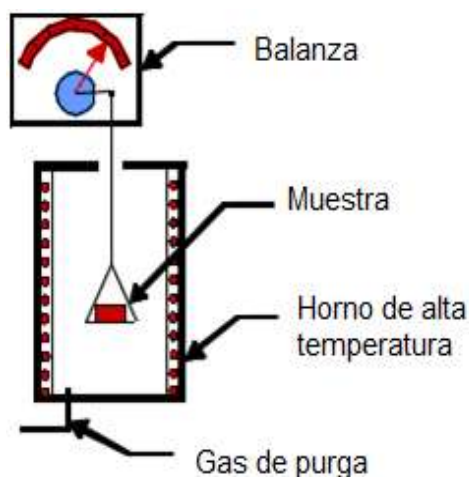


Figura 2.21 Esquema de un equipo para análisis termogravimétricos.

Se utilizó el equipo de análisis termogravimétrico (TGA) con calorimetría diferencial de barrido (DSC) simultáneo marca TA Instruments modelo SDT Q 600 el cual se muestra en la figura 2.22. El equipo está diseñado para el análisis e identificación de composición de materiales por cambios en masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, en un intervalo de temperatura ambiente hasta 1500 °C, pudiendo llevar a cabo estudios simultáneos de DTA y DSC. Este instrumento cuenta con una exactitud y precisión calorimétrica de  $\pm 2\%$ . El enfriamiento del horno se lleva a cabo mediante aire a presión, de 1500 a 50 °C en menos de 30 minutos.



Figura 2.22 Equipo de análisis termogravimétrico marca TA Instruments modelo SDT Q 600.

### 2.6.5 Espectroscopía Raman

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de diferentes maneras:

Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.

Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula ( $\nu_{\text{int}}$ ).

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte). Podemos esquematizar las tres formas de dispersión en un diagrama de energía. La energía de la radiación incidente ( $h\nu_0$ ) es igual a

la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ( $h(\nu_0 - \nu_{int})$ ) en la de Stokes y mayor  $h(\nu_0 + \nu_{int})$ ) en la anti-Stokes (figura 2.23).

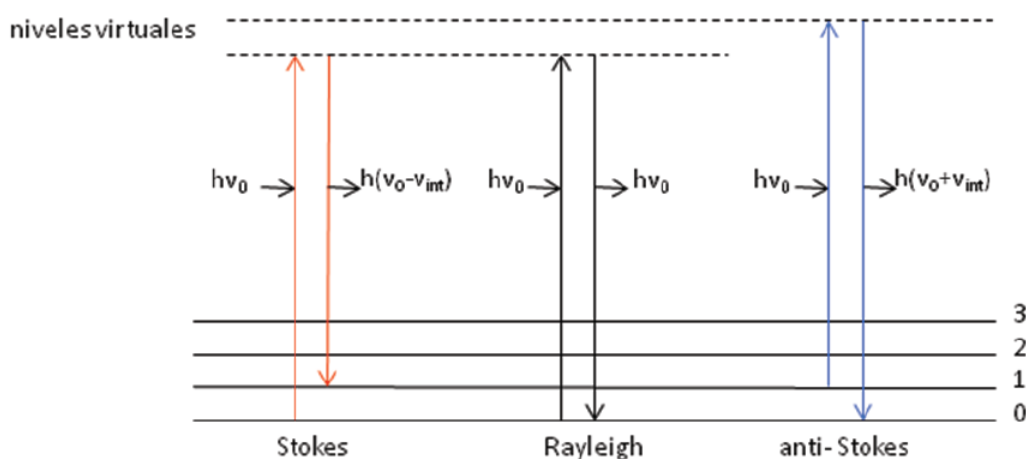


Figura 2.23 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medición resulta difícil. Una excepción a lo afirmado se produce con las líneas de resonancia Raman, las cuales son considerablemente más intensas.

En la figura 2.24 se observa que la línea anti-Stokes es mucho menos intensa que la línea Stokes porque a temperaturas normales la población en el estado basal es mayor que en uno de mayor energía (distribución de Boltzmann), entonces las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir. En la espectroscopia de Raman normalmente sólo se mide la línea Stokes.

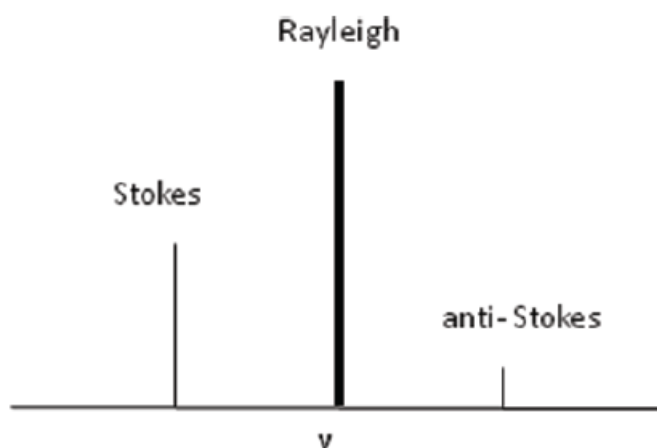


Figura 2.24 Espectro esquemático de Raman.

### 2.6.5.1 Instrumentación

En un espectro de Raman analizamos la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática; los sistemas láser tienen estas propiedades. Un sistema de espectroscopia de Raman consiste típicamente de las siguientes partes:

- » Fuente de radiación (láser)
- » Dispositivo colector, detector
- » Espectrógrafo

En un espectro de Raman se analiza la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática; los sistemas láser tienen estas propiedades. Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidente obtenemos un espectro de Raman. La información que podemos obtener de este espectro es referente a la estructura de la molécula estudiada (modos vibracionales), en otras palabras, la diferencia de frecuencia (energía) es característica para cada modo vibracional. En la figura 2.25 se observa el equipo Micro espectrómetro RAMAN con líneas de excitación de 632.8, 514.5 y 488 nm que fue el utilizado para realizar las caracterizaciones mediante esta espectroscopia en este trabajo.



Figura 2.25 Equipo micro-Raman Dilor.

Esta espectroscopia tiene muchas ventajas, entre ellas, se puede utilizar para analizar soluciones acuosas debido a la débil respuesta del agua, casi nunca requiere la

preparación de muestras, además de que estas pueden encontrarse en diferentes formas (cristales, polvos, filamentos de polímeros, muestras líquidas, soluciones). La técnica es no destructiva y el análisis se realiza en tiempos cortos.

### 2.6.6 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopia de infrarrojo es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar de que normalmente se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poliatómicos dan lugar a espectros de infrarrojo útiles [101].

La región infrarroja del espectro se extiende entre la del visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750 nm hasta unos 1000  $\mu\text{m}$ . Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 2.26 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

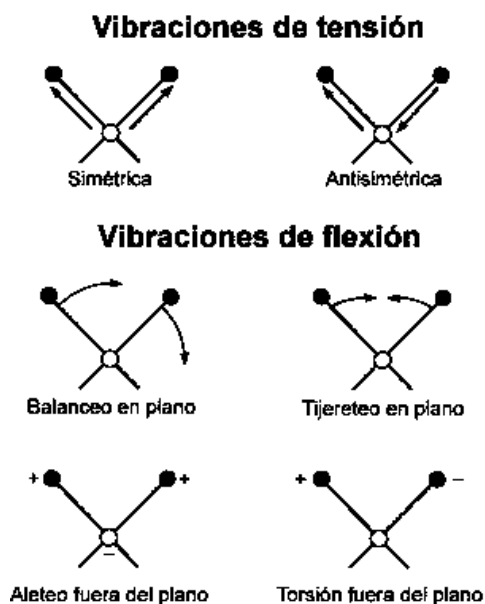


Figura 2.26 Tipos de vibraciones moleculares.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre  $4000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre  $1300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, entre otros). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [103].

#### **2.6.6.1 Instrumentación**

Un haz de luz infrarroja es generado y dividido en dos rayos. Uno pasa por la muestra, y el otro por una referencia que suele ser la sustancia en la que está disuelta o mezclada la muestra. Ambos haces se reflejan de vuelta al detector, pero primero pasan a través del separador, que alterna rápidamente cuál de los dos rayos entra en el detector. Las dos señales se comparan y, a continuación, se registran los datos.

Se utilizó el equipo de espectroscopía de Infrarrojo marca PerkinElmer modelo SPECTRUM 100 FT-IR (figura 2.27) para la determinación de los espectros IR de los materiales sintetizados.



Figura 2.27 Espectrógrafo Infrarrojo SPECTRUM 100 FT-IR.

### 2.6.7 Espectroscopía Ultravioleta Visible

La espectrofotometría de absorción ultravioleta-visible fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicó en el análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras. Esta técnica supera al resto de los métodos ópticos de análisis en lo referente al análisis cuantitativo y es también una técnica auxiliar útil para la elucidación de estructuras [101].

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

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental,  $E_1$ , a un estado de

mayor energía (estado excitado),  $E_2$ . Y solo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados excitados (o bandas) que la distinguen del resto de las moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula esto es, su espectro de absorción constituye una señal de identidad de la misma. Por último, la molécula en forma excitada libera energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

En espectroscopia el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles (figura 2.28). En espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

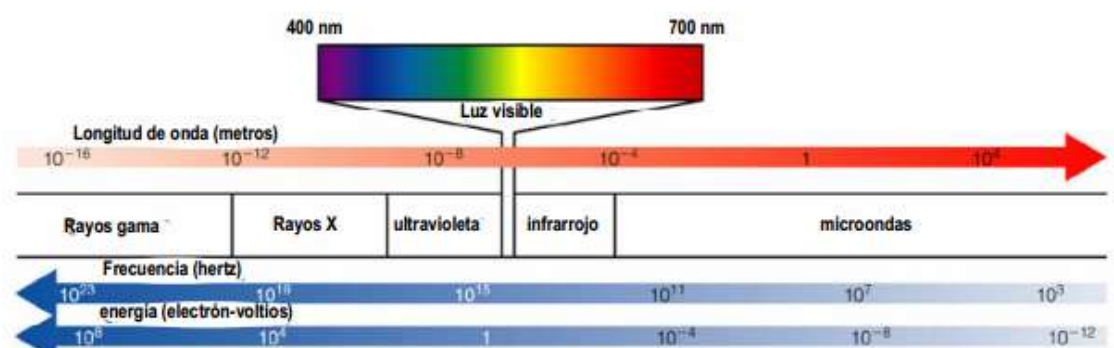


Figura 2.28 Espectro electromagnético.

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. Provoca daño al ojo humano así como quemadura común. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos tienen su máxima absorbancia en la región UV, por lo que ésta es muy importante para la determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos orgánicos. Diversos factores -como pH, concentración de sal y el disolvente- que alteran la carga de las moléculas, provocan desplazamientos de los espectros UV. La fuente de radiación ultravioleta es una lámpara de deuterio.

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

La fuente de radiación visible suele ser una lámpara de tungsteno y no proporciona suficiente energía por debajo de 320 nm.

### **2.6.7.1 Instrumentación**

La medición de absorbancia de la luz por las moléculas se realiza en unos aparatos llamados espectrofotómetros. Aunque pueden variar en diseño, en especial con la incorporación de ordenadores para el análisis de datos, todos los espectrofotómetros constan, según se indica en la figura 2.29 de:

1. Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un mon cromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda: filtros, prismas, redes de difracción.
3. Un compartimento donde se aloja un recipiente transparente (cubetas o tubos) que contenga la muestra Pueden ser de vidrio, cuarzo o plástico transparente. Para medir en UV se deben usar las de cuarzo o sílice fundido, porque el vidrio no transmite la radiación UV.
4. Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un registrador o sistema de lectura de datos.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz (con dos celdillas para dos cubetas).

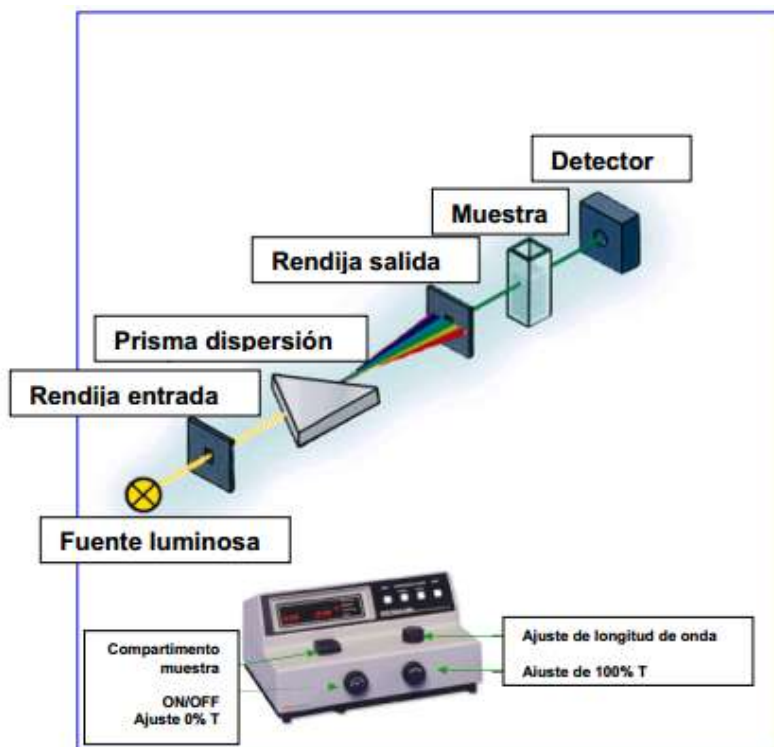


Figura 2. 29 Esquema y equipo para la espectrofotometría UV-Vis.

### 2.6.7.2 Obtención de un espectro de absorción

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica cantidad de luz absorbida ( $\epsilon$ ) a diferentes valores de  $\lambda$ . A partir de una solución diluida de un compuesto, cuya absorbancia máxima entra dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. A partir del espectro de absorción se obtendrá el valor de  $\lambda$  al que el compuesto presenta la mayor absorbancia ( $\lambda_{\max}$ ). Dicho  $\lambda$  se utilizará a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto. No obstante, hay una gran cantidad de factores que originan variaciones en los valores de  $\lambda_{\max}$  y  $\epsilon_M$ , entre los que se incluye el pH, la polaridad del solvente o moléculas vecinas y la orientación de los cromóforos vecinos; y cada uno afecta de forma particular [104].



Figura 2.30 Espectrofotómetro marca Jenway modelo 6505.

Se utilizó en este trabajo el espectrofotómetro Jenway modelo 6505 (figura 2.30) para realizar las evaluaciones de adsorción de los colorantes sintéticos.

### Capítulo 3. Metodología

En la figura 3.1 se muestra un esquema de la metodología desarrollada en este proyecto. Se inicia con la síntesis de los nanotubos de carbón, su posterior purificación y funcionalización para incorporar los grupos funcionales que permitan dispersión de los NTC en agua. Las nanopartículas de ceria y circonia se depositaron sobre los NTC mediante los métodos de microemulsión inversa y el asistido por microondas. Se evaluaron los materiales obtenidos en la adsorción de colorantes sintéticos mediante Uv-Vis.

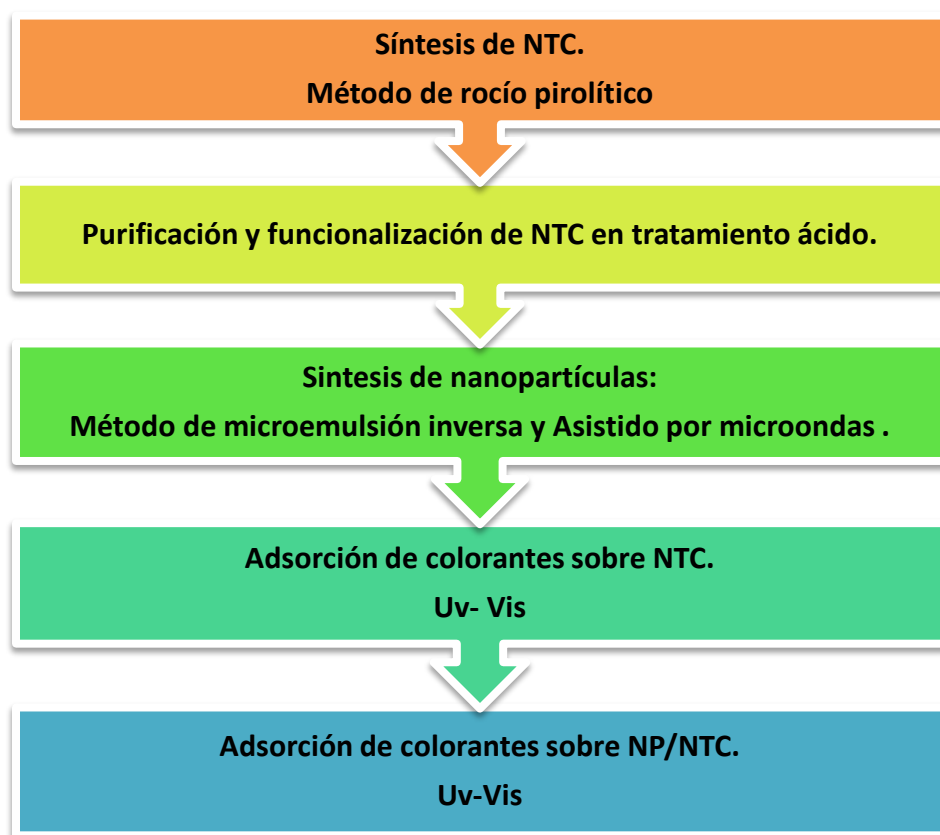


Figura 3.1 Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.

### 3.1 Síntesis de Nanotubos de carbono

El equipo para la síntesis de NTC de pared múltiple por rocío pirolítico se muestra en la figura 3.2. Este método consiste en inyectar una mezcla de un catalizador y una fuente de carbono a través de un vaporizador a un tubo vycor que se encuentra en un horno de reacción (Thermolyne 1200) equipado con un controlador de temperatura de alta precisión ( $\pm 1K$ ). El catalizador es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. El alfa-pineno (Aldrich, 98.00 %) se utilizó como fuente de carbono. El metaloceno utilizado fue el ferroceno. Las dimensiones totales del tubo vycor son 0.9 cm de diámetro interno y 45 cm de longitud.

Una vez consumida la mezcla de alfa-pineno/catalizador, el horno se enfría bajo flujo de argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. La película de NTC formada se remueve mecánicamente con una espátula de longitud adecuada.

En la síntesis de nanotubos de carbono mediante este método se evaluaron tres diferentes catalizadores, el ferroceno (FeCH), ftalocianina de hierro (FePc) y ftalocianina de cobalto (CoPc). Una vez que se seleccionó el catalizador que exhibió mejores resultados (NTC más cristalinos) se procedió a evaluar la concentración de éste para la síntesis de los NTC entre 4 y 62 miligramos/litro de alfa-pineno. Posteriormente el flujo fue la variable que se analizó en la síntesis siendo 2.5, 5.0 y 7.5 litros por minuto del gas acarreador (Argón).



Figura 3.2 Sistema de rocío pirolítico.

### 3.2 Purificación de los NTC

Los NTC se purifican mediante lixiviación en medio ácido con el propósito de eliminar las partículas de hierro y carbón amorfo presentes en las capas externas de los NTC. Las etapas de purificación se describen a continuación:

**Paso 1.** Primeramente se dispersan mediante agitación magnética (figura 3.3 a) seguida de agitación ultrasónica 0.5 gr de NTC de pared múltiple en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 4 horas (figura 3.3 b), manteniendo una temperatura constante por debajo del punto de ebullición del ácido clorhídrico, los NTC se filtran y lavan con agua desionizada.

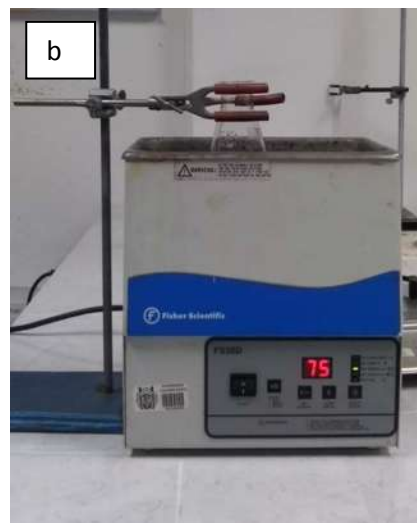
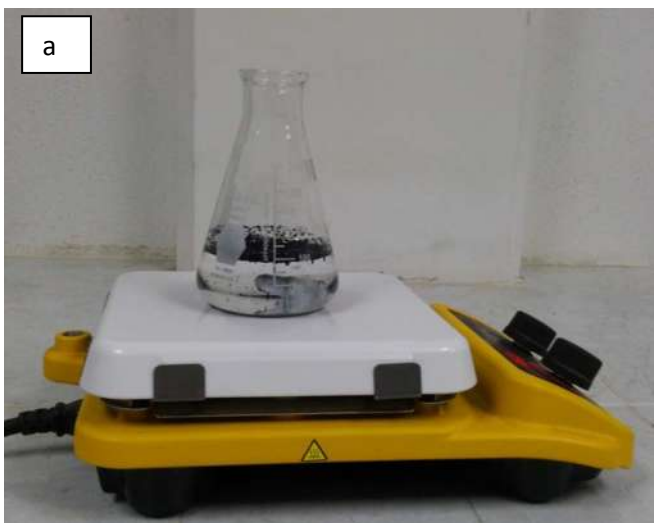


Figura 3.3 Etapas de purificación de los NTC: a) agitación magnética y b) agitación ultrasónica.

**Paso 2.** Los NTC del paso anterior se llevan a reflujo constante por 8 horas a 80° C con 100 ml de ácido nítrico concentrado en un matraz de bola de 250 ml unido a un refrigerante con un flujo mínimo de agua, los NTC resultantes se filtran y lavan con agua desionizada.

**Paso 3.** Los NTC del paso anterior se llevan a reflujo con una mezcla de 50:50 de ácido sulfúrico y ácido nítrico en un matraz de bola de 250 ml con un flujo mínimo de agua, a 80 °C (figura 3.4), los NTC se filtran y se lavan con agua desionizada y posteriormente se secan en un horno a 60 ° C durante 24 horas.



Figura 3.4 Etapa de funcionalización de los NTC: reflujo de NTC en medio ácido.

### 3.3 Deposición de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono

Se utilizaron dos métodos para depositar nanopartículas de ceria y de circonia sobre los nanotubos de carbono, microemulsión inversa y asistido por microondas.

Para sintetizar las nanopartículas (NP) de ceria y circonia se utilizaron sus sales (nitratos) hidratadas correspondientes. Para determinar la masa de la sal metálica se utilizó la siguiente fórmula:

$$m \text{ de sal metálica} = (m \text{ de NTC}) * \left( \frac{\% \text{ de Metal}}{100} \right) * \left( \frac{\text{PM sal metálica}}{\text{PM Metal en la sal metálica}} \right) * \left( \frac{1}{P} \right)$$

Donde:

m = masa, g

PM = Masa molecular, g/mol.

P=Pureza de la sal metálica

### 3.3.1 Método de microemulsión inversa

En la figura 3.5 se muestra un esquema de la formación de nanopartículas por este método. Se utiliza un surfactante para reducir la tensión superficial entre las nanopartículas de óxidos metálicos y la superficie de los NTC. Se forman micelas sobre el metal y la parte hidrofóbica del surfactante, las cuales se descomponen al realizar lavados con agua y con la posterior reducción mediante el agente reductor generan la formación de las partículas sobre la superficie de los NTC. Se indican los pasos a seguir en la síntesis de nanopartículas mediante microemulsión inversa:

**Paso 1.** Pesar 0.05 gr de NTC purificados y funcionalizados en un matraz de bola de 250 ml, agregar 40 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, agitar magnéticamente (en parrilla con agitador magnético) 30 minutos y después colocar en ultrasonido durante 1 hora.

**Paso 2.** En un vaso de precipitados pesar la sal de precursora de las nanopartículas metálicas y disolver en 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada.

**Paso 3.** En un vaso de precipitados colocar 0.75 g de surfactante (agente tensoactivo) con 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, agitar magnéticamente durante 10 minutos.

**Paso 4.** En otro vaso de precipitados agregar 0.2 g de reductor (NaBH<sub>4</sub>), disueltos en 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada.

**Paso 5.** Mezclar los vasos de precipitados de la sal precursora y el surfactante, agitar 5 minutos en ultrasonido, agregar la mezcla al matraz con los NTC dispersos, agitar 20 minutos la mezcla en el ultrasonido, y agregar a modo de goteo la solución del vaso de precipitados con el reductor, y dejar en agitación ultrasónica 3 horas.

**Paso 6.** Filtrar la solución resultante (un lavado) con agua desionizada. Secar a 50° C durante 24 horas.

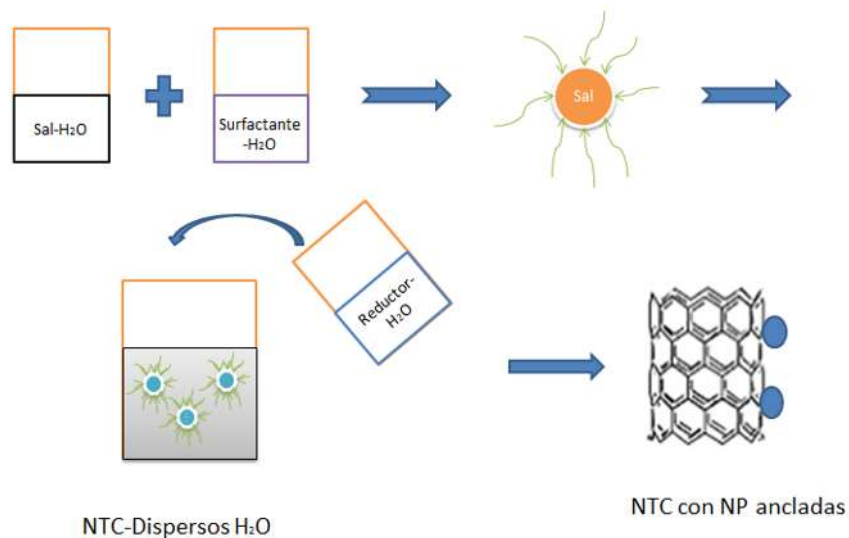


Figura 3.5 Esquema del método de microemulsión inversa.

### 3.3.2 Método asistido por microondas

Se utilizó el reactor de síntesis por microondas Synthos 3000 de Anton Paar, en la síntesis de nanopartículas sobre los NTC, los pasos a seguir en esta síntesis son los siguientes:

**Paso 1.** Pesar 0.05 gr de NTC funcionalizados en un matraz de bola de 250 ml, agregar 40 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, agitar magnéticamente (en Parrilla con agitador magnético) 30 min y después colocar en ultrasonido 1 hora.

**Paso 2.** En un vaso de precipitados pesar la sal de precursora de las nanopartículas metálicas y disolver en 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada.

**Paso 3.** En un vaso de precipitados colocar 0.75 g de surfactante (agente tensoactivo) con 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, agitar magnéticamente durante 10 minutos.

**Paso 4.** En otro vaso de precipitados agregar 0.2 g de reductor (NaBH<sub>4</sub>), disueltos en 10 ml de H<sub>2</sub>O desionizada.

**Paso 5.** Mezclar los vasos de precipitados de la sal precursora y el surfactante, agitar 5 min en ultrasonido, agregar la mezcla al matraz con los NTC dispersos, agitar 5 minutos la mezcla en el ultrasonido, y agregar a modo de goteo la solución del vaso de precipitados con el reductor, y dejar en agitación ultrasónica 10 minutos.

**Paso 6.** Verter la solución en los reactores (vasos de teflón) del equipo de microondas. Las condiciones de operación del reactor fueron: temperatura de 120° C y 600 W de potencia. Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 minutos para llegar a la temperatura de reacción de 120° C, se mantuvo 10 minutos a dicha temperatura y 15 minutos para enfriar.

**Paso 7.** Filtrar la solución resultante (un lavado) con agua desionizada. Secar a 50° C durante 24 horas.



Figura 3.6 Equipo marca Anton Parr modelo Synthos 3000 utilizado para la síntesis de nanopartículas metálicas sobre NTC por el método asistido por microondas.

### 3.3.3 Dispersión de los NTC en el surfactante

Los surfactantes iónicos son preferidos para las soluciones de NTC con agua. Los NTC pueden ser dispersados en agua cuando se recubren por surfactantes adsorbidos. Al conocer la carga superficial de los NTC es esencial para conocer el mecanismo de adsorción de los surfactantes. Se ha encontrado que los NTC se cargan negativamente en el agua [105].

El mecanismo de adsorción de surfactantes iónicos es promovido por las interacciones electrostáticas con los NTC y está influenciado por los procesos de purificación y funcionalización de los NTC, lo cual determina la carga de los mismos.

En la figura 3.7 se representa el mecanismo mediante el cual los surfactantes ayudan a dispersar los NTC, el mecanismo es el siguiente:

- a) Los NTC se encapsulan en una micela cilíndrica.
- b) Adsorción hemimicelar de las moléculas del surfactante sobre los NTC.
- c) Adsorción aleatoria del surfactante sobre los NTC.

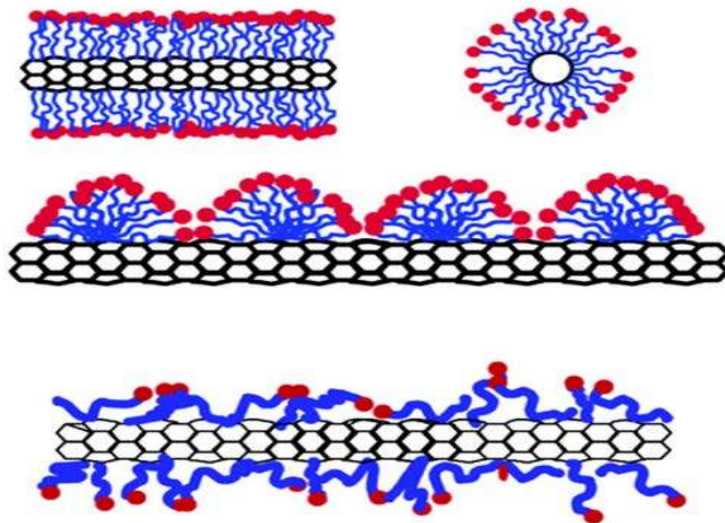


Figura 3.7 Representación esquemática del mecanismo de dispersión de los NTC mediante surfactantes.

### 3.4 Adsorción de colorantes

En la figura 3.8 se representan las moléculas del azul ácido 9 (AA9, Azul brillante,  $\lambda = 629$  nm) y el azul básico 9 (AB9, Azul de metileno  $\lambda = 665$  nm) como moléculas modelo para la adsorción de colorantes mediante los nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de ceria y circonia.

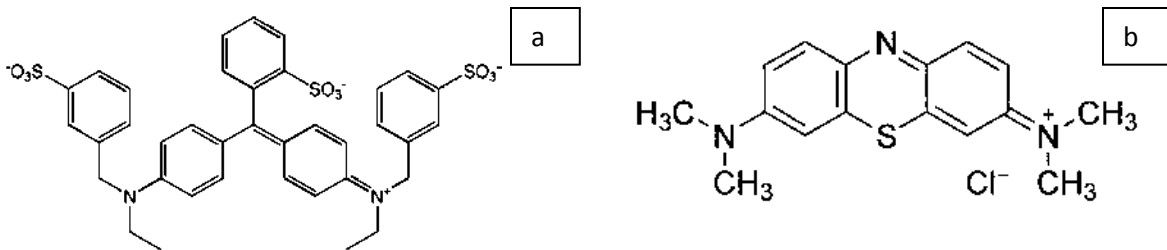


Figura 3.8 Estructura molecular de los colorantes a) azul ácido 9 (AA9) y b) azul básico 9 (AB9).

El procedimiento es el siguiente:

**Paso 1.** Preparar una curva de calibración de colorante en agua en un rango de 0-2 ppm en el espectrofotómetro UV.

**Paso 2.** Preparar una solución de trabajo de 20 ppm.

**Paso 3.** Mezclar 100 ml de la solución de trabajo del colorante con una determinada cantidad de los nanotubos de carbono.

**Paso 4.** Fijar pH de la solución.

**Paso 5.** Programar el espectrofotómetro para obtener el espectro cada 15 minutos durante 150 min.

En la adsorción de colorantes se determina la capacidad adsorptiva o capacidad de adsorción ( $q_e$ ), la cual se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \left( \frac{C_o - C_e}{m} \right) x V$$

Donde  $C_o$  y  $C_e$  son las concentraciones iniciales y en el equilibrio del colorante (mg/L) respectivamente,  $m$  es la masa del adsorbente (g) y  $V$  es el volumen de la solución (L). La eficiencia de remoción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) x 100$$

## Capítulo 4. Resultados

En este capítulo se incluyen los resultados del trabajo, desde la síntesis de los nanotubos de carbono, la purificación de estos mediante un tratamiento ácido, y la depositación de las nanopartículas de ceria y circonia sobre los nanotubos de carbono hasta la evaluación de estos materiales en la adsorción de colorantes sintéticos como el azul ácido 9 y el azul básico 9.

### 4.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Las variables analizadas en la síntesis de los NTC fueron el tipo de catalizador, concentración del catalizador y el flujo de reactivos a una temperatura de 800° C. En estudios anteriores utilizando  $\alpha$ -pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador se determinó que a 800°C se obtiene el mayor rendimiento de NTC con la cristalinidad más alta.

Los criterios para establecer el efecto de estos parámetros fueron el rendimiento (reportado en g de NTC producidos por ml de alfa pineno), las relaciones de intensidad  $I_D/I_G$  y  $I_{G'}/I_G$  obtenidas mediante espectroscopia Raman, la estabilidad térmica obtenida mediante TGA, el ancho de banda y la posición de los planos cristalinos (002) de los NTC obtenidos por difracción de rayos X y las características estructurales obtenidas mediante HR-TEM.

#### 4.1.1 Tipo de catalizador

Se utilizaron tres catalizadores diferentes: ferroceno (FeCH), ftalocianina de hierro (FePc) y ftalocianina de cobalto (CoPc). Los demás parámetros se mantuvieron constantes a 800° C, 5 lpm de argón, y 30 minutos de reacción. Las Figs. 4.1 a-f muestran las imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de los NTC obtenidos para cada catalizador y el análisis correspondiente de las imágenes por transformada de Fourier (FFT).

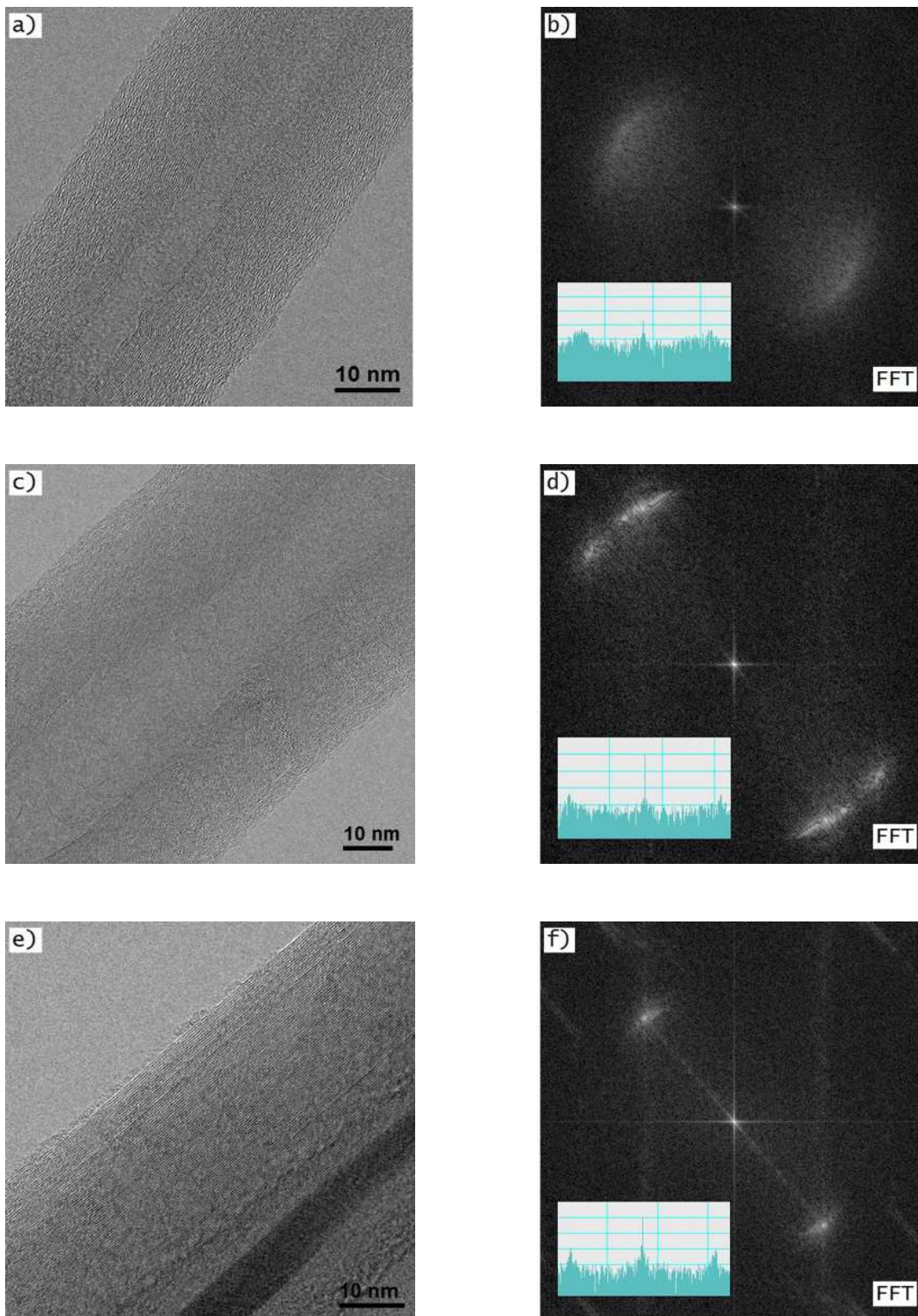


Figura 4.1 Microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de los NTC producidos con diferentes catalizadores: (a y b) ftalocianina de cobalto, (c y d) ftalocianina de hierro y (e y f) ferroceno.

Las figuras 4.1a y 4.1c corresponden a los NTC sintetizados con CoPc Y FePc respectivamente. La principal característica de estos NTC es el alto grado de desorden debido a la falta de alineación de las capas de carbono a lo largo de toda la estructura del tubo. El análisis FFT correspondiente se observa en las figuras. 4.1b y 4.1d muestra manchas difusas y los perfiles de las distancias entre los puntos brillantes (figura en el recuadro) muestran una baja intensidad y gran amplitud de las manchas demostrando la pobre cristalinidad de los NTC formados con estos catalizadores. NTC de carbono de alta cristalinidad se obtuvieron utilizando FeCH como catalizador. La imagen HR-TEM correspondiente y el análisis FFT se muestran en la figura 4.1e y 4.1d. Claramente, los tubos presentan un alto grado de cristalinidad basado en el hecho de que las capas de los NTC están altamente alineadas, además que en el análisis FFT se observan puntos brillantes y estrechos [53].

La espectroscopia Raman identifica la presencia de NTC en relación con otros alótopos de carbono. La figura 4.2a muestra los espectros Raman de los NTC sobre un sustrato de cuarzo preparado con FeCH, FePc Y CoPc como catalizadores. Se muestran tres picos característicos de los NTC: la banda D a  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al modo de vibración  $A_{1G}$  característico de defectos estructurales en la muestra de carbono, la banda G a  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  se asigna al modo de vibración  $E_{2G}$ , y la banda  $G'$  en  $\sim 2660 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a un sobretono del modo D. La relación de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) aumenta con el desorden estructural. La relación de bandas  $G'$  y G ( $I_{G'}/I_G$ ) aumenta a medida que se incrementa la alineación de las capas de grafito en los NTC[106-108]. La tendencia de estas relaciones de banda se muestra en la figura 4.2b, donde se puede determinar que el valor  $I_D/I_G$  fue el más bajo ( $\sim 0.46$ ) y el valor más alto de  $I_{G'}/I_G$  fue de  $\sim 1.20$  para los NTC producidos con FeCH. Esto indica que la cristalinidad más alta, así como el mayor alineamiento entre capas se obtiene cuando se utiliza ferroceno como catalizador. Estos resultados concuerdan con las observaciones realizadas mediante microscopia electrónica de transmisión.

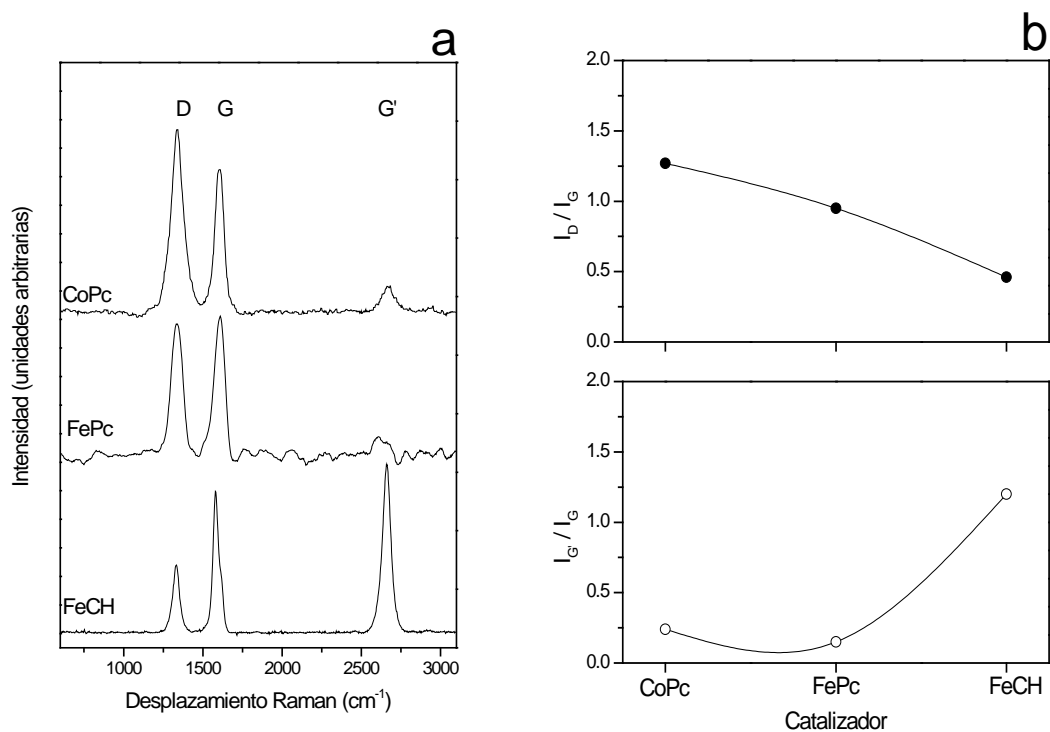


Figura 4.2a Espectros Raman de NTC obtenidos con los catalizadores pftalocianina de cobalto (CoPc), ftalocianina de hierro (FePc) y ferroceno (FeCH), 4.2b Analisis de las relaciones de intensidades  $I_D/I_G$  y  $I_{G'}/I_G$ , para cada catalizador.

El análisis termogravimétrico de los NTC sintetizados con estos tres catalizadores se muestra en la figura 4.3a. La temperatura a la que los NTC comienzan a descomponerse, así como la masa residual que normalmente se atribuye a la cantidad de metal incorporado a los NTC proveniente del catalizador, se puede obtener directamente de las curvas de pérdida de masa. La figura 4.3b muestra la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura de la cual se puede obtener la temperatura de oxidación. La temperatura de inicio de descomposición de los NTC producidos con FeCH fue de 502° C, valor mayor en comparación con los 392° C y 410° C obtenidos con los catalizadores FePc y CoPc respectivamente. La cantidad de metal residual obtenido después de la descomposición completa de los NTC fue entre 3-5 % en peso para los tres catalizadores.

La temperatura de oxidación se considera como la estabilidad térmica del material. Esta temperatura fue de 635° C al utilizar FeCH, superior a 492° C y 460° C obtenidas para FePc y CoPc respectivamente. Estos resultados demuestran que, mientras más cristalinos son los NTC formados, más estables térmicamente son, corroborando el hecho de que los NTC formados con FeCH son los más cristalinos de los sintetizados con los diferentes catalizadores.

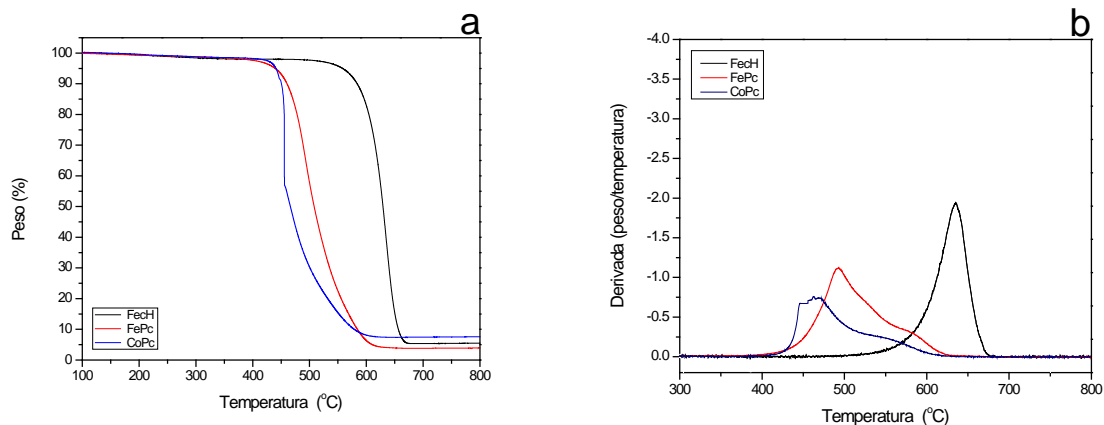


Figura 4.3 Análisis termogravimétrico de NTC formados con diferentes catalizadores, a) TGA, b) DTGA

Los difractogramas de rayos X (XRD) de los NTC formados con FeCH, FePc y CoPc se muestran en la figura 4.4a. La posición y ancho del pico proporcionan la información estructural de los NTC analizados específicamente la distancia entre las capas de los NTC y el ordenamiento estructural. La anchura a altura media (FWHM) del pico (002) y la posición del pico de los NTC sintetizados para cada catalizador se reportan en la figura 4.4b. Se encontró que el valor de la FWHM más pequeño fue observado en los NTC producidos con FeCH, lo que indica que este catalizador permite la formación de estructuras más cristalinas. Se observó un aumento de la FWHM para los NTC formados con FePc y CoPc (1.937° y 2.41° respectivamente) lo cual indica que el FePc produce NTC con mayor cristalinidad que el CoPc pero no tan cristalinos como los formados con FeCH.

La posición  $2\theta$  del pico (002) de los NTC producidos con FeCH, FePc y CoPc fue de  $25.95^\circ$ ,  $25.83^\circ$  y  $25.68^\circ$  respectivamente. Este cambio puede ser explicado en términos del cambio de la distancia interplanar de las capas que forman a los NTC [109-110].

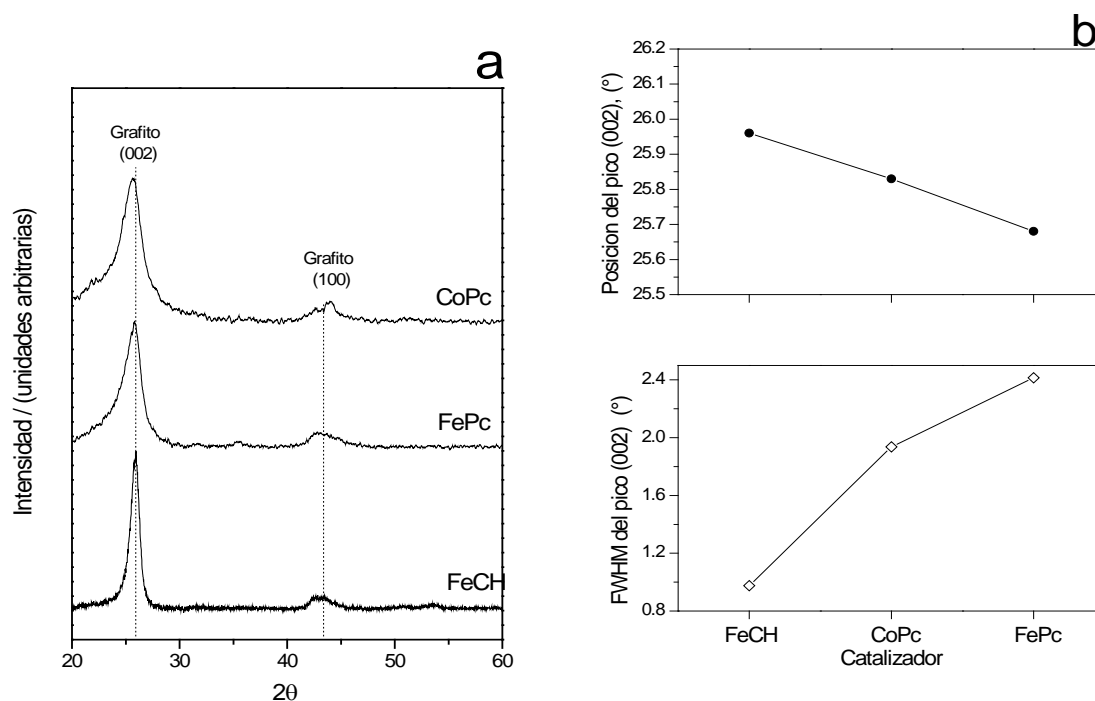


Figura 4.4a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC producidos con diferentes catalizadores y 4.4b tendencia de la variación de la posición y la anchura a media altura (FWMH) del pico (002) para cada catalizador.

En la tabla 4.1 se observan los rendimientos obtenidos reportados en mg de NTC por ml de  $\alpha$ -pineno para los diferentes catalizadores utilizados en la síntesis de NTC. Se observa que el rendimiento más alto se logra al utilizar ferroceno (FeCH) como catalizador, mientras que el valor más bajo se obtiene cuando se prepararon los NTC con ftalocianina de cobalto (CoPc).

Tabla 4.1. Rendimiento de NTC obtenidos con los diferentes catalizadores.

Catalizador	Rendimiento (mg /ml)
FeCH	36
FePc	0.5
CoPc	8

#### 4.1.2 Concentración del catalizador

Se evaluó la concentración del ferroceno para la síntesis de los NTC entre 4 y 62 miligramos/litro de alfa-pineno. El análisis Raman se muestra en la figura 4.5a el cual proporciona una visión clara de los cambios estructurales de los NTC en función de la concentración del catalizador (ferroceno). Se observan claramente los tres picos característicos de los NTC situados en  $1328\text{ cm}^{-1}$ ,  $1578\text{ cm}^{-1}$  y  $2657\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas D, G y G' respectivamente. Además la banda D' ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) típica del grafito desordenado se detecta débilmente en todas las muestras. En el análisis de las relaciones de intensidades de las bandas detectadas, el valor de la relación  $I_D/I_G$  más baja así como la relación  $I_{G'}/I_G$  más alta se encontraron en los NTC producidos utilizando 25 mg de ferroceno. Sin embargo, cuando se utilizan 37 mg de ferroceno, la relación  $I_D/I_G$  es la misma esencialmente y la relación  $I_{G'}/I_G$  es ligeramente más baja pero el rendimiento a esta concentración es mayor que el rendimiento obtenido con 25 mg. La figura 4.5b muestra la tendencia de las relaciones de las intensidades para las diferentes concentraciones utilizadas.

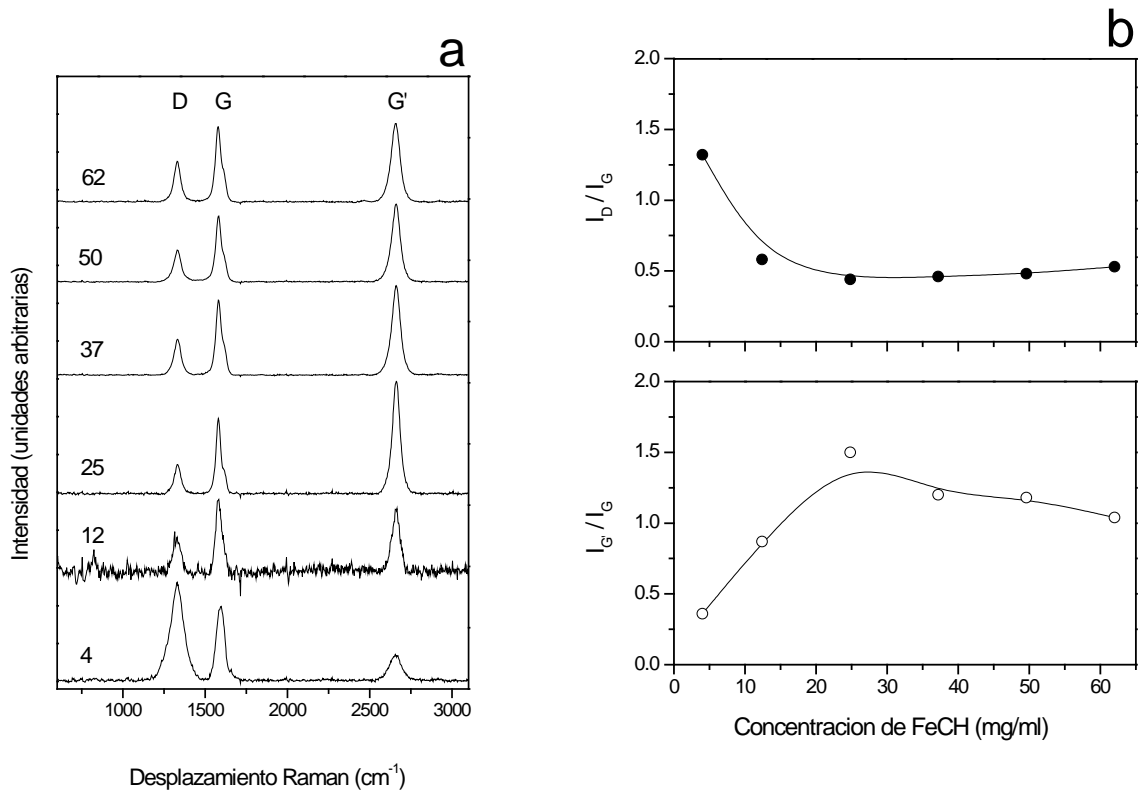


Figura 4. 5a Espectros Raman de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), 4.5b Análisis de las relaciones de intensidades para cada concentración evaluada.

Las imágenes HR-TEM y el análisis FFT de los nanotubos de carbono formados con 4 y 37 mg se muestran en la figura 4.6. Los NTC producidos con la concentración de ferroceno más bajo muestran un alto grado de desorden (figura 4.6a). El análisis FFT correspondiente (4.6b) muestra señales difusas y el perfil de la línea entre señales (figura en el recuadro) revelan una baja cristalinidad de los NTC formados con esta concentración de catalizador. Los NTC altamente cristalinos se obtuvieron cuando se utilizaron 37 mg de catalizador. La imagen de HR-TEM correspondiente y el análisis FFT se muestran en la figura 4.6c y 4.6d. Claramente los NTC exhiben un elevado grado de cristalinidad basados en el hecho de que las capas de estos están altamente alineadas. La presencia de puntos brillantes y estrechos en el FFT así como el análisis del perfil de la línea entre estos puntos (recuadro) comprueban este hecho.

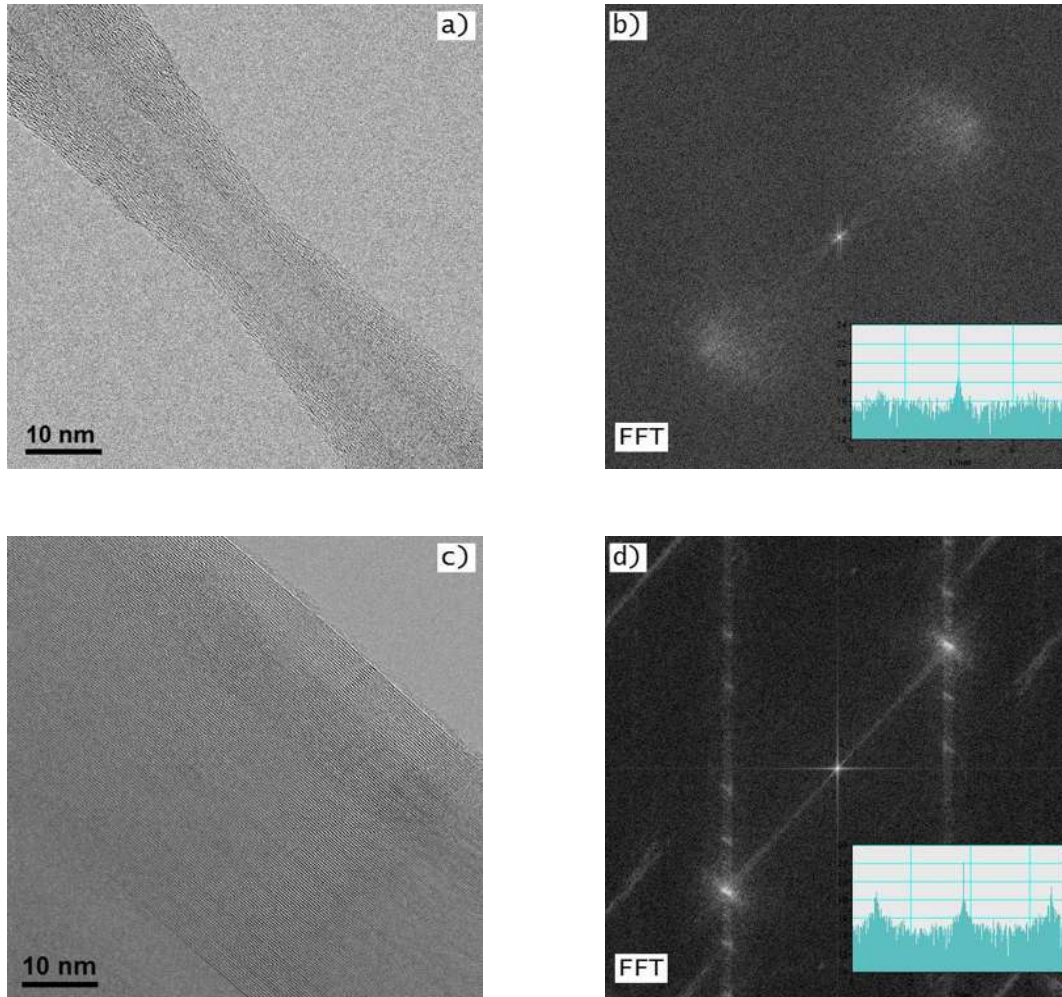


Figura 4.6 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos con diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), (a y b) 4 mg/ ml y (c y d) 37 mg/ ml.

El análisis termogravimétrico de los NTC sintetizados a diferentes concentraciones de ferroceno se muestra en la figura 4.7. Este análisis indica que los NTC producidos con una concentración de 37 mg de ferroceno exhiben la temperatura más alta de oxidación, 635° C, mientras que con concentraciones por debajo y por encima de 37 mg disminuye la temperatura de oxidación. El mismo efecto se produce con la temperatura de inicio de la combustión. El contenido de metal residual fue menor para concentraciones intermedias.

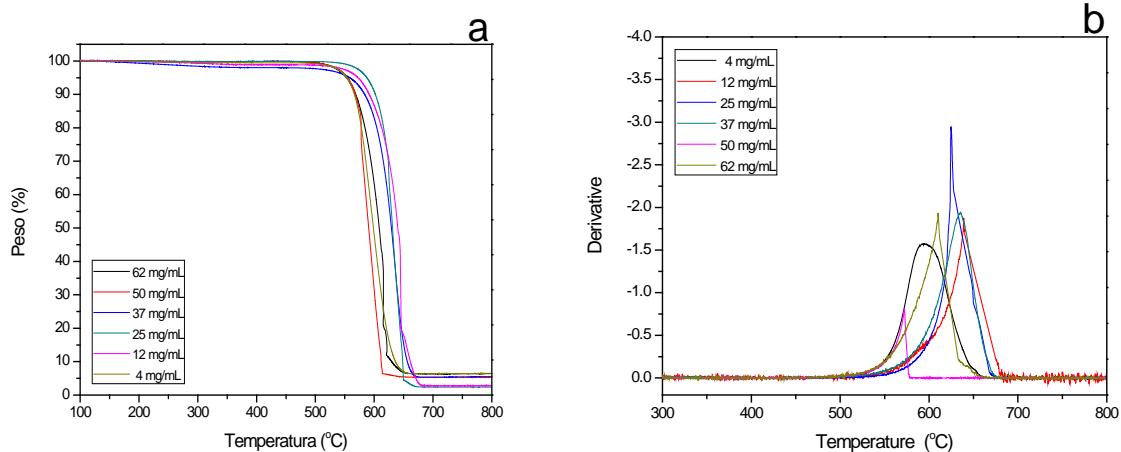


Figura 4.7 Análisis termogravimétrico de NTC formados con diferentes concentraciones de ferroceno a) TGA, b) DTGA.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los NTC generados con todas las concentraciones probadas con el ferroceno se muestran en la figura 4.8. Se observa claramente que en la concentración de catalizador más baja, el pico (002) es más ancho y se hace más angosto conforme la concentración del catalizador se incrementa. Esto indica que la cristalinidad de los NTC sintetizados aumenta a medida que la concentración del catalizador se incrementa.

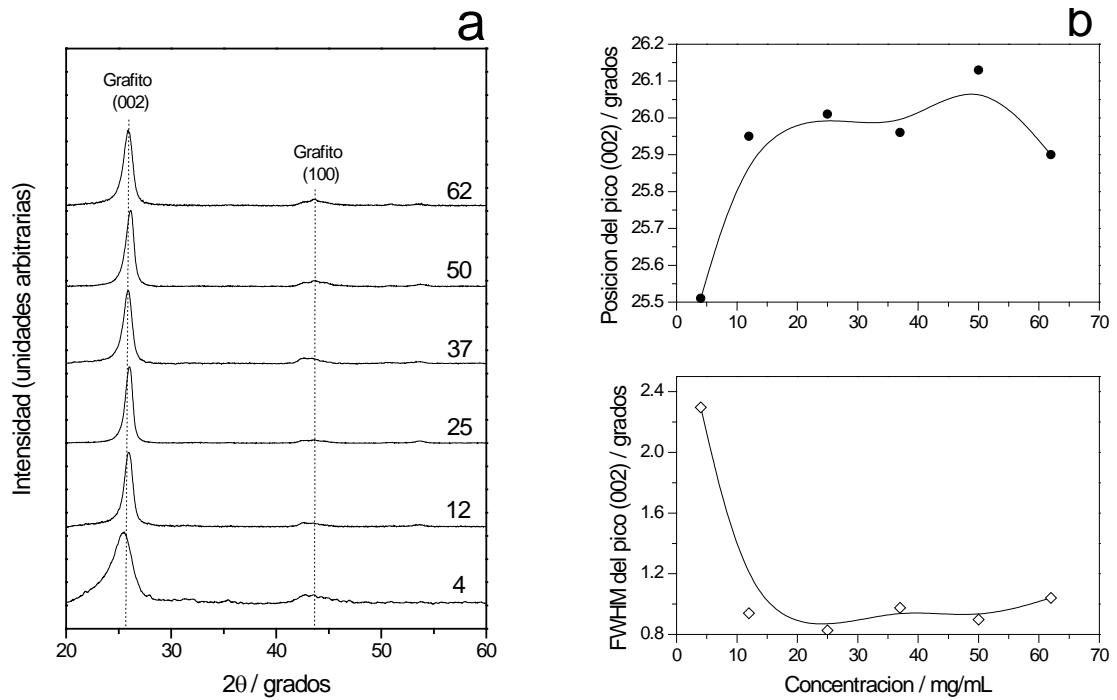


Figura 4.8a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos utilizando diferentes concentraciones de ferroceno (FeCH), la concentración correspondiente en mg/ml se indica adyacente a cada patrón y 4.8b tendencia de la variación de la posición y de la anchura a media altura (FWHM) del pico (002) para cada concentración del catalizador evaluado.

Se la tabla 4.2 se enlistan los valores de los rendimientos de la síntesis de los NTC al hacer variar la concentración del ferroceno; de esta se puede observar que el mayor rendimiento se obtuvo al utilizar 37 mg/ml. El rendimiento más bajo se obtuvo con la concentración más baja del ferroceno utilizado; el incrementar la concentración del catalizador no asegura un crecimiento lineal del rendimiento, pues al utilizar la concentración más alta (62 mg/ml) no se obtuvo el mayor rendimiento.

Tabla 4.2 Rendimiento de NTC obtenidos al variar la concentración del catalizador (ferroceno).

Concentración del catalizador mg/ml	Rendimiento (mg /ml)
4	8
12	12
25	16
37	36
50	32
62	24

### 4.1.3 Flujo de reactivos

Se probaron tres diferentes flujos de los reactivos (2.5, 5.0 y 7.5 litros por minuto) utilizando argón como gas portador. El análisis de espectroscopia Raman correspondiente se presenta en la figura 4.9a. Todos los espectros Raman muestran los tres picos característicos de los NTC, la banda D en  $1333\text{ cm}^{-1}$ , la banda G en  $1580\text{ cm}^{-1}$  y la banda G' en  $2660\text{ cm}^{-1}$ . El valor más bajo de la relación  $I_D/I_G$  y el valor más alto de la relación  $I_{G'}/I_G$  se encontraron para un flujo de 5 litros por minuto (figura 4.9b).

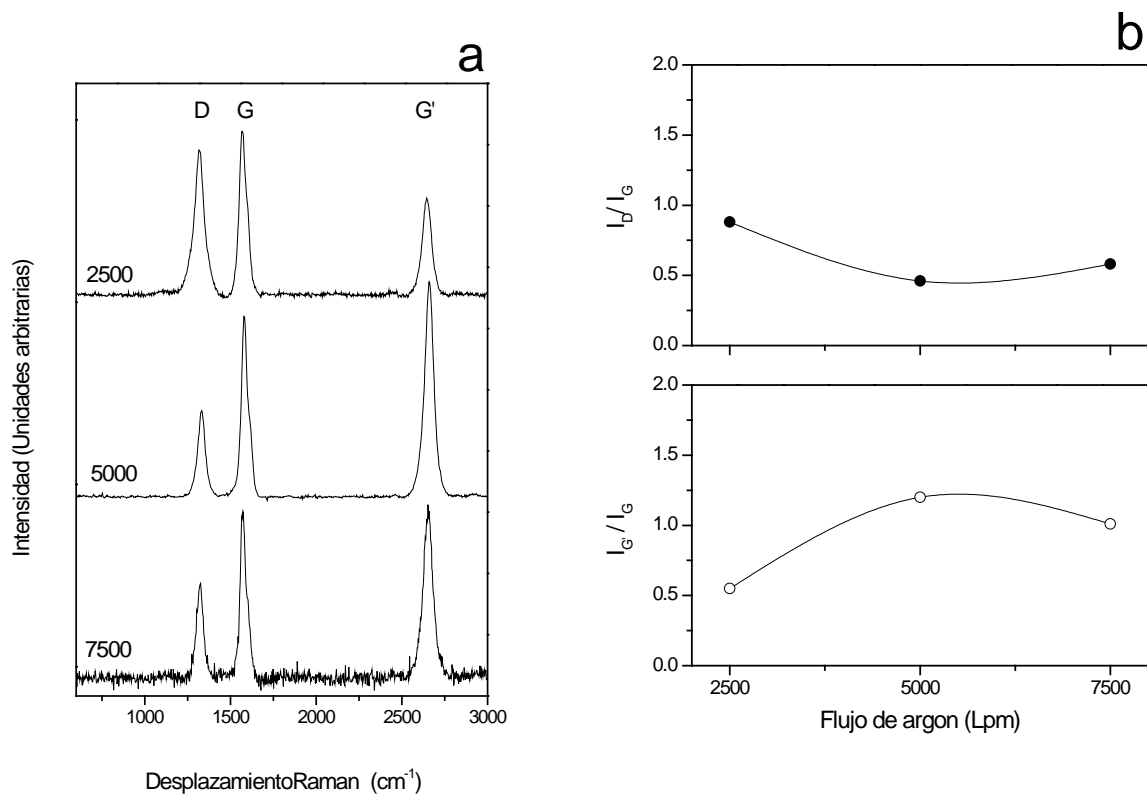


Figura 4.9a Espectros Raman de NTC sintetizados a diferentes flujos de reactivos, el flujo, en litros por minuto se indica adyacente en cada espectro. 4.9b Análisis de las relaciones de intensidades para cada flujo evaluado.

Las imágenes HR-TEM correspondientes y el análisis FFT de los NTC sintetizados al variar el flujo se muestran en la figura 4.10.

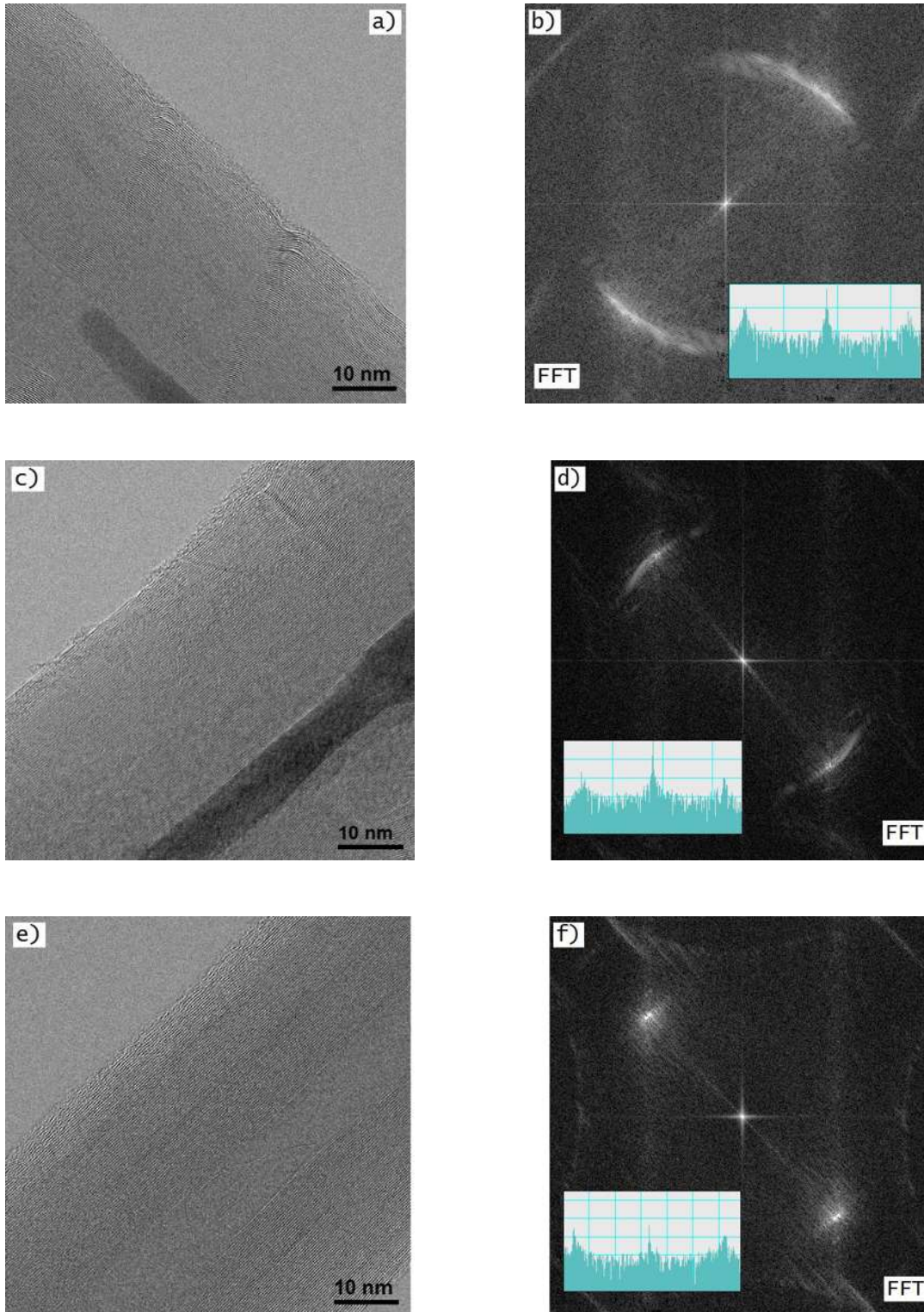


Figura 4.10 Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT) de NTC producidos a diferentes flujos: (a y b) 2.5 litros por minuto, (c y d) 5.0 litros por minuto y (e y f) 7.5 litros por minuto.

La figura 4.11 muestra el efecto del flujo en la síntesis de NTC. Para los NTC sintetizados a 5.0 lpm (litros por minuto) la temperatura de inicio de descomposición ( $502^{\circ}\text{C}$ ) y la temperatura de oxidación ( $635^{\circ}\text{C}$ ) fueron más altas en comparación con las de los NTC producidos con los otros flujos. Los NTC obtenidos a 7.5 lpm exhiben la temperatura de iniciación de combustión más baja ( $433^{\circ}\text{C}$ ) y por lo tanto la temperatura de oxidación más baja. Se observa en esta figura que la cantidad de metal residual para los diferentes flujos es similar.

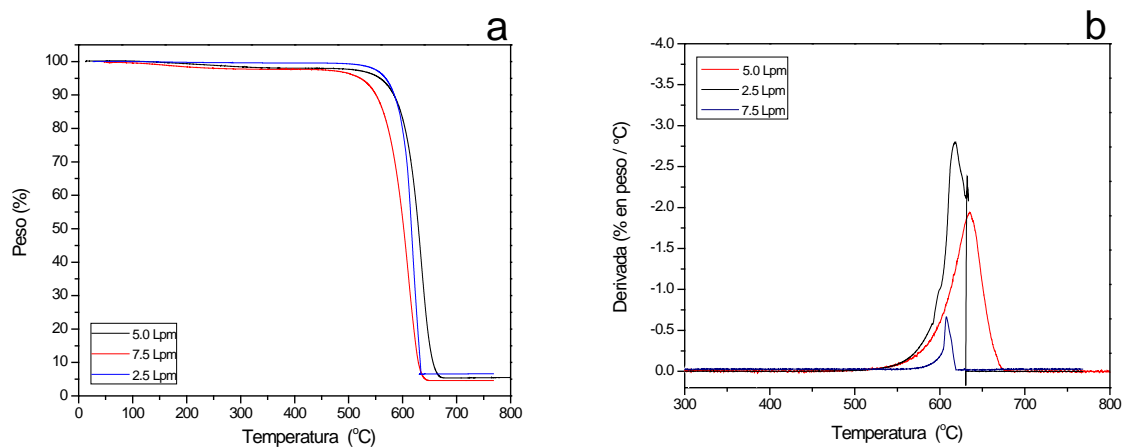


Figura 4.11 Análisis termogravimetrico de los NTC sintetizados con ferroceno (FeCH) a los diferentes flujos de reactivos evaluados: a) TGA, b) DTGA.

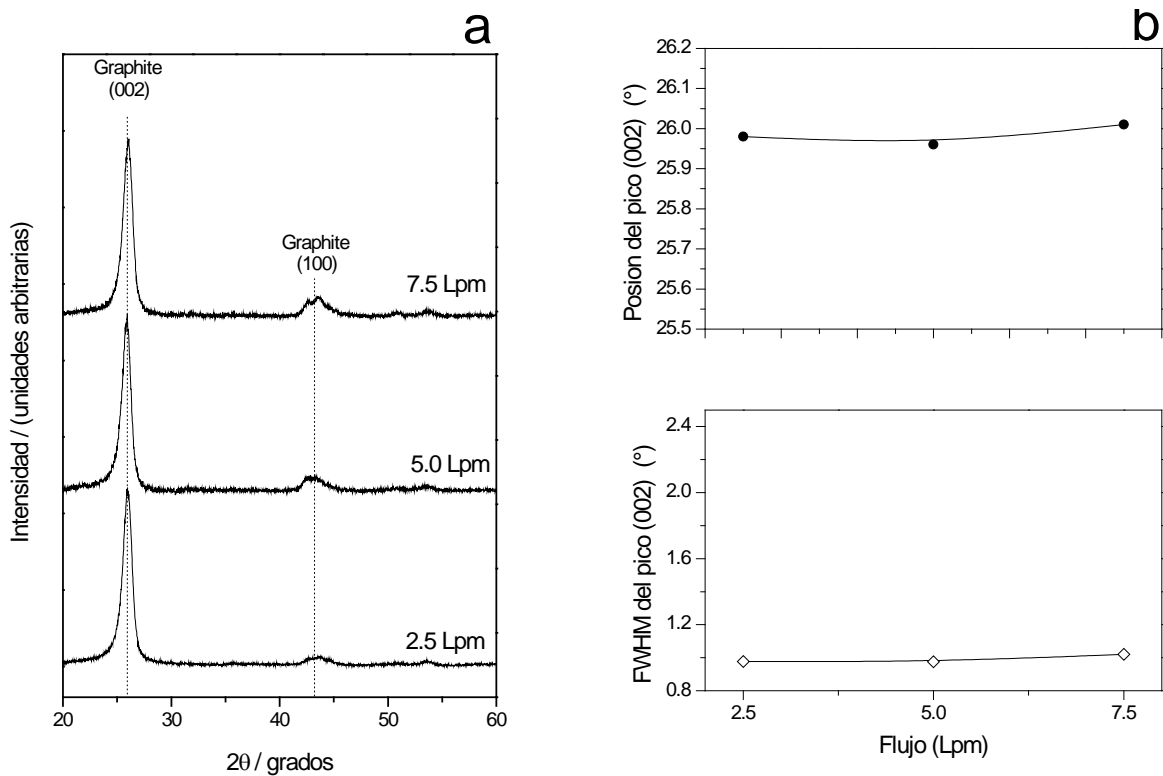


Figura 4.12a Patrones de difracción de rayos X (XRD) de NTC obtenidos a diferentes flujos de reactivos. 4.12b Tendencia de la variación de la posición y de la anchura a media altura (FWMH) del pico (002) para cada flujo de reactivos evaluado.

Este estudio demuestra que para los tres catalizadores evaluados, el FeCH es más activo que el FePc y el CoPc en la producción de NTC cristalinos al utilizar alfa-pineno como fuente de carbono. Se tienen reportes de que al utilizar ftalocianinas metálicas (Fe, Co Y Ni) se generan átomos de nitrógeno los cuales interactúan con el catalizador y la fuente de carbono produciendo NTC dopados con nitrógeno (NTC-N), esto es, átomos de nitrógeno incorporados a la estructura de las paredes del nanotubo [111]. La incorporación de átomos de nitrógeno en los NTC puede ser la razón por la cual la cristalinidad de los NTC es baja al utilizar ftalocianinas como catalizadores. El FeCH no proporciona átomos de nitrógeno, por lo tanto, produce NTC más cristalinos, lo cual se verifica con las caracterizaciones realizadas.

La concentración del catalizador juega un papel importante en la formación de las agrupaciones de metales en estado de oxidación cero que promueven la adsorción, disociación, difusión y condensación de fragmentos carbonosos creados por la descomposición térmica del alfa-pineno. El tamaño de las aglomeraciones de metales dicta la formación hacia NTC de capa simple o multicapas. En este estudio se forman aglomerados entre ~8 y ~10.5 nm, lo cual se verifica en el diámetro interno de los NTC producidos en el rango de concentración del catalizador probado. En base a la espectroscopia Raman y XRD los NTC con mayor cantidad de defectos se producen a la concentración más baja (4 mg/litro). Se puede suponer que a esta concentración existe un exceso de carbono respecto al hierro catalítico por lo que no todo el carbono se incorpora de forma adecuada para la formación de los NTC. En concentraciones más altas, la relación hierro-carbono se incrementa favoreciendo los pasos fundamentales de la formación de NTC cristalinos.

Se ha demostrado que el diámetro de los NTC disminuye a medida que la velocidad de flujo de la mezcla reactiva aumenta [112-113]. En este trabajo no se observó este efecto, por el contrario, se obtuvo un diámetro mayor en el flujo intermedio probado (5.0 litros por minuto) y diámetros inferiores a los flujos mínimos y máximos evaluados. Más importante aún, también se obtuvo la cristalinidad más alta para los NTC obtenidos a 5.0 litros por minuto. Esto sugiere que a este flujo la formación de los NTC se lleva a cabo de forma más eficiente debido a una mejor distribución de las partículas catalíticas y los fragmentos de carbono producidos en el interior del reactor durante la síntesis. De la tabla 4.3 podemos observar que el rendimiento más alto en la síntesis de los NTC se obtuvo al utilizar un flujo de Argón de 5.0 lpm que fue de 36 mg/ml, mientras que el rendimiento más bajo se obtuvo con un flujo de 2.5 lpm.

Tabla 4.3 Rendimiento de NTC obtenidos al variar el flujo de los reactivos en la síntesis de NTC.

Flujo de reactivos lpm	Rendimiento (mg /ml)
2.5	75
5.0	36
7.5	15

## 4.2 Purificación de los NTC

El objetivo de la purificación y funcionalización de los NTC es el de eliminar la mayor cantidad de hierro proveniente del catalizador contenido en los NTC y al mismo tiempo lograr incorporar grupos carboxilos para dispersarlos en agua y de esta manera incorporar nanopartículas sobre su superficie. En la figura 4.13 se muestran los resultados de la dispersión de NTC sintetizados (imagen a) y NTC purificados y funcionalizados (imagen b) agitando las soluciones por 30 minutos con agitación magnética y 1 hora con agitación en el equipo de ultrasonido. En las imágenes se puede apreciar claramente que los NTC sin funcionalizar no logran ser dispersados en agua y tienden a aglomerarse en la parte superior del volumen de agua. Por el contrario, se observa que los NTC purificados y funcionalizados logran ser dispersados completamente en agua.

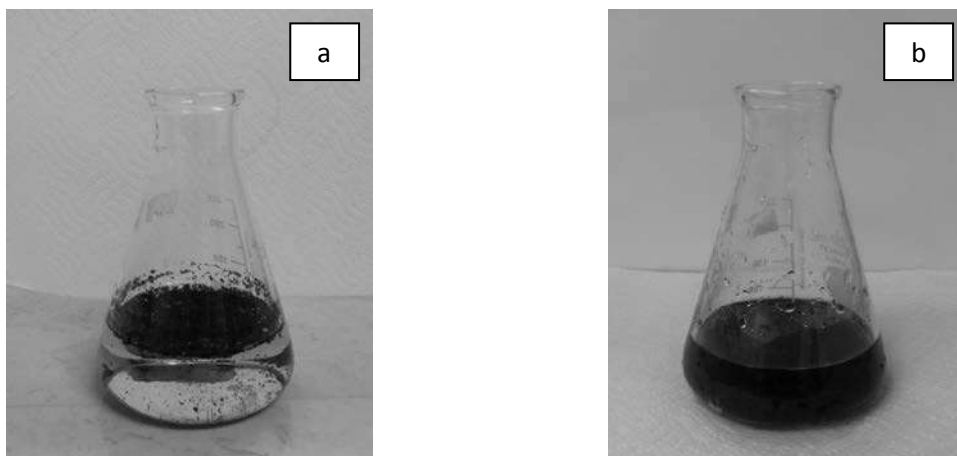


Figura 4.13 Dispersión de NTC a) sin purificar y b) purificados y funcionalizados.

### 4.2.1 Espectroscopia Infrarroja (IR)

Se caracterizaron los NTC mediante espectroscopia infrarroja (IR) en cada paso de la purificación y funcionalización para determinar los grupos funcionales que se logran formar en cada paso. El análisis mediante IR se presenta en dos secciones para tener una mejor visualización de las señales detectadas. La primera sección comprende el intervalo

de longitudes de onda de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.14a) y la segunda sección se localiza entre 2800 y 3800  $\text{cm}^{-1}$  (figura 4.14b).

En ambas secciones se observa que los NTC sintetizados y NTC purificados obtenidos al realizar los pasos 1 y 2 del tratamiento con ácidos no producen ninguna señal relacionada con la presencia de algún grupo funcional orgánico. Por el contrario, los NTC funcionalizados obtenidos al realizar el paso 3 del tratamiento con ácidos generan señales que pueden ser asociadas a la formación de grupos orgánicos sobre los NTC. En la sección 1 se detectan señales a las siguientes longitudes de onda: 1240, 1330, 1402 y 1628  $\text{cm}^{-1}$  los cuales corresponden a la formación de dímeros carboxílicos que interactúan entre sí por puentes de hidrógeno. En la sección 2 se detectan señales localizadas a 3220 y 3345  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al estiramiento de grupos hidroxilo asociados a los grupos carboxílicos que interactúan por puentes de hidrógeno [114].

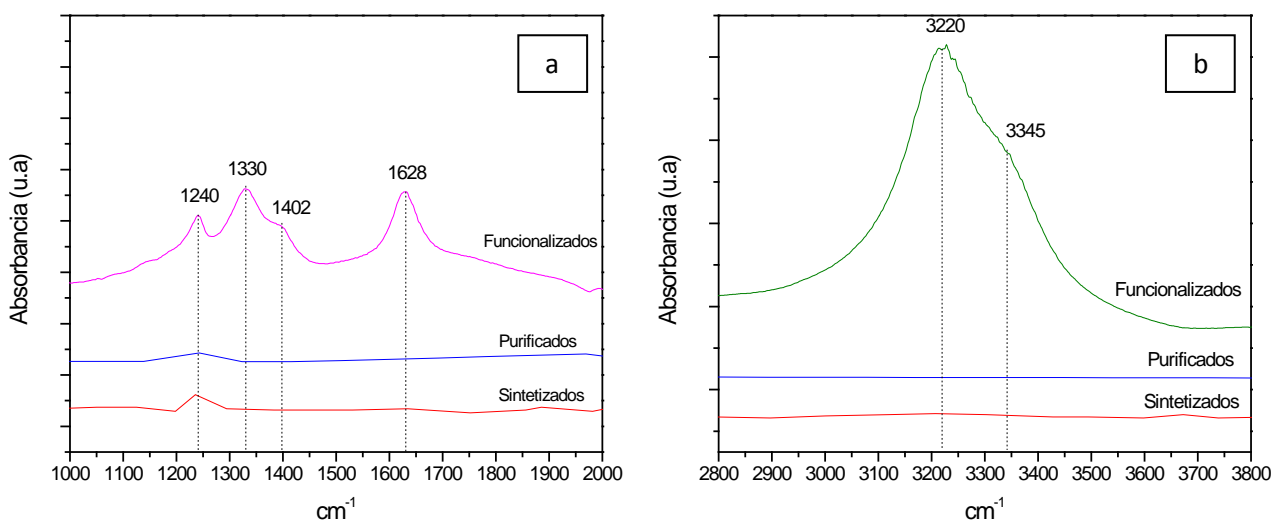


Figura 4.14 Secciones del espectro IR de los NTC purificados y funcionalizados, a) sección 1( de 1000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) y b) sección 2 (de 2800 a 3800  $\text{cm}^{-1}$ ).

De este análisis podemos concluir que los NTC sintetizados y los purificados con los pasos 1 y 2 del tratamiento con ácidos no poseen grupos funcionales orgánicos en su superficie

por lo que su dispersión en agua es nula. Por el contrario, los NTC procesados con el paso 3 del tratamiento con ácidos, específicamente su interacción con ácido sulfúrico logran formar grupos carboxílicos e hidroxílicos libres que generan cierto grado de polaridad en los NTC para lograr su completa dispersión en agua.

En la tabla 4.4 se enlistan las señales detectadas mediante IR y su correspondiente asignación.

Tabla 4.4 Asignación de las frecuencias de vibración IR de los NTC sintetizados, purificados y funcionalizados.

Grupos funcionales	Regiones, $\text{cm}^{-1}$	Posición en el espectro
O-H enlazados por puentes de hidrógeno.	3550-3230	3345
-OH asociados a ácidos carboxílicos (estiramiento).	3300-2500	3220
Estiramiento C=O intermolecularmente unidos mediante puentes de hidrógeno.	1680-1640	1628
Banda combinada debido al estiramiento C-O y la deformación O-H en ácidos carboxílicos.	1440-1395	1402
Estiramiento C-O en ácidos carboxílicos.	1330-1210	1240

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

Los NTC sintetizados, purificados y funcionalizados se caracterizaron mediante espectroscopia de Raman para conocer los cambios de cristalinidad que el tratamiento con ácidos puede provocar en la estructura de los NTC.

En la tabla 4.5 se observan los valores de las relaciones de las bandas D, G y G'. La relación de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) en los NTC sintetizados es 0.43 y disminuye hasta 0.31 para cada paso del tratamiento con ácidos, donde ya no cambia significativamente. Este

cambio indica que al eliminar hierro de la estructura de los NTC las capas se acomodan generando un aumento en el grado de cristalinidad de los NTC. La relación de las bandas G y G' ( $I_{G'}/I_G$ ) es un indicativo de la rugosidad en la superficie de los NTC, es decir, del ordenamiento alineado de las paredes de los NTC desde la superficie al interior. Para los NTC sintetizados el valor es de 1.05 mientras que en los purificados y funcionalizados oscila entre 1.20-1.27. Este aumento puede ser asociado a un acomodamiento del nivel de alineamiento que logran tener las paredes de los NTC ya sea por el retiro de partículas de hierro de la superficie de los NTC y/o el efecto térmico del calentamiento durante cada paso y que logra promover una reestructuración de los NTC.

Tabla 4.5 Relación de intensidades de las bandas D, G y G' obtenidas por espectroscopia de Raman.

	$I_D/I_G$	$(I_{G'}/I_G)$
NTC sintetizados	0.43	1.05
Paso 1	0.31	1.24
Paso 2	0.32	1.27
Paso 3	0.32	1.20

### 4.3 Deposición de nanopartículas metálicas sobre NTC

Los nanopartículas de ceria y circonia se sintetizaron mediante el método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas utilizando borohidruro de sodio como agente reductor, nitratos como fuente de los metales y AOT como surfactante.

En la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron las siguientes técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia Raman y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

#### 4.3.1 Nanopartículas de ceria sobre NTC

Se utiliza el nitrato de cerio hexahidratado para la síntesis de nanopartículas de ceria sobre los NTC. La cantidad de nanotubos fue de 0.05 g y la cantidad de cerio a depositar sobre los NTC fue del 20% en peso. La cantidad de sal se calculó de la siguiente manera:

$$m \text{ de Ce(NO}_3\text{)} * 6\text{H}_2\text{O} = (0.05) * \left(\frac{20}{100}\right) * \left(\frac{434.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{149.116 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right) * \left(\frac{1}{0.99}\right) = 0.0294 \text{ g}$$

PM  $\text{Ce(NO}_3\text{)} * 6\text{H}_2\text{O} = 434.23 \text{ g/mol}$

Masa atómica Ce = 149.116 u.m.a

En la figura 4.15 (a-f) se presentan los resultados del análisis HR-TEM de las nanopartículas de ceria depositadas sobre los NTC obtenidas por el método de microemulsión inversa. En la imagen de la figura 4.15a se observa la formación de aglomerados distribuidos aleatoriamente sobre la superficie de los NTC. Una magnificación en la zona de aglomerados permite determinar que el tamaño de estos es de 5 a 40 nm aproximadamente (figura 4.15c).

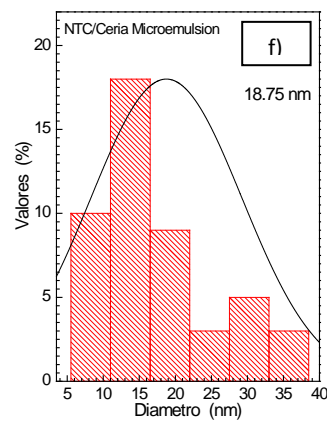
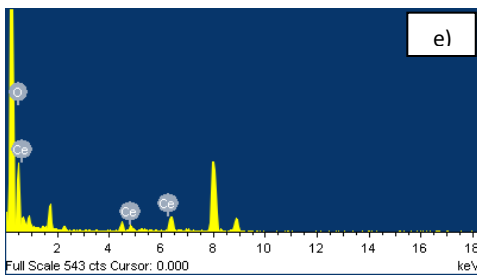
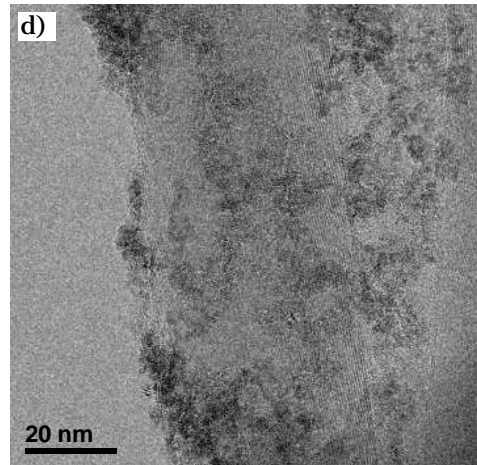
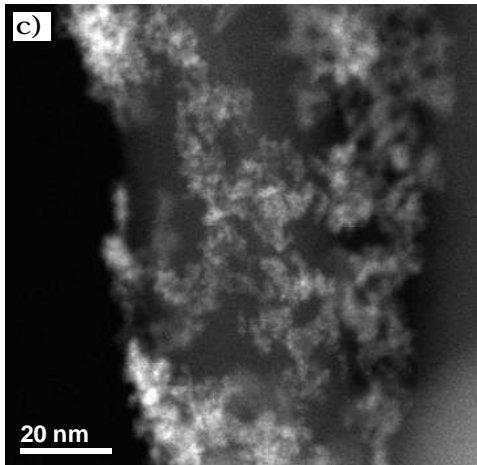
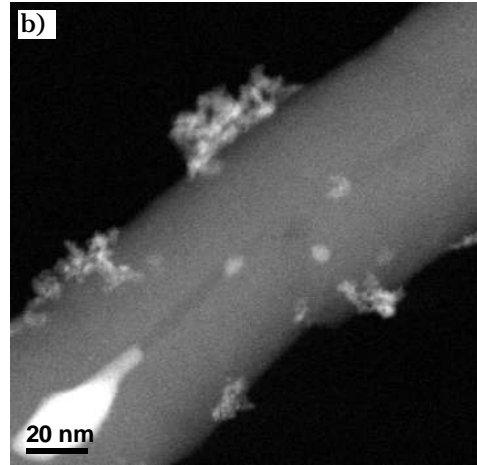
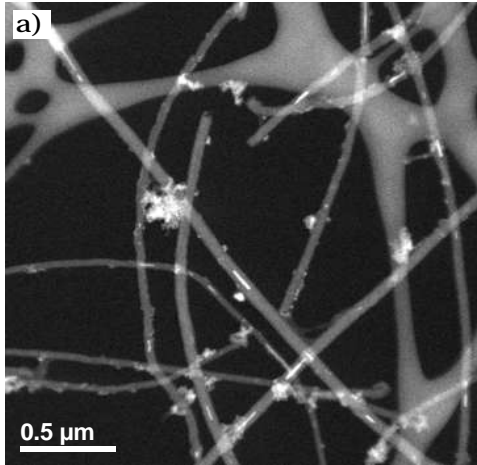


Figura 4.15. Análisis de HR-TEM de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método microemulsión inversa, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro e) análisis EDS de una zona de aglomerados y f) distribución del tamaño de aglomerados.

La figura 4.15c y 4.14d corresponden a imágenes de campo claro y campo oscuro de una zona magnificada de aglomerados. En la imagen de campo oscuro se identifican zonas brillantes que corresponden a la presencia de nanopartículas metálicas de ceria. En la imagen de campo oscuro se distinguen los planos cristalinos correspondientes a los NTC así como planos cristalinos con diferente orientación correspondientes a las nanopartículas de ceria y cuyas posiciones en la imagen coinciden con las áreas oscuras y brillantes de la misma imagen en campo oscuro. En la figura 4.15e se muestra el análisis de elementos realizado por EDX sobre una zona de aglomerados confirmando la presencia de átomos de cerio y oxígeno que provienen de las nanopartículas de ceria formadas. En la figura 4.15f se muestra la distribución del tamaño de aglomerados obtenida analizando 60 regiones de aglomerados en distintas imágenes obteniendo que el tamaño promedio de estos es de aproximadamente 18.75 nm.

En la figura 4.16 (a-f) se muestran los resultados del análisis HR-TEM de las nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método asistido por microondas. En la imagen de menor magnificación (4.16a) no se observa la formación de aglomerados sobre los NTC. La figura 4.16b es una imagen de campo oscuro de mayor magnificación sobre una zona de NTC donde se observa la presencia de puntos brillantes pequeños y distribuidos homogéneamente sobre los NTC y que corresponden a la presencia de nanopartículas de ceria. Imágenes de una misma zona en campo oscuro y campo claro a la mayor magnificación realizada se muestran en las figuras 4.16c y 4.16d respectivamente.

Nuevamente se observan los puntos brillantes de tamaño y distribución homogénea en la imagen de campo oscuro. En la imagen de campo claro se observan como el alineamiento de los planos que corresponden las paredes de los NTC se interrumpe debido a la presencia de las nanopartículas de ceria. El análisis elemental de EDX mostrado en la figura 4.16e muestra la presencia de oxígeno y cerio confirmando la formación de nanopartículas de ceria. El tamaño de las nanopartículas sintetizadas por este método es muy homogéneo encontrando preferencialmente tamaños de 1.41 nm (figura 4.16f).

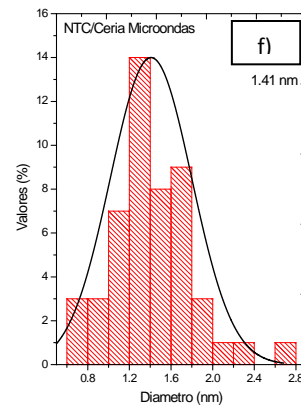
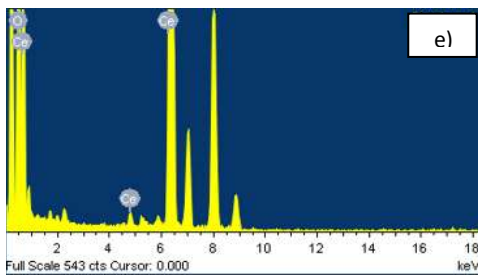
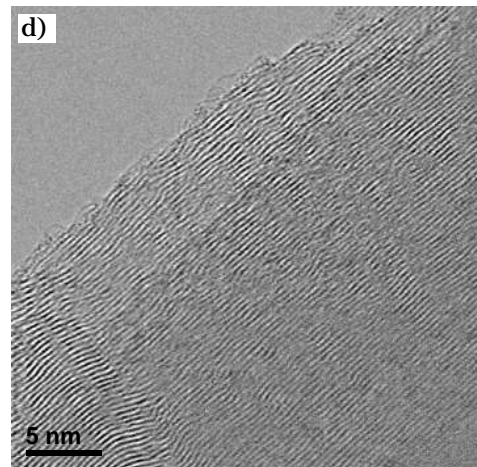
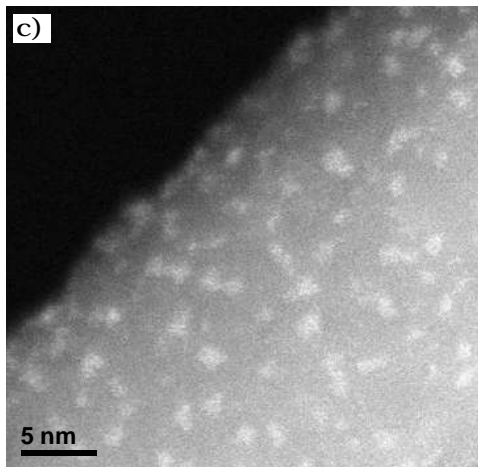
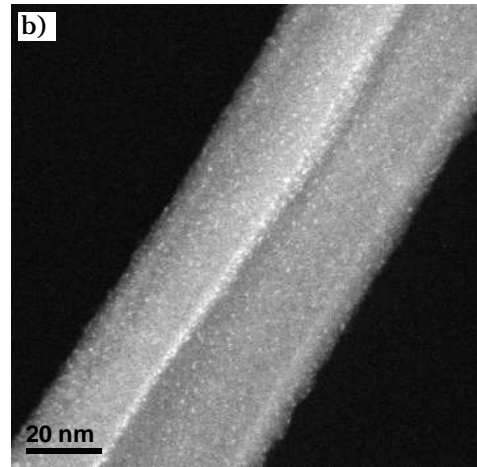
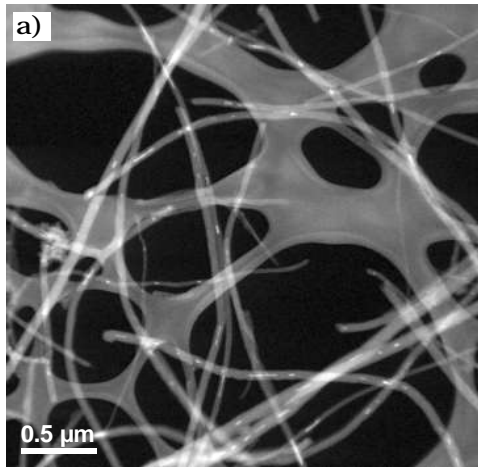


Figura 4. 16 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método asistido por microondas, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro e) análisis EDS de las nanopartículas y f) distribución del tamaño de nanopartículas.

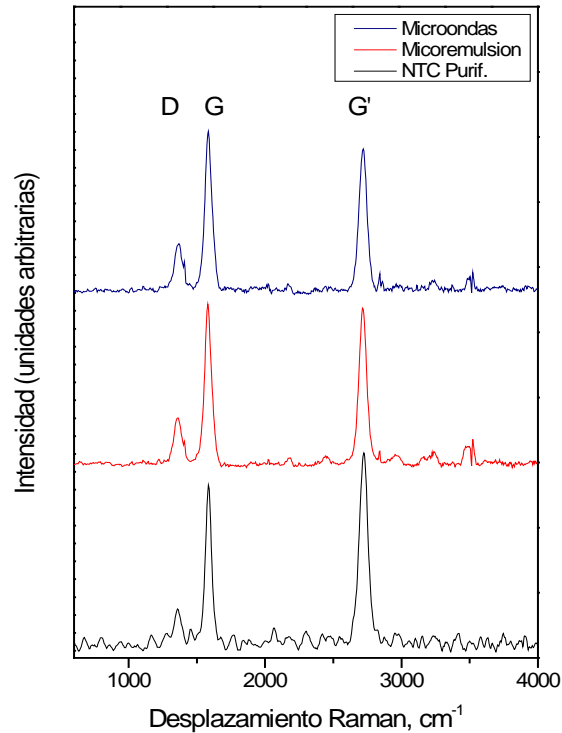


Figura 4.17. Espectros Raman de NTC funcionalizados y nanopartículas de ceria sobre NTC mediante método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas.

En la figura 4.17 se muestran los espectros Raman de los NTC decorados con nanopartículas de ceria obtenidos por los dos métodos evaluados y el de los NTC purificados y funcionalizados. Si bien este análisis no permite identificar directamente la presencia de las nanopartículas de ceria, los cambios de las intensidades de las bandas D, G y G' es una indicación que se han logrado depositar sobre los NTC.

Tabla 4.6. Valores de las intensidades relativas de las bandas D, G y G' obtenidos de los espectros Raman de los materiales sintetizados.

	$I_D / I_G$	$I_{G'} / I_G$
<b>NTC funcionalizados</b>	0.27	1.22
<b>Microemulsión</b>	0.31	0.98
<b>Microondas</b>	0.31	0.8

En la tabla 4.6 se presentan los valores de las relaciones de intensidades de las bandas características D, G y G'. En cuanto a la relación de intensidades de las bandas D y G ( $I_D / I_G$ ), se observa un incremento de 0.27 para los NTC funcionalizados a 0.31 para los NTC decorados por ambos métodos. Se puede interpretar que, en la medida que los nanopartículas de ceria se depositan sobre los NTC, estas generan defectos en la estructura de los NTC aumentando el valor de esta relación. En cuanto a la relación de intensidades de las bandas G y G' ( $I_{G'} / I_G$ ), se observa que su valor disminuye de 1.22 para los NTC funcionalizados a 0.98 y 0.80 para los NTC decorados con ceria por microemulsión inversa y asistido por microondas respectivamente. Este cambio es más pronunciado que la relación de bandas anterior y se puede asociar a la pérdida de alineamiento de las paredes de los NTC debido a la incorporación de nanopartículas de ceria.

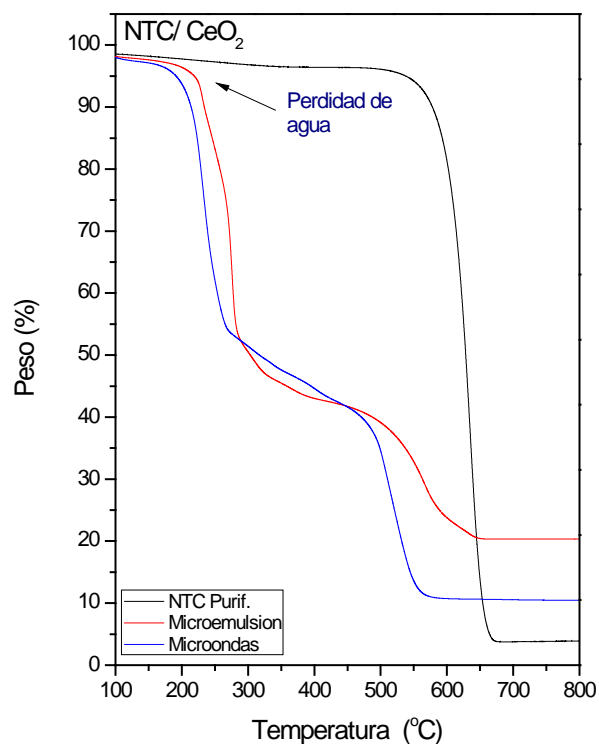


Figura 4. 18 Termograma de los NTC y nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC mediante el método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas.

La figura 4.18 muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) realizado en atmósfera de oxígeno a los NTC funcionalizados y a los NTC decorados con ceria por los dos métodos evaluados. Los NTC funcionalizados muestran una pérdida de peso de ~2.0% en peso a 120° y que se asocia a la pérdida de humedad. La mayor pérdida de peso de ~94.0% debido a la combustión de los NTC quedando un residuo de ~4.0% en peso y que corresponde al hierro proveniente del catalizador que no logra ser retirado completamente durante el tratamiento de purificación con ácidos. Los NTC decorados con ceria por ambos métodos también muestran una pérdida de peso de ~4.0% a 120°C debido a la eliminación de agua adsorbida por el material. Posteriormente se detectan dos etapas de pérdida de peso, la primera del 40% entre 250 y 300°C asociada a la descomposición del surfactante que no logró ser retirado en las etapas de lavado, y la segunda a ~500°C asociada a la combustión de los NTC [78]. Para las nanopartículas sintetizadas mediante microemulsión inversa se obtiene un residuo final de ~20.0% el cual corresponde al hierro del catalizador y a las nanopartículas de ceria depositadas mientras que el residuo obtenido de la muestra tratada por el método asistido por microondas es de ~10.0% y que de la misma manera corresponde al hierro del catalizador y a las nanopartículas de ceria depositadas.

En la figura 4.19 se muestran los patrones de difracción de los NTC decorados con nanopartículas de ceria obtenidos por los dos métodos evaluados. En el difractograma de las nanopartículas de ceria sintetizadas mediante el método asistido por microondas se observa el pico característico del grafito (002) que se relaciona con los NTC, además de los picos (111), (200) y (311) que se asocian a la ceria, lo cual confirma que efectivamente se depositó ceria sobre los NTC. En el difractograma del método de microemulsión inversa no se observan picos que puedan ser asociados a la presencia de ceria, únicamente se detecta el pico característico del grafito (002) relacionado con los NTC, esto debido probablemente a que las partículas depositadas presentan una distribución aleatoria y muy dispersa sobre los NTC.

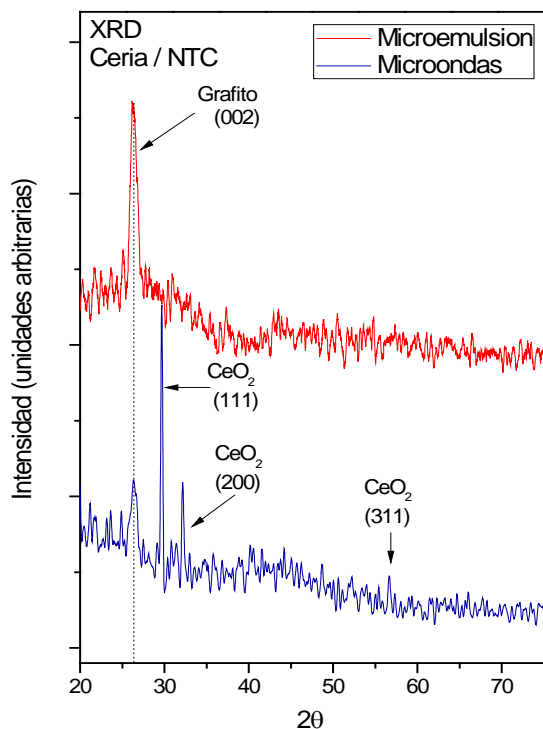


Figura 4. 19 Difracción de rayos X de nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC por el método microemulsión inversa y el método asistido por microondas.

### 4.3.2 Nanopartículas de circonia sobre NTC

Se utiliza el oxinitrato de circonio (IV) para la síntesis de nanopartículas de circonia sobre los NTC, la cantidad de nanotubos fue de 0.05 g, y la cantidad de circonio a depositar sobre los NTC fue del 20%. La cantidad de sal se calculó de la siguiente manera:

$$m \text{ de } \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = (0.05) * \left(\frac{20}{100}\right) * \left(\frac{231.23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{91.224 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right) * \left(\frac{1}{0.99}\right) = 0.0256 \text{ g}$$

PM  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 231.23 \text{ g/mol}$  (Base anhidra)

Masa atómica Zr = 91.224 u.m.a

En la figura 4.20 (a y b) se observan las imágenes HR-TEM de las nanopartículas de circonia obtenidas sobre los NTC mediante el método de microemulsión inversa. En la imagen 4.20a y 4.20b se logran distinguir aglomerados de nanopartículas de circonia distribuidos

de manera dispersa en los NTC. El tamaño aproximado de los aglomerados depositados es entre 20-50 nm. En la figura 4.20c se muestra el análisis de elementos realizado por EDX sobre una zona de aglomerados y se confirma la presencia de circonio y oxígeno que provienen de las nanopartículas de circonia formadas.

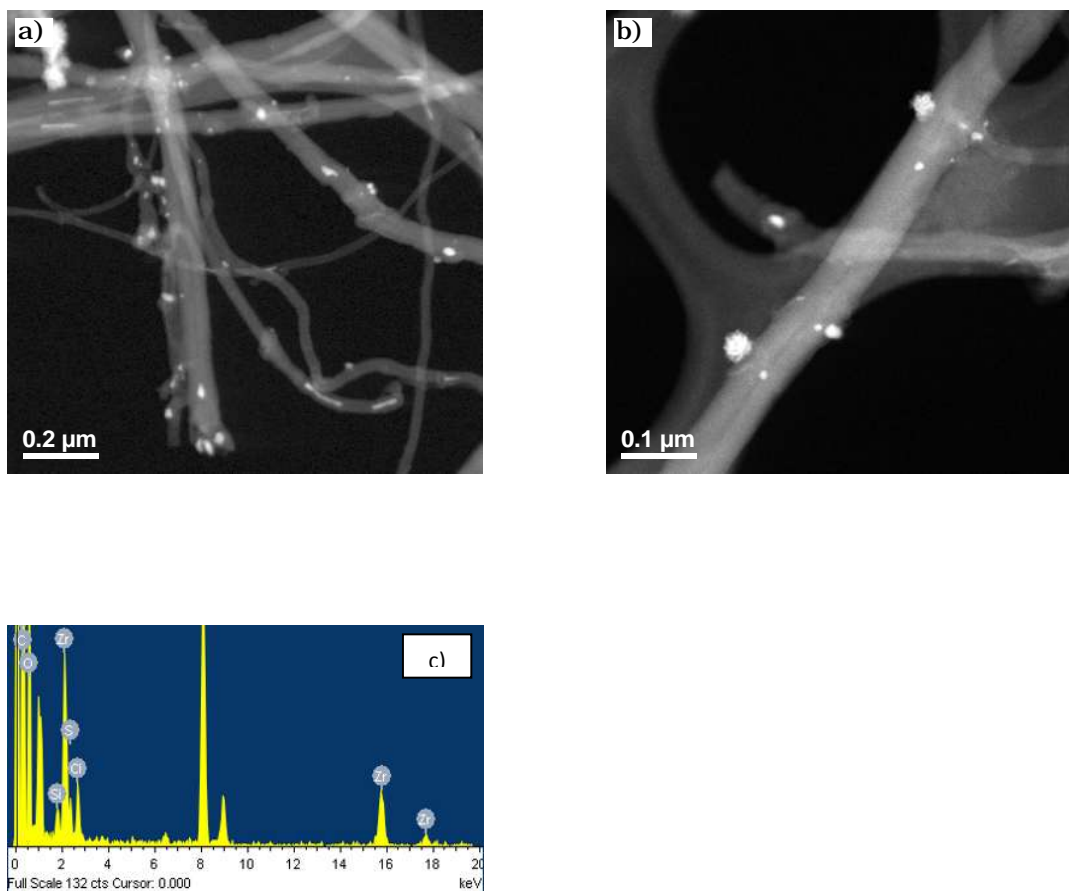


Figura 4.20 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC por el método de microemulsión inversa, a-b) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones y c) análisis EDS de las nanopartículas.

En la figura 4.21 (a-d) se presentan los resultados del análisis HR-TEM de las nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC mediante el método asistido por microondas. En la imagen 4.21a (baja magnificación) no se observan aglomerados sobre los NTC, se aprecia por la imagen (campo oscuro) que brillan intensamente las partículas

de circonio. La figura 4.21b muestra como las nanopartículas de circonia decoran el NTC cubriendo una gran parte de su superficie. No se forman aglomerados como tal.

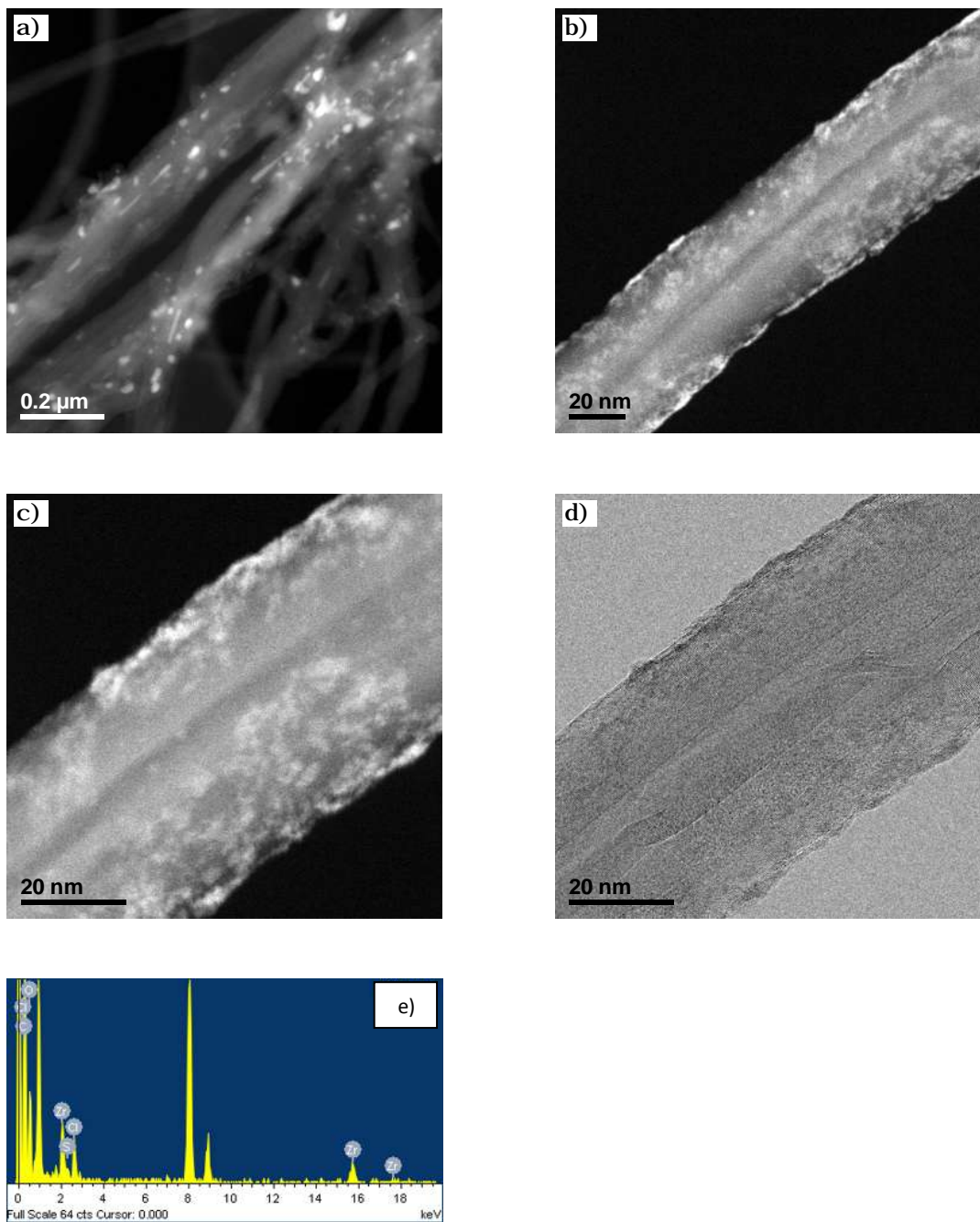


Figura 4. 21 Análisis de HR-TEM de nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC por el método de microemulsión inversa, a-c) imágenes de campo oscuro a diferentes magnificaciones, d) imagen de campo claro y e) análisis de elementos por EDS.

En la figura 4.21c y 4.21d se observan figuras a la misma magnificación en campo oscuro y campo claro respectivamente, se observa en la imagen en campo claro que las nanopartículas se encuentran sobre la superficie forrando una gran parte de los NTC. En la figura 4.21e se presenta el análisis elemental de EDX, en el cual se observa la presencia de circonio y oxígeno lo cual corresponde a las nanopartículas de circonio. No se logró determinar el tamaño de las nanopartículas debido a que se distribuyeron de tal manera que no se observan partículas individuales.

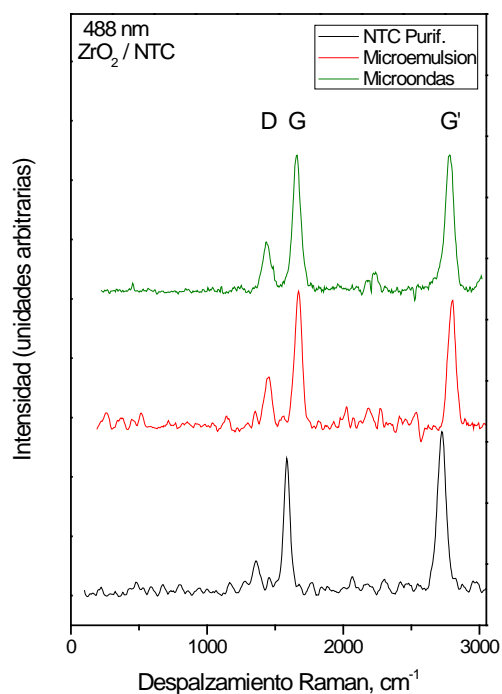


Figura 4.22 Espectroscopia de las nanopartículas de ceria sobre los NTC, a) Análisis termogravimétrico, b) Espectroscopia Raman.

En la figura 4.22 se muestran los espectros Raman de los NTC decorados con nanopartículas de circonio obtenidos por los dos métodos evaluados y espectro de los NTC purificados y funcionalizados.

Tabla 4.7 Valores de las intensidades relativas de las bandas D, G y G' obtenidos de los espectros Raman de los materiales sintetizados.

	$I_D / I_G$	$I_{G'} / I_G$
<b>NTC pared múltiple</b>	0.27	1.22
<b>ME</b>	0.34	0.98
<b>MW</b>	0.34	0.97

En la tabla 4.7 se presentan los valores de las relaciones de intensidades de las bandas características D, G y G'. Se observa un incremento en la relación  $I_D / I_G$  de 0.27 de los NTC funcionalizados hasta 0.34 para las nanopartículas depositadas sobre los NTC mediante ambos métodos de síntesis descritos. Tal incremento se debe a que las nanopartículas depositadas sobre los NTC generan defectos en la estructura de los NTC con lo cual se incrementa el valor de la relación  $I_D / I_G$ . La relación de intensidades de las bandas G y G' ( $I_{G'} / I_G$ ) disminuyó desde un valor para los NTC funcionalizados de 1.22 a 0.98 y 0.97 para las nanopartículas de circonia sintetizadas mediante el método de microemulsión inversa y asistido por microondas respectivamente. Tal disminución se asocia a la deposición de las nanopartículas de circonia en la superficie de los NTC.

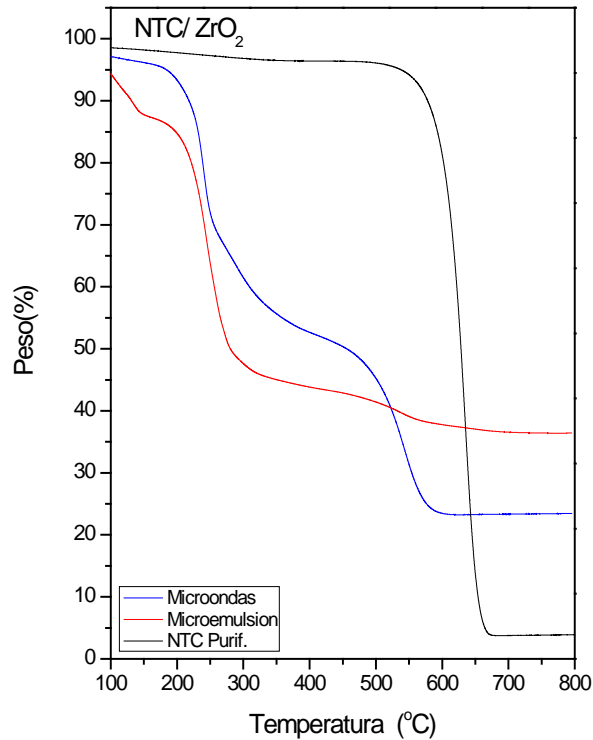


Figura 4.23 Termograma de los NTC y nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC mediante el método de microemulsión inversa y el método asistido por microondas.

En la figura 4.23 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico de los NTC funcionalizados (ya analizados en el termograma de las nanopartículas de ceria depositadas sobre NTC) y de los NTC decorados con circonia por los dos métodos de síntesis. Se observa que los NTC decorados con circonia mediante el método asistido por microondas y microemulsión inversa muestran una pérdida de peso de ~3.0% y 5.0% en peso a 120° C respectivamente, asociada a la eliminación de agua adsorbida por el material. Se detectan dos etapas de pérdida de peso más para cada uno de los métodos de síntesis de nanopartículas sobre NTC. Mediante el método asistido por microondas se observan pérdidas de peso del 43.0% entre 250 y 300° C asociada a la descomposición del surfactante que no logró ser retirado en las etapas de lavado, y la segunda a ~500° C asociada a la combustión de los NTC, el residuo final es de ~22.0% el cual corresponde al hierro del catalizador y a las nanopartículas de circonia depositadas. Mediante el método de microemulsión se observa una pérdida de peso de ~47.0% entre 250 y 300° C asociada

a la descomposición del surfactante y la segunda a  $\sim 550^{\circ}\text{C}$  asociada a la combustión de los NTC, el residuo final es de  $\sim 36.0\%$  el cual se relaciona con el hierro del catalizador en la síntesis de los NTC y a las nanopartículas de circonia depositadas.

## 4.4 Adsorción de colorantes

Los colorantes utilizados en este estudio fueron el azul brillante FCF, también llamado azul ácido 9 (AA9) y el azul de metileno o azul básico 9 (AB9). Los estudios de adsorción se llevaron a cabo mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis). Se evaluaron los NTC funcionalizados y las nanopartículas de ceria y de circonia depositadas sobre NTC funcionalizados.

### 4.4.1 Adsorción del azul brillante FCF o azul ácido 9(AA9)

La cantidad del adsorbente, el pH de la solución y el tipo de adsorbente, fueron los parámetros que se evaluaron para determinar la capacidad de adsorción y remoción de los diferentes materiales. Primeramente se realizó la curva de calibración para dicho colorante.

#### 4.4.1.1 Curva de calibración

Se realizó una curva de calibración para encontrar una correlación entre la absorción y la concentración de una muestra en particular, la curva de la absorbancia se llevó en un espectrofotómetro UV-Vis, en una longitud de onda de 250 a 750 nm (figura 4.24a).

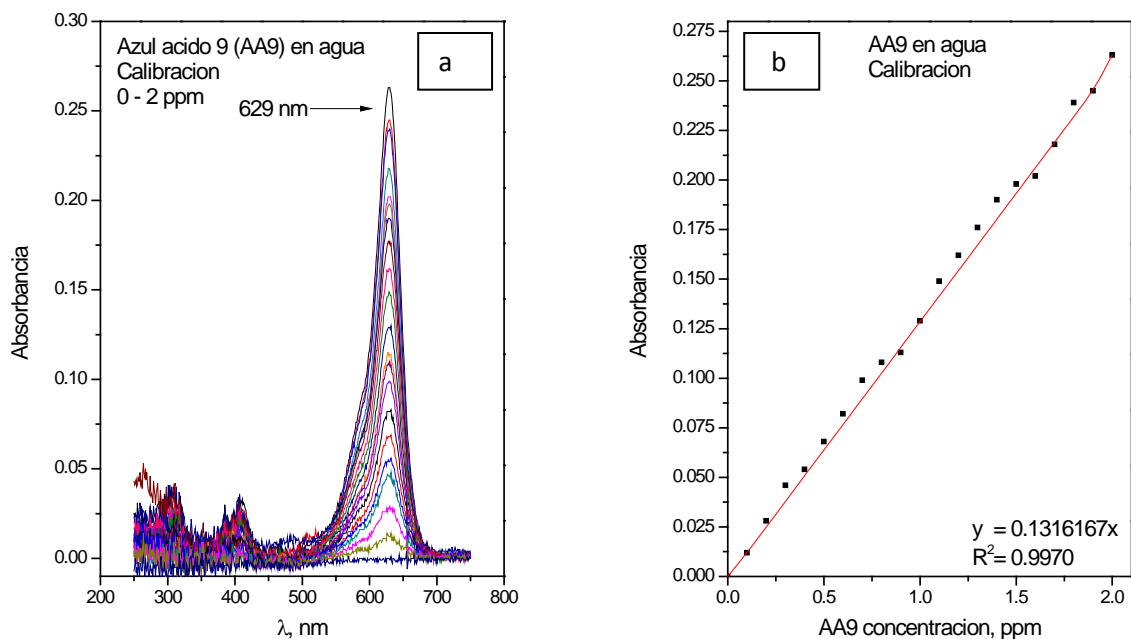


Figura 4.24a Mediciones de adsorción de AA9 longitud de onda 250-750 nm, 4.24b Curva de calibración AA9.

En la figura 4.24b se presenta la curva de calibración con una correlación de 0.9970. El AA9 absorbe luz ultravioleta en una longitud de 629 nm.

#### 4.4.1.2 Variación de la cantidad del adsorbente

Se utilizaron NTC funcionalizados para encontrar la cantidad en que se tiene una mayor capacidad de adsorción. Las cantidades de NTC funcionalizados evaluadas fueron 0.0125, 0.0250 y 0.050 gramos. El pH se mantuvo constante en 7.5.

En la figura 4.25 se observa que con 0.0250 g se obtiene una mayor adsorción del colorante, aunque no existe una diferencia marcada entre las tres cantidades de los NTC funcionalizados. En la tabla 4.9 se observan los valores de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y el porcentaje de remoción del colorante. El valor más alto de la capacidad de adsorción (13 mg/g) y porcentaje de remoción (17 %) del colorante se obtuvo con 0.0125 g. Se tomó este valor para realizar las evaluaciones posteriores debido a que se utiliza menor cantidad de masa del adsorbente y con los mejores resultados.

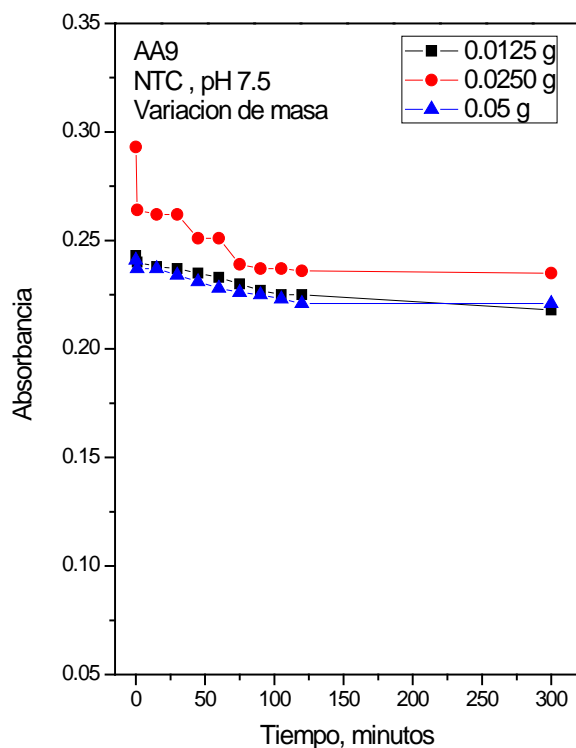


Figura 4.25 Variación de masa de NTC en la adsorción de AA9 a pH de 7.5.

Tabla 4.8 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación de masa.

Masa, g	qe (mg /g)	Remoción (%)
0.0125	13	17
0.0250	8	10
0.0500	13	16

En la figura 4.26 se verifica que no hay diferencia visible apreciable de los experimentos realizados, lo cual indica que no se logra adsorber el colorante en gran cantidad debido a la naturaleza del mismo y los grupos funcionales de los NTC. Al estar los NTC funcionalizados con grupos carboxilos estos adquieren carácter de aceptores de electrones[115] y por lo tanto se forman enlaces débiles  $\pi$ - $\pi$  entre los NTC y el colorante ácido.

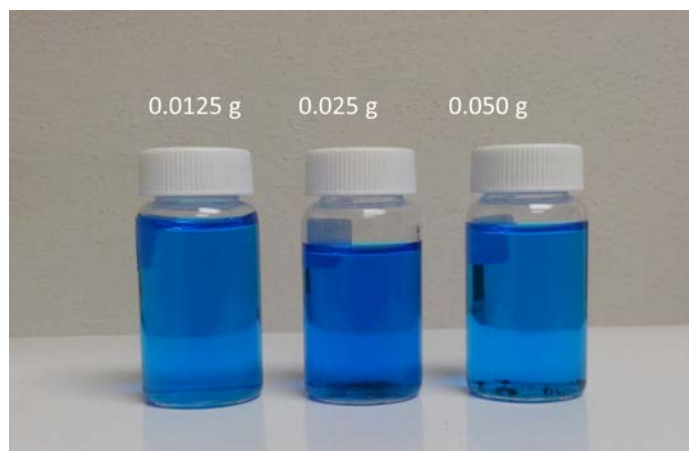


Figura 4.26. Soluciones del colorante AA9 adsorbido con los NTC variando la cantidad de masa.

#### 4.4.1.3 Variación del pH

Una vez que se encontró el valor de masa que nos arroja mejores valores (capacidad de adsorción y porcentaje de remoción) se procedió a evaluar el efecto del pH de la solución, para lo cual se agrega ácido clorhídrico e hidróxido de sodio para llegar al valor requerido.

Los colorantes ácidos como el AA9 exhiben poca afinidad hacia los materiales con grupos ácidos como los NTC funcionalizados con grupos carboxílicos, debido a que existe poca atracción entre estos grupos, para lograr que estos colorantes se logren adsorber se modifica el pH de la solución, es por eso que en este apartado se toman valores muy diferentes.

Se tomaron tres valores de pH en la determinación de la adsorción del AA9 (2.5, 7.5 y 12) para determinar el efecto que esta variable pudiera tener sobre la adsorción; la cantidad de masa del material adsorbente se fijó en 0.0125 g de acuerdo a la evaluación en el punto anterior. En la figura 4.27 se observa que a pH neutro se obtienen valores más altos de adsorción del AA9 en comparación con las soluciones de NTC a pH ácidos o básicos. El valor más bajo de adsorción se obtiene a pH básico.

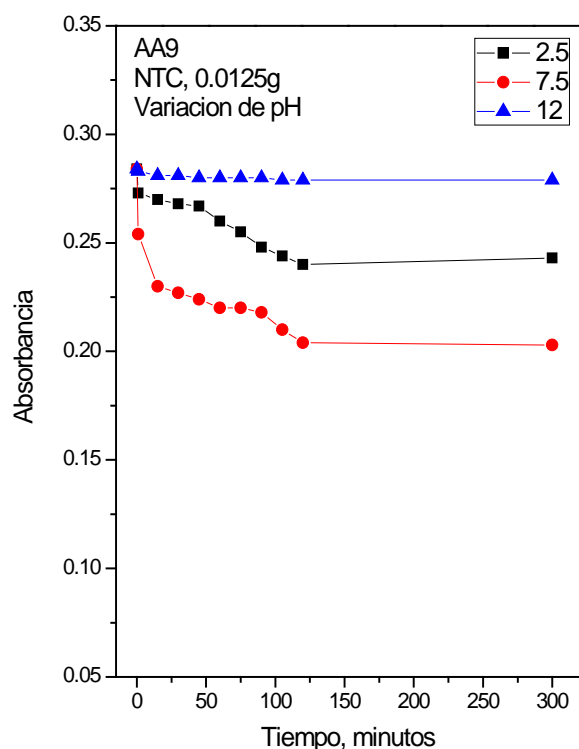


Figura 4.27. Evaluación del efecto del pH en la adsorción de AA9 a una masa constante de NTC de 0.0125 g.

Tabla 4.9 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación de pH.

pH	q <sub>e</sub> (mg /g)	Remoción (%)
2.5	12	8
7.5	37	23
12	4	2

De la tabla 4.10 observamos que los valores más altos de q<sub>e</sub> y de remoción son de 37 y 23.0% respectivamente para el tratamiento en medio neutro. Lo cual indica que a condiciones acidas y básicas se tiene una baja adsorción del colorante sobre los grupos carboxílicos o hidroxilos de los NTC funcionalizados. En la figura 4.28 se observan las soluciones de los NTC con el colorante adsorbido a los diferentes valores de pH, no existe diferencia entre las soluciones a los diferentes valores de pH debido a que la cantidad de colorante adsorbida es muy baja en todos los casos.

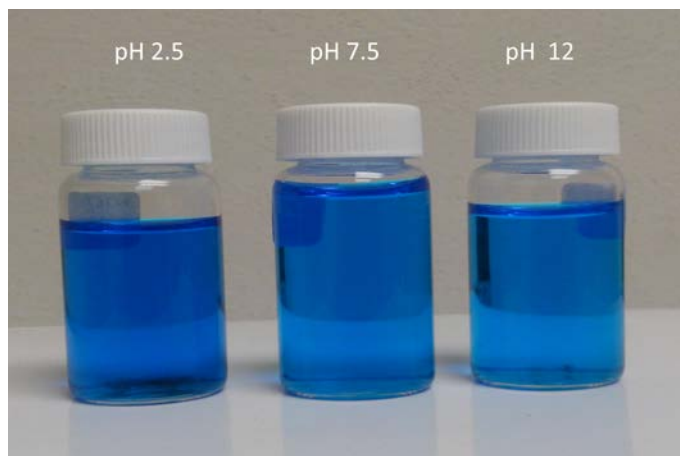


Figura 4. 28 Soluciones del colorante AA9 adsorbido con los NTC variando el pH de la solución.

#### 4.4.1.4 Variación del adsorbente

Se compararon los materiales sintetizados: NTC decorados con ceria y circonia y NTC funcionalizados para determinar cuál de estos exhibía una mayor capacidad de adsorción del AA9. Las condiciones a las que se llevaron a cabo los experimentos fueron: 0.0125 g del material y pH de 7.5. Los resultados de esta evaluación se muestran en la figura 4.29 mediante la cual se puede observar que los valores más altos de adsorción se presentan con las nanopartículas de ceria y circonia sobre los NTC, no se hizo variar el pH de la solución con los diferentes materiales debido a que se pretendía observar en medio neutro la capacidad de adsorción de estos.

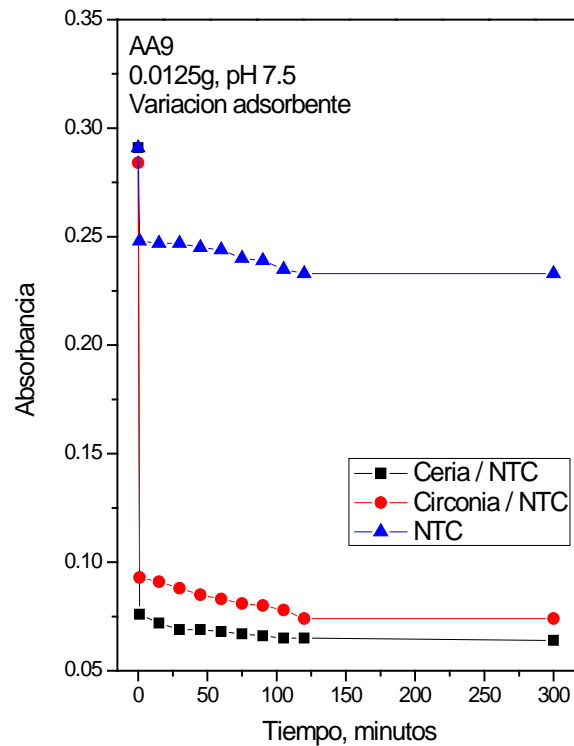


Figura 4.29 Variación de adsorbente en la adsorción de AA9 masa constante de 0.0125 g, pH de 7.5.

Tabla 4.10 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AA9 para variación del adsorbente.

Material	$q_e$ (mg /g)	Remoción (%)
NTC	8	10
Ceria / NTC	121	75
Circonia/ NTC	115	72

En la tabla 4.11 se enlistan los valores del porcentaje de remoción y capacidad de adsorción para los diferentes materiales utilizados para adsorber AA9. Los NTC decorados con ceria muestran los mejores resultados ( $q_e = 121$  y Remoción = 75%), mientras que los NTC sin nanopartículas depositadas son los que presentan los rendimientos más bajos. Al incorporar nanopartículas metálicas a los NTC se favorecen las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el colorante incrementando su capacidad de adsorción. La diferencia entre las nanopartículas de ceria y las de circonia es poco significativa. En la figura 4.30 se observan las soluciones del colorante adsorbido sobre los diferentes materiales analizados, se obtiene soluciones más claras al utilizar nanopartículas de ceria y circonia como adsorbentes, mientras que al utilizar NTC funcionalizados no se logra una elevada adsorción, lo cual se puede ver en la solución de color azul pronunciado.

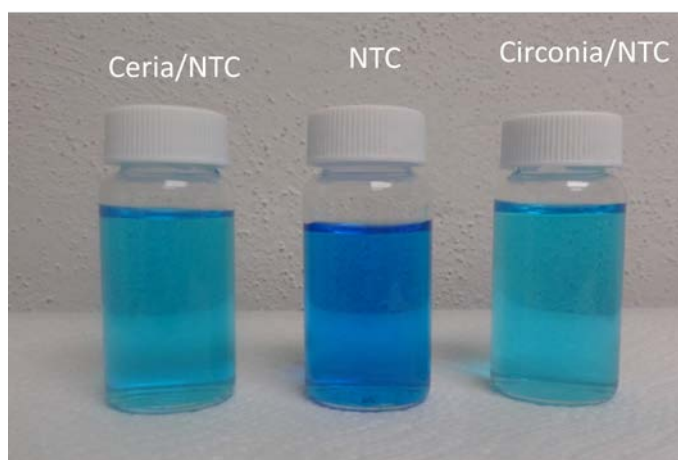


Figura 4.30 Soluciones del colorante AA9 adsorbido con NTC y las nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre NTC.

#### 4.4.2 Adsorción del azul de metileno o azul básico 9(AB9)

El azul de metileno (AB9) es un colorante catiónico, se evaluó con los diferentes materiales sintetizados a diferentes condiciones, como la variación de la masa y el pH de la solución. Se probaron los NTC funcionalizados y los NTC decorados con ceria y circonia.

##### 4.4.2.1 Curva de calibración

Se realizó igual que para el AA9 una curva de calibración para encontrar una correlación entre la adsorción y la concentración de una muestra en particular (figura 4.31a). En la figura 4.31b se presenta la curva de calibración con una correlación de 0.9911. El AA9 adsorbe en una longitud de onda 665 nm.

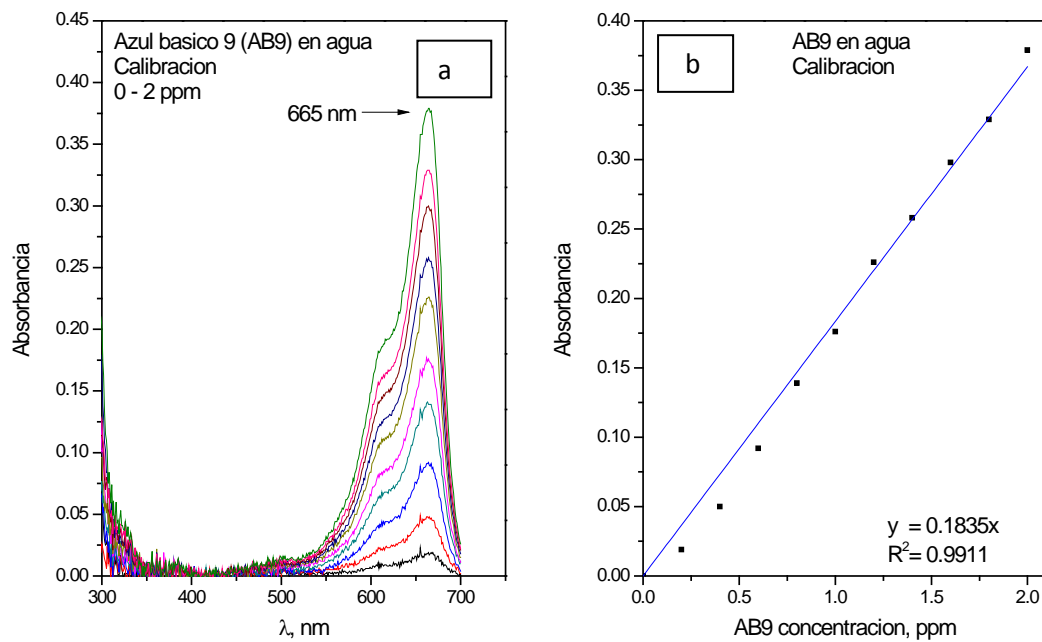


Figura 4. 31a Mediciones de adsorción de AB9 longitud de onda 250-750 nm, 4.31b Curva de calibración AB9.

#### 4.4.2.2 Variación de la masa del adsorbente

Se utilizaron los NTC funcionalizados primeramente para realizar las pruebas de adsorción, se probaron tres valores diferentes de masa (0.0125, 0.0250 y 0.050 g) manteniendo un pH neutro (7.5).

En la figura 4.32 se observa que a 0.025 g se tiene una mayor adsorción, lo cual se verifica con los valores de porcentaje de remoción de la tabla 4.12, donde se tienen valores del 57% para esa cantidad de adsorbente. Se esperaba al utilizar este colorante lograr una mayor adsorción sobre los NTC funcionalizados en comparación al adsorber AA9, debido a que el AB9 (azul de metileno) es un colorante catiónico, y por lo tanto se presenta una mayor atracción electrostática entre los grupos funcionales de los NTC y el colorante además de que se favorece la formación de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los NTC y el colorante. Los valores del porcentaje de remoción oscilan entre 46-57 %, mientras que al utilizar el AA9 estos valores oscilaban entre 10-17%.

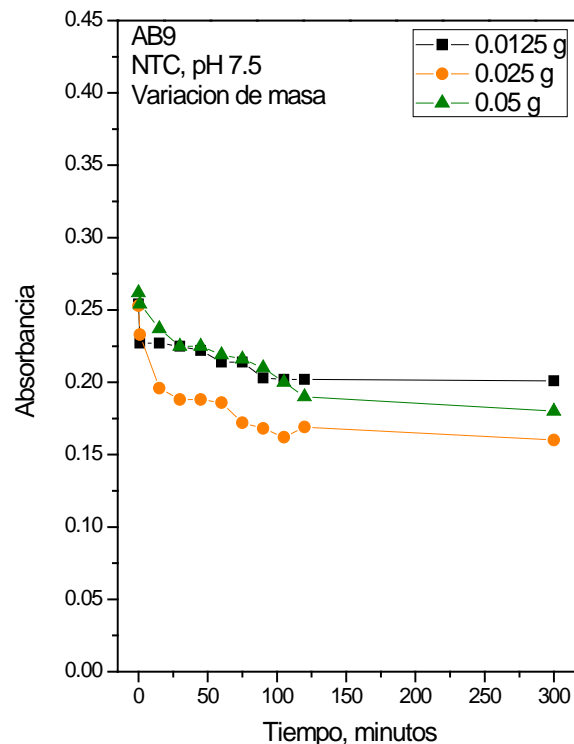


Figura 4.32 Variación de masa de NTC en la adsorción de AB9 a pH de 7.5.

Tabla 4.11 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de NTC.

Masa, g	qe (mg /g)	Remoción (%)
0.0125	73	46
0.0250	45	57
0.050	21	52

En la figura 4.33 se observan las soluciones a diferentes cantidades del adsorbente utilizado, con 0.0250 g de NTC se logra una mayor adsorción, así como un mayor porcentaje de remoción del AB9. No existe una diferencia apreciable en las soluciones, debido a que los valores están muy próximos entre sí, se observa que conviene por lo tanto utilizar 0.0250 g del adsorbente para posteriores análisis, debido a que se logran mejores valores con menor cantidad del material.

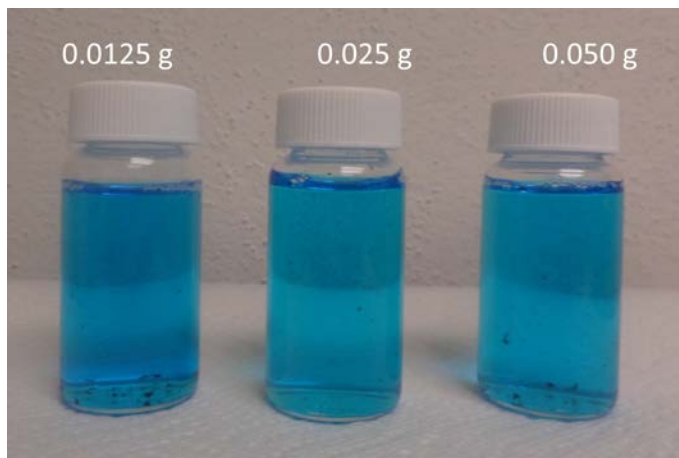


Figura 4. 33 Solución de AB9 adsorbido sobre NTC variando la masa.

#### 4.4.2.3 Variación del material adsorbente

Se evaluaron los tres adsorbentes sintetizados (NTC funcionalizados, ceria y circonia sobre NTC), a pH de 7.5 con una masa de NTC de 0.0250 g debido a los resultados obtenidos en el análisis anterior. En la figura 4.34 se observa la diferencia que se presenta al adsorber el colorante con tres diferentes materiales, se observa que se tiene una mayor adsorción del AB9 con las nanopartículas depositadas sobre NTC que con los NTC funcionalizados. Esto se debe a que son mayores las interacciones electrostáticas entre el metal de las nanopartículas de ceria y circonia con el colorante en comparación a las interacciones electrostáticas de los grupos hidroxilo y carboxilo de los NTC funcionalizados con el colorante.

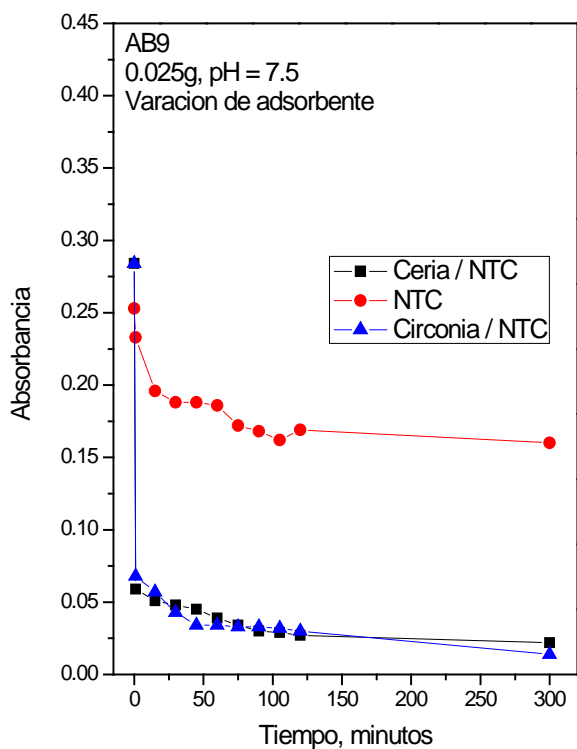


Figura 4.34 Variación de adsorbente en la adsorción de AB9 masa constante de 0.025 g, pH de 7.5.

En la tabla 4.13 se observan que los valores de capacidad de adsorción y porcentaje de remoción fueron más altos para los NTC decorados con nanopartículas de circonia, de 77 mg/g y 97% respectivamente, mientras que los valores más bajos corresponden al de los NTC funcionalizados. Los NTC decorados con nanopartículas de ceria también exhiben valores elevados de  $q_e$  y porcentaje de remoción (76 mg/g y 95%), esto se asocia al carácter metálico de las nanopartículas sobre los NTC lo cual incrementa las interacciones electrostáticas entre estas y el colorante.

Tabla 4.12 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación del adsorbente.

<b>Material</b>	<b><math>q_e</math> (mg /g)</b>	<b>Remoción (%)</b>
NTC	46	57
Ce / NTC	76	95
Zr / NTC	77	97

En la figura 4.35 se observa el resultado de la adsorción del AB9 sobre los diferentes materiales, se aprecia que los NTC decorados con circonia y ceria exhiben mejores resultados, pues la solución en ambas está prácticamente transparente, resultado de la elevada adsorción que se da con estos materiales.

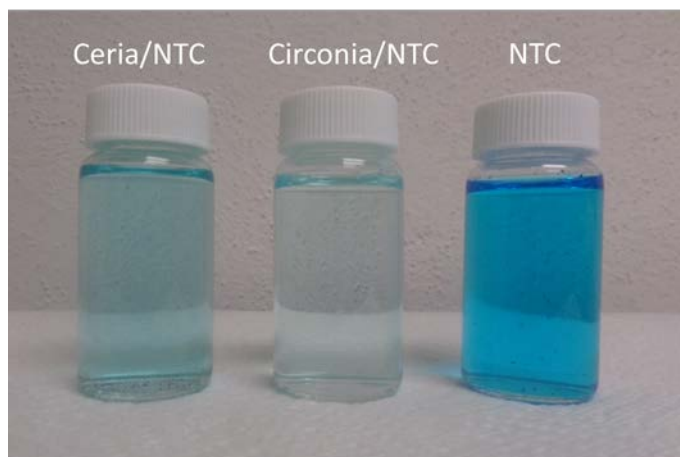


Figura 4. 35 Solución de AB9 adsorbido sobre los diferentes adsorbentes.

#### 4.4.2.4 Variación de masa de los NTC decorados con ceria

Al igual que los NTC decorados con circonia, los NTC decorados con ceria se evaluaron haciendo variar la masa de estos, manteniendo su pH constante. En la figura 4.36 se observa cómo hay variación considerable en la adsorción, siendo la masa de 0.0125 la de menores valores, los valores de absorción mayores se dieron utilizando 0.025 g y 0.050 g de los NTC decorados. En la tabla 4.16 se enlistan los valores de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción, encontrando que los valores más altos (76 mg/g y 95%) se encontraron cuando se manejaron 0.025 g del material adsorbente, lo cual se verifica en la figura 4.37, en la que se observa el color de la solución más claro respecto a las otras dos, los valores más bajos se obtuvieron para la menor cantidad del adsorbente utilizado, mientras que al utilizar 0.050 g no se obtiene un valor más alto de remoción del colorante sino menor (87%).

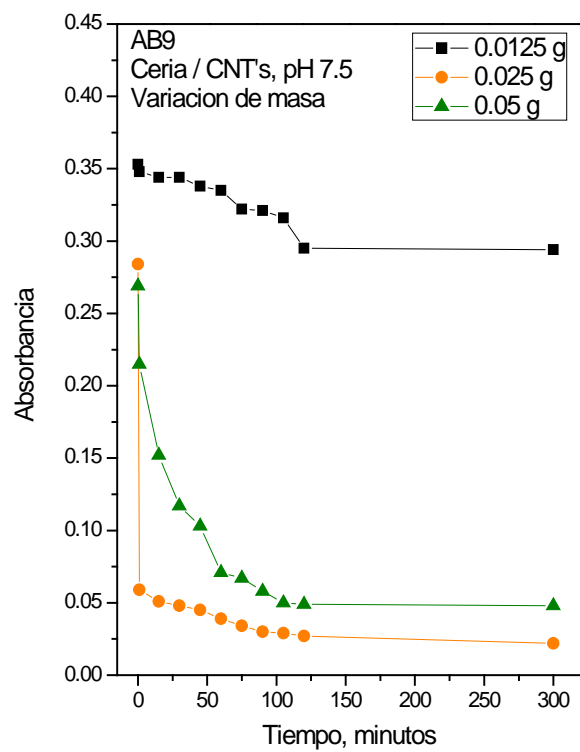


Figura 4.36 Variación de masa de las NP de ceria/ NTC a pH de 7.5.

Tabla 4.13 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de las NP de ceria/ NTC a pH de 7.5.

Masa, g	qe (mg /g)	Remoción (%)
0.0125	32	20
0.0250	76	95
0.050	35	87

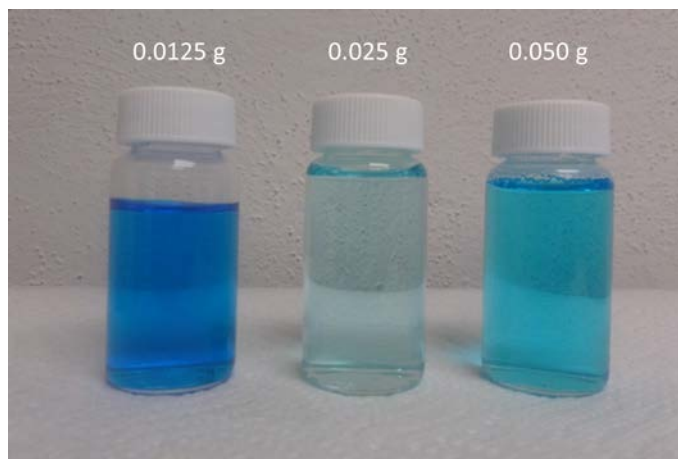


Figura 4.37 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con ceria variando la masa.

#### 4.4.2.5 Variación de pH

Una vez que se determinó la cantidad de masa a la cual se exhibieron valores más altos de la capacidad de adsorción y remoción del colorante, se procede a modificar el pH de la solución con el objetivo de encontrar las condiciones que mejoren los resultados.

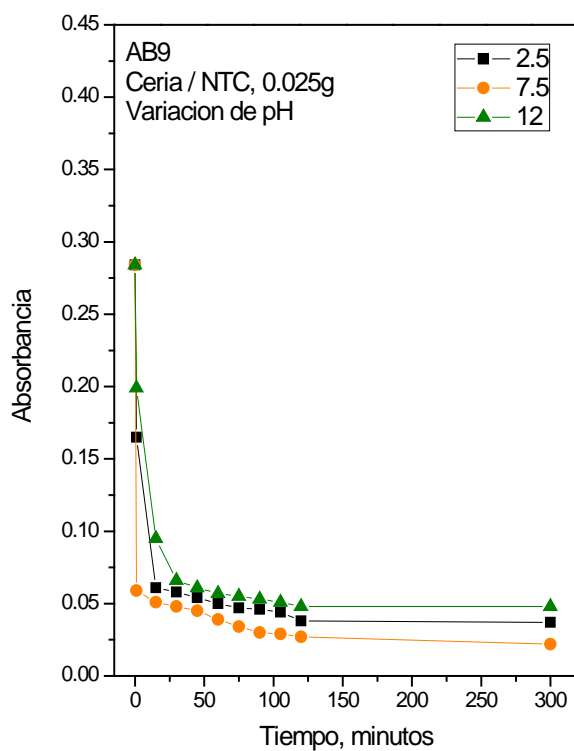


Figura 4.38 Variación de acidez de las NP de ceria/ NTC a masa constante.

En la figura 4.38 se observa que no existe variación considerable entre modificar el pH de la solución. Lo cual significa que los NTC con nanopartículas de ceria adsorberán el colorante independientemente del pH de la solución, con muy buenos resultados (remoción de 87-95%).

De la tabla 4.17 se observa que no es considerable la variación del pH de la solución en la adsorción ya que los valores de remoción y capacidad de adsorción en los tres casos son muy similares.

Tabla 4.14 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación pH NP de ceria/ NTC

<b>pH</b>	<b>qe (mg /g)</b>	<b>Remoción (%)</b>
2.5	72	90
7.5	76	95
12	70	87

En la figura 4.39 se comprueba lo que indican los valores de remoción y capacidad de adsorción al variar el pH 7.5 se observa la solución más clara y a 2.5 y 12 no existe diferencia apreciable entre ambas, lo cual concuerda con los valores obtenidos.

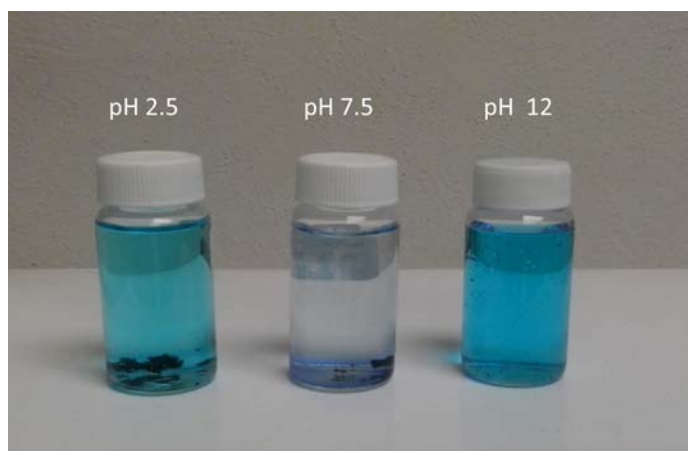


Figura 4.39 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con ceria variando el pH.

#### 4.4.2.6 Variación de masa de los NTC decorados con circonia

Al igual que con los NTC decorados con ceria, se realizó el mismo procedimiento con los NTC decorados con circonia para conocer la influencia de la variación de masa del catalizador y el pH de la solución sobre la adsorción del AB9. Se probaron tres cantidades diferentes del adsorbente (0.0125, 0.025 y 0.05 g), a un pH de la solución de 7.5.

En la figura 4.40 se observa que a valores pequeños de masa no se presenta una mayor capacidad de absorción, se presentan valores similares entre 0.025 g y 0.05 g. En la tabla 4.14 se verifica que los mejores resultados se dieron con la masa de 0.025 g (77 mg/g y 97% de remoción). En la figura 4.41 se puede observar claramente el cambio en la coloración de la solución lo que indica que con 0.025 g del adsorbente se logran valores más altos de adsorción del colorante.

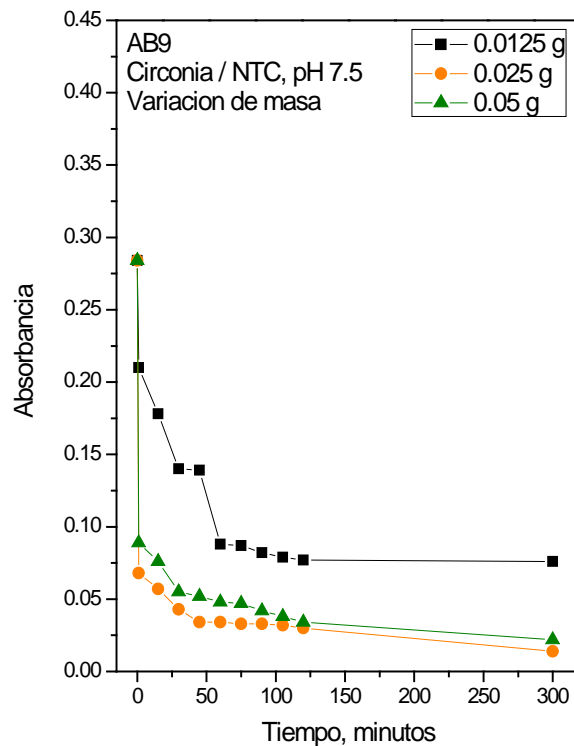


Figura 4.40 Variación de masa de las NP de circonia/ NTC a pH de 7.5.

Tabla 4.15 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación de masa de las NP de circonia/ NTC a pH de 7.5.

Masa, g	qe (mg /g)	Remoción (%)
0.0125	64	80
0.0250	77	97
0.050	75	94

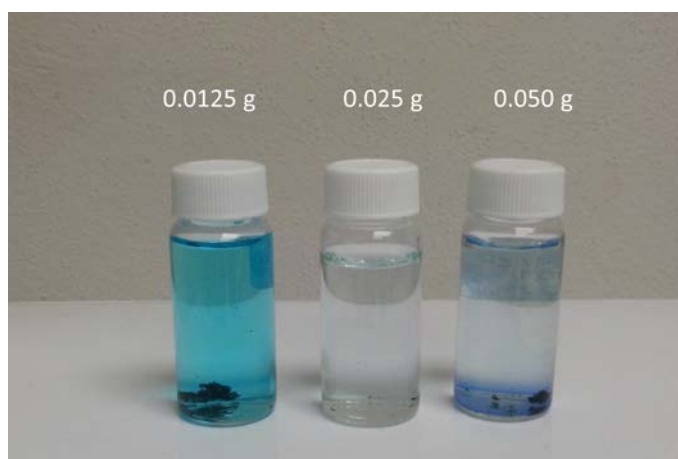


Figura 4.41 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con circonia variando la masa.

#### 4.4.2.7 Variación de pH

Se varió el pH de la solución (desde 2.5 hasta 12) de la solución en la adsorción del AB9 con las nanopartículas sobre NTC, la masa se mantuvo constante en 0.025 g.(debido a que con esta cantidad de adsorbente se obtuvieron los valores más altos de remoción del colorante). Se observa que la capacidad de adsorción no cambio de forma significativa para los casos de pH variable, con lo cual se sugiere que el pH de la solución no influye en la adsorción del AB9 utilizando nanopartículas de circonia sobre NTC (Figura 4.42). En la tabla 4.15 se observan los valores de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción, se puede observar que los valores más altos de estas variables fueron para un pH de 7.5, no habiendo diferencia considerable entre los otros valores de acidez.

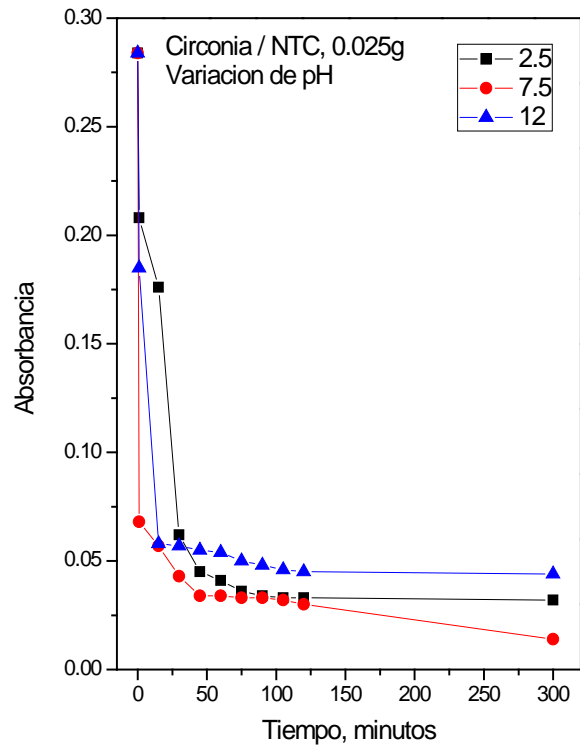


Tabla 4.16 Valores de capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción del AB9 para variación pH NP de circonia/ NTC

pH	qe (mg /g)	Remoción (%)
2.5	73	91
7.5	77	97
12	72	88

Figura 4.42 Variación de acidez de las NP de circonia/ NTC a masa constante.

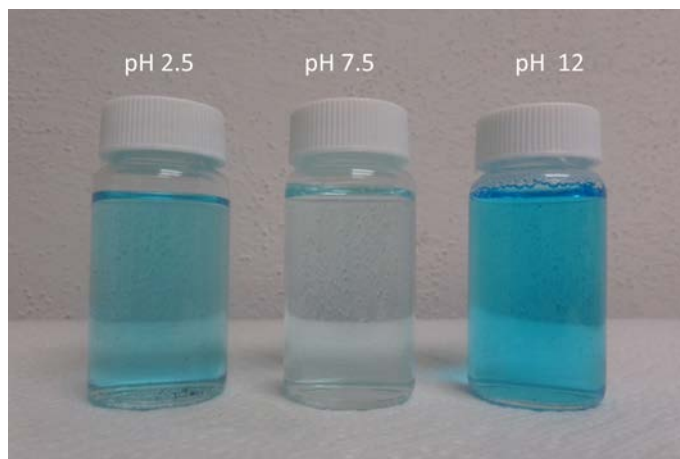


Figura 4. 43 Soluciones del colorante AB9 adsorbido con los NTC decorados con circonia variando la masa.

Se demuestra después del análisis de los dos colorantes los efectos de la naturaleza de los mismos, claramente se notan los elevados valores de la capacidad de adsorción del azul de metileno (AB9) respecto al azul brillante (AA9), esto debido a que el AB9 es un colorante catiónico con grupos básicos que presentan afinidad por los grupos carboxilos de los NTC funcionalizados favoreciendo la interacción electrostática entre estos, mientras que las nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre los NTC incrementan estas atracciones incrementando por lo tanto la adsorción del colorante. El par de electrones libres del nitrógeno de los grupos amino del AB9 es responsable de que se tenga una elevada adsorción de estos sobre los materiales ya mencionados como adsorbentes.

## Capítulo 5. Conclusiones

1. En relación a la síntesis de NTC utilizando  $\alpha$ -pineno como fuente de carbono a 800°C, las condiciones de reacción más favorables para obtener el mayor rendimiento de NTC con la mayor cristalinidad son: utilizar ferroceno como catalizador a una concentración de 0.93 g en 25 ml de  $\alpha$ -pineno y un flujo de 5 litros por minutos usando argón como gas acarreador.
2. El proceso de purificación y funcionalización de NTC utilizando el tratamiento con ácidos logra eliminar impurezas (hierro y carbón amorfo) y forma grupos carboxilo e hidroxilo sobre la superficie de los NTC con lo que se logran dispersar completamente en agua.
3. Respecto a la depositación de nanopartículas de ceria, por el método asistido por microondas se logran formar nanopartículas de ceria de tamaño homogéneo de ~1.4 nm con una dispersión homogénea sobre los NTC funcionalizados. Por el método de microemulsión inversa se forman aglomerados con un tamaño de ~18 nm y una distribución aleatoria y dispersa sobre los NTC. Esto debido a que mediante el método de microondas se logra una mayor homogeneidad de temperatura y una mayor movilidad de los cationes metálicos debido al efecto de las microondas, mientras que con el método de microemulsión inversa se presentan aglomerados debido a que no se tiene una adecuada dispersión y desdoblamiento de los NTC funcionalizados.
4. Respecto a la depositación de nanopartículas de circonia, por el método asistido por microondas se forman recubrimientos parciales de los NTC con circonia. El método de microemulsión inversa forma aglomerados de entre 20 y 50 nm muy dispersos sobre los NTC. Ocurre el mismo efecto, que en el caso de las nanopartículas de ceria, las microondas promueven la depositación de nanopartículas con menor diámetro sobre los NTC además de que permiten una mayor dispersión de estas.

5. Cuando se adsorbe el colorante AA9, los mejores valores de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) y porcentaje de remoción ocurren cuando se utilizan nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre NTC ( $q_e = 60$  mg/g y %R = 75%) y ( $q_e = 60$  mg/g y %R = 75%) respectivamente. El AA9 es un colorante con carácter ácido por lo que no presenta elevada afinidad hacia los NTC funcionalizados, ya que estos también tienen grupos ácidos. La adsorción se debe a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ .
  
6. En la adsorción del colorante AB9, los mejores resultados fueron obtenidos con las nanopartículas de circonia depositadas sobre ( $q_e = 77$  mg/g y %R = 97%) sin embargo no hay diferencia significativa entre las nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre los NTC. Esta elevada adsorción es debida a que los metales incrementan la interacción electrostática entre las nanopartículas metálicas y el colorante.

## Recomendaciones

1. Caracterización mediante XRD de las nanopartículas de circonia depositadas sobre NTC.
2. Evaluación del punto isoeléctrico de los NTC funcionalizados y de los materiales formados por nanopartículas de ceria y circonia depositadas sobre NTC.
3. Evaluación de temperatura de la solución como parámetro en la determinación de la capacidad de adsorción de los colorantes.
4. Evaluación de otro tipo de colorantes para determinar la capacidad de adsorción de los materiales utilizados en este trabajo.
5. Evaluar la adsorción de distintos metales/óxidos metálicos depositados sobre NTC.

## Referencias

1. Gupta, V.K., et al., *Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent*. RSC Advances, 2012. **2**(22): p. 8381-8389.
2. Van der Zee, F.P. and S. Villaverde, *Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies*. Water research, 2005. **39**(8): p. 1425-1440.
3. Pearce, C., J. Lloyd, and J. Guthrie, *Dyes Pigments*. 2003, **58**, 179. DOI. **10**: p. S0143-7208.
4. Dizge, N., et al., *Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(3): p. 737-746.
5. Malik, P. and S. Sanyal, *Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Separation and Purification Technology, 2004. **36**(3): p. 167-175.
6. Gupta, V., et al., *A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 891-901.
7. Mittal, A., et al., *Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **343**(2): p. 463-473.
8. Crini, G., *Bioresource Technol* 2006, **97**, 1061. CrossRef, PubMed, CAS, Web of Science® Times Cited. **222**.
9. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
10. Fagan, S.B., E. Girao, and S. AG Filho, *First principles study of 1, 2-dichlorobenzene adsorption on metallic carbon nanotubes*. International journal of quantum chemistry, 2006. **106**(13): p. 2558-2563.
11. Maruyama, S., et al., *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*. Chemical Physics Letters, 2002. **360**(3): p. 229-234.
12. Terrones, M. and H. Terrones, *Nanotubos de carbono*. Investigación y ciencia, 2004(333): p. 76-83.
13. Jung, Y.J., et al., *Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO<sub>2</sub>/Si patterns*. Nano letters, 2003. **3**(4): p. 561-564.
14. Mayne, M., et al., *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. Chemical Physics Letters, 2001. **338**(2): p. 101-107.
15. Nish, A., et al., *Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers*. Nature Nanotechnology, 2007. **2**(10): p. 640-646.
16. Andrews, R.J., C.F. Smith, and A.J. Alexander, *Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition*. Carbon, 2006. **44**(2): p. 341-347.
17. Sharon, M., et al., *Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources, 2002. **104**(1): p. 148-153.

18. Kumar, M. and Y. Ando, *Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon*. *Diamond and related materials*, 2003. **12**(10): p. 1845-1850.
19. Afre, R.A., et al., *Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies*. *Microporous and mesoporous materials*, 2006. **96**(1): p. 184-190.
20. Lara-Romero, J., et al., *Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis of a Natural Precursor: Alpha-Pinene*. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2008. **8**(12): p. 6509-6512.
21. Shirmardi, M., et al., *The adsorption of malachite green (MG) as a cationic dye onto functionalized multi walled carbon nanotubes*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013. **30**(8): p. 1603-1608.
22. Yang, K. and B. Xing, *Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application*. *Chemical reviews*, 2010. **110**(10): p. 5989-6008.
23. Zhang, R., M. Hummelgård, and H. Olin, *Simple and efficient gold nanoparticles deposition on carbon nanotubes with controllable particle sizes*. *Materials Science and Engineering: B*, 2009. **158**(1): p. 48-52.
24. Zhang, R., et al., *N-doped carbon nanotubes synthesized in high yield and decorated with CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> nanoparticles*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(35): p. 8620-8624.
25. Wu, B., et al., *Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications*. *Nano Today*, 2011. **6**(1): p. 75-90.
26. Trovarelli, A., et al., *The utilization of ceria in industrial catalysis*. *Catalysis Today*, 1999. **50**(2): p. 353-367.
27. Peng, X., et al., *Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water*. *Materials Letters*, 2005. **59**(4): p. 399-403.
28. Yao, H. and Y.F. Yao, *Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage*. *Journal of Catalysis*, 1984. **86**(2): p. 254-265.
29. Di, Z.-C., et al., *Chromium adsorption by aligned carbon nanotubes supported ceria nanoparticles*. *Chemosphere*, 2006. **62**(5): p. 861-865.
30. Duszová, A., et al., *Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008. **28**(5): p. 1023-1027.
31. Choi, W., et al., *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display*. *Applied physics letters*, 1999. **75**(20): p. 3129-3131.
32. Rajesh, B., et al., *Carbon nanotubes generated from template carbonization of polyphenyl acetylene as the support for electrooxidation of methanol*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(12): p. 2701-2708.
33. Taft, B.J., et al., *Site-specific assembly of DNA and appended cargo on arrayed carbon nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(40): p. 12750-12751.

34. Rahman, G., et al., *Dispersable carbon nanotube/gold nanohybrids: evidence for strong electronic interactions*. *Small*, 2005. **1**(5): p. 527-530.
35. Sainsbury, T., J. Stolarczyk, and D. Fitzmaurice, *An experimental and theoretical study of the self-assembly of gold nanoparticles at the surface of functionalized multiwalled carbon nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(34): p. 16310-16325.
36. Quinn, B.M., C. Dekker, and S.G. Lemay, *Electrodeposition of noble metal nanoparticles on carbon nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. **127**(17): p. 6146-6147.
37. Sivakumar, P. and V. Tricoli, *Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells*. *Electrochemical and solid-state letters*, 2006. **9**(3): p. A167-A170.
38. Zhao, D., et al., *Hydrothermal synthesis of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes in supercritical water*. *Materials Letters*, 2006. **60**(29-30): p. 3544-3547.
39. Bock, C., et al., *Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism*. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. **126**(25): p. 8028-8037.
40. Wang, J., et al., *Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst*. *Journal of Power Sources*, 2007. **171**(2): p. 331-339.
41. Zhang, D., et al., *Ultrasonic-assisted preparation of carbon nanotube/cerium oxide composites*. *Carbon*, 2006. **44**(13): p. 2853-2855.
42. Bai, J., Z. Xu, and Y. Zheng, *Microwave-polyol process for functionalizing carbon nanotubes with SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> coating*. *Chemistry Letters*, 2006. **35**(1): p. 96-97.
43. Kappe, C.O., *Controlled microwave heating in modern organic synthesis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(46): p. 6250-6284.
44. Sakthivel, M., et al., *Microwave assisted synthesis of surfactant stabilized platinum/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cell applications*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(20): p. 7083-7089.
45. Cano, M., et al., *One-step microwave synthesis of palladium-carbon nanotube hybrids with improved catalytic performance*. *Carbon*, 2011. **49**(2): p. 652-658.
46. Vaidhyanathan, B. and K. Rao, *Synthesis of Ti, Ga, and V nitrides: microwave-assisted carbothermal reduction and nitridation*. *Chemistry of Materials*, 1997. **9**(5): p. 1196-1200.
47. Hassine, N., J. Binner, and T. Cross, *Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1995. **13**(6): p. 353-358.
48. Conner, W.C., et al., *Microwave synthesis of zeolites: 1. Reactor engineering*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(37): p. 13913-13920.
49. Rao, K., et al., *Synthesis of inorganic solids using microwaves*. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(4): p. 882-895.
50. Venkataraman, K., *The chemistry of synthetic dyes*. Vol. 4. 2012: Elsevier.
51. Marcano, D., *Introducción a la Química de los Colorantes*. 2012.

52. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Vol. 4. 1998: World Scientific.
53. Lehman, J.H., et al., *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, 2011. **49**(8): p. 2581-2602.
54. Serp, P., M. Corrias, and P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2003. **253**(2): p. 337-358.
55. Planeix, J., et al., *Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(17): p. 7935-7936.
56. Cano, M., et al., *High catalytic performance of palladium nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes in alkene hydrogenation reactions*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(7): p. 1968-1972.
57. Kreupl, F., et al., *Carbon nanotubes in interconnect applications*. Microelectronic Engineering, 2002. **64**(1): p. 399-408.
58. Chen, R.J., et al., *Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003. **100**(9): p. 4984-4989.
59. Wang, Q., et al., *Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(23): p. 8821-8834.
60. Wang, C., et al., *Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes*. Nano letters, 2004. **4**(2): p. 345-348.
61. Tokarz, W., et al., *Fuel cell testing of Pt–Ru catalysts supported on differently prepared and pretreated carbon nanotubes*. Electrochimica Acta, 2013. **98**: p. 94-103.
62. Peng, Y., Y. Hu, and H. Wang, *Tribological behaviors of surfactant-functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water*. Tribology Letters, 2007. **25**(3): p. 247-253.
63. Chen, C., et al., *Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1660-1666.
64. Journet, C., et al., *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*. Nature, 1997. **388**(6644): p. 756-758.
65. Kamalakaran, R., et al., *Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis*. Applied physics letters, 2000. **77**(21): p. 3385-3387.
66. Aguilar-Elguézabal, A., et al., *Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth*. Diamond and related materials, 2006. **15**(9): p. 1329-1335.
67. Ebbesen, T. and P. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature, 1992. **358**(6383): p. 220-222.
68. Dai, H., et al., *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 1996. **260**(3): p. 471-475.
69. Endo, M., et al., *Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers*. Carbon, 1995. **33**(7): p. 873-881.

70. Bronikowski, M.J., et al., *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2001. **19**(4): p. 1800-1805.
71. Suryanarayanan, V., et al., *Porosity of core-shell nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(17): p. 2661-2666.
72. Hosseinpour, N., et al., *Asphaltene Adsorption onto Acidic/Basic Metal Oxide Nanoparticles toward in Situ Upgrading of Reservoir Oils by Nanotechnology*. Langmuir, 2013. **29**(46): p. 14135-14146.
73. Dejhosseini, M., et al., *Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water*. Energy & Fuels, 2013. **27**(8): p. 4624-4631.
74. Wei, J., et al., *Coated double-walled carbon nanotubes with ceria nanoparticles*. Materials Letters, 2005. **59**(2-3): p. 322-325.
75. Yuan, Q., et al., *Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **335**(2): p. 151-167.
76. Li, Y., et al., *Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes*. Materials Research Bulletin, 2002. **37**(2): p. 313-318.
77. Li, C., et al., *Controllable preparation and properties of composite materials based on ceria nanoparticles and carbon nanotubes*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(10): p. 2620-2625.
78. Zhang, D., et al., *Ethylene glycol reflux synthesis of carbon nanotube/ceria core-shell nanowires*. Applied Surface Science, 2009. **255**(11): p. 5789-5794.
79. Kang, J.L., et al., *In situ synthesis of ceria decorated carbon nanotubes by chemical vapor deposition*. Materials Letters, 2009. **63**(2): p. 182-184.
80. Muñoz Tabares, J.A., *UNA VISIÓN GENERAL DE LOS CERÁMICOS DE CIRCONA-ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES*. Revista Colombiana de Materiales, 2012(2).
81. Liang, B. and C. Ding, *Phase composition of nanostructured zirconia coatings deposited by air plasma spraying*. Surface and Coatings Technology, 2005. **191**(2): p. 267-273.
82. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25.
83. Shukla, S. and S. Seal, *Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia*. International materials reviews, 2005. **50**(1): p. 45-64.
84. Mazaheri, M., et al., *Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: outstanding mechanical properties in a wide range of temperature*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(7): p. 939-945.
85. Rao, C., B. Satishkumar, and A. Govindaraj, *Zirconia nanotubes*. Chem. Commun., 1997(16): p. 1581-1582.
86. Datye, A., et al., *Synthesis, microstructure and mechanical properties of Yttria Stabilized Zirconia (3YTZP)-Multi-Walled Nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on Zirconia particles*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(14): p. 2086-2092.

87. Bradshaw, S., E. Van Wyk, and J. De Swardt, *Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy(South Africa), 1998. **98**(4): p. 201-210.
88. Murugan, A.V., et al., *Dimensionally modulated, single-crystalline LiMPO<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, and Ni) with nano-thumblike shapes for high-power energy storage*. Inorganic chemistry, 2009. **48**(3): p. 946-952.
89. Gupta, V.K., et al., *Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2013. **193–194**(0): p. 24-34.
90. Zhu, D., et al., *Evidence for  $\pi$ - $\pi$  electron donor-acceptor interactions between  $\pi$ -donor aromatic compounds and  $\pi$ -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption*. Environmental science & technology, 2004. **38**(16): p. 4361-4368.
91. Yao, Y., et al., *Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes*. Bioresource Technology, 2010. **101**(9): p. 3040-3046.
92. Yao, Y., et al., *Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(1): p. 82-89.
93. Wu, C.-H., *Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **144**(1–2): p. 93-100.
94. Ghaedi, M., et al., *Comparison of activated carbon, multiwalled carbon nanotubes, and cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Safranin O*. Spectroscopy Letters, 2012. **45**(7): p. 500-510.
95. Yao, Y., et al., *Adsorption of methyl violet onto multi-walled carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and modeling*. Fresenius Environmental Bulletin, 2010. **19**(5): p. 854-861.
96. Machado, F.M., et al., *Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(3): p. 1122-1131.
97. Ghaedi, M., A. Hassanzadeh, and S.N. Kokhdan, *Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for the kinetic and equilibrium study of the removal of Alizarin Red S and Morin*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. **56**(5): p. 2511-2520.
98. Konicki, W., et al., *Adsorption of anionic dye Direct Red 23 onto magnetic multi-walled carbon nanotubes-Fe<sub>3</sub>C nanocomposite: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*. Chemical Engineering Journal, 2012. **210**: p. 87-95.
99. Shahryari, Z., A.S. Goharrizi, and M. Azadi, *Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes*. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering, 2010. **2147483647**(2): p. 016-028.
100. Pease, R. and W. Nixon, *High resolution scanning electron microscopy*. Journal of Scientific Instruments, 1965. **42**(2): p. 81.
101. Olsen, E.D., *Métodos ópticos de análisis*. 1990: Reverté.
102. Rollet, A. and R. Bouaziz, *L'Analyse Thermique (2 tomes)*. Gauthier-Villars, Paris, 1972.

103. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 1978: Wiley Online Library.
104. Abril, N. and A. Bárcena, *Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Universidad de Rabanales, departamento de bioquímica y biología molecular, 2000.
105. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006. **128**: p. 37-46.
106. Malard, L., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. *Physics Reports*, 2009. **473**(5): p. 51-87.
107. Donato, M., et al., *Optimisation of gas mixture composition for the preparation of high quality MWCNT by catalytically assisted CVD*. *Diamond and related materials*, 2007. **16**(4): p. 1095-1100.
108. Donato, M., et al., *Experiments on C nanotubes synthesis by Fe-assisted ethane decomposition*. *Diamond and related materials*, 2008. **17**(3): p. 318-324.
109. Gong, Q.-M., et al., *The effect of high-temperature annealing on the structure and electrical properties of well-aligned carbon nanotubes*. *Materials Research Bulletin*, 2007. **42**(3): p. 474-481.
110. Singh, D.K., P. Iyer, and P. Giri, *Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies*. *Diamond and related materials*, 2010. **19**(10): p. 1281-1288.
111. Kim, N.S., et al., *Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(35): p. 9249-9255.
112. McKee, G.S., C.P. Deck, and K.S. Vecchio, *Dimensional control of multi-walled carbon nanotubes in floating-catalyst CVD synthesis*. *Carbon*, 2009. **47**(8): p. 2085-2094.
113. Raji, K. and C.B. Sobhan, *Simulation and modeling of carbon nanotube synthesis: current trends and investigations*. *Nanotechnology Reviews*, 2013. **2**(1): p. 73-105.
114. Lambert, J.B., et al., *Introduction to organic spectroscopy*. 1987: Macmillan New York.
115. Pan, B. and B. Xing, *Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes*. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(24): p. 9005-9013.