



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

POSGRADO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

**“Análisis de la estabilidad de nanotubos de
carbono en función de la composición química
del agua”**

Tesis que presenta

Lic. Felipe de Jesús Barraza García

Para obtener el grado de

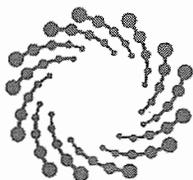
Maestro(a) en Geociencias Aplicadas

Director (Codirectores) de la Tesis:

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., 06 de septiembre de 2019



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Análisis de la estabilidad de nanotubos de carbono en función de la composición química del agua**" presentada para obtener el Grado de Maestro en Geociencias Aplicadas, fue elaborada por **Felipe de Jesús Barraza García** y aprobada el diez de septiembre del dos mil diecinueve por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas
Codirectora de la tesis

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Codirector de la tesis

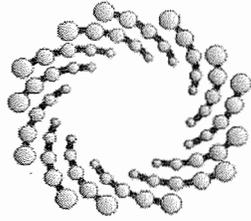
Dra. Jeanny Lucero Hernández Martínez
Miembro del Comité Tutorial



CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Hidrogeoquímica aplicada de la División de Geociencias Aplicadas, así como del Laboratorio de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Nadia Valentina Martínez Villegas y Emilio Muñoz Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de registro 636038 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C con número de registro 171062.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 047 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 10 días del mes de septiembre del año 2019, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas	Presidenta	IPICYT
Dr. Emilio Muñoz Sandoval	Secretario	IPICYT
Dra. Jejanny Lucero Hernández Martínez	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó el C.

Felipe de Jesús Barraza García

sobre la Tesis intitulada:

Análisis de la estabilidad de nanotubos de carbono en función de la composición química del agua

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas
Dr. Emilio Muñoz Sandoval

El Jurado, después de deliberar, determinó

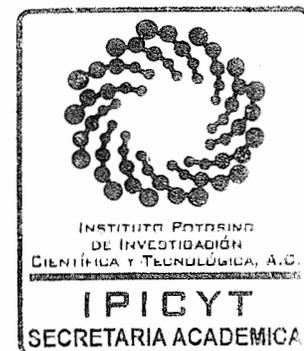
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:15 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 10 días del mes de septiembre de 2019.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Márcial Bonilla Marín
Secretario Académico



DEDICATORIAS

Este trabajo se lo dedico a todas las personas que han puesto su confianza en mí, a toda mi familia y en especial a Verónica y a nuestras 2 mascotas Cassie y Siri, gracias por motivarme a salir de mi zona de confort y animarme a venir a San Luis Potosí a realizar la maestría. De igual manera a mi madre, que en paz descansa y de la que espero siga y continúe apoyándome desde las estrellas. Finalmente, una dedicatoria general a mis compañeros de maestría y profesores.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas y al Dr. Emilio Muñoz Sandoval por confiar en mí para la realización de este trabajo de tesis, por acogerme como su alumno y por los consejos que me brindaron siempre que los necesité. De igual manera, gracias a la posdoctorante Dra. Jejanny Lucero Hernández Martínez por cuidar y estar siempre detrás de mí, promoviendo que continuará adelante con sus consejos, revisiones y apoyo en general. Al Dr. Florentino López Urías por estar siempre disponible para la revisión de resúmenes, tesis, etc.

Agradezco a mi familia por comprender mi decisión de continuar con mis estudios fuera de la ciudad razón, por la cual me ausente en este periodo, pero los sigo llevando conmigo a todos lados. A la familia de Verónica por apoyarnos y recibirnos en cada una de nuestras visitas a zacatecas.

También agradezco a mis compañeros de los dos laboratorios en los que me desarrollé; por el lado del Laboratorio de Hidrogeoquímica aplicada agradezco a mis compañeros Jazmín, Rodrigo, Cristian, JJ y Andrea, por lado del grupo de Nanoestructuras de Carbono y Sistemas Laminares a Juan, Alex, Verónica y Brenda por su apoyo, sobretodo siempre que ocupe consejo en las caracterizaciones.

A la Dra. Sandra Pérez Miranda por ayudarme a conseguir un reactivo necesario para este trabajo.

A la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, la M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y el Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por su apoyo en las caracterizaciones y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus inhalaciones.

Y finalmente agradezco al CONACYT por la otorgación de la beca de Maestría, al IPICYT y, en especial, a la División de Geociencias Aplicadas por darme la oportunidad de dar este primer paso como investigador al concederme la oportunidad de formarme en esta institución.

CONTENIDO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	II
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	III
DEDICATORIAS	V
AGRADECIMIENTOS	VI
CONTENIDO	VII
LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ANEXOS	XIV
ABREVIATURAS	XV
GLOSARIO	XVI
RESUMEN	XVIII
ABSTRACT	XX
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Nanomateriales en el ambiente	1
1.2 El destino de nanomateriales en el agua	3
1.3 Nanotubos de carbono en el agua	4
1.4 Planteamiento del problema	9
1.5 Preguntas de investigación	10
1.6 Hipótesis	10
1.7 Justificación	10
1.8 Objetivos	11
1.8.1 Objetivo general	11
1.8.2 Objetivos específicos	11
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO	12
2.1 Nanomateriales	12
2.1.1 Nanomateriales de Carbono	13
2.1.2 Nanotubos de Carbono (propiedades y aplicaciones)	13

2.1.3 Propiedades de los Nanotubos de Carbono.....	15
2.1.4 Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono.....	17
2.1.5 Métodos de síntesis	17
2.1.6 Nanotubos de carbono a partir de recursos naturales.	19
2.2 Hidrósfera: Distribución y evolución del agua.	20
2.2.1 Hidrósfera.....	20
2.2.2 Distribución del agua.....	20
2.2.3 Ciclo del agua	21
2.2.4 Evolución geoquímica del agua	22
2.2.5 Principales componentes químicos del agua	26
2.2.6 Parámetros del agua	28
2.3 Análisis Hidrogeoquímico	31
2.3.1 Balance iónico.....	31
2.3.2 Familias de agua por iones dominantes.....	31
2.3.3 Suspensiones coloidales.....	33
2.4 El suelo	36
2.4.1 Fracción mineral del suelo	36
2.5 Técnicas de caracterización de materiales	38
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	47
3.1 Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono.....	47
3.1.1 Síntesis de nanotubos de carbono.....	47
3.1.2 Tratamiento con ácidos fuertes	48
3.1.3 Caracterización de nanotubos de carbono.....	49
3.2 Preparación de suspensiones estables de NTC a partir de surfactantes.....	50
3.3 Estabilidad de NTC en función de la concentración de materia orgánica disuelta.	53
*Concentración del estándar de ácido tánico: 1 mg/mL.....	54
3.4 Estabilidad de NTC en función de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ y Na ⁺	54

3.5 Estabilidad de NTC en función de aguas reconstituidas.....	56
3.6 Síntesis de nanotubos de carbono utilizando un suelo como catalizador. ...	60
3.7 Software utilizado	63
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
4.1 Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono.....	64
4.2 Suspensiones de NTC a partir de surfactantes	66
4.3 Estabilidad de NTC en función de la concentración de materia orgánica disuelta	66
4.4 Estabilidad de NTC en función de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ y Na ⁺	69
4.5 Estabilidad de NTC en función del tipo de agua	74
4.5.1 Estabilidad de NTC en aguas Sulfatadas magnésicas.....	74
4.5.2 Estabilidad en aguas Cloruradas sódicas	75
4.5.3 Estabilidad en aguas Carbonatadas sódicas	75
4.5.4 Estabilidad en aguas Carbonatadas cálcicas.....	76
4.5.5 Generalidades.....	77
4.6 Síntesis de nanotubos de carbono utilizando un suelo como catalizador. ...	81
4.6.1 Caracterización de muestra de suelo.	81
4.6.2 Caracterización muestra de nanotubos.....	83
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	85
PERSPECTIVAS.....	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
Anexo 1	98
Anexo 2	100
Anexo 3	102
Anexo 4	104

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades de NTC de una sola capa (Modificado de (Al-Rabadi and Mousa, 2012))	15
Tabla 2 Minerales primarios y secundarios encontrados en el suelo, listados en orden decreciente conforme a la resistencia al intemperismo.....	37
Tabla 3 Condiciones de síntesis.	48
Tabla 4 Condiciones de tratamiento ácido.....	49
Tabla 5 Características de los Surfactantes utilizados.....	51
Tabla 6 Cantidades de NTC, estándar de ácido tánico y volumen de agua utilizadas para determinar la estabilidad de NTC en ácido tánico.....	54
Tabla 7 Cantidades de NTC, estándar de ácido tánico y volumen de agua utilizadas para determinar la estabilidad de NTC en ácido tánico.....	55
Tabla 8 Sales utilizadas para la modelación de diferentes familias y/o tipos de agua reconstituidas. En este ejercicio, la sal principal aporta más del 50% de los equivalentes del catión principal para considerarse dentro de la familia de agua, mientras que la sal secundaria aporta los equivalentes necesarios para modelar el segundo catión mayoritario en esa familia de agua.	56
Tabla 9 Cantidad de sales utilizadas para la preparación de 100 mL de agua reconstituida de los diferentes tipos de agua. Este esquema de trabajo y cantidades fue seleccionado para minimizar la cantidad de pipeteo y facilitar la logística del trabajo. La preparación de 100 mL de aguas reconstituidas fueron suficientes para la preparación de los triplicados	58
Tabla 10 Cantidades de NTC suspendidos en surfactante y volumen de agua modelo y/o reconstituida utilizadas para analizar la estabilidad de NTC en función de la composición química del agua para cada tipo de agua. En esta tabla sólo se muestra un conjunto de experimentos. No obstante, la misma preparación se utilizó para los 4 diferentes tipos/familias de agua. En cada tipo/familia de agua se utilizó un blanco de agua desionizada y un blanco de agua reconstituida. El primero sirvió de blanco para las mediciones de absorbancia mientras que el segundo sirvió para eliminar cualquier posible interferencia de los cationes en las mediciones de absorbancia.....	60
Tabla 11 Características de las suspensiones surfactantes utilizadas	66
Tabla 12 Estabilidad en soluciones de ácido tánico.....	66
Tabla 13 Estabilidad de NTC en presencia de Ca ²⁺ , Mg ²⁺ y Na ⁺	72
Tabla 14 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo sulfatadas magnésicas.....	74
Tabla 15 <i>Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo cloruradas sódicas</i>	75
Tabla 16 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo carbonatadas sódicas.	76
Tabla 17 <i>Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo carbonatadas cálcicas</i>	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Descripción esquemática de los principales parámetros determinantes del comportamiento de nanopartículas en matrices acuáticas. 1. Coloides naturales del suelo. 2. Lixiviación de nanopartículas a partir de desechos. 3. Homoagregación. 4. Dispersión. 5. Sedimentación. 6. Heteroagregación. 7. Exclusión por tamaño. 8. Straining (coladura). 9. Deposición. 10. Transporte convectivo. (Cornelis et al., 2014).	2
Figura 2 Funciones derivadas de las propiedades superficiales en NTC en tecnologías de purificación de agua (modificado de (Das et al., 2014a).	5
Figura 3 Transporte , transformación y movimiento de los NTCs dentro de matrices ambientales. (Das et al., 2014a).	7
Figura 4 Representación gráfica de los diferentes tipos de nanopartículas utilizados en aplicaciones biomédicas.....	13
Figura 5 Representación gráfica de los diferentes tipos de nanomateriales de carbono junto con el tipo de hibridación que presentan, así como la estructura a la cual pertenecen. (modificado de (Yan et al., 2016))......	13
Figura 6 Representación de las estructuras correspondientes a SWCNT y MWCNT. Tomado de (Ribeiro et al., 2017)	15
Figura 7 Modelos moleculares representando esquemáticamente : a(dopaje endohedral, (b) dopaje exohedral o intercalación y (c) dopaje en plano o sustitucional en DWNT(nanotubos de doble capa) (Terrones et al., 2008).	16
Figura 8 Ejemplos de las aplicaciones potenciales a partir de compuestos de nanotubos de carbono (Chen et al., 2018).	17
Figura 9 Sistema de Deposición química de vapor de doble horno. Es posible observar el nebulizador el cual se encarga por medio de ultrasonido de transformar el precursor de carbono en nanogotas que serán transportadas por el gas de arrastre del sistema hasta a la sección más catalítica de este.	19
Figura 10 Distribución del agua total disponible en la tierra. (Weil and C Brady, 2016).	21
Figura 11 El ciclo hidrológico. Cerca del 85% de la evaporación y el 77% de la precipitación ocurre en áreas del océano, y cerca del 65% de la precipitación en tierra es infiltrada por el suelo en su viaje de regreso al mar (Weil and C Brady, 2016).	22
Figura 12 Secuencia de Cheboratev: el anión (azul) o catión (rojo) predominante evolucionará en función del recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero.	24
Figura 13 Efectos y manifestaciones de los flujos regionales y locales en función de las características de la cuenca (Tóth, 1999).	25
Figura 14 Estructura de un típico diagrama de piper. Se puede ver al centro los diferentes tipos de familias de agua resultantes del análisis en función de su composición iónica.	33
Figura 15 Fenómeno de sedimentación en una solución coloidal estable, este tipo de interacciones se produce debido a las interacciones de superficie de las partículas coloidales y los diferentes coagulantes.....	34
Figura 16 a) Reducción de la doble capa eléctrica, el potencial eléctrico disminuye desde un valor $\psi (0)$ hasta cero en función del radio del catión. Las	

concentraciones de cationes en el modelo están dictadas por la magnitud de su carga superficial; b) mecanismo de coagulación, mientras que el grosor de la doble capa eléctrica va disminuyendo las partículas empiezan a colisionar hasta unirse a lo que se denomina coagulación causando la sedimentación de las partículas.... 35

Figura 17 Composición de un suelo en proporciones ideales. Las fracciones minerales y la materia orgánica conforman la fracción sólida del suelo; el aire y el agua conforman el espacio poroso del suelo. 36

Figura 18 Estructura básica de un microscopio electrónico de barrido. 39

Figura 19 MEB FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 40

Figura 20 Equipo de Análisis termo gravimétrico TGA 4000. 41

Figura 21 Transiciones energéticas de la materia/ Estados vibracionales. 42

Figura 22 Espectrómetro InVia: MICRORAMAN:RENISHAW 43

Figura 23 Características básicas en una medición por DRX..... 44

Figura 24 Difractómetro de Rayos-X SmartLab RIGAKU. 44

Figura 25 Rango espectral del espectro ultravioleta-visible. 45

Figura 26 Espectrofotómetro SPECTRONIC™ 200. 46

Figura 27 Esquema del sistema AACVD. Para iniciar el sistema se espera a que los hornos lleguen a la temperatura de síntesis, luego se tiene un periodo estabilización de temperatura de 5 minutos y posteriormente gracias al gas de arrastre es que la solución precursora interactúa al interior del reactor. 48

Figura 28 Proceso llevado a cabo para la obtención de suspensiones estables de NTC 51

Figura 29 Suspensiones patrón de NTC obtenidas (SDS, CTAB y Tx-100 respectivamente)..... 52

Figura 30 Curvas de calibración para nuestras suspensiones patrón 52

Figura 31 Método utilizado para el análisis de NTC en función de la concentración de ácido tánico. 53

Figura 32 Método utilizado para el análisis de NTC en función de la concentración de aniones principales: Ca^{2+} , Mg^{2+} , y Na^+ 55

Figura 33 Diagrama de piper mostrando las 4 familias de agua utilizados en este trabajo para investigar la estabilidad de NTC en función de la composición química del agua. 57

Figura 34 Método utilizado para el análisis de NTC en función de aguas reconstituidas. 60

Figura 35 Representación espacial de la muestra de suelo (a-d) recolectada en el municipio de Zaragoza en el estado de San Luis Potosí, México. El área muestreada en cuestión se representa también (e) 61

Figura 36 Condiciones para síntesis a partir de suelo 62

Figura 37 Representación esquemática de los pasos seguidos para la producción de NTC. 63

Figura 38 Imágenes SEM para la muestra S1-Tol-Ox producidos a partir de Tolueno y Ferroceno, tomadas a 250X (a), 25,000X (b,c) y 50,000X (d). 65

Figura 39 Estabilidad de NTC en función de la concentración de ácido tánico (AT). 67

Figura 40 Absorbancias a 800 nm de suspensiones de NTC en función de la concentración de ácido tánico. (Lin and Xing, 2008). 68

Figura 41 Representación gráfica del cambio de la estabilidad en función de la materia orgánica. La estabilidad de NTC es muy claramente evidente a partir de concentraciones de ácido tánico >10 mg/L.	68
Figura 42 Suspensiones de NTC en ausencia y presencia de Ca^{2+} . B1y B2 son los blancos experimentales (B1=NTC+H ₂ O y B2=H ₂ O+Ca ²⁺), mientras que C1 a C6 son los experimentos con las diferentes concentraciones de Ca^{2+} . Experimentos similares se desarrollaron para Mg^{2+} y Na^{2+}	69
Figura 43 Estabilidad de las suspensiones de NTC en función de la concentración de Ca^{2+} Mg^{2+} y Na^{+}	70
Figura 44 Fuerza iónica de las suspensiones de NTC en los experimentos en función de la concentración de catión para todos los surfactantes.	70
Figura 45 Mecanismo de acción de surfactantes en suspensiones de NTC.	72
Figura 46 Muestras de NTC suspendidos inicialmente en CTAB en donde se observa sedimentación de los NTC después del tiempo de reposo (48 h)	74
Figura 47 Muestra HCO ₃ -Ca_6. Es posible observar que el Ca^{2+} no se encuentra por completo disponible en la solución debido a la poca solubilidad de la sal.	77
Figura 48 Estabilidad de NTC en función de la concentración del catión mayoritario principal en modelos de agua reconstituidas.....	77
Figura 49 Estabilidad de NTC en función de la concentración de cationes y aniones mayoritarios principales para cada tipo de agua y diferentes surfactantes.	78
Figura 50 Estabilidad de NTC en función de la Fuerza iónica.....	78
Figura 51 Clasificación hidrogeoquímica en diagrama de Piper de las muestras de aguas reconstituidas. El radio del círculo es proporcional a la estabilidad de NTC en suspensión.	79
Figura 52 Caracterizaciones realizadas a nuestra muestra de suelo (a) con la finalidad de caracterizar su composición y estructura. (b)FRX, (c)MEB, (d)DRX, (e)Raman, (f)TGA.....	82
Figura 53 Caracterizaciones realizadas a nuestra muestra de NTC con la finalidad de caracterizar su composición y estructura. (a)MEB, (b)MET, (c)DRX, (d)Raman, (e)TGA.	84

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1	98
Anexo 2	100
Anexo 3	102
Anexo 4	104

ABREVIATURAS

NTC	Nanotubos de carbono
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
N-MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno
Tx-100	Polietilenglicol octifenil éter
SDS	Duodecil sulfato de sodio
CTAB	Bromuro de cetiltrimetil amonio
DOM	Materia orgánica disuelta (por sus siglas en ingles)
NOM	Materia orgánica natural (por sus siglas en ingles)
CCC	Concentración critica de coagulación
CVD	Depósito químico de vapor

GLOSARIO

Nanotecnología. Es una rama de la tecnología que se enfoca en la manipulación de la materia en una escala atómica, molecular y hasta supramolecular con el fin de aplicar la ciencia en la resolución de problemas concretos.

Catalizador. Sustancia química, simple o compuesta que modifica la velocidad de una reacción química sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma.

Síntesis. Es la ejecución artificial de reacciones químicas útiles con el fin de obtener uno o varios productos. En esta se implica el uso de uno o más compuestos conocidos como reactantes o reactivos que sufrirán una transformación cuando se sometan a ciertas condiciones.

Hidrofóbico. En un contexto fisicoquímico, el término hace referencia a aquellas sustancias que son repelidas por el agua y por tanto no se pueden mezclar en ella.

Hidrofílico. En un contexto fisicoquímica, el término hace referencia a aquellas sustancias que tienen afinidad por el agua.

Suspensión. Es una mezcla heterogénea formada por un sólido en polvo o a través de partículas no solubles (fase dispersa) que se dispersan en un medio líquido (fase dispersora).

Coloide. Es una mezcla en la cual una sustancia de partículas insolubles dispersadas microscópicamente se suspende a través de otra sustancia. A la sustancia dispersa se le llama coloide, mientras que a la mezcla global se le refiere como suspensión coloidal.

Micela. Se denomina micela al conjunto de moléculas que constituye una de las fases de los coloides. En la formación de una micela, las moléculas se enlazan entre sí por sus extremos hidrófobos que corresponden a las cadenas hidrocarbonadas, mientras que sus extremos hidrófilos se repelen entre sí.

Surfactante. Llamados también tensoactivos, son sustancias que, disminuyendo la tensión superficial afectan la superficie de contacto entre dos fases causando repulsión entre estas.

Surfactante aniónico. Por definición, la parte hidrofílica de la molécula del surfactante posee una carga negativa. Esta puede ser por lo general un grupo carboxilato, sulfato, sulfonato o fosfato. Entre todos los surfactantes, los aniónicos son los que más se producen a escala industrial.

Surfactante no iónico. Por definición, los surfactantes no iónicos son surfactantes los cuales no contienen grupos funcionales disociables (ionizables) y, por lo tanto, no se disocian en el agua como iones.

Surfactante catiónico. Por definición la parte hidrofílica de estos surfactantes posee una carga positiva. Estos tensoactivos suelen tener una alta adherencia en diferentes sustratos y un alta “persistencia”. La parte catiónica suele consistir en aminas de cadena larga y sus sales, así como aminas cuaternarias y imidazolinás. Tienen propiedades bactericidas y pueden matar diferentes microorganismos o retrasar su crecimiento,

RESUMEN

El estudio de nanotubos de carbono en agua se ha tornado relevante en los últimos años. No obstante, a la fecha, no existen estudios que analicen la estabilidad de los NTC en diferentes tipos de agua. Por tal motivo, se investigó sistemáticamente la estabilidad de los nanotubos de carbono en agua en función de la composición química del agua. Para dicho efecto, se sintetizaron nanotubos de carbono de pared múltiple mediante la técnica de depósito químico de vapor. Dichos nanotubos se suspendieron en soluciones de ácido tánico (a 10 diferentes concentraciones: 0-500 mg/L), en soluciones acuosas de Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ (a 6 diferentes concentraciones: 0-160 mg/L) y en modelos de aguas reconstituidas (carbonatadas-cálcicas, carbonatadas-sódicas, sulfatadas-magnésicas y cloruradas-sódicas). Para los dos últimos experimentos, los nanotubos de carbono se suspendieron, previamente, en 3 diferentes surfactantes (aniónico: SDS; no iónico: Tx-100 y catiónico: CTAB) a fin de simular la entrada de nanotubos de carbono comerciales a un sistema acuoso. En todos los casos, se determinó la estabilidad de los nanotubos de carbono en agua por espectroscopia Uv-Vis a 800 nm.

Los resultados mostraron que el ácido tánico es capaz de estabilizar nanotubos de carbono en agua a partir de los 10 mg/L. No obstante, la estabilidad de los nanotubos de carbono decrece en presencia de los cationes mayoritarios del agua ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+}$), disminución que es mayor para los NTC suspendidos en CTAB. En los modelos de aguas reconstituidas, la estabilidad de los nanotubos de carbono se mantiene en aguas de tipo carbonatadas-cálcicas, decrece en aguas de tipo carbonatadas-sódicas, y cloruradas-sódicas y decae en aguas de tipo sulfatadas-magnésicas. Es decir, en modelos de agua de tipo sulfatadas-magnésicas, los nanotubos de carbono sedimentan, mientras en modelos de agua tipo carbonatadas-sódicas y cloruradas-sódicas los nanotubos de carbono se mantienen, parcialmente en la columna de agua. Por otro lado, en las que aguas carbonatadas-cálcicas los nanotubos tienden a mantenerse en suspensión. Adicionalmente, observamos que los nanotubos de carbono que son añadidos a

los sistemas acuosos suspendidos en surfactantes aniónicos tienden a ser más estables en el agua que los añadidos en surfactantes no iónicos y catiónicos, mostrando un comportamiento intermedio en surfactantes no iónicos y sedimentación en surfactantes catiónicos. En conclusión, los resultados de esta tesis sugieren que el carbono orgánico disuelto en aguas naturales puede ser capaz de suspender nanotubos de carbono en la columna de agua, mientras que los cationes (y los aniones mayoritarios en el caso de surfactantes catiónicos) tienden a sedimentar los nanotubos de carbono que entran al agua, sobretodo en la presencia de surfactantes de tipo catiónico. Este es uno de los primeros trabajos donde se estudia la estabilidad de nanotubos de carbono en soluciones acuosas, obteniendo resultados que ayudaran al entendimiento del papel de la composición química del agua, en el transporte y comportamiento de nanotubos de carbono en posibles escenarios ambientales.

Adicionalmente, se produjo nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-DN) usando como catalizador el suelo Leptosol proveniente de la Sierra Álvarez en San Luis Potosí, para que en un futuro se estudie la estabilidad de este tipo de nanomateriales de carbono en función de la composición química del agua.

PALABRAS CLAVE: Hidrogeoquímica, Suelo, Surfactante, Coloide

ABSTRACT

The study of carbon nanotubes in water has become relevant in recent years. Currently, no studies analyzing the stability of carbon nanotubes in different types of water are available in the literature. For this reason, the stability of carbon nanotubes in water was systematically investigated as a function of water chemical composition. For doing so, multiple wall carbon nanotubes were synthesized by the chemical vapor deposition technique. Nanotubes were suspended in solutions of tannic acid (at 10 different concentrations: 0-500 mg / L), in aqueous solutions of Ca^{2+} , Mg^{2+} or Na^+ (at 6 different concentrations: 0-160 mg / L) and in reconstituted water models (carbonated-calcium, carbonated-sodium, sulfated-magnesium and chlorinated-sodium). For the last two experiments, carbon nanotubes were previously suspended in 3 different surfactants (anionic: SDS; non-ionic: Tx-100 and cationic: CTAB) in order to simulate the input of commercial carbon nanotubes into aqueous systems. In all cases, the stability of carbon nanotubes in water was determined by Uv-Vis spectroscopy at 800 nm. Results from this study showed that tannic acid stabilizes carbon nanotubes in water at 10 mg/L. On the other hand, carbon nanotube stability decreases in the presence of major cations ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+}$), decrease that is greater for NTCs suspended in CTAB. In reconstituted water models, carbon nanotube stability remains in carbonate calcium water, decreases in carbonate sodium and chloride sodium water and decays in sulfate magnesium water. That is, in sulfate magnesium water, carbon nanotubes settle, while in carbonate sodium and chloride sodium water carbon nanotubes partially remain in suspension in the water column. In carbonate calcium water, carbon nanotubes tend to remain in suspension. Additionally, we observed that when carbon nanotubes were input to aqueous systems suspended in anionic surfactants, they tend to be more stable in water than when they are input suspended in no-ionic and cationic surfactants. In conclusion, the results from this thesis suggest that dissolved organic carbon in natural waters may be able to suspend carbon nanotubes in the water column, while major water cations tend to sediment carbon nanotubes, especially when they enter aqueous systems

suspended in cationic surfactants. The results of this work contribute to understanding the behavior of carbon nanotubes in aqueous environmental matrices, where studies are very scarce. Additionally, carbon nanotubes doped with nitrogen were also produced using as a catalyst a Leptosol from the Sierra Álvarez in San Luis Potosí, which will be studied later to determine its stability depending on the chemical composition of the water.

KEY WORDS: Hydrogeochemistry, Soil, Surfactant, Colloid.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Nanomateriales en el ambiente

Gracias a los avances de la nanotecnología se han desarrollado diferentes materiales para la purificación de agua. Estos nanomateriales se han fabricado con características tales que son útiles en adsorción de contaminantes, tratamiento de agua, etc. Entre las nanopartículas más usadas se encuentran las derivadas de metales (plata, titanio y oro) y sus óxidos, las cuales se han utilizado ampliamente para la remediación ambiental. Además, nuevos materiales como el grafeno y los nanotubos de carbono (NTC) han tenido un gran auge debido a sus excelentes capacidades de adsorción y desalinización de agua (Mishra and Ramaprabhu, 2011). Esto ha hecho que la producción de nanomateriales aumenta constantemente debido a sus nuevas y beneficiosas propiedades. Por lo que es de esperar que el aumento de producción aumente también la emisión de nano partículas al ambiente (Nowack and Bucheli, 2007),

Según el modo de aplicación y las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales, es que estos pueden llegar a diferentes sistemas ambientes (por ejemplo, suelo aire, agua) a través del manejo o liberación accidental (vertederos de agua (Gottschalk and Nowack, 2011).

La liberación de ENM de fuentes puntuales o difusas puede tener lugar como partículas primarias, aglomerados, agregados, incrustados en una matriz o recubiertos con diferentes moléculas y sustancias (**Figura 1**) (Nowack y Bucheli, 2007). Las vías de exposición directa de ENM en el caso de los suelos ocurren cuando los nanomateriales se usan como fertilizante (DeRosa et al., 2010), pesticidas (Zhang, 2003), para la remediación de suelos contaminados (Grieger et al., 2011) o como liberación accidental.

Su comportamiento puede variar en función del ambiente y los coloides naturales del sistema, generando diferentes tipos de interacciones como se observa en la Figura 1. Estos procesos abarcan, desde interacciones de homoagregación (entre un mismo tipo de partículas), hasta de heteroagregación (diferente tipo de partículas), que a su vez interactuaran con el medio acuático, como con el sólido.

Las implicaciones que puedan tener las nanopartículas en los ambientes acuáticos dependerán de la partícula que este interaccionando, así como de la estabilidad de estas partículas en el medio.

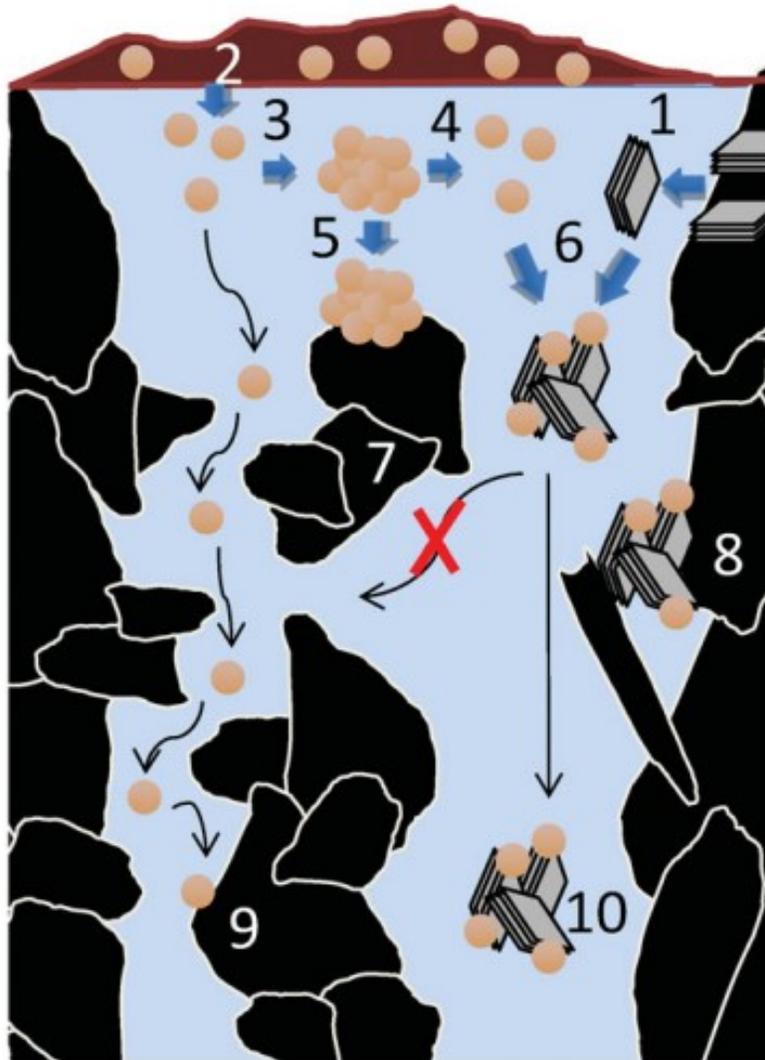


Figura 1 Descripción esquemática de los principales parámetros determinantes del comportamiento de nanopartículas en matrices acuáticas. 1. Coloides naturales del suelo. 2. Lixiviación de nanopartículas a partir de desechos. 3. Homoagregación. 4. Dispersión. 5. Sedimentación. 6. Heteroagregación. 7. Exclusión por tamaño. 8. Straining (coladura). 9. Deposición. 10. Transporte convectivo. (Cornelis et al., 2014).

Por ejemplo, cuando una nanopartícula proveniente de un nanomaterial entra a un medio acuático, este puede agregarse con partículas del mismo tipo o interactuar con coloides del suelo, no obstante, si las características del medio

lo permiten este también se podría agregar. Si este tipo de interacciones ocurren en un medio como el suelo también existe la posibilidad de que el transporte de estos esté en función de las características físicas del medio.

1.2 El destino de nanomateriales en el agua

Derivado de los crecientes niveles de nanomateriales en el ambiente surge la necesidad de evaluar a profundidad el comportamiento en medios acuáticos. El destino en el agua de estas nanopartículas comprende el transporte y subsecuentes efectos como toxicidad en el ambiente. Mientras que para entender el comportamiento de contaminantes convencionales hidrofóbicos se basa principalmente en fenómenos de equilibrio, esto no aplica para los nanomateriales (*Westerhoff and Nowack, 2013*). Para entender el comportamiento de estos es necesarios el conocimiento de química coloidal, ya que su comportamiento es similar a sistemas coloidales.

Procesos como la agregación y sedimentación son dos de los procesos que rigen el transporte de las nanopartículas. La formación de agregados por ejemplo es dependiente de la capacidad de fijación así como la frecuencia de colisión entre partículas (Handy et al., 2008). Estas nanopartículas pueden agregarse con otras (homoagregación), pero también se pueden asociar o agregar con materia orgánica disuelta como con coloides naturales, sólidos suspendidos o compuestos disueltos (heteroagregación) (Handy et al., 2008). Dependiendo de la eficiencia y frecuencia de colisión es posible que se formen grandes agregados los cuales se podrían sedimentar. Además, estas partículas pueden estar sujetas a transformaciones químicas como lo son: procesos de óxido-reducción, disolución, hidrólisis y degradación biológica (Klaine et al., 2008). Estos efectos son dependientes de la composición de la nanopartícula, sin embargo, la composición del cuerpo de agua receptor también influirá en el destino de estas (materia orgánica, moléculas disueltas, contaminantes, coloides naturales, pH, turbulencia y salinidad).

A pesar de que los modelos actuales sobre el destino de nanomateriales son importantes para evaluar el riesgo, es necesario también la obtención de datos empíricos, los cuales son limitados debido a lo complicado de evaluar este tipo de interacciones en sistemas complejos. Para poder predecir el comportamiento de los nanomateriales es necesario tener en cuenta procesos como la sedimentación y la disolución en función de la nanopartícula a estudiar, por lo que estos estudios se diferencian de los contaminantes convencionales (Praetorius et al., 2012). Por esto se necesitan datos experimentales sobre la agregación y sedimentación de nanomateriales, específicamente sobre la sedimentación sobre una gama de condiciones hidrogeoquímicas (Westerhoff and Nowack, 2013).

Debido a la disponibilidad actual de métodos analíticos para cuantificar nanomateriales de nanopartículas naturales o generadas por combustión, la concentraciones esperadas de estos nanomateriales pueden ser mayores de las predichas ya que estas están basadas en la fracción nanométrica del material (Gottschalk and Nowack, 2011). Dependiendo de las interacciones con otros contaminantes, especialmente en el caso de los nanomateriales a base de carbono, estas nanopartículas pueden reducir las concentraciones disueltas y biodisponibilidad de los contaminantes orgánicos y por tanto afectar su exposición y efectos en el ambiente (Farré et al., 2009).

1.3 Nanotubos de carbono en el agua

Uno de los materiales comúnmente utilizados para el tratamiento de agua son los nanotubos de carbono (NTC), estos están compuestos por hojas cilíndricas de grafito (una forma alotrópica del carbono) enrolladas en una estructura tubular con una apariencia similar a una malla. Existen nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) o de múltiples capas (MWCNT). Ambos tipos de tubos se han utilizado para el tratamiento de agua salobres. (Dai et al., 2006; Nasrabadi and Foroutan, 2011). Gracias a las características de estos materiales es que los nanotubos de carbono también poseen una gran capacidad de tratamiento de aguas residuales y son idóneos para remover contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos del agua (Upadhyayula et al., 2009). En la [Figura 2](#) se

ilustra las principales funciones derivadas de sus propiedades superficiales en los NTC para la purificación de agua. Los NTC han sido ampliamente utilizados como un excelente medio adsorbente para múltiples agentes orgánicos (detergentes, insecticidas, herbicidas, grasas, grasas, compuestos orgánicos volátiles, perclorato, moléculas de medicamentos, colorantes y otros organohaluros), inorgánicos (metales pesados, amoníaco, sales, etc), y contaminantes biológicos (bacterias, virus, hongos, algas) del agua (Ali et al., 2014; Rao et al., 2007; Upadhyayula et al., 2009). También se han utilizado NTC para diversas tecnologías de ingeniería de membranas se han utilizado tanto para desalinizar el mar como para el agua salobre (Das et al., 2014b). Finalmente, su alta conductividad eléctrica incorpora los NTC a la tecnología de sensores electroquímicos para rastrear y mitigar contaminantes, patógenos y la alta complejidad de las matrices de aguas residuales (Qu et al., 2013)



Figura 2 Funciones derivadas de las propiedades superficiales en NTC en tecnologías de purificación de agua (modificado de (Das et al., 2014a).

NTC en el ambiente.

Por lo general los NTC prístinos son muy hidrofóbicos, insolubles y tienden a agregarse y sedimentarse en el agua debido a interacciones Van der Waals (Hilding et al., 2003) Debido a esto, se han desarrollado alternativas para su uso y

manejo en agua a fin de lograr una dispersión uniforme y estable de NTC en agua. Lo anterior, a través del uso de dispersantes, como el dodecilbenceno sulfonato de sodio (SDBS), el bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB), el dodecilsulfato de sodio (SDS), el polietilenglicol octilfenil éter (TX100) y la polivinilpirrolidona (PVP). La suspensión de NTC en este tipo de surfactantes genera suspensiones estables de NTC al modificar las propiedades superficiales (carga superficial negativa, dopaje, morfología) de los NTC (Hilding et al., 2003).

Estos surfactantes permiten crear una superficie más adecuada para su uso en aguas y proporcionar repulsiones estéricas y/o electrostáticas entre los NTC dispersos, evitando así la agregación. Otra alternativa usada para crear suspensiones estables ha sido la funcionalización covalente (Zhang et al., 2006) mediante la introducción de grupos $-COOH$ a las superficies de NTC mediante agentes oxidantes, mejorando así su dispersión en el agua (Shieh et al., 2007).

En atención a la amplia distribución de estos materiales, tanto para el tratamiento de agua como para la manufacturación de diversos artículos (tecnológicos, deportivos, etc), es que surgen desafíos para el uso de estas nanopartículas en el agua. Además de los desafíos de implementación, los más importantes son aquellos relacionados con el comportamiento y el posible destino ambiental de estas partículas.

De esta manera es posible que los NTC pueden entrar en ambientes acuosos principalmente en dos formas, como agregados de partículas sólidas o en suspensiones facilitadas por dispersantes. Los NTC en partículas pueden introducirse en el sistema acuoso a través del desgaste de equipos o la deposición por aire, mientras que en suspensión a través del filtrado de una columna de purificación de agua como resultado de un mal manejo operacional.

Los destinos y transportes de estos NTC en el ambiente aún no están establecidos. Pueden estar desintegrados hidrolíticamente y oxidados foto química y biológicamente en matrices de agua. En la **Figura 3** se resumen algunas de las posibles transformaciones y destinos de los NTC en el ambiente.

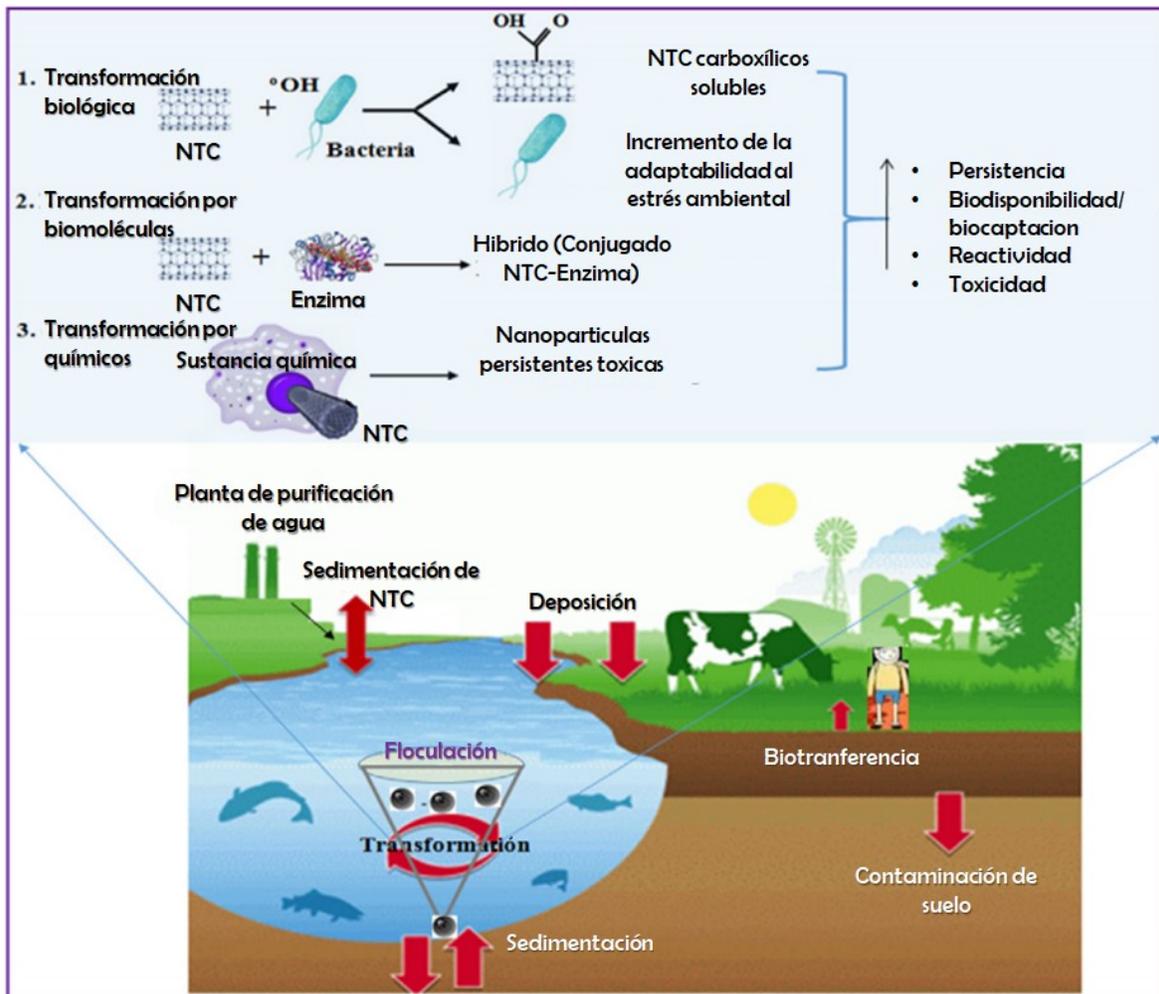


Figura 3 Transporte , transformación y movimiento de los NTCs dentro de matrices ambientales. (Das et al., 2014a).

Estos NTC podrían reaccionar con varias biomoléculas como el ADN, ARN, proteínas, enzimas, etc., que podrían generar alteraciones en la estructura de los NTC (Diegoli et al., 2008). Estos NTC fuertemente alterados pueden afectar la agregación, la deposición y las propiedades de los NTC (Li et al., 2008). Por lo que, las interacciones de los NTC y la materia orgánica natural (NOM) deben estudiarse ampliamente para comprender la naturaleza de su transformación. Además, los nuevos métodos de síntesis han traído propiedades distintas a lo que se conoce actualmente para los NTC, pudiendo interactuar de diferentes maneras a lo ya conocido.

Como se muestra en la **Figura 3-1**, algunas bacterias son capaces de modificar la superficie de los NTCs prístinos induciendo así un incremento de la solubilidad en

el agua (Allen et al., 2008) y pudiendo incluso causar toxicidad (Kang et al., 2008). También se ha reportado que biomoléculas (como la materia orgánica natural (NOM), carbohidratos, entre otras) pueden interactuar con los NTC (Lowry et al., 2012). Estas biomoléculas tienen afinidad natural para sujetarse a las superficies de los NTC debido a fenómenos de adsorción en cualquier ambiente (**Figura 3-2**). Finalmente también es posible que se lleven a cabo transformaciones químicas sobre los nanotubos de carbono. Este fenómeno se debe a las reacciones de oxidación y reducción en el ambiente (**Figura 3-3**) que permiten la transformación electrónica de diferentes grupos químicos en el ambiente. La presencia de NTC podría estimular la oxidación de otros metales en ambientes acuáticos y terrestres (Lowry et al., 2012). Así pues, existe una creciente preocupación por el comportamiento de los nanotubos de carbono en el ambiente (Lam et al., 2006; Nowack and Bucheli, 2007). Además el impacto que tengan este tipo de nanopartículas depende en gran medida de su estabilidad en un ambiente acuoso. Entre los trabajos realizados al respecto se ha informado que los NTC podrían dispersarse y estabilizarse en agua en la presencia de materia orgánica natural (NOM) bajo agitación vigorosa (Hyung et al., 2007). También se demostró que los NTC podrían estabilizarse en agua a partir de 5 mg/L de ácido tánico (como un sustituto materia orgánica natural) (Lin and Xing, 2008). Sin embargo, aunque los parámetros del agua (ej. pH, fuerza iónica y el contenido de carbono orgánico total (TOC)) se pueden ajustar para imitar el agua natural de la superficie, esta es mucho más complicada que el agua desionizada por lo que este tipo de experimentos no representan con exactitud lo que pueda suceder en el ambiente (Hyung y Kim, 2008; Lin et al., 2009).

Además una rama de la fabricación y distribución de nanotubos de carbono con gran crecimiento ha sido la relacionada con el dopaje (Golberg et al., 2000), que le confiere propiedades físico-químicas diferentes a los NTC (Terrones et al., 2008). En particular, los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-DN) se han usado para múltiples aplicaciones tales como sensores de gases (Villalpando-Páez et al., 2004), dispositivos de emisión de campo (Sattler, 2016) como en la medicina (Munguia-Lopez et al., 2019; Zane et al., 2016), etc. En

el agua estos materiales también han mostrado ser efectivos en sorción de metales tóxicos (Perez-Aguilar et al., 2010) y aplicaciones ambientales (Andrade-Espinosa et al., 2009), . Por lo que evaluar el estudio de la estabilidad de NTC-DN en función de la composición química del agua es uno de los próximos pasos a seguir. Para tal motivo se seleccionó la ruta científica de usar catalizadores naturales para la fabricación de NTC (Su, 2009), siguiendo la metodología expuesta en el trabajo de Jiménez-Ramírez (Jiménez-Ramírez et al., 2019) para la fabricación de estos nanomateriales con miras a su posterior evaluación.

1.4 Planteamiento del problema

En la literatura, son pocos los artículos que estudian el comportamiento de NTC en el agua en función de la composición química del agua. Solo Lin y colaboradores (Lin et al., 2010) han estudiado el comportamiento de NTC en muestras de agua de natural con el fin de analizar cómo impactan las características fisicoquímicas del agua en la estabilidad de los NTC. No obstante, considerando que el agua superficial es una mezcla de sustancias minerales y orgánicas en forma de solución (Nikanorov and Brazhnikov, 2002) ,está claro que para entender la estabilidad de los NTC en el agua, se debe abordar en función de sus componentes mayoritarios, antes de una evaluación precisa de su comportamiento y destino ambiental.

En este estudio se investigó la estabilidad de los NTC en función de la composición química del agua (concentración de materia orgánica, cationes y aniones) con el fin de reproducir condiciones ambientales de ésta. El desarrollo de este estudio forma parte de los primeros esfuerzos realizados para entender el comportamiento de NTC en matrices acuosas pudiéndose extrapolar a otro tipo de nanopartículas en suspensión que interactúen con el agua.

Además, considerado que la estabilidad de los NTC puede estar asociadas a las propiedades físico-químicas de superficie, como la inclusión del dopaje estructural. Nos dimos a la tarea de sintetizar un nuevo material dopado con nitrógeno para su estudio en posteriores trabajos.

1.5 Preguntas de investigación

Derivado de la información anteriormente discutida sobre las incógnitas sobre el comportamiento y destino de estos materiales en el agua, nos planteamos las siguientes preguntas:

- ¿La composición química del agua impacta la estabilidad de nanotubos de carbono en matrices acuosas?
- ¿Qué efecto tiene la concentración de la materia orgánica sobre la estabilidad de nanotubos de carbono en suspensión?
- ¿Qué efecto tiene la concentración de cationes y aniones mayoritarios sobre la estabilidad de nanotubos de carbono en suspensión?
- ¿Cómo varía la estabilidad de nanotubos de carbono en suspensión cuando se utilizan distintos surfactantes para su entrada a estos sistemas?

1.6 Hipótesis

La materia orgánica disuelta en agua estabiliza NTC en sistemas acuosos, mientras que los cationes mayoritarios disminuyen su estabilidad. La composición mineral y elemental del leptosol permitirá producir nanotubos de carbono dopados con nitrógeno.

1.7 Justificación

El análisis de la estabilidad de los nanotubos de carbono en matrices acuosas en función de la composición química del agua permitirá sentar bases para entender el destino de los nanotubos de carbono en diferentes tipos de agua y posibles matrices ambientales. La fabricación de NTC dopados con nitrógeno usando leptosol tendrá importantes repercusiones sobre estudio y aplicaciones de materiales de carbono nanoestructurados.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Analizar sistemáticamente la estabilidad de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en función de la composición química del agua: materia orgánica disuelta y concentración de cationes mayoritarios. Producir nanotubos de carbono a partir de un suelo.

1.8.2 Objetivos específicos

- Sintetizar, oxidar y caracterizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) con características similares a los producidos industrialmente.
- Preparar soluciones estables de nanotubos carbono utilizando surfactantes (SDS (aniónico), Tx-100 (no iónico) y CTAB (catiónico)).
- Analizar la estabilidad de MWCNT(sólido) en función de la materia orgánica disuelta utilizando ácido tánico como modelo.
- Analizar la estabilidad de MWCNT(suspensión) en función de los cationes mayoritarios Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ .
- Analizar la estabilidad de MWCNT(suspensión) en función de la composición química muestras sintéticas de agua correspondientes a 4 familias distintas de aguas:
 - Sulfatadas magnésicas
 - Cloruradas sódicas
 - Carbonatadas sódicas
 - Carbonatadas cálcicas
- Sintetizar y caracterizar nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a partir del suelo para futuros ensayos.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Nanomateriales

Con el desarrollo de la nanotecnología a través de la manipulación de la materia a escala nanométrica es que se empezaron a desarrollar nuevos materiales en esta escala. Estos novedosos materiales se caracterizan por que en al menos uno de sus componentes tiene una dimensión que va de 1 a 100 nm (Buzea et al., 2008). Entre estos materiales se incluyen las nanopartículas, las nanofibras y nanotubos, así como superficies y materiales compuestos nanoestructurados. En el caso de las nanopartículas por lo general estas están siempre bien definidas ya que sus dimensiones suelen ser menores a 100nm (Jeevanandam et al., 2018). En el caso de nanofibras y nanotubos, éstos sólo poseen dos dimensiones menores a 100nm y una tercera dimensión caracterizada por ser más grande (Borm et al., 2006). Los usos para este tipo de materiales suelen ser muy variados, desde aplicaciones como materiales en el área de la ingeniería hasta las áreas biomédicas (Figura 4)(Masserini, 2013).

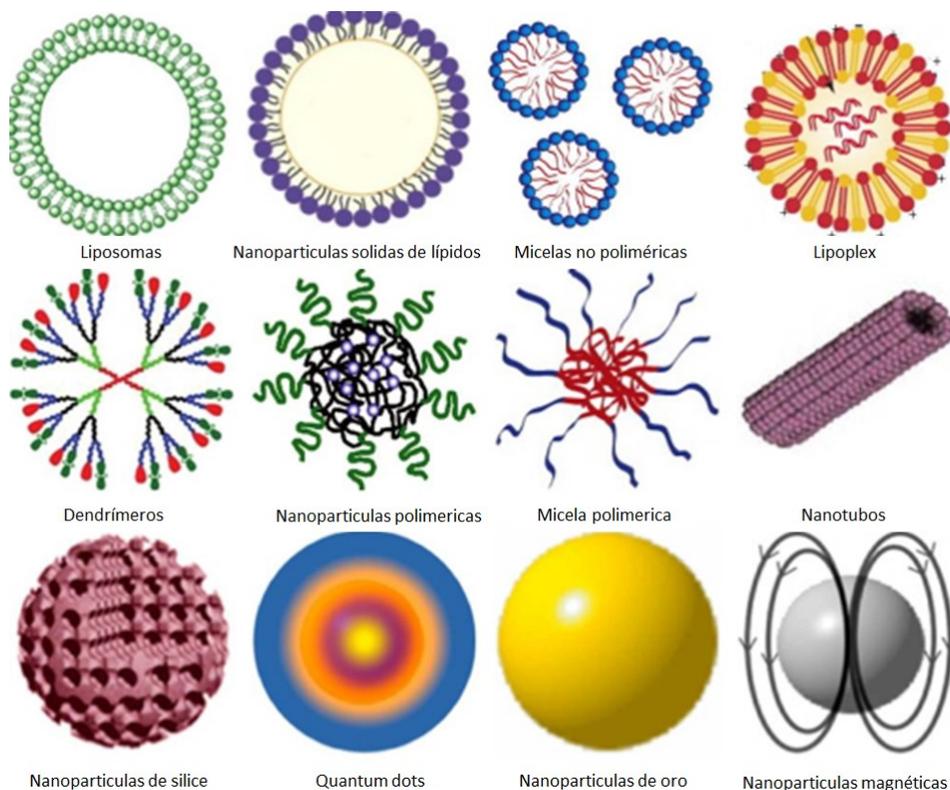


Figura 4 Representación gráfica de los diferentes tipos de nanopartículas utilizados en aplicaciones biomédicas.

2.1.1 Nanomateriales de Carbono

Entre toda la gama de nanomateriales, uno de los grupos más importantes es el de los nanomateriales de carbono. Lo anterior, debido a las propiedades estructurales que presentan, usualmente derivadas del carbono. El carbono es un elemento muy interesante que puede formar distintos tipos de alótopos con hibridaciones sp^2 o sp^3 , lo que da origen a estructuras multidimensionales (Mathur et al., 2016). Dentro de las estructuras con hibridación sp^2 se encuentran el grafito, el grafeno, los nanotubos de carbono y los fullerenos, mientras que dentro de las estructuras con hibridación sp^3 solo se encuentra el diamante con una estructura 3D (Yan et al., 2016) (véase [Figura 5](#))

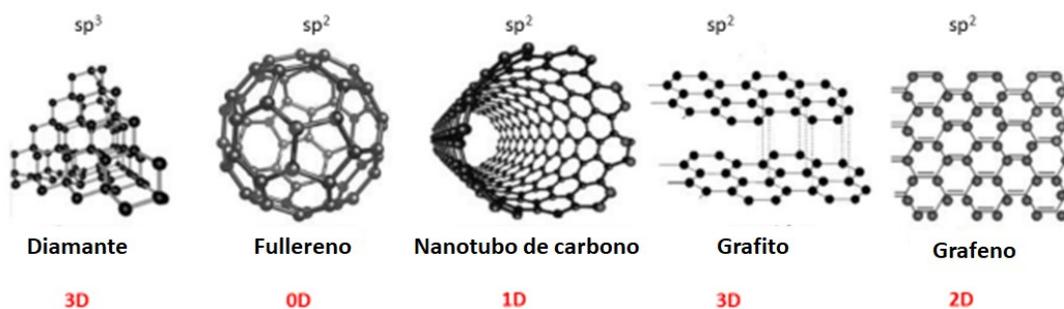


Figura 5 Representación gráfica de los diferentes tipos de nanomateriales de carbono junto con el tipo de hibridación que presentan, así como la estructura a la cual pertenecen. (modificado de (Yan et al., 2016)).

Aunque existen otras formas de materiales nanoestructurados carbonosos no nos adentraremos los abordaremos en la presente tesis.

2.1.2 Nanotubos de Carbono (propiedades y aplicaciones)

Los nanotubos de carbono (NTC) son otro de los alótopos de carbono, poseen estructuras únicas, con propiedades electrónicas y mecánicas extraordinarias. Por lo general, los nanotubos de carbono consisten en una red hexagonal de átomos de carbono que se enrolla sobre sí misma formando un tubo (Dresselhaus, 1997). Su forma también suele ser asociada a un cable unidimensional (1D) con radios que van de los 5 nm a los 80 nm, con longitudes de algunos micrómetros, aunque pueden llegar hasta algunos pocos centímetros (Saifuddin et al., 2013).

La historia del descubrimiento de los nanotubos de carbono no es corta. Dichos materiales se sintetizaron y estudiaron desde 1952 por Radushkevich y Lukyanovich (Radushkevich and Luk'yanovich, 1952). En 1979, John Abrahamson (Abrahamson et al., 1999) los estudió mediante el método de descarga de arco. Pero no fue hasta 1991, gracias al Prof. Sumio Iijima (Iijima, 1991) que se conocieron mundialmente. El Prof. Sumio Iijima fue el primero en reconocer los nanotubos de carbono como hojas concéntricas de grafeno en una disposición tubular, helicoidal y con quiralidad. A partir de entonces se comenzaron a estudiar ampliamente. El método de síntesis inicial fue el de descarga de arco (Abrahamson et al., 1999), obteniendo nanotubos de láminas de grafito con diámetros de 2 a 50 nm y un espacio entre láminas de 3.4 Å.

Existen dos tipos de nanotubos de carbono (**Figura 6**) que se diferencian, principalmente, por el número de capas que los componen: los nanotubos de carbono de pared simple y los de pared múltiple.

Los nanotubos de carbono de pared simple (o SWCNT, por sus siglas en inglés) se describen como nanotubos formados por una sola capa bidimensional de grafito enrollada formando un tubo (Colbert, 2003). Estos se suelen agrupar en paquetes de diferentes radios y longitudes.

Por otro lado, los nanotubos de carbono de pared múltiple (o MWCNT, por sus siglas en inglés) están constituidos por varias capas de grafito o bien por SWCNT concéntricos, separados radialmente por unos 0.34nm o 3.4 Å en su espacio interlamilar y con un diámetro externo entre 10-100 nanómetros (Souza Filho and Fagan, 2007)

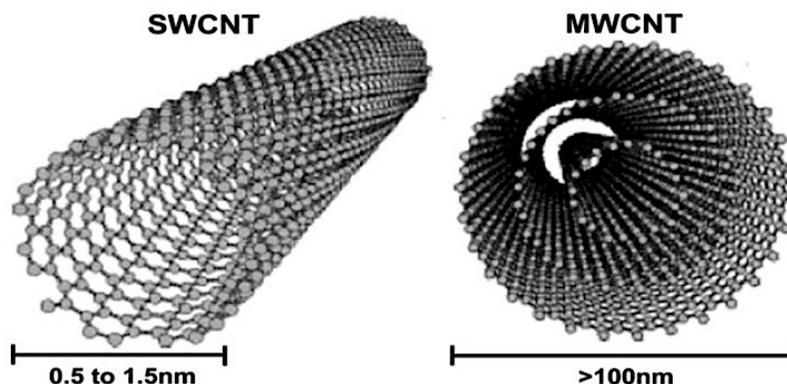


Figura 6 Representación de las estructuras correspondientes a SWCNT y MWCNT. Tomado de (Ribeiro et al., 2017)

2.1.3 Propiedades de los Nanotubos de Carbono

Entre las propiedades de estos materiales (**Tabla 1**) destacan principalmente las mecánicas, un módulo de Young de 1.2 TPa con un límite de resistencia cientos de veces mayor que el acero (Dai, 2002) y presentan mayor conductividad térmica que el diamante. Estas propiedades se consideran muy deseables para materiales compuestos de refuerzo (Calvert, 1999).

Entre otras de sus propiedades destacables tenemos la estabilidad térmica de hasta 2800 °C en el vacío y hasta 750°C en aire. Su transmisión de calor se predice que puede ser de hasta 6000 W/mK a temperatura ambiente. Su estructura les confiere una gran elasticidad pudiéndose doblar a grandes ángulos y volver a su estado original sin daño alguno (Al-Rabadi and Mousa, 2012).

Tabla 1 Propiedades de NTC de una sola capa (Modificado de (Al-Rabadi and Mousa, 2012))

Propiedad	NTC de una sola capa	En comparación
Tamaño	0.6-1.8 nm en diámetro	La litografía de electrones puede crear líneas de 50nm de ancho y pocos nm de grosor
Densidad	1.33 – 1.40 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Fuerza de tensión	≈45·10 ⁹ pascales	Las aleaciones de acero de alta dureza se rompen a ≈2·10 ⁹ pascales
Resistencia	Se puede doblar en grandes ángulos y volver a enderezar sin dañar.	Los Metales y fibras de carbono se fracturan en los límites de grano
Capacidad de carga	≈1·10 ⁹ A/cm ²	Los cables de cobre se queman a ≈1·10 ⁶ A/cm ²
Emisión de campo	Puede activar fósforos de 1-3 V si los electrones están espaciados a 1 micra de distancia.	Las puntas de molibdeno requieren ≈50-100 V/micrómetro con una vida útil muy limitada
Transmisión de calor	≈6,000 W/m·K a temperatura ambiente	El diamante puro transmite ≈3,320 W/m·K
Estabilidad térmica	Estable hasta a 2800 °C en el vacío y 750°C en aire.	Los cables de metal en microchips se funden a ≈600-1000 °C.

Costo	≈1500 \$/gr	El oro se vende por ≈40 \$/gr
Preservación de las propiedades cuánticas del spin.	Óptimas: muy altas	Bajas en conductores regulares
Consumo energético	Muy bajo	Alto en cables metálicos
Velocidad	Muy alta $\geq 1 \cdot 10^{12}$ Hertz a escala nanométrica	\geq de mil veces más rápido que los procesadores disponibles hoy en día
Dispersión de electrones (resistencia)	Casi ninguna	Alta en cables de metal
Energía de banda prohibida (Bandgap)	Fácil de ajustar; depende del diámetro de la NTC y, por lo tanto, se puede obtener una amplia gama de bandgaps: ≈ 0 (como un metal), tan alto como el bandgap del silicio, y casi en cualquier punto intermedio	Ningún otro material conocido se puede ajustar tan fácilmente

Dopaje de Nanotubos de carbono

Varias aplicaciones de los nanotubos de carbono requieren su modificación química para ajustar/controlar sus propiedades fisicoquímicas. Una forma de lograr este control es llevando a cabo procesos de dopaje a través de los cuales los átomos y las moléculas interactúan (covalentemente o no covalentemente) con las superficies de los nanotubos (Terrones et al., 2008).

Existen tres categorías principales de dopaje:

1. dopaje o intercalación exoédrica,
2. dopaje o encapsulación endoédrica
3. dopaje en plano o por sustitución ([Figura 7](#)).

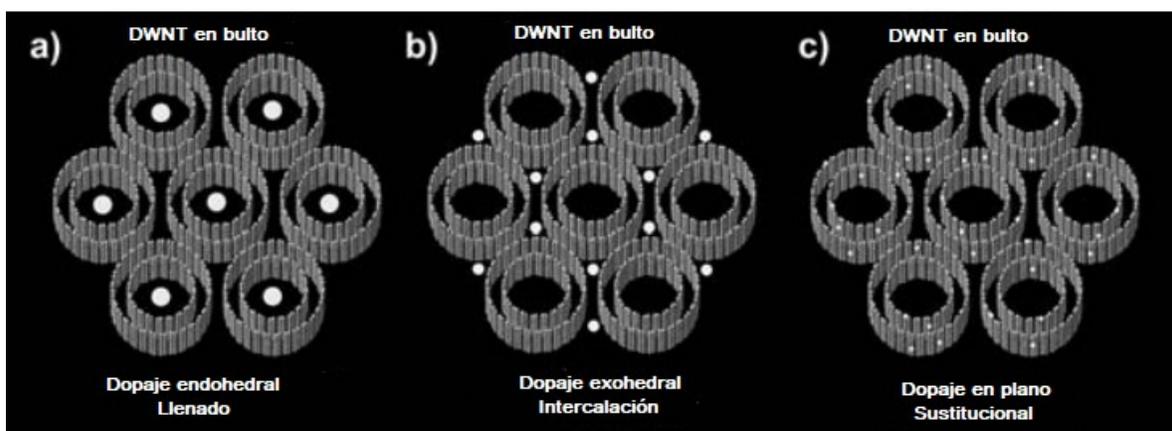


Figura 7 Modelos moleculares representando esquemáticamente : a(dopaje endohedral, b) dopaje exohedral o intercalación y (c) dopaje en plano o sustitucional en DWNT(nanotubos de doble capa) (Terrones et al., 2008).

Entre los dopajes más utilizados encontramos los de boro y de nitrógeno (Golberg et al., 2000). Además entre las principales aplicaciones de este tipo de materiales se encuentran, sensores de gases, baterías de litio (Endo, 2002) y aplicaciones biológicas (Terrones et al., 2008).

2.1.4 Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono

Gracias a las propiedades antes descritas, este tipo de materiales se han utilizado para diversos usos (Figura 8) que van desde su uso como nanorefuerzos en materiales compuestos (Calvert, 1999), sensores (Baughman, 1999), emisores de campo (de Heer et al., 1995), como vehículos de transporte de fármacos (Jorio et al., 2008), películas conductoras (Zhang et al., 2005), así como para la producción de biomateriales (Martin and Kohli, 2003) y dispositivos nanoelectrónicos (Bachtold, 2001).

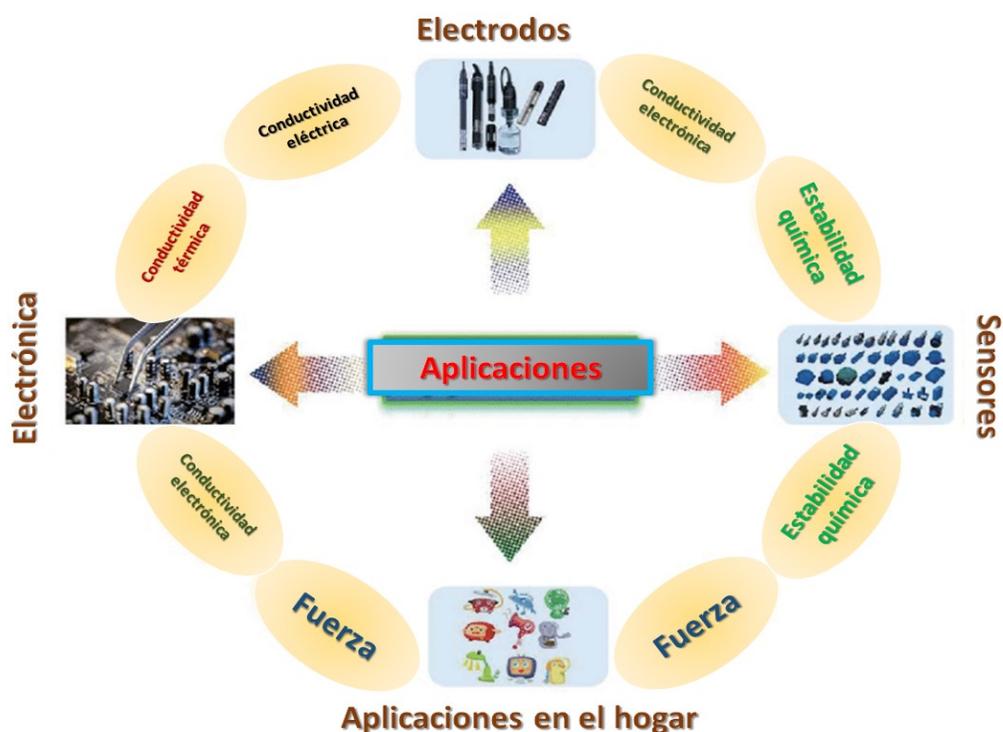


Figura 8 Ejemplos de las aplicaciones potenciales a partir de compuestos de nanotubos de carbono (Chen et al., 2018).

2.1.5 Métodos de síntesis

Han surgido diversos métodos de producción de estas nanoestructuras, sin embargo la mejor y más viable metodológica para fabricar CNT no se ha descrito

aún (Vivekanandhan et al., 2017). Actualmente, los métodos de síntesis más importantes para estas nanoestructuras son principalmente: i) descarga de arco en atmósferas inertes (Daenen et al., 2003; Ebbesen et al., 1996; Iijima and Ichihashi, 1993), ablación láser (Terrones and Terrones, 2003), pirólisis (Terrones et al., 1997; Xia et al., 2001) y depósito químico de vapor (G. Che et al., 1998). Este último método será el utilizado para el desarrollo de la tesis y se describe a continuación a detalle:

Depósito químico de vapor (CVD)

El método de depósito químico de vapor (o CVD, por sus siglas en inglés) consiste en la descomposición térmica de un hidrocarburo en presencia de un catalizador metálico (G. Che et al., 1998). El proceso consiste en el paso del precursor de carbono (hidrocarburo) a través de un reactor (usualmente un tubo de cuarzo) colocado dentro de un horno tubular. Regularmente se utiliza también un material catalizador (por lo general Fe, Co o Ni) que hace posible que al llevarse a cabo la descomposición del precursor de carbono a temperaturas lo suficientemente altas (de 600 a 1200°C), sea posible el crecimiento de NTC a partir de estas partículas catalíticas (G. Che et al., 1998). Un reactor típico usado para la producción de nanotubos de carbono mediante el método de CVD se puede observar en la

Figura 9.

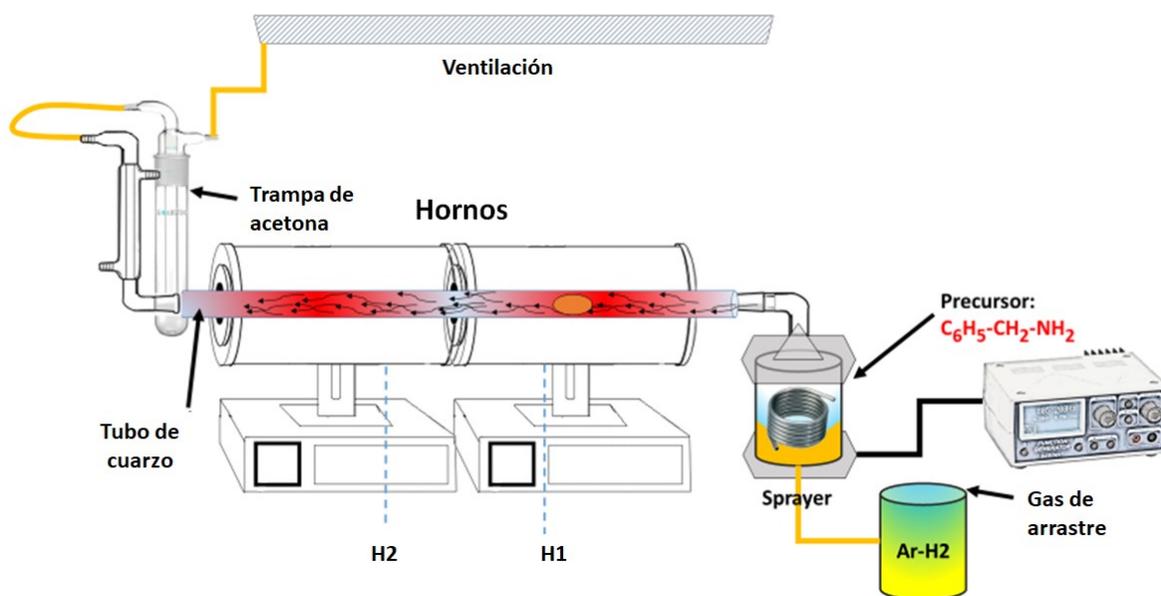


Figura 9 Sistema de Deposición química de vapor de doble horno. Es posible observar el nebulizador el cual se encarga por medio de ultrasonido de transformar el precursor de carbono en nanogotas que serán transportadas por el gas de arrastre del sistema hasta a la sección más catalítica de este.

2.1.6 Nanotubos de carbono a partir de recursos naturales.

Derivado de la alta demanda de nanotubos de carbono debido a sus variadas propiedades y aplicaciones, es importante buscar rutas para fabricar nanotubos de carbono de manera más económica (Endo et al., 2008). Por esta razón comenzaron los primeros trabajos buscando la producción de nanotubos de carbono a partir de recursos naturales y/o de bajo costo (Su et al., 2007). Su et al, examinó una gran cantidad de recursos naturales desde el uso de rocas volcánicas volcánicas (Su et al., 2007), magnesita (Endo et al., 2008), bentonita (Rinaldi et al., 2008), forsterita, cuarzo y brucita. (Su et al., 2007) hasta suelo rojo croata (Su, 2009) siendo uno de los grandes investigadores en esta área.

Posteriormente Endo y colaboradores (Endo et al., 2008) usaron el granate natural como un catalizador natural para la producción de NTC, obteniendo de un 25% a un 30% del peso del catalizador en los NTC. Más recientemente Bacsa et al. (Bacsa et al., 2013) fabricaron MWCNT utilizando rocas volcánicas de la isla de Santorini como catalizadores naturales usando el método de depósito químico de vapor (CVD). Finalmente, Jimenez-Ramirez y colaboradores (Jimenez-Ramirez et al., 2019) fabricaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-DN) usando una formación de hierro bandeado (roca sedimentaria del precámbrico (Dymek and Klein, 1988) de la india, obteniendo una alta eficiencia de síntesis.

Sin embargo, uno de los desafíos más grande de este tipo de materiales a partir de recursos naturales es la cantidad de impurezas que estas pueden proporcionar al material (Su, 2009). No obstante, ciertas impurezas pueden ser beneficiosas para algunas aplicaciones. Por ejemplo, Yuan et al (Yuan et al., 2018) estudiaron láminas de carbono con la presencia de nanopartículas de Fe_3C encapsuladas en grafeno, demostrando que estas estructuras híbridas podrían proporcionar importantes características eléctricas. Moura y Lago en 2009 (Moura and Lago, 2009), fabricaron un material compuesto de NTC y vermiculita para aprovechar las

propiedades de la vermiculita para absorción de aceites. También otros trabajos han utilizado soportes sólidos para la síntesis de nanotubos de carbono como zeolitas (Hernadi et al., 1996a), sílice mesoporosa (Li et al., 1996), sílice (Hernadi et al., 1996b; Li et al., 1996), alúmina (Dai et al., 1996) y grafito (Cassell et al., 1996) con la finalidad de sumar las propiedades del soporte a el nuevo material compuesto, evitando así pensar en estos materiales como impurezas.

Finalmente el uso de estos materiales permite desarrollar nuevas estrategias para convertir recursos de muy bajo costo para promover los nanomateriales de carbono (Rinaldi et al., 2008). Por lo que en este trabajo queremos hacer uso de un suelo rico en Fe como un sustrato catalítico capaz de sintetizar de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para futuros experimentos.

2.2 Hidrósfera: Distribución y evolución del agua.

2.2.1 Hidrósfera

Se conoce como hidrosfera a la masa combinada de agua encontrada sobre y debajo de la superficie del planeta. A pesar de que la hidrosfera en la tierra tiene cerca de 4 billones de años de antigüedad, esta continúa cambiando en tamaño. Todo esto causado por la expansión del fondo marino y la deriva continental.(Mackenzie, 2010).

2.2.2 Distribución del agua

En la Tierra, hay cerca de 1400 millones de km³ de agua, suficiente agua como para cubrir la superficie de la Tierra a una profundidad de unos 3 km. Sin embargo, la mayor parte de esta agua es salina, inaccesible y no participa en el ciclo anual del agua que abastece ríos, lagos y seres vivos. Casi el 97% se encuentra en los océanos (**Figura 10**), donde el agua no sólo es salada, sino que tiene un tiempo de residencia promedio de varios miles de años (UNESCO, 1998). Sólo las capas oceánicas cercanas a la superficie participan en el ciclo anual del agua. Un 1.7% adicional del agua se encuentra en los glaciares y en las capas de hielo de las montañas con tiempos de residencia similares (aproximadamente 10,000 años).

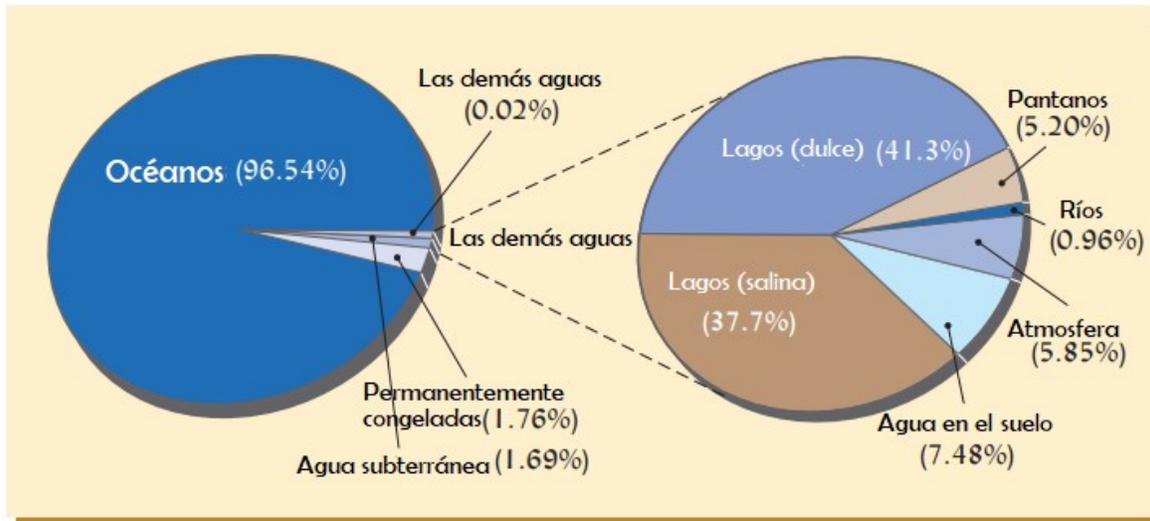


Figura 10 Distribución del agua total disponible en la tierra. (Weil and C Brady, 2016).

Un 1.69% se encuentra en aguas subterráneas, la mayoría de las cuales están a más de 750 m de profundidad en confinamientos subterráneos y aproximadamente la mitad de estas aguas son salinas. Excepto donde es bombeada por humanos. Además, esta agua tiene un periodo de residencia promedio largo llegando a medir en siglos.

2.2.3 Ciclo del agua

El sol funciona como motor del ciclo del agua desde la superficie de la Tierra hasta la atmósfera y regresa nuevamente en lo que se denomina el ciclo hidrológico (**Figura 11**). Aproximadamente un tercio de la energía solar que llega a la Tierra es absorbida por el agua, estimulando la evaporación, que es la conversión de agua líquida en vapor de agua. El vapor de agua se mueve hacia la atmósfera, formando nubes que pueden moverse de una región del globo a otra. En un promedio, de aproximadamente, diez días, las diferencias de presión y temperatura en la atmósfera hacen que el vapor de agua se condense en gotas líquidas o partículas sólidas, que regresan a la Tierra como lluvia u otra precipitación. Cerca de 483,000 km³ de agua se evaporan de las superficies y la vegetación de la Tierra cada año, de los cuales unos 113,000 km³ caen como lluvia o nieve en los continentes. Parte del agua que cae sobre la tierra corre sobre la superficie del suelo mientras que otra parte se infiltra en el suelo (Nonner, 2002).

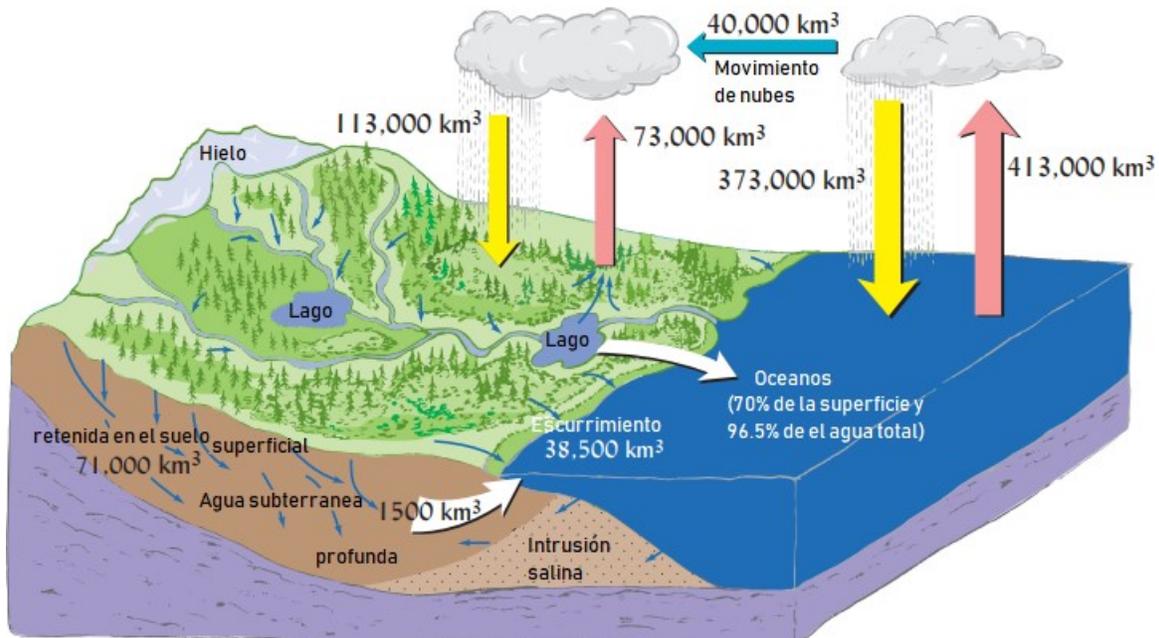


Figura 11 El ciclo hidrológico. Cerca del 85% de la evaporación y el 77% de la precipitación ocurre en áreas del océano, y cerca del 65% de la precipitación en tierra es infiltrada por el suelo en su viaje de regreso al mar (Weil and C Brady, 2016).

Alrededor del 65% del agua que cae en la tierra es retenida a través del suelo, la mayor parte de la cual es transpirada por las plantas o es drenada hacia el agua subterránea. Tanto la escorrentía superficial como la filtración de agua subterránea entran en arroyos y ríos que, a su vez, fluyen hacia los océanos. El volumen de agua devuelto de esta manera es de aproximadamente 40,000 km³, que equilibra la misma cantidad de agua que se transfiere anualmente desde los océanos hacia los continentes a través de las nubes (Hiscock and Bense, 2014).

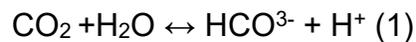
2.2.4 Evolución geoquímica del agua

La mayoría de las aguas subterráneas se originan a partir de la lluvia o deshielo que se infiltra a través del suelo en sistemas de flujo en los materiales geológicos subyacentes. El suelo tiene capacidades únicas para alterar la química del agua, por medio de la infiltración del agua de ésta. En las áreas de recarga, la zona del suelo sufre una pérdida neta de materia mineral en el agua que fluye y a medida que el agua subterránea se mueve a lo largo de las líneas de flujo, desde las áreas de recarga hasta las de descarga, su química se ve alterada por una

variedad de procesos geoquímicos (véase disolución y precipitación de minerales, difusión de gases, etc.).

Por lo general el agua de lluvia tiene cantidades muy pequeñas de iones, rondando el orden de 0.2-0.4 mg/L de cada ion (Freeze and Cherry, 1979a) . Razón por la que al explicar el origen de algunos iones en el agua subterránea hay que tener en cuenta que estos pudieron haber sido adquiridos por el terreno o también en casos especiales provenir de la atmósfera.

La etapa principal en la evolución del agua es la de infiltración ya que es crucial para la composición química del agua subterránea. Por lo general el agua subterránea adquiere en sus primeros metros de recorrido parte de su composición química, esto debido a que el agua en el suelo es ácida por la reacción de CO₂ presente en el suelo:



Una vez que el agua alcanza la superficie freática más cercana y hasta que sale al exterior pueden transcurrir desde pocos días hasta miles de años, y el recorrido puede ser de unos metros a varios kilómetros. En este sentido la evolución química del agua en los acuíferos dependerá de los minerales con los que entren en contacto, así como del tiempo de contacto. Ejemplos claros de esto los podemos observar cuando un flujo atraviesa cuerpos yesíferos, en este caso el agua obtendrá SO₄²⁻ y Ca²⁺, si entra en contacto con sales entonces tendrá Cl⁻ y Na⁺ y si atraviesa calizas entonces tendrá HCO₃⁻ y Ca²⁺. En estos casos tendríamos aguas sulfatadas cálcicas, cloruradas sódicas y bicarbonatadas cálcicas, respectivamente.

Para ejemplificar la evolución química de las aguas, Chebotarev propuso una secuencia de evolución hidrogeoquímica que hoy en día lleva su nombre (Chebotarev, I.I., 1955).

Esta es una secuencia idealizada de cambios químicos en el agua subterránea. A medida que el agua subterránea se mueve a través de la roca, su composición química cambia. En general, cuanto más tiempo permanezca el agua subterránea en contacto con las rocas del acuífero, mayor será la cantidad de material que tomará en solución. Los cambios en la composición también ocurren al aumentar

la profundidad del viaje, ya que los aniones bicarbonato, que dominan en muchas aguas subterráneas poco profundas, dan paso al sulfato y luego a los aniones de cloruro, y el calcio se intercambia magnesio y posteriormente por sodio (veáse secuencias 2 y 3/ **Figura 12**).

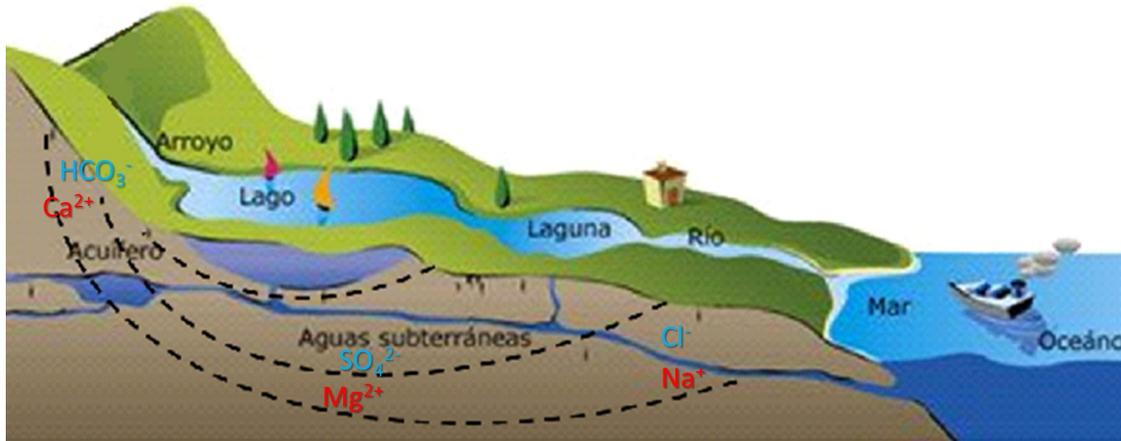
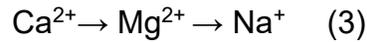


Figura 12 Secuencia de Cheboratev: el anión (azul) o catión (rojo) predominante evolucionará en función del recorrido y tiempo de permanencia en el acuífero.

A pesar de que esta secuencia nos podría hacer pensar que la evolución hidrogeoquímica del agua en un proceso lineal, donde el agua al inicio de su viaje es carbonatada; a medio viaje, sulfatadas y al final clorurada, dicha secuencia aplica sólo a ciertas aguas. Por otro lado, existen modelos que explican la evolución de las aguas en función de sus flujos (Domenico and Palciauskas, 1973; Freeze and Cherry, 1979a), vease **Figura 12**.

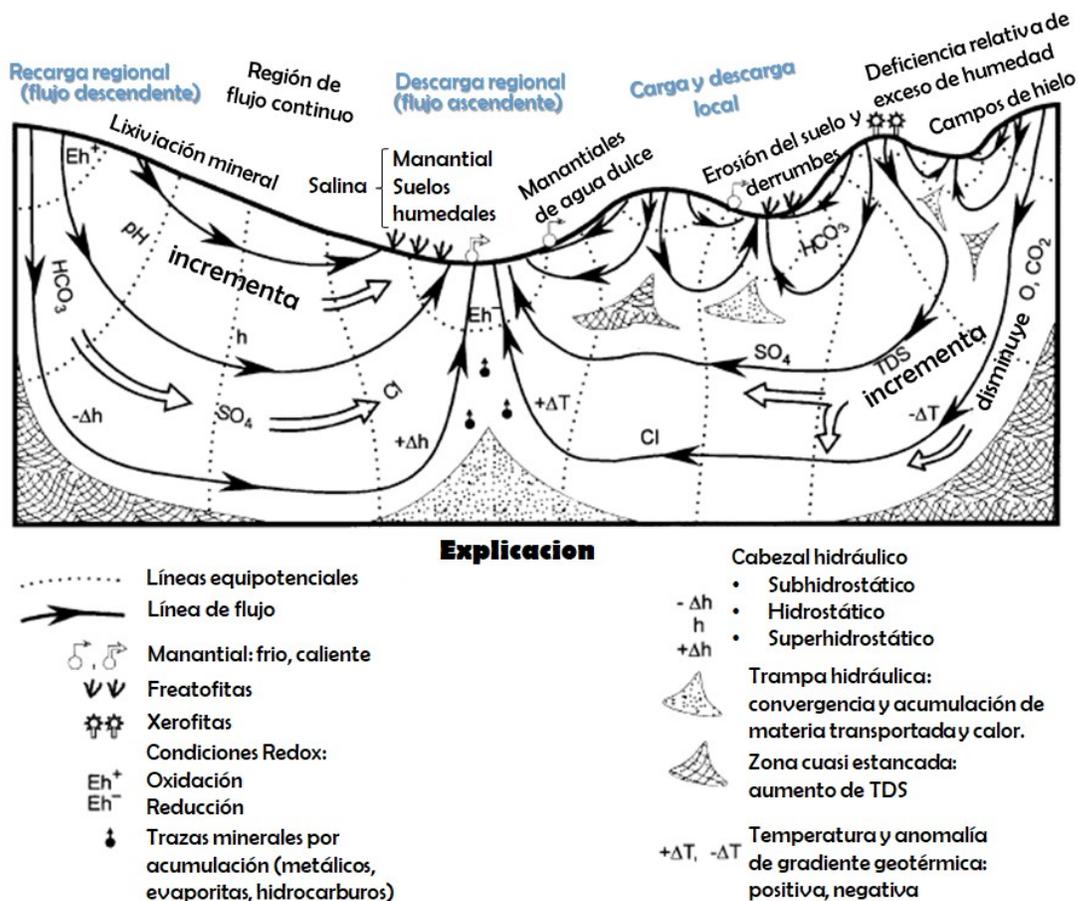


Figura 13 Efectos y manifestaciones de los flujos regionales y locales en función de las características de la cuenca (Tóth, 1999).

Como se puede observar en la **Figura 13**, los flujos locales son más activos, con recorridos más cortos y tiempos de residencia de años o decenas de años. Estas aguas evolucionaron, por lo general, de aguas bicarbonatadas a aguas poco salinas.

En los casos de los flujos intermedios, estos son menos activos, con recorridos más largos, en donde los tiempos de permanencia abarcan de cientos a miles de años y las aguas. Aquí, las aguas tenderán a ser más salinas y su anión predominante será el sulfato.

Finalmente, los flujos regionales son más lentos, de largos recorridos y tiempos de miles a millones de años. En estos su salinidad es elevada y por lo tanto son aguas cloruradas.

Este mismo sistema puede complicarse y dar más grupos de composiciones dando lugar a la formación de las diferentes familias de aguas en función de las características distintas de la litología.

Además de los procesos de transporte de los flujos de agua, existen otro tipo de procesos que pueden modificar la composición del agua (Custodio and Llamas, 1996). Estos se describirán a continuación de manera breve:

- **Efecto del ion común:** este se produce cuando el agua ha alcanzado el equilibrio iónico con respecto a una sal y al encontrarse con otra sal diferente con un ion común puede causar la disolución del mineral con ion común.
- **Efecto de la fuerza iónica:** Al aumentar la salinidad de un agua, está disuelve mayor cantidad de una sustancia siempre que no existan iones comunes entre los contenidos previos en el agua y los que se están disolviendo actualmente.
- **Adsorción (Intercambio catiónico en arcillas):** Las superficies de los sólidos del suelo pueden estar cargados eléctricamente debido a las sustituciones isomórficas en su estructura. También esta carga puede deberse a la valencia insatisfecha en las estructuras de borde, por lo que estas cargas negativas pueden atraer cationes en equilibrio dinámico con la solución.
- **Procesos de oxidación-reducción:** en estos procesos el agua lleva sustancias oxidantes y el terreno dispone de los reductores por lo que a medida que el agua avanza a través del suelo y los acuíferos, el agua se va volviendo más reductora y por lo tanto perdiendo agentes oxidantes de su composición, como el oxígeno.

2.2.5 Principales componentes químicos del agua

En las aguas subterráneas están presentes una gran cantidad de elementos, y su concentración varía dependiendo de su abundancia. Estos elementos se han clasificado (Freeze and Cherry, 1979a) en función de su frecuencia de aparición y de su abundancia (concentración):

Constituyentes mayoritarios o fundamentales

Aniones: $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_4^{2-})$. Cl^- , SO_4^{2-} . NO_3^-

Cationes: Ca^{2+} . Mg^{2+} . Na^+ . K^+ . NH_3^+

Otros: CO_2 , O_2 , SiO_4H_4 o SiO_2

Constituyentes minoritarios o secundarios

Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{2-} , BO_3^-

Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}

Constituyentes traza: Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

Sin embargo, en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios en escenarios específicos. En el caso de un agua natural dulce, estos constituyentes aparecen en forma iónica (sales disociadas). Con menor frecuencia se presentan en forma molecular, parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas.

Cationes mayoritarios

Ion Calcio (Ca^{2+})

El calcio es el catión principal en casi la mayoría de las aguas naturales, esto debido a su amplia difusión en rocas sedimentarias, metamórficas e ígneas como parte de los carbonatos (calcita, aragonito, dolomita) y como parte de las plagioclasas. La concentración de Ca^{2+} varía de sobremanera en las aguas subterráneas. Las concentraciones en aguas dulces varían de 10 a 250 mg/L, mientras que en aguas de terrenos yesíferos pueden llegar a 600mg/l o más (Porrás, Martín, 1985).

Ion Magnesio (Mg^{2+})

El magnesio es menos abundante en comparación con el calcio en aguas naturales. Este se encuentra como parte de las rocas (dolomíticas y calizas magnesianas y rocas ferromagnesianas) y debido a la disolución de este tipo de rocas es que se libera al agua. En aguas dulces el contenido de Mg^{2+} no suele sobrepasar los 40 mg/L. Mientras que en terrenos calcáreos pueden alcanzar hasta los 100 mg/L y en casos extremos de terrenos evaporíticos alcanzar valores de 1000 mg/L (Porrás, Martín, 1985).

Ion Sodio (Na^+)

El sodio es liberado resultado de la meteorización de silicatos como la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino en donde se

presenta como NaCl. Una fuente importante de Na⁺ en aguas dulces son los aportes de aguas marinas en regiones costeras. Las sales de Na⁺ son altamente solubles y tienden a permanecer en solución. Sin embargo, el Na⁺ puede ser adsorbido en arcillas e intercambiado por el Ca²⁺ provocando la disminución de la dureza de las aguas. Cantidades elevadas de sodio pueden ser perjudiciales en la agricultura ya que pueden impermeabilizar los suelos en zonas con drenaje deficiente. En aguas dulces la concentración de Na⁺ ronda de 100 a 150 mg/L mientras que puede alcanzar hasta 120,000 mg/L en zonas evaporíticas (Porrás, Martín, 1985).

2.2.6 Parámetros del agua

Los parámetros del agua como pH, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, potencial de óxido reducción, salinidad y sólidos totales disueltos son necesarios para poder evaluar y caracterizar una muestra de agua y conocer más acerca de los orígenes, distribución, calidad y procesos que puedan suceder en esta. Por norma general, este tipo de parámetros deben de medirse en campo para evitar influencias externas.

pH del agua

Es la medida de la acidez o alcalinidad de una disolución. Esto a través de la concentración de iones de hidrógeno presentes en la disolución. La sigla p hace referencia a la función p, siendo el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. Otros significados a las siglas son el de potencial de hidrógeno o potencial de hidrogeniones. Es una escala logarítmica base diez para medir la actividad de los iones hidrógeno.

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$$

Donde a_{H^+} es concentración efectiva de iones hidrógeno en la solución.

En disolución esta escala de pH varía típicamente de 0 a 14. Donde valores menores que 7 significan mayor concentración de iones hidrógeno en la disolución y por tanto concentraciones ácidas. Mientras que en disoluciones alcalinas el pH es superior a 7. Por lo general en las aguas subterráneas y superficiales el pH puede variar de 6 a 8. Y no menos importante, el pH es la variable maestra que

controla una infinidad de procesos entre los que se encuentran mecanismos de precipitación, disolución y adsorción de minerales así como procesos biogeoquímicos y redox (DeZuane, John, 1997).

Temperatura

La temperatura es una medida del grado de calor del cuerpo de agua. Este parámetro puede incidir de gran manera en la calidad del agua, ya que determina propiedades y procesos que tienen lugar en el agua como la viscosidad, la solubilidad de los gases y de las sales, procesos fisiológicos de organismos y la proliferación de estos (Association and Dr, 2010).

Conductividad Eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica es una medida de las cargas iónicas que circulan en el agua, por tanto, es la capacidad de un agua para conducir electricidad. Esta medida nos ofrece una información general de la concentración de sales y iones (sales disociadas) presentes en el agua. Los iones más habituales en las aguas naturales son: sodio, calcio, magnesio, bicarbonato, sulfato y cloruro. Su presencia en el agua va desde bajas concentraciones al inicio del ciclo del agua a altas concentraciones cerca de los océanos.

Los valores son reportados como microsiemens por centímetro (us/cm) y la conductividad crece con la temperatura por lo que es importante tomar siempre una temperatura de referencia (Custodio and Llamas, 1996).

Oxígeno disuelto (OD)

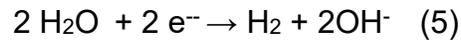
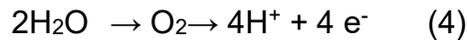
Es la medida de la concentración de oxígeno en el agua, usando como referencia el 100% de la saturación de oxígeno en el aire. La cantidad de oxígeno disuelto en el agua tiene una gran correlación con el desarrollo de la vida y de los procesos que se dan en el agua. El oxígeno disuelto varía inversamente proporcional a la temperatura; a mayor temperatura menos concentración de oxígeno disuelto en el agua (Association and Dr, 2010).

Potencial de Óxido-Reducción (ORP)

Es una forma de medir la energía química de oxidación-reducción (redox) mediante un electrodo, convirtiéndola en energía eléctrica. El potencial redox es positivo cuando se produce una oxidación y negativo cuando se produce una

reducción. Este tipo de reacciones están acompañadas por cambios de pH en el agua.

Un ejemplo de estos son los procesos de oxidación-reducción del agua donde se la oxidación acidifica el medio por la liberación de hidrógeno. En el caso contrario la reducción lleva la liberación de iones OH⁻ y su consecuente aumento del pH.



Por tanto, estas mediciones permiten inferir la distribución de ciertas especies minerales a lo largo del acuífero y se mide en mV (DeZuane, John, 1997).

El potencial de reducción E depende de las actividades de los reactivos y productos de una reacción, así como de la temperatura, tal y como lo expresa la ecuación de Nernst (Ciobanu et al., 2007) (6)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (6)$$

Donde E= potencial corregido del electrodo

E⁰= potencial en condiciones estándar

R= constante de los gases

T= la temperatura absoluta

N= cantidad de mol de electrones

F= la constante de Faraday

Q= cociente de reacción correspondiente

El potencial de reducción E_h(pe), está relacionado con el pH de una solución, donde al simplificar la ecuación con los valores de las constantes universales se obtiene:

$$Eh = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \left(\frac{\{A\}^a \{B\}^b}{\{C\}^c \{D\}^d} \right) - \frac{0.05916h}{n} pH \quad (7)$$

Donde esta es la ecuación de la recta para Eh en función del pH con una pendiente de -0.05916h/n voltio. Esta ecuación predice menor Eh a valores de pH más altos.

Sólidos totales disueltos

Los STD son la suma de minerales, sales, metales, cationes o aniones disueltos en el agua. Esto incluye cualquier elemento presente en el agua que no sea (H₂O) molécula de agua pura y sólidos en suspensión.

El origen de los sólidos disueltos puede ser múltiple, orgánico e inorgánico, tanto en aguas superficiales como subterráneas. Esta se estima a partir de la conductividad eléctrica mediante la fórmula $STD = C.E. (mS/cm) \times 700$ donde mS es milisiemens. Los sólidos totales disueltos se miden en ppm (DeZuane, John, 1997).

2.3 Análisis Hidrogeoquímico

2.3.1 Balance Iónico

Toda solución de agua debe ser eléctricamente neutra. Esto es que, en un volumen conocido de agua, la suma de cargas de todos los cationes debe ser igual a la suma de las cargas de todos los aniones (Beckie, 2003). Gracias a esta condición de electroneutralidad es que el análisis de los elementos nos ayuda a calcular la exactitud de los análisis. El error de nuestro balance iónico es expresado por la diferencia de iones como un porcentaje y se calcula con la siguiente fórmula.

$$\%Error(Elctroneutralidad) = \left(\frac{\sum cationes - \sum aniones}{\sum cationes + \sum aniones} \right) * 100 \quad (8)$$

Donde los cationes y aniones se expresan como meq/L. Para las sumas de los cationes se consideran K⁺, Mg²⁺, Na⁺ y Ca²⁺, mientras que para los aniones se consideran Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ (Appelo and Postma, 1993).

Freeze y cherry (Freeze and Cherry, 1979b) manejan un 5% como un límite razonable de error para que los análisis sean válidos, no obstante se pueden aceptar errores de hasta un 10%.

2.3.2 Familias de agua por iones dominantes

Gracias al diagrama triangular de piper (Sajil Kumar, 2013) se puede clasificar un agua en función de su composición iónica. Este diagrama nos permite ilustrar las diferencias, variaciones y tendencias en la química del agua, a diferencia de otros

diagramas hidrogeoquímicos, este diagrama permite graficar casi todo tipo de aguas.

Estos diagramas (véase **Figura 14**) están compuesto por dos triángulos a los lados y uno rumbo al centro donde se grafican las concentraciones de cationes y aniones mayoritarios (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y Cl^-) expresados en meq/L. Este diagrama nos permite representar la composición química del agua y así agrupar las aguas por familias hidrogeoquímicas. A partir de este tipo de diagramas se obtiene 9 familias de agua:

- Sulfatada cálcica
- Sulfatada magnésica
- Sulfatada sódica
- Clorurada cálcica
- Clorurada magnésica
- Clorurada sódica
- Bicarbonatada/carbonatada sódica
- Bicarbonatada/carbonatada cálcica
- Bicarbonatada/carbonatada magnésica

Cada una de estas debe su nombre a los dos iones mayoritarios que las componen, sin embargo, su constitución puede ser compleja.

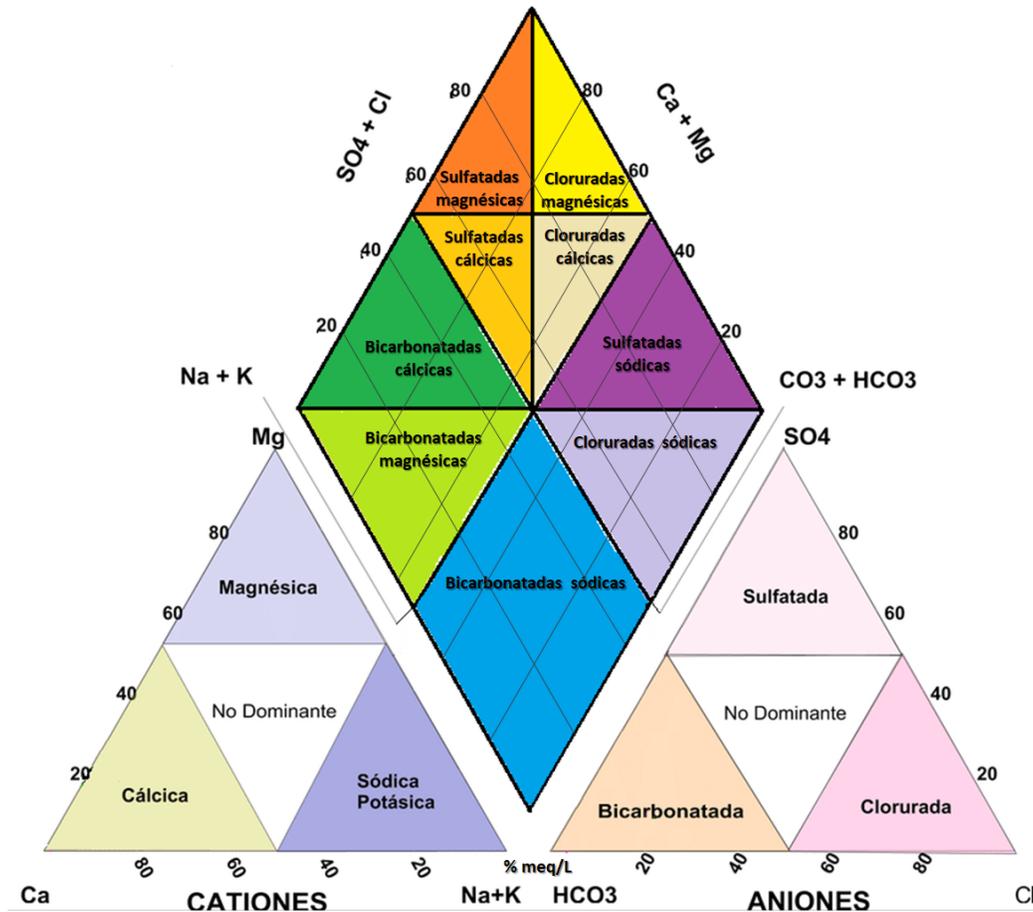


Figura 14 Estructura de un típico diagrama de piper. Se puede ver al centro los diferentes tipos de familias de agua resultantes del análisis en función de su composición iónica.

2.3.3 Suspensiones coloidales

Un coloide es una mezcla en la cual una sustancia de partículas insolubles dispersas, se suspende a través de otra sustancia. El término suspensión coloidal se refiere a la mezcla global, mientras que a la fase dispersa se le llama coloide. A diferencia de una solución cuyo soluto y disolvente se constituyen como una única fase, en un coloide se tiene una fase dispersa (partículas suspendidas) y una fase continua (el medio de suspensión) (Belloni, 2000).

Agregación de partículas/ floculación

La agregación de partículas se refiere a la formación de ensamblajes de partículas en una suspensión, y representa el mecanismo que conduce a la pérdida de estabilidad en sistemas coloidales (Figura 15). Durante este proceso, las

partículas dispersas se adhieren entre sí y forman grupos irregulares de partículas (llamados flocúlos o agregados). A este fenómeno también se le conoce como floculación o coagulación. Estos procesos de coagulación se pueden inducir mediante la adición de sales o sustancias químicas denominadas coagulantes (Elimelech, 1995).

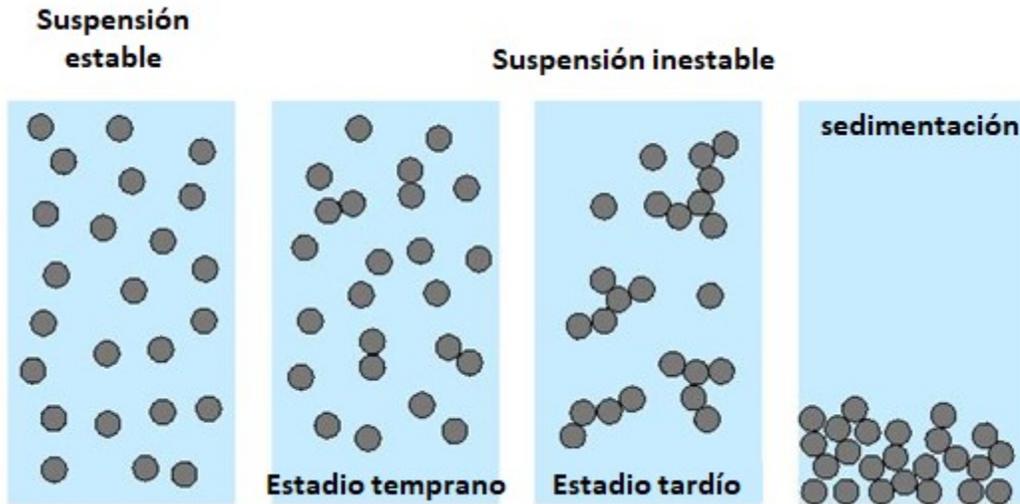


Figura 15 Fenómeno de sedimentación en una solución coloidal estable, este tipo de interacciones se produce debido a las interacciones de superficie de las partículas coloidales y los diferentes coagulantes.

Uno de los parámetros para cuantificar el cambio entre una suspensión estable y su sedimentación es la concentración crítica de coagulación (CCC)(Essington, 2015). Esta es la concentración más pequeña de electrolito en la cual una suspensión coloidal comienza a sufrir una rápida coagulación, en términos numéricos es la concentración de iones a la cual la cantidad suspendida de coloides se convierte en 0.5 (Sano et al., 2001).

Se ha demostrado que los iones catiónicos tienen la capacidad de desestabilizar partículas coloidales con cargas negativas en ambientes acuosos, lo anterior al reducir el espesor de su doble capa eléctrica y mejorar su coagulación (véase **Figura 16**).

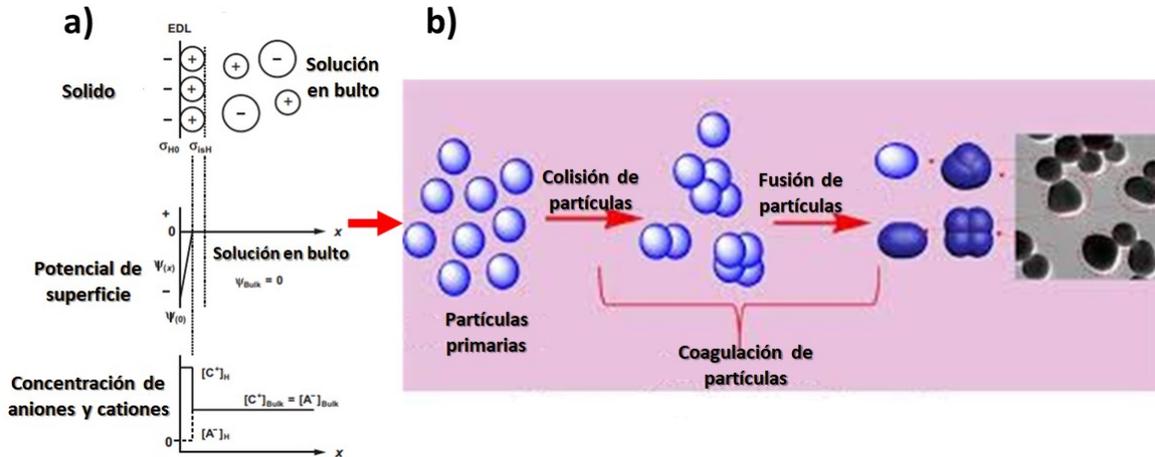


Figura 16 a) Reducción de la doble capa eléctrica, el potencial eléctrico disminuye desde un valor ψ (0) hasta cero en función del radio del catión. Las concentraciones de cationes en el modelo están dictadas por la magnitud de su carga superficial; b) mecanismo de coagulación, mientras que el grosor de la doble capa eléctrica va disminuyendo las partículas empiezan a colisionar hasta unirse a lo que se denomina coagulación causando la sedimentación de las partículas.

Además de acuerdo con la regla de Schulze-Hardy, los cationes divalentes pueden coagular de manera más efectiva los coloides que los cationes monovalentes (Chen and Elimelech, 2006). La CCC depende de la naturaleza de una suspensión coloidal y de la composición del electrolito (valencia del catión). El cálculo de esta concentración se realiza por la siguiente ecuación:

$$CCC = \frac{k_{SH}}{Z^6}$$

Donde k es el inverso del grosor de la doble capa eléctrica en la CCC y Z es la valencia del ion que produce el fenómeno de coagulación. Realizando el mismo cálculo para iones de valencia 1 y 2 = $CCC_{Z=1}$ y $CCC_{Z=2}$:

$$\frac{CCC_{(Z=1)}}{CCC_{(Z=2)}} = \frac{\frac{k_{SH}}{1^6}}{\frac{k_{SH}}{2^6}} = 2^6 = 64$$

Se observa que la concentración para un ion monovalente debe de ser teóricamente 64 veces el de un ion divalente para causar el mismo efecto de coagulación.

2.4 El suelo

El suelo es la capa más superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre ella (Buol, 1973).

La composición de la mayoría de los suelos (a excepción de los suelos orgánicos) consiste en su mayor parte en partículas minerales. Las partículas más grandes del suelo (piedras, grava y arenas gruesas) son por lo general fragmentos de roca que contiene varios minerales diferentes (Kalev and Toor, 2018) En la **Figura 17** podemos observar la composición ideal del suelo.

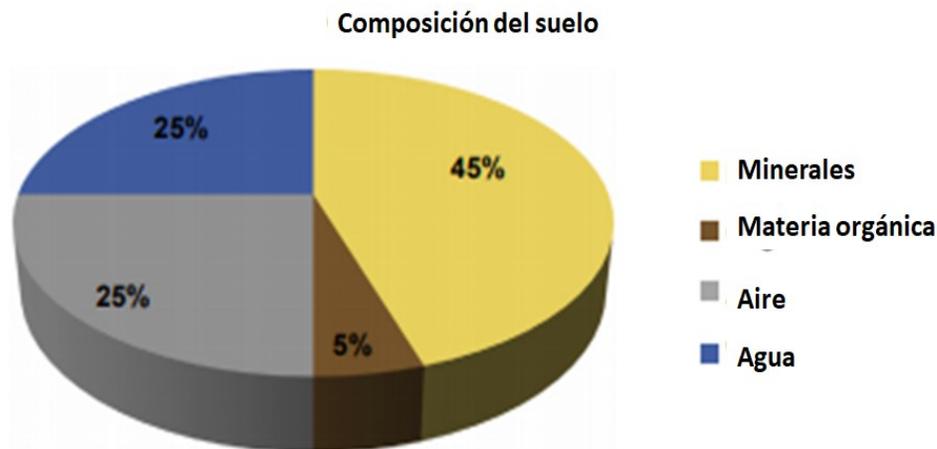


Figura 17 Composición de un suelo en proporciones ideales. Las fracciones minerales y la materia orgánica conforman la fracción sólida del suelo; el aire y el agua conforman el espacio poroso del suelo.

2.4.1 Fracción mineral del suelo

A excepción de los suelos orgánicos, la mayor parte de la estructura sólida de los suelos consiste en partículas minerales. Las partículas más grandes del suelo (piedras, grava y arenas gruesas) son generalmente fragmentos de roca que consisten en varios minerales diferentes. Las partículas más pequeñas tienden a

estar hechas de un solo mineral. Los minerales primarios y secundarios más comunes presentes en los suelos se enlistan en la **Tabla 2**.

Tabla 2 *Minerales primarios y secundarios encontrados en el suelo, listados en orden decreciente conforme a la resistencia al intemperismo.*

Minerales primarios		Minerales secundarios		Intemperismo
		Goethita	FeOOH	Más resistente
		Hematita	Fe ₂ O ₃	↑
		Gibsita	Al ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
Quarzo	SiO ₂	Minerales arcillosos	Todos los silicatos	
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂			
Microclina	KAlSi ₃ O ₈			
Ortoclasa	KAlSi ₃ O ₈			
Biotita	KAl(Mg,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂			
Albita	NaAlSi ₃ O ₈			
Hornblenda	Ca ₂ Al ₂ Mg ₂ Fe ₃ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂			
Augita	Ca ₂ (Al,Fe) ₄ (Mg,Fe) ₄ Si ₆ O ₂₄			
Anorthita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈			
Olivino	Mg,FeSiO ₄			
		Dolomita	CaCO ₃ •MgCO ₃	↓
		Calcita	CaCO ₃	
		Yeso	CaSO ₄ • 2H ₂ O	
				Menos resistente

Además, los suelos presentan características interesantes como lo son sus propiedades adsorbentes de diferentes compuestos. Entre estos compuestos se abarcan; metales pesados (Harter and Naidu, 1995; Loganathan et al., 2012; Sposito, 1986), fosfatos (McGechan and Lewis, 2002), compuestos orgánicos volátiles (Breus and Mishchenko, 2006), fertilizantes, hidrocarburos aromáticos policíclicos y otros contaminantes (Marschner, 1999), lo que le confiere cualidades importantes para su uso en materiales compuestos (compositos).

2.5 Técnicas de caracterización de materiales

Con el fin de cumplir los objetivos planteados en el presente trabajo de tesis se requiere caracterizar nuestras muestras tanto de suelos como de nanotubos de carbono. Para identificar la composición química, cristalina y estructural se utilizan diversas técnicas. Microscopía electrónica de barrido (MEB) se utiliza para obtener información sobre la morfología, superficie y composición elemental de nuestras muestras. Por otro lado, análisis como Fluorescencia y Difracción de rayos-x (FRX y DRX) nos permiten analizar la composición química y cristalográfica a detalle de nuestras muestras. Además, técnicas como espectroscopia Raman y espectroscopia Uv-Vis son de especial importancia para la caracterización de nanomateriales de carbono y cuantificación de estos respectivamente.

A continuación, se describirán brevemente los fundamentos teóricos que utilizan las técnicas de este estudio.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En MEB un haz de electrones se enfoca en una región pequeña de micras de magnitud. Posteriormente, después de enfocar perfectamente, se escanea en una pequeña área rectangular. A medida que el haz interactúa con la muestra, crea varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.), todas las cuales pueden detectarse de manera apropiada. Estas señales están altamente localizadas en el área directamente debajo del haz. El MEB cuenta con detectores auxiliares de tal manera que el instrumento puede realizar análisis elementales detectando los rayos X dispersados por la muestra (EDX). Dentro de las aplicaciones más importantes del SEM se encuentran el estudio de la microestructura, la determinación del grado de cristalinidad, la morfología en sí de las muestras, los defectos no muy pequeños y sus agregados y microanálisis in situ (Goldstein et al., 2003). En la [Figura 18](#) podemos observar la estructura típica de un microscopio electrónico de barrido.

En el SEM, una fuente de electrones se enfoca (en vacío) en una sonda fina que se rastrea sobre la superficie de la muestra. A medida que los electrones penetran en la superficie, ocurren varias interacciones que pueden resultar en la emisión de Electrones o fotones desde (o a través de) la superficie. Una fracción razonable de

los electrones emitidos puede ser recolectada por los detectores apropiados, y la salida se puede usar para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos (TRC) cuyas entradas X,Y se activan en sincronía con las voltajes de X,Y rasterizando el haz de electrones. De esta manera se produce una imagen en el TRC; cada punto que golpea el haz en la muestra se asigna directamente a un punto correspondiente en la pantalla (Brundle et al., 1992).

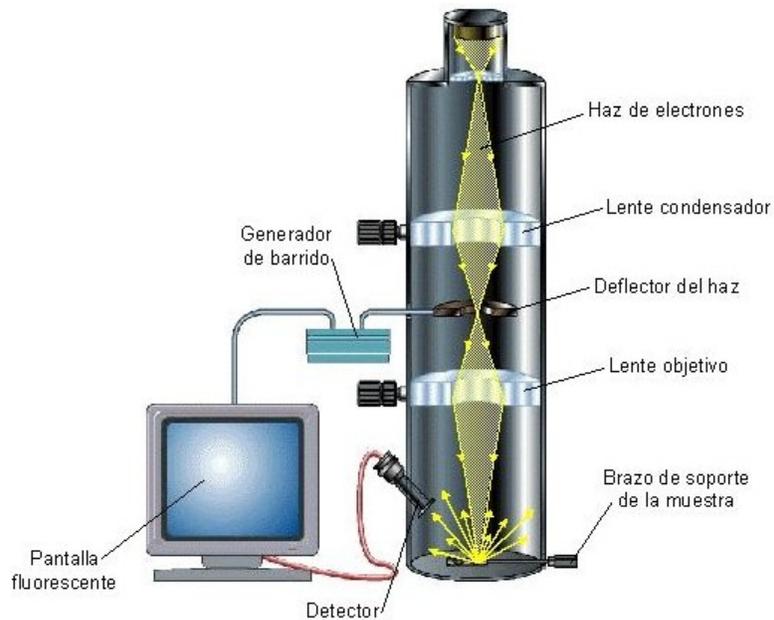


Figura 18 Estructura básica de un microscopio electrónico de barrido.

Para este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 (**Figura 19**) propiedad del Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), es un equipo de emisión de campo que genera su haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W). El equipo trabaja en alto vacío, (4.5×10^{-4} Torr) por lo que es necesario que las muestras no contengan humedad y que sean conductoras. El equipo cuenta con un detector de espectrometría de energía dispersiva de Rayos X EDAX para el análisis cualitativo de los elementos químicos en la superficie de las muestras.

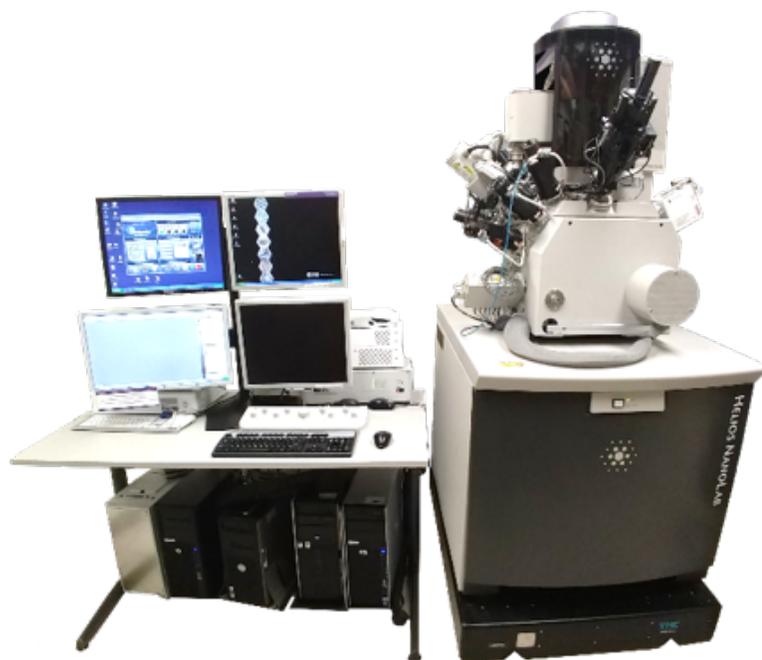


Figura 19 MEB FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600

Análisis termo gravimétrico (ATG)

El análisis termo gravimétrico es una técnica en la cual la masa de una sustancia es medida mientras se somete a una rampa de temperatura controlada. Esto significa calentar o enfriar la muestra a una tasa predeterminada y definida. Por lo general, solo se cuenta con una velocidad de enfriamiento o calentamiento constante pero algunos equipos cuentan con velocidades variables. Un ejemplo de esto sería mantener una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a partir de 20°C como temperatura inicial hasta llegar a 200°C . Estos equipos cuentan con una balanza térmica que se usa para obtener la curva termo gravimétrica. Con esto se puede determinar cuando la muestra sufre un cambio importante en su masa posiblemente a una reacción química provocada por el cambio de temperatura (Mackenzie, 1979).

Para este trabajo se utilizó el equipo de horno cerámico TGA4000 de la marca Perkin Elmer, el cual está diseñado para proveer control de temperatura en el tiempo en una atmósfera de oxígeno o nitrógeno. Este equipo se encuentra localizado en las instalaciones del IPICYT en el Laboratorio de películas delgadas

(sputtering) de la división de materiales avanzados (DMAv). En la [Figura 20](#) podemos observar el equipo TGA4000.



Figura 20 Equipo de Análisis termo gravimétrico TGA 4000.

Espectroscopia Raman (Raman)

La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz por la materia y es capaz de analizar la estructura de gases, líquidos y sólidos, tanto amorfos como cristalinos. Además de su aplicabilidad a todos los estados de la materia, la espectroscopia Raman tiene una serie de ventajas adicionales. Se puede usar para analizar pequeñas cantidades de material (por ejemplo, partículas de cercanas a 1 mm), así como muestras expuestas a una variedad de condiciones, como presión, alta temperatura y/o muestras incrustadas en otras fases (Brundle et al., 1992). Así pues, la dispersión Raman es el resultado de las transiciones de radiación incidente en los átomos o moléculas que conforman el medio de dispersión. La transición puede ser de rotación, vibración, electrónica o una combinación (véase [Figura 21](#)). La dispersión Raman de primer orden implica sólo un único fotón incidente. En la mayoría de los estudios de sólidos por espectroscopia Raman, las transiciones observadas son vibracionales (Brundle et al., 1992).

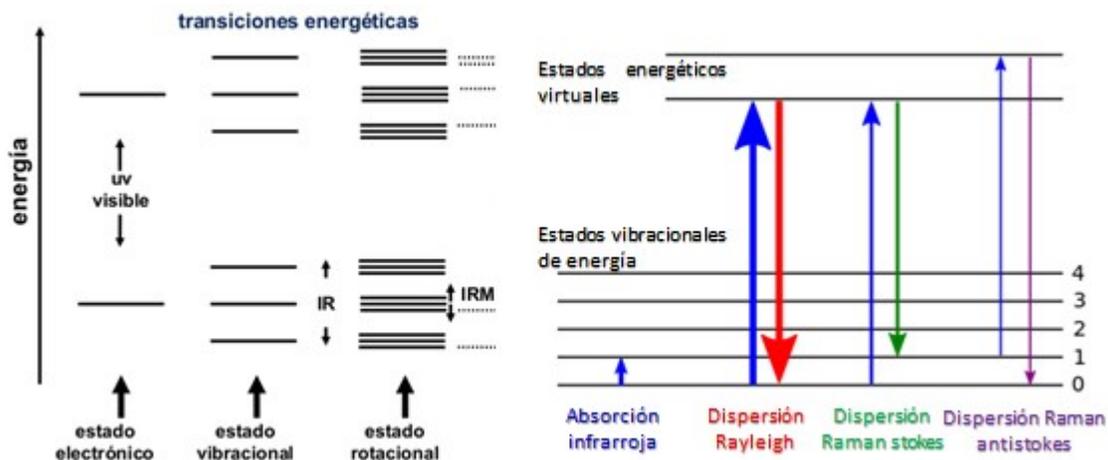


Figura 21 Transiciones energéticas de la materia/ Estados vibracionales.

En un experimento Raman, la muestra se irradia con radiación monocromática. Si la muestra es transparente, la mayor parte de la luz se transmite, una pequeña fracción se dispersa elásticamente (Rayleigh) y una fracción muy pequeña se dispersa inelásticamente (Raman). La luz dispersada inelásticamente se recoge y se dispersa y los resultados se presentan como un espectro Raman, que representa la intensidad de la luz dispersada inelásticamente en función del cambio en el número de ondas de la radiación.

En este trabajo se utilizó el espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW (Figura 22) propiedad del Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT), éste está equipado con láseres de longitud de onda de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir luz dispersada. Permite analizar muestras sólidas y polvos de compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos.



Figura 22 Espectrómetro InVia: MICRORAMAN:RENISHAW

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (XRD) es una poderosa técnica que se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fase, orientación preferida y estructura del defecto) de estas fases. XRD también se utiliza para determinar el grosor de películas delgadas y multicapas, y las disposiciones atómicas en materiales amorfos (incluidos los polímeros) y en interferencias (Kaufmann, 2003).

En la **Figura 23** se muestran las características básicas de un experimento XRD, donde el ángulo de difracción 2Θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y difractados. En un experimento típico, la intensidad difractada se mide en función de 2Θ y la orientación de la muestra que produce el patrón de difracción. La longitud de onda λ de los rayos X es típicamente 0.7-2 Å, que corresponde a las energías de los rayos X ($E = 12.4 \text{ keV} / \lambda$) de 6 a 17 keV.

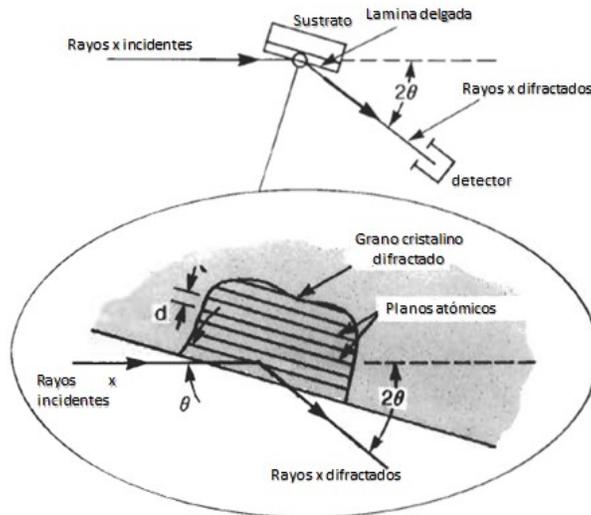


Figura 23 Características básicas en una medición por DRX.

El equipo para la realización de estas mediciones fue el difractómetro de rayos-X-SmartLab RIGAKU.(Figura 24). Este equipo cuenta con un generador de rayos X a partir de un filamento de cobre y cuenta con un detector de centelleo NaI y un detector de tiras de silicio de alta velocidad “D/teX Ultra.” Cuenta también con un accesorio de calentamiento inteligente para películas delgadas de la marca Anton Par y accesorios para la realización de SAXS (Small Angle X-ray Scattering) así como también con el software para la interpretación de datos PDXL.



Figura 24 Difractómetro de Rayos-X SmartLab RIGAKU.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es la medida de la atenuación de un haz de luz después de que pasa a través de una muestra o después de la reflexión desde una superficie de muestra. Estas mediciones pueden realizarse en una sola longitud de onda o en un rango espectral extendido. El rango espectral de UV-Vis es de aproximadamente 190 a 900 nm (Figura 25). Esta definición se origina en el rango de trabajo de un espectrómetro UV-Vis comercial típico. El límite de longitud de onda corta para espectrómetros UV-Vis simples es la absorción de longitudes de onda UV <180 nm por los gases atmosféricos. El límite de longitud de onda larga generalmente está determinado por la respuesta de longitud de onda del detector en el espectrómetro (Brundle et al., 1992).

La espectroscopia ultravioleta-visible es una de las técnicas analíticas y de caracterización más usadas de la ciencia. Existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración del absorbente, lo que hace que la espectroscopia UV-Vis sea especialmente atractiva para realizar mediciones cuantitativas. Los fotones ultravioleta y visible son lo suficientemente energéticos como para promover electrones a estados de mayor energía en moléculas y materiales.

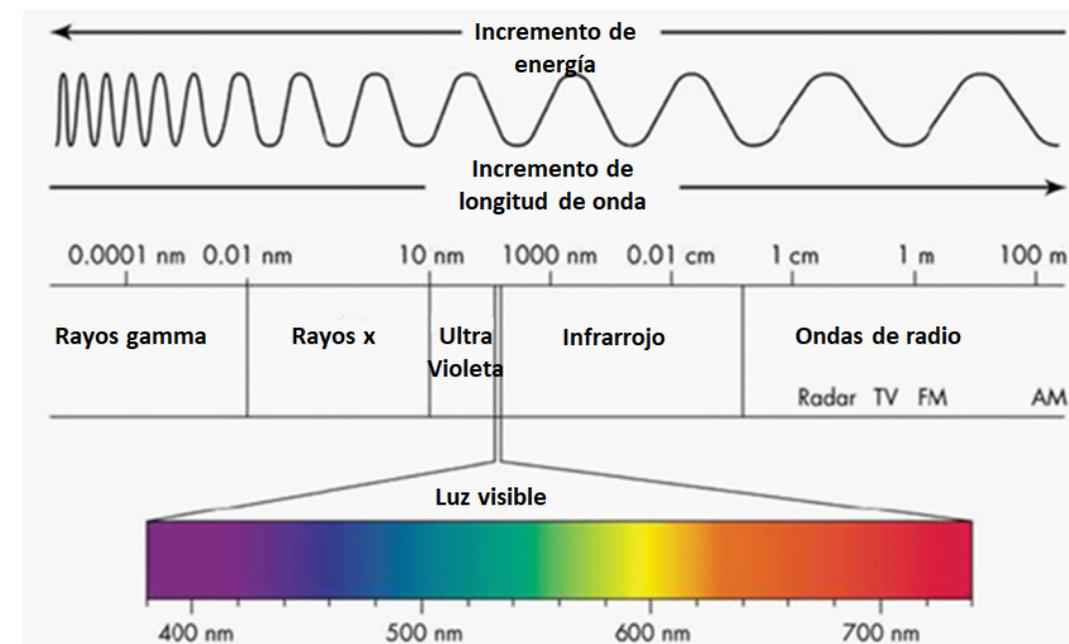


Figura 25 Rango espectral del espectro ultravioleta-visible.

El equipo utilizado para la realización de mediciones en nuestro trabajo fue un espectrofotómetro SPECTRONIC™ 200 (**Figura 26**). Este equipo es un espectrofotómetro robusto, fácil de usar, ideal para trabajo constante. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Hidrogeoquímica de la División de Geociencias Aplicadas, IPICYT.



Figura 26 Espectrofotómetro SPECTRONIC™ 200.

En nuestro caso el uso de este tipo de análisis solo se realizó para cuantificar la cantidad de nanotubos suspendidos en una solución y con esto calcular la estabilidad relativa de nanotubos en suspensión, en relación a una suspensión inicial.

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1 Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono

3.1.1 Síntesis de nanotubos de carbono

Para la síntesis de nanotubos de carbono realizadas en este trabajo se utilizó el método de depósito químico de vapor (CVD por sus siglas en inglés) descrito en el anterior capítulo. Específicamente se utilizó una variante de este denominada depósito químico catalítico de vapor asistido por aerosol (Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition), el cual involucra el uso de un nebulizador para transformar la solución precursora en nanogotas que puedan entrar al reactor. Para la fabricación de nuestras muestras se montó el sistema de AACVD de acuerdo al esquema representado en la [Figura 27](#). Este sistema se constituye por dos hornos tubulares de la marca Thermolyne 21100 Tube Furnace con una longitud de 40cm cada uno. En estos se introdujo un tubo de cuarzo con una longitud de 90 cm, un diámetro de 2.5cm y un espesor de 1.1mm. El tubo se conectó a un nebulizador enfriado con agua mediante un serpentín al interior de este. El nebulizador consta con un piezoeléctrico el cual está conectado a un generador de frecuencias para producir la nebulización del gas a usar. Al extremo final del tubo de cuarzo se conectó un condensador con el fin de enfriar el gas que sale del sistema; este condensador se conecta a su vez a una trampa de acetona que ayuda a acumular los residuos del proceso. La solución precursora consistió en una mezcla de Tolueno-Ferroceno en una proporción 97.5-2.5% en peso. Se utilizó un flujo de gas argón (Infra 100%) como gas de arrastre. En la [Tabla 3](#) se describen las condiciones de síntesis para cada muestra. El proceso de síntesis comienza con el calentamiento de los hornos a 850°C, una vez llegada a esta temperatura se mantiene durante 5 minutos con el fin de estabilizar la temperatura de los hornos.

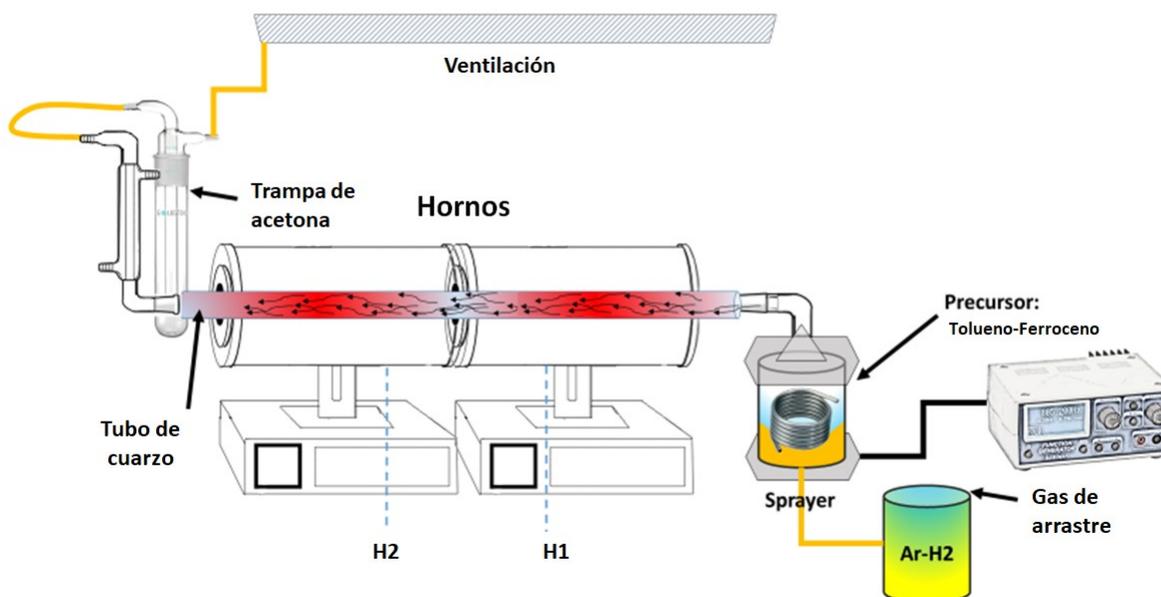


Figura 27 Esquema del sistema AACVD. Para iniciar el sistema se espera a que los hornos lleguen a la temperatura de síntesis, luego se tiene un periodo estabilización de temperatura de 5 minutos y posteriormente gracias al gas de arrastre es que la solución precursora interactúa al interior del reactor.

Las condiciones utilizadas para esta síntesis tuvieron como objetivo obtener nanotubos de carbono con características definidas y comparables a las utilizadas a nivel industrial.

Tabla 3 Condiciones de síntesis.

Nombre de la síntesis	Solución precursora	Temperatura (°C)	Tiempo de síntesis (min)	Sustrato Catalítico	Tiempo de reducción (min)
S1-Tol	Tolueno-Ferroceno 2.5%	850	30	No	5

3.1.2 Tratamiento con ácidos fuertes

Debido a que los nanotubos de carbono prístinos no se utilizan comúnmente en la industria, la finalidad de este tratamiento ácido fue obtener nanotubos con características similares a estos.

Para esto se realizó un tratamiento con ácidos fuertes para purificar y oxidar las muestras de nanotubos de carbono (Liu et al., 1998). La muestra que se oxidó fue S1-Tol. Este tratamiento consistió en mezclar los nanotubos de carbono con una solución de $H_2SO_4:HNO_3$ en una proporción 3:1 de volumen-volumen.

Posteriormente, los nanotubos se sonicaron por 2 horas. Después se filtraron (filtro de celulosa 0.45 μm , marca ADVANTEC) y se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar un pH de los nanotubos igual al del agua utilizada. Finalmente se secaron a 65°C durante 24 horas. En la **Tabla 4** se pueden observar las condiciones utilizadas para el tratamiento ácido. Esta muestra resultado del tratamiento ácido se nombró **S1-tol-Ox** para la obtenida de **S1-Tol**.

Tabla 4 Condiciones de tratamiento ácido.

Material a oxidar	Solución oxidante	Tiempo de sonificado	Concentración de ácido mg/ml
S1-Tol	H ₂ SO ₄ :HNO ₃	2 Horas	1

3.1.3 Caracterización de nanotubos de carbono

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se efectuaron sobre las muestras de nanotubos de carbono. Se colectó una pequeña porción de la muestra como “polvo” fino y se colocaron sobre una cinta de carbono previamente fijada sobre pines de aluminio. Las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental FEI – ESEM QUANTA FEG-250 para la muestra de suelo, mientras que para las muestras a nanotubos se utilizó el microscopio electrónico de barrido de alta resolución FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600, ambos propiedad del Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICYT) y con detectores acoplados de espectroscopia de energía dispersiva de (EDS) para análisis elementales puntuales. Los análisis de microscopía electrónica ambiental se realizaron usando un detector de electrones retrodispersados en condiciones de bajo vacío (10-130 kPa), mientras que el equipo de alta resolución trabajo en alto vacío (4.5×10^{-4} Torr).

Análisis termo gravimétrico (ATG)

El análisis termo gravimétrico se realizó colocando una pequeña cantidad homogenizada de la muestra por mortero en la vasija de alúmina del horno, se calibro el peso y se fijaron los parámetros necesarios para correr el análisis (rangos de temperatura, tiempo y flujo de gas). Para este trabajo se utilizó el

equipo de horno cerámico TGA4000 de la marca Perkin elmer, localizado en las instalaciones del IPICYT en el Laboratorio de películas delgadas (sputtering). Se utilizó el software OriginPro para la edición del gráfico.

Espectroscopia Raman (Raman)

El análisis mediante espectroscopia Raman se realizó mediante el montaje de cada una de las muestras homogenizada, en forma de polvo fino sobre pequeños recuadros de cinta doble cara montados sobre un portaobjetos. Estos se llevaron al Espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW propiedad del LINAN, IPICYT, y se utilizó un láser de longitud de onda de 633 nm. Se utilizó el software OriginPro para la edición del espectro.

Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de DRX en polvo se efectuaron sobre muestras homogenizadas, luego se montaron sobre un portaobjetos especial de vidrio. El equipo para la realización de estas mediciones fue el Difractómetro de Rayos-X-SmartLab RIGAKU con radiación Cu K α y se analizaron en un intervalo de 2θ de 10 a 90°. La identificación de las fases minerales se llevó a cabo utilizando el software Match! 3 y su base de datos. La semicuantificación se llevó a cabo por el método Relación de Intensidad de Referencia (RIR) y el análisis Rietveld (refinamiento de ajuste de patrón completo) integrados en el mismo software.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

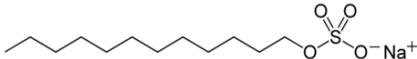
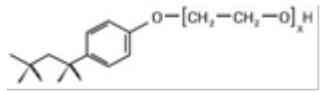
Los análisis de UV-Vis se realizaron mediante la medición en el espectrofotómetro SPECTRONIC™ 200. Se colocó la muestra líquida en una cubeta de poliestireno de 4.5 ml de volumen para su posterior medición a una longitud de onda de 800 nm, en la cual se evita interferencias de cualquier componente orgánico y solo se da señal de los nanotubos en solución.

3.2 Preparación de suspensiones estables de NTC a partir de surfactantes

Para preparar las suspensiones de NTC se utilizaron 3 diferentes surfactantes: SDS (dodecilsulfato sódico), CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y TX100 (Polietilenglicol octifenil eter), los cuales son de naturaleza aniónica, catiónica y no iónica, respectivamente. Estos tipos de surfactante han sido ampliamente utilizados y han demostrado su eficacia en la suspensión de NTC (Han et al.,

2008; Matarredona et al., 2003). Los surfactantes SDS, CTAB y TX100 utilizados fueron de grado biología molecular y de las marcas IBI-Scientific y Sigma Aldrich. Algunas de las propiedades de estos surfactantes se presentan en la **Tabla 5**.

Tabla 5 Características de los Surfactantes utilizados

Surfactante	Formula molecular	Peso Molecular (gr/mol)	CMC (mM)	Estructura molecular
SDS	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	288.38	8.2(Bahri et al., 2006)	
Tx-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{9.5}$	625	0.24 (Saiyad et al., 1998)	
CTAB	$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$	364.45	0.8(Bahri et al., 2006)	

Las suspensiones de NTC en los agentes surfactantes se prepararon con 100 mg de NTC S1-Tol-Ox en 1L de de agua desionizada (Milli-Q, Millipore) con una concentración de 80 mg/L surfactante, y se sonicó en baño ultrasónico (BNS-M-1800 marca BRANSON, 40kHz, 150W) por 1 hora para posteriormente centrifugar a 3500 rpm (Biofuge stratos 120V 60HZ) durante 30 minutos y recuperar el sobrenadante conteniendo NTC establemente suspendidos (**Figura 28**).

El pH de las suspensiones de NTC en los surfactantes fue de aproximadamente 7.1. Las suspensiones estables de NTC se muestran en la **Figura 29**.



Figura 28 Proceso llevado a cabo para la obtención de suspensiones estables de NTC



Figura 29 Suspensiones patrón de NTC obtenidas (SDS, CTAB y Tx-100 respectivamente).

Cálculo de la estabilidad de NTC en suspensión

La estabilidad de los NTC en las suspensiones de surfactantes se determinó por espectroscopía Uv-Vis a 800 nm contra un blanco de agua desionizada. Esta longitud de onda se ha utilizado para comparar la estabilidad de NTC en fases acuosas (Lin and Xing, 2008; Matarredona et al., 2003). Para la determinación de la estabilidad de NTC en los diferentes experimentos se construyó una curva de calibración para cada surfactante con correlación lineal entre la absorbancia y la concentración de NTC (**Figura 30**). La estabilidad relativa de los NTC cada experimento se calculó multiplicando la absorbancia de las muestras por 100% entre la absorbancia de los NTC suspendidos en agua desionizada.

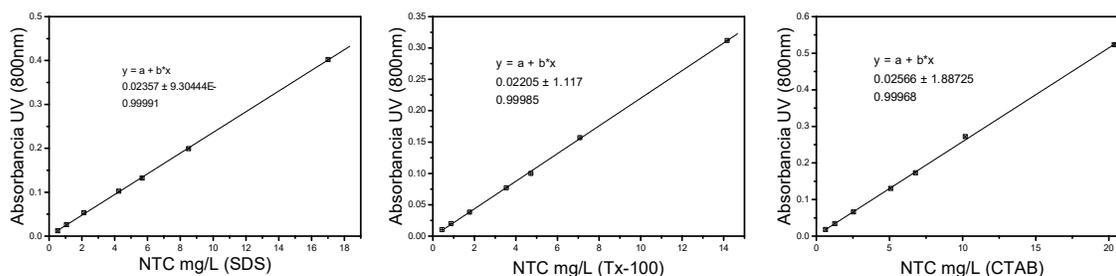


Figura 30 Curvas de calibración para nuestras suspensiones patrón

3.3 Estabilidad de NTC en función de la concentración de materia orgánica disuelta.

Para evaluar la estabilidad de NTC en función de materia orgánica disuelta, se utilizó como sustancia modelo el Ácido Tánico (Lin et al., 2009). Se evaluaron 10 concentraciones iniciales 0,1,5,10,20,50,10,200,400 y 500 mg/L de ácido tánico.

En un tubo falcón de 50 mL se colocaron 4 mg de NTC S1-Tol-Ox en 20 mL de soluciones de ácido tánico de 0, 1, 5, 10, 20, 50, 10, 200, 400 y 500 mg/L por triplicado (**Figura 31 y Tabla 6**). Posteriormente, cada tubo falcon se sonicó durante 1 h en baño ultrasónico (40kHz) para luego recuperar el sobrenadante por centrifugación a 3000 g por 45 minutos (Lin et al., 2009) y medir la absorbancia de los NTC en función de la concentración de ácido tánico por Uv-Vis a 800 nm.

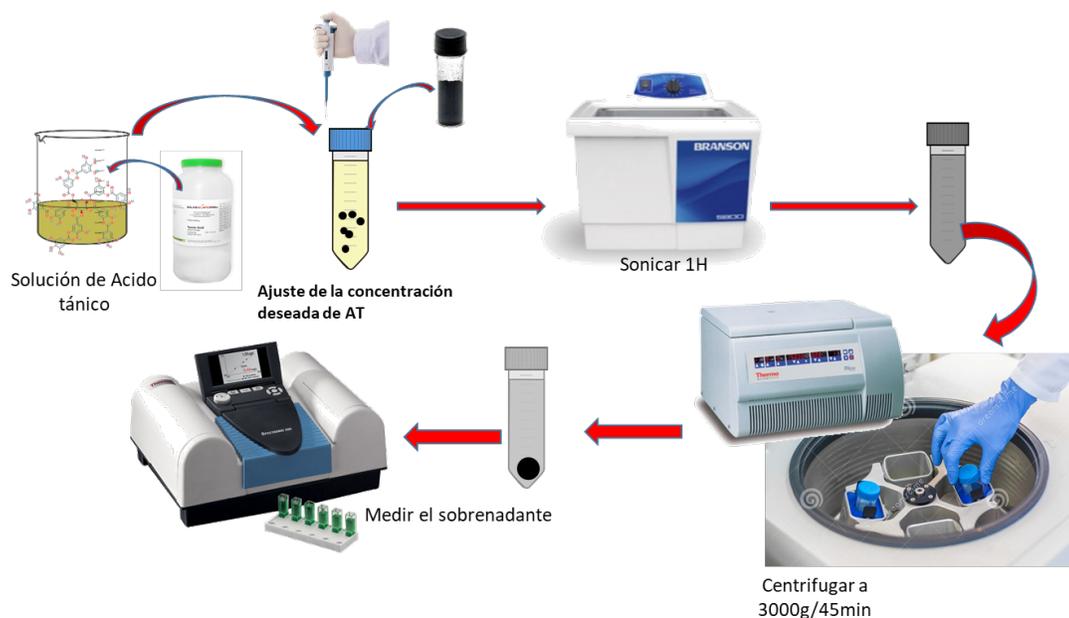


Figura 31 Método utilizado para el análisis de NTC en función de la concentración de ácido tánico.

Tabla 6 Cantidades de NTC, estándar de ácido tánico y volumen de agua utilizadas para determinar la estabilidad de NTC en ácido tánico.

Identificación de la Muestra	Concentración de ácido tánico objetivo (mg/L)	Masa de NTC agregados a cada tubo falcon (mg)	Volumen de estándar* de ácido tánico agregado a cada falcón (ml)	Volumen de agua desionizada agregada a cada tubo falcón (ml)	Volumen objetivo de suspensiones de NTC en ácido tánico (ml)
C1 (blanco)	0	4	0	20	20
C2	1	4	0.02	19.98	20
C3	5	4	0.1	19.9	20
C4	10	4	0.2	19.8	20
C5	20	4	0.4	19.6	20
C6	50	4	1	19	20
C7	100	4	2	18	20
C8	200	4	4	16	20
C9	400	4	8	12	20
C10	500	4	10	10	20

*Concentración del estándar de ácido tánico: 1 mg/mL.

3.4 Estabilidad de NTC en función de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+

Para evaluar la estabilidad de NTC en función de la concentración de los cationes mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+) se utilizaron CaCl_2 , MgCl_2 y NaCl para añadir la concentración deseada de catión. En un tubo para centrifuga de 15 ml se colocaron 3 ml de NTC en suspensión en SDS, Tx-100 o CTAB con 11 ml de solución conteniendo Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ a una concentración de 0, 5, 10, 20, 30, 70 mg/L por triplicado (Figura 32 y Tabla 7). Posteriormente, cada tubo falcon se agitó por 24 h y se reposó por 48 h para, en su caso, permitir la sedimentación de los NTC. Tras dicho reposo, se tomó, con una pipeta, una alícuota de 2 mL de sobrenadante de cada experimento para medir la absorbancia de NTC en función de la concentración de los cationes mayoritarios Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ por espectrometría Uv-Vis a 800 nm. La estabilidad relativa de los NTC cada experimento se calculó midiendo la absorbancia de la muestra entre la absorbancia de los NTC suspendidos en agua desionizada. Además de la estabilidad de los NTC, también se determinó la conductividad eléctrica y el pH de las suspensiones de NTC

utilizado el equipo Thermo Scientific™ Orion™ Versa Star Pro™ pH Benchtop Meter.

Adicionalmente, para cada solución iónica se calculó la fuerza iónica de acuerdo a la fórmula:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Donde I es la fuerza iónica, c_i la concentración molar del ion, z_i la valencia del ion. También se analizó la estabilidad en función de la concentración del anión Cl^- presenten en las sales utilizadas.

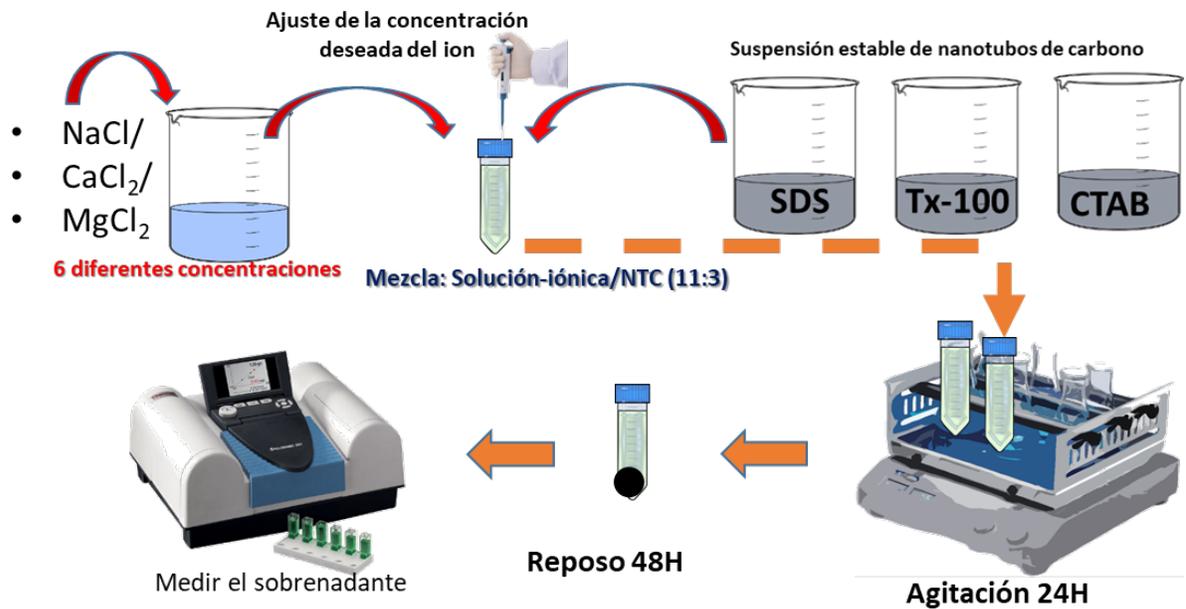


Figura 32 Método utilizado para el análisis de NTC en función de la concentración de aniones principales: Ca^{2+} , Mg^{2+} , y Na^+

Tabla 7 Cantidades de NTC, estándar de ácido tánico y volumen de agua utilizadas para determinar la estabilidad de NTC en ácido tánico.

Identificación de la muestra	Concentración objetivo del catión mayoritario (mg/L)	Volumen de NTC suspendidos en surfactante agregado a cada tubo falcon (ml)	Volumen de solución de Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ agregada a cada tubo falcon (ml)	Volumen de agua deionizada agregada a cada tubo falcon (ml)	Volumen total objetivo de suspensiones de NTC en solución e Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+ (ml)
------------------------------	--	--	--	---	---

C1	5	3	0.07	10.93	14
C2	10	3	0.14	10.86	14
C3	20	3	0.28	10.72	14
C4	30	3	0.42	10.58	14
C5	70	3	0.98	10.02	14
C6	160	3	2.24	8.76	14
Control1	0	3	0	11	14
Control2	160	0	2.24	11.76	14

3.5 Estabilidad de NTC en función de aguas reconstituidas

Para evaluar la estabilidad de NTC en función de la composición química del agua se modelaron en el laboratorio 4 grupos de agua (carbonatadas cálcicas, carbonatadas sódicas, sulfatadas magnésicas y cloruradas sódicas) con la idea de cubrir, en groso modo, la evolución hidrogeoquímica del agua según la tendencia de Chebotarev y diferentes familias de agua en un diagrama de piper ([Figura 33](#)). Para modelar las aguas reconstituidas se utilizaron las sales listadas en la [Tabla 8](#), mismas que se prepararon de acuerdo a las cantidades mostradas en la [Tabla 9](#). Para cada agua reconstituida se calculó la fuerza iónica como en el experimento anterior

Tabla 8 Sales utilizadas para la modelación de diferentes familias y/o tipos de agua reconstituidas. En este ejercicio, la sal principal aporta más del 50% de los equivalentes del catión principal para considerarse dentro de la familia de agua, mientras que la sal secundaria aporta los equivalentes necesarios para modelar el segundo catión mayoritario en esa familia de agua.

Familia de agua	Sal principal	Sal secundaria
Sulfatadas magnésicas	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Na_2CO_3
Cloruradas sódicas	NaCl	$MgCO_3$
Carbonatadas cálcicas	$CaCO_3$	NaCl
Carbonatadas sódicas	Na_2CO_3	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$

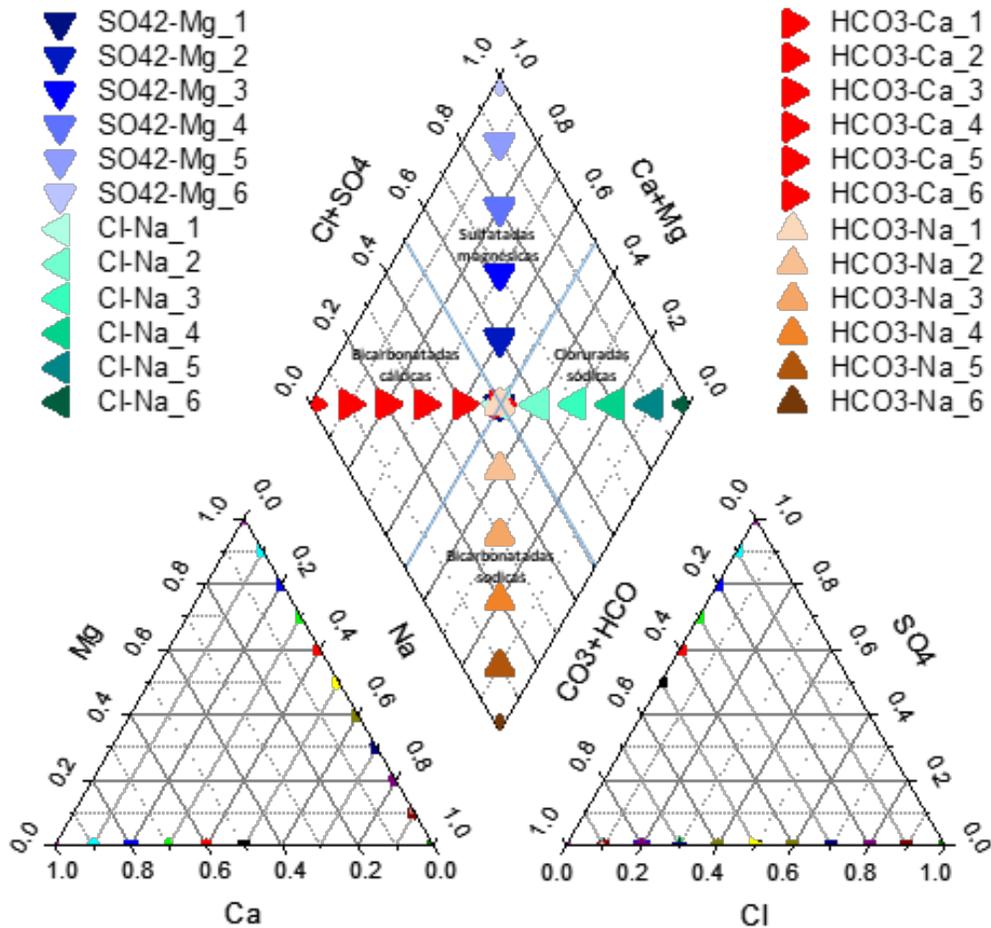


Figura 33 Diagrama de piper mostrando las 4 familias de agua utilizados en este trabajo para investigar la estabilidad de NTC en función de la composición química del agua.

En un tubo para centrífuga de 15 mL se colocaron 3 mL de suspensión de NTC suspendidos en SDS, Tx-100 o CTAB con 11 ml de agua reconstituida de tipo carbonatada cálcica, carbonatada sódica, sulfatada magnésica o clorurada sódica por triplicado (**Figura 34 y Tabla 10**). Posteriormente cada tubo falcon se agitó por 24 h y se reposo por 48 h para, en su caso, permitir la sedimentación de los NTC. Tras dicho reposo, se tomó, con una pipeta, una alícuota de 2 mL de sobrenadante de cada experimento para medir la absorbancia de NTC en función de la muestra de agua reconstituida por espectrometría UV-Vis a 800 nm. La estabilidad relativa de los NTC cada experimento se calculó multiplicando la absorbancia de la muestra por 100% entre la absorbancia de los NTC suspendidos en agua desionizada. Además de la estabilidad de los NTC, también

se determinó la conductividad eléctrica y el pH de las suspensiones de NTC utilizando el equipo Thermo Scientific™ Orion™ Versa Star Pro™ pH Benchtop Meter.

Tabla 9 Cantidad de sales utilizadas para la preparación de 100 mL de agua reconstituida de los diferentes tipos de agua. Este esquema de trabajo y cantidades fue seleccionado para minimizar la cantidad de pipeteo y facilitar la logística del trabajo. La preparación de 100 mL de aguas reconstituidas fueron suficientes para la preparación de los triplicados

Proporciones utilizadas para la reconstitución de aguas Sulfatadas magnésicas					
Muestra	MgSO ₄ *7*H ₂ O		Na ₂ CO ₃		Suma de equivalentes (meq)
	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	
SO42-Mg_1	25	0.202	10.74	0.202	.404
SO42-Mg_2	30	0.243	8.59	0.162	.405
SO42-Mg_3	35	0.283	6.44	0.121	.404
SO42-Mg_4	40	0.324	4.29	0.081	.405
SO42-Mg_5	45	0.365	2.14	0.040	.405
SO42-Mg_6	50	0.405	0	0	.405

Proporciones utilizadas para la reconstitución de aguas Cloruradas Sódicas					
Muestra	NaCl		MgCO ₃		Suma de equivalentes (meq)
	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	
Cl-Na_1	25	0.427	18.03	0.427	.854
Cl-Na_2	30	0.513	14.42	0.342	.855
Cl-Na_3	35	0.598	10.82	0.256	.854
Cl-Na_4	40	0.684	7.21	0.171	.855
Cl-Na_5	45	0.769	3.60	0.085	.854
Cl-Na_6	50	0.855	0	0	.855

Proporciones utilizadas para la reconstitución de aguas Carbonatadas cálcicas					
Muestra	CaCO ₃		NaCl		Suma de equivalentes (meq)
	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	
HCO3-Ca_1	25	0.499	29.19	0.499	.998

HCO3-Ca_2	30	0.599	23.35	0.399	.998
HCO3-Ca_3	35	0.699	17.51	0.299	.998
HCO3-Ca_4	40	0.799	11.67	0.199	.998
HCO3-Ca_5	45	0.899	5.83	0.099	.998
HCO3-Ca_6	50	0.999	0	0	.999

Proporciones utilizadas para la reconstitución de aguas Carbonatadas sódicas

Muestra	Na ₂ CO ₃		MgCl ₂ *6H ₂ O		Suma de equivalentes (meq)
	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	Masa (mg)	Equivalentes (meq)	
HCO3-Na_1	25	0.471	47.97	0.471	.942
HCO3-Na_2	30	0.566	38.37	0.377	.943
HCO3-Na_3	35	0.660	28.78	0.283	.943
HCO3-Na_4	40	0.754	19.18	0.188	.942
HCO3-Na_5	45	0.849	9.59	0.094	.943
HCO3-Na_6	50	0.943	0	0	.943

La estabilidad relativa de los NTC cada experimento se calculó midiendo la absorbancia de la muestra entre la absorbancia de los NTC suspendidos en agua desionizada.

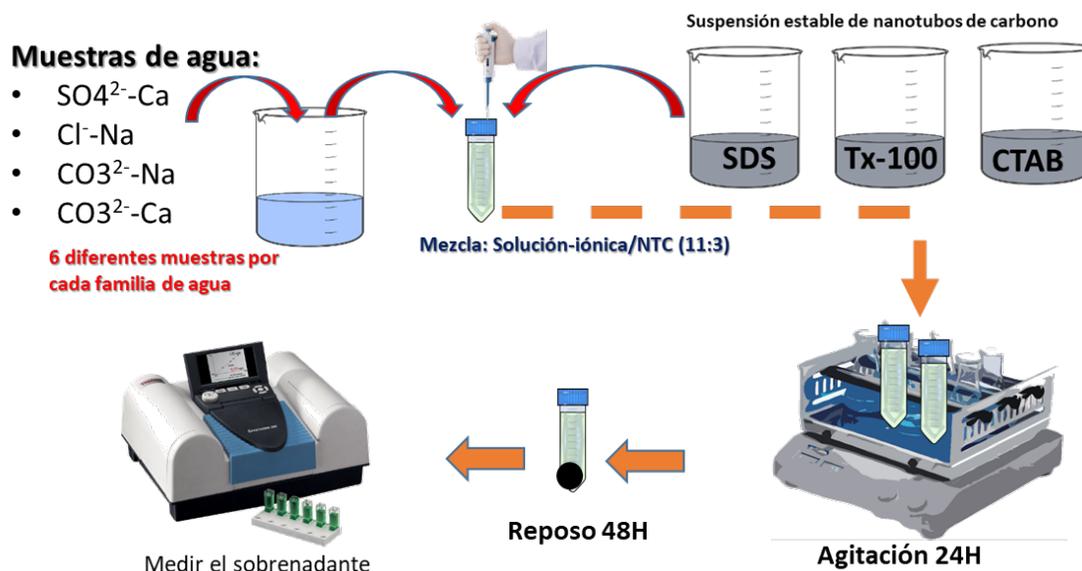


Figura 34 Método utilizado para el análisis de NTC en función de aguas reconstituidas.

Tabla 10 Cantidades de NTC suspendidos en surfactante y volumen de agua modelo y/o reconstituida utilizadas para analizar la estabilidad de NTC en función de la composición química del agua para cada tipo de agua. En esta tabla sólo se muestra un conjunto de experimentos. No obstante, la misma preparación se utilizó para los 4 diferentes tipos/familias de agua. En cada tipo/familia de agua se utilizó un blanco de agua desionizada y un blanco de agua reconstituida. El primero sirvió de blanco para las mediciones de absorbancia mientras que el segundo sirvió para eliminar cualquier posible interferencia de los cationes en las mediciones de absorbancia.

Identificación de la Muestra	Volumen de NTC suspendidos en surfactante agregado a cada tubo de centrifuga (ml)	Volumen de agua reconstituida agregada a cada tubo de centrifuga (ml)	Volumen de agua desionizada agregada a cada tubo (ml)	Volumen objetivo de NTC suspendidos en surfactante en agua reconstituida (ml)
C1	3	11	0	14
C2	3	11	0	14
C3	3	11	0	14
C4	3	11	0	14
C5	3	11	0	14
C6	3	11	0	14
Control1	3	0	11	14
Control2	0	14	0	14

3.6 Síntesis de nanotubos de carbono utilizando un suelo como catalizador.

Recolección y tratamiento de muestra de suelo

Se recolectó una muestra de un suelo rico en hierro al interior de sierra de Álvarez en el municipio de Zaragoza, S.L.P., México con las coordenadas cartesianas X=331257, Y=2440468 (**Figura 35**).

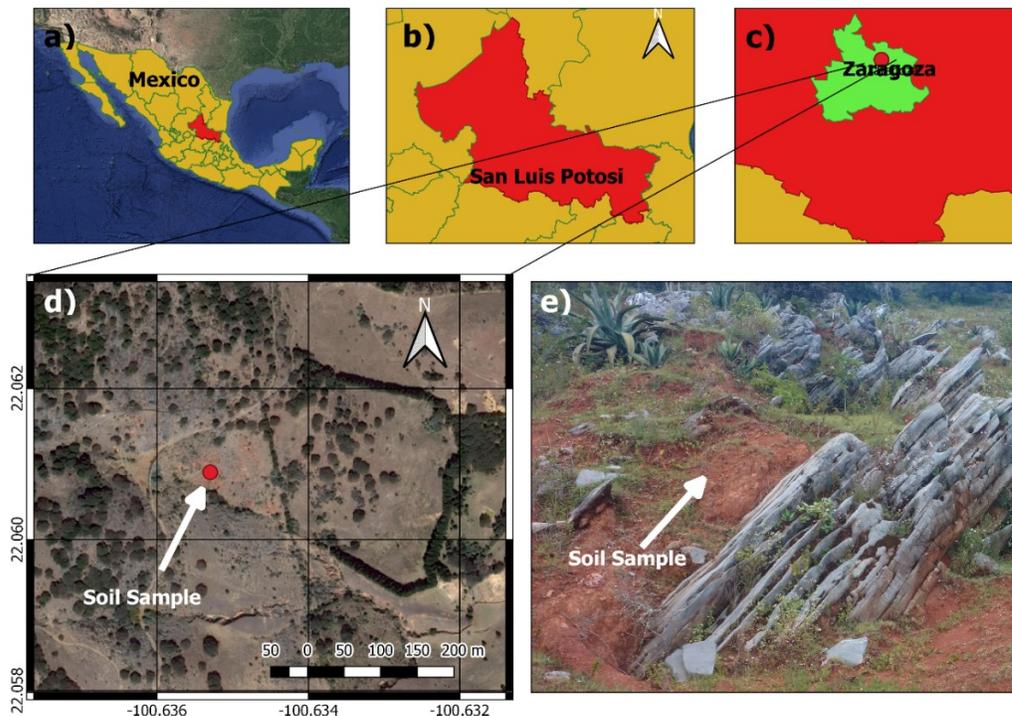


Figura 35 Representación espacial de la muestra de suelo (a-d) recolectada en el municipio de Zaragoza en el estado de San Luis Potosí, México. El área muestreada en cuestión se representa también (e)

El muestreo se realizó siguiendo los procedimientos descritos por la NMX-AA-132-SCFI-2006 y fue de tipo exploratorio (DOF, 2016). El suelo superficial fue recolectado en la superficie (0-30 cm). Se recolector mediante una espátula de acero una cantidad de aproximadamente 700 gr. La muestra colectada fue depositada en bolsa de plástico y etiquetada para su traslado. A partir de la muestra de suelo se realizó tratamiento de molienda mecánica (**Figura 36.b**) con el fin de reducir el tamaño general de partícula en la muestra. Se introdujeron 10gr de la muestra en un vial de ágata con 3 balines de ágata (uno pequeño uno mediano y uno grande de 11.5mm, 8mm y 6.2mm correspondientemente) en el molino de bolas de alta energía 8000D Mixer/Mill (SPEX SamplePrep)(115V, 1060 rpm) durante 1 hora y se etiqueto como **1H**, derivado del tiempo de molienda.

Síntesis de nanotubos de carbono

Para la síntesis de nanotubos de carbono realizadas en este trabajo (**Figura 36**) se utilizó el método de depósito químico de vapor (CVD por sus siglas en inglés) descrito en el anterior capítulo. Específicamente se utilizó la variante de este

denominada depósito químico catalítico de vapor asistido por aerosol (Aerosol Assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition), el cual involucra la presencia de un catalizador sólido al interior del reactor (suelo). La solución precursora consistió en bencilamina pura (Sigma-Aldrich, 99.00%). Como catalizador se utilizó la muestra de suelo tratada por molienda mecánica (muestra **1H**), la cual fue colocada al interior del tubo en la sección intermedia del primer horno. Se utilizó un flujo de gas argón-hidrógeno (Infra 95-5%) como gas de arrastre. En la **Tabla 36** se describen las condiciones de síntesis para cada muestra. Para la síntesis se comenzó con el calentamiento de los hornos a 850°C, una vez llegada a esta temperatura se mantuvo durante 20 minutos con un flujo de ArH₂ con el propósito de reducir al catalizador (suelo). En esta el gas de arrastre (Ar-H₂) es capaz de reducir el suelo al ceder este los electrones del hidrógeno a la muestra con el fin de aumentar su reactividad.

Figura 36 Condiciones para síntesis a partir de suelo

Nombre de la síntesis	Solución precursora	Temperatura (°C)	Tiempo de síntesis (min)	Sustrato Catalítico		Tiempo de reducción (min)
				Muestra	Peso(mg)	
S1	Bencilamina	850	30	1H	416.1	20

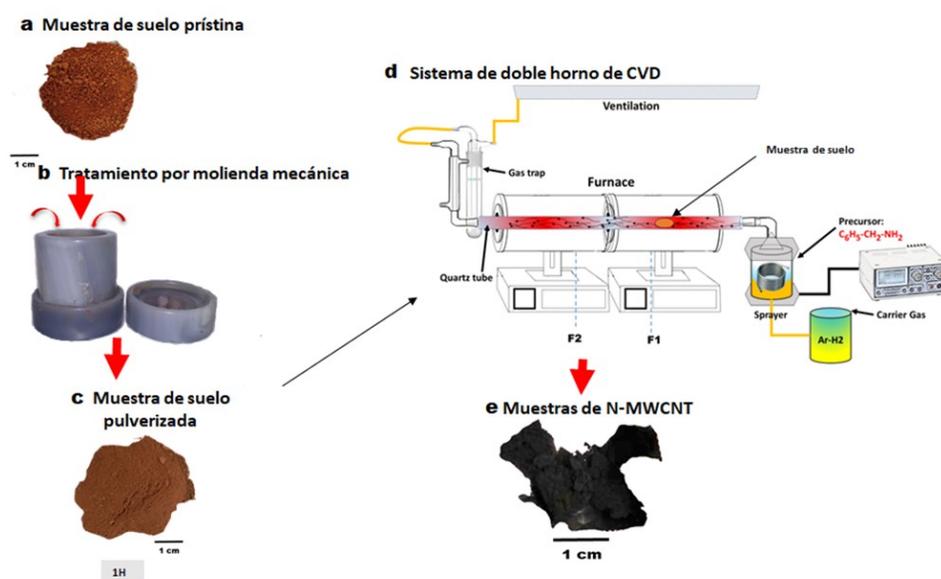


Figura 37 Representación esquemática de los pasos seguidos para la producción de NTC.

3.7 Software utilizado

Para la realización de gráficos, así como análisis de resultados se utilizaron diversos programas los cuales se enlistan a continuación:

- Origin Pro 2016
- Microsoft Office Word y Excel
- Match! 3 Phase Identification from Powder Diffraction - Crystal Impact
- X'Pert HighScore Plus
- FP_Suite 64bits
- Gatan microscopy
- Qgis
- ImageJ

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono.

Se utilizó el análisis por microscopía electrónica de barrido ([Figura 4.3.1](#)) para medir los diámetros externos, así como la longitud promedio de los NTC. Es posible observar que los nanotubos de carbono están arreglados en tapetes ([Figura 4.3.1a](#)) lo cual es una formación típica en NTC sintetizados a partir de catalizadores disueltos (Seah et al., 2011). El análisis de microscopía electrónica de barrido ([Figuras 4.3.1 b, c y d](#)) se utilizó para el cálculo promedio del diámetro externo. Es posible observar defectos estructurales resultado del tratamiento ácido realizado. Este tipo de tratamiento se usa con el fin de reducir impurezas y agregar grupos de superficie que aumenten su dispersión en el agua. (Rahmam et al., 2014). Se observa también dos tamaños de tubos diferentes (gruesos-largos y delgados-cortos). Los resultados de la medición de diámetros fueron hechos a partir de 250 mediciones y se presentan en el histograma de frecuencia del [Anexo 1-a](#), para lo cual se obtuvo una media de $57.72 \pm 29.99\text{nm}$.

Tabla 4.3.1 Propiedades selectas para los NTCs utilizados (S1-Tol-OX)

Pureza (%)	Longitud (μm)	Diámetro Externo (nm)	Agua (%)	Ceniza (%)
> 95	70-100	57 ± 29	0.47	1.89

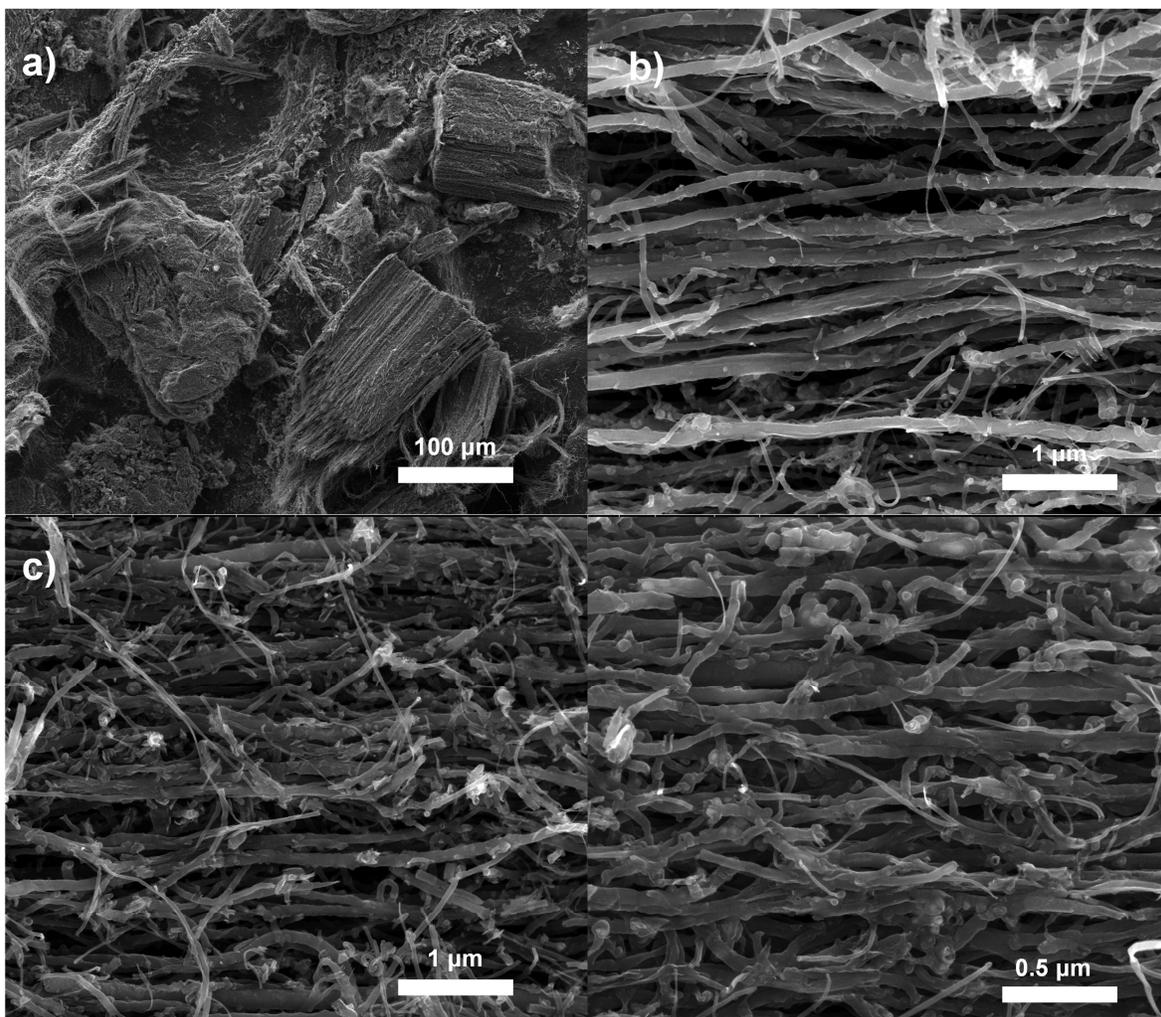


Figura 38 Imágenes SEM para la muestra S1-Tol-Ox producidos a partir de Tolueno y Ferroceno, tomadas a 250X (a), 25,000X (b,c) y 50,000X (d).

El contenido de agua y de ceniza se calcularon mediante el análisis termo gravimétrico ([Anexo 1-d](#)). El contenido de agua se calculó mediante la pérdida de peso a 105°C, mientras que el contenido de ceniza se obtuvo como resultado del peso residual de la muestra después de ser llevada a 700°C. Estos parámetros son utilizados para determinar la calidad de la muestra (Bakshi et al., 2009). Las caracterizaciones de difracción de rayos x, espectroscopia Raman se realizaron con el fin de corroborar la composición y características más específicas de nuestra muestra de NTC. Estas caracterizaciones se pueden observar en el [Anexo 1](#) para más detalles.

4.2 Suspensiones de NTC a partir de surfactantes

Se observó una relación lineal entre la absorbancia Uv-Vis y la concentración de NTC en las diferentes suspensiones de NTC en surfactantes. (**Figura 30**).

El surfactante que logró mantener una mayor cantidad de NTC para nuestras suspensiones fue CTAB, seguido de SDS y Tx-100.

En la **Tabla 11** se muestran las características de las suspensiones patrón de surfactantes. El pH final de las soluciones estables fue se mantuvo casi igual para todas las suspensiones. En el caso de la conductividad, la suspensión de Tx-100 tiene la más baja al ser un surfactante no iónico. Los resultados de las mediciones a 800 nm mediante Uv-Vis dieron lecturas de 0.433, 0.333 y 0.540 para SDS, CTAB y Tx-100 respectivamente.

Tabla 11 Características de las suspensiones surfactantes utilizadas

Nombre	Surfactante	pH	Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Absorbancia Uv-Vis
NTC-SDS	SDS	6.64	59.9	.433
NTC-CTAB	CTAB	6.67	40.4	.333
NTC-Tx100	Tx-100	6.64	5.01	.540

Estas suspensiones son las que se utilizarán para analizar la estabilidad de nuestros NTC con las concentraciones de iones en el agua.

4.3 Estabilidad de NTC en función de la concentración de materia orgánica disuelta

Las estabildades de las soluciones utilizadas de ácido tánico se muestran en la **Tabla 12**. En dicha tabla, es posible observar un aumento en la estabilidad de NTC conforme aumenta la concentración de ácido tánico. Este cambio es, además, claramente observable en la coloración de la solución (**Figura 41**). A mayor concentración de ácido tánico (1-500 mg/L), mayor cantidad de NTC suspendidos y mayor coloración en la suspensión (véase **Figura 39**)

Tabla 12 Estabilidad en soluciones de ácido tánico

Ácido tánico (mg/L) Relación de mezcla 3:11

	Estabilidad
0 (H ₂ O-UP)	0.03 ± 0.01
1	0.08 ± 0.04
5	0.13 ± 0.02
10	0.21 ± 0.09
20	0.18 ± 0.06
50	0.27 ± 0.05
100	0.55 ± 0.04
200	0.50 ± 0.01
400	0.56 ± 0.07
500	0.57 ± 0.07

A medida que aumenta la concentración de ácido tánico en solución existe un aumento en la estabilidad de NTC. Este aumento en la estabilidad alcanza una meseta aproximadamente a concentraciones de 100 mg/L, donde la estabilidad de NTC se vuelve asintótica (véase [Figura 39](#)). A concentraciones de 10 mg/L, similar a las que se encuentran en la naturaleza, es posible observar que la estabilidad de NTC en ácido tánico alcanza casi a un 33% de la estabilidad máxima alcanzada.

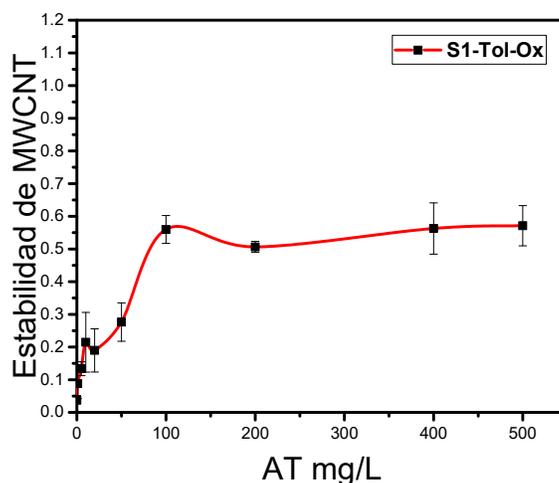


Figura 39 Estabilidad de NTC en función de la concentración de ácido tánico (AT).

Trabajos anteriores (Lin and Xing, 2008) han demostrado que el cambio en la estabilidad de NTC en soluciones acuosas de ácido tánico puede estar relacionado en función del diámetro de los NTC ([Figura 40](#)). En nuestro caso (+70 nm) los valores alcanzados de estabilidad se encuentran un poco por debajo de los valores que ellos reportaron para NTC con un diámetro de 60 nm

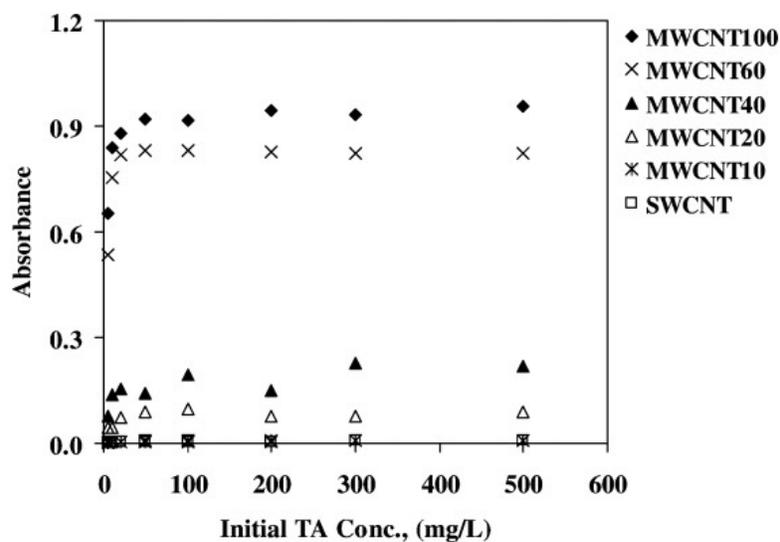


Figura 40 Absorbancias a 800 nm de suspensiones de NTC en función de la concentración de ácido tánico. (Lin and Xing, 2008).

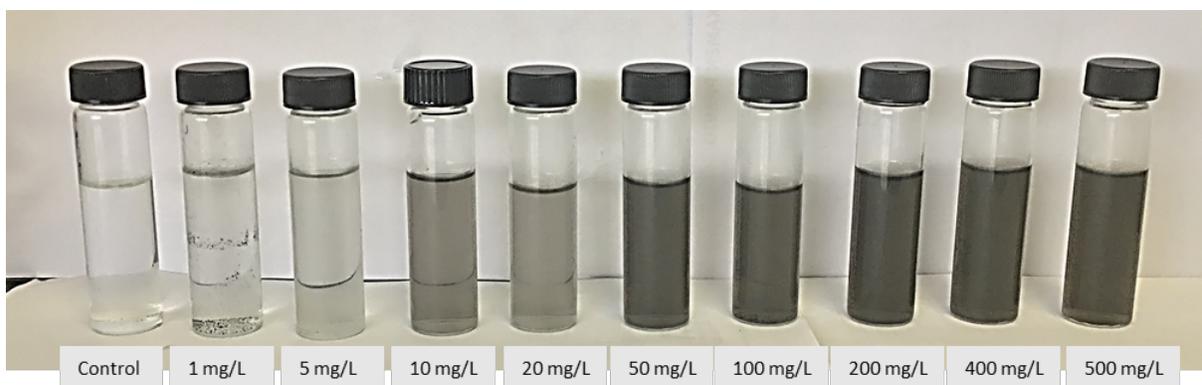


Figura 41 Representación gráfica del cambio de la estabilidad en función de la materia orgánica. La estabilidad de NTC es muy claramente evidente a partir de concentraciones de ácido tánico >10 mg/L.

Los valores de carbono orgánico disuelto en aguas naturales se encuentran en rangos que van de los 2 a 12 mg/L (Volk et al., 2002), mientras que en las plantas de tratamiento de aguas residuales los niveles de carbono orgánico disuelto pueden ascender hasta 67 mg/L (Katsoyiannis and Samara, 2007). Por lo anterior, nuestros resultados sugieren que nanotubos de carbono que sean liberados a aguas naturales conteniendo carbono orgánico disuelto podrían suspenderse en el agua formando heteroagregados (NTC-carbono orgánico disuelto) y/o micelas alrededor de los NTC causando repulsión estérica entre estas (Lin and Xing, 2008). No obstante, además de la concentración de carbono

orgánico disuelto en el agua, la composición química del agua podría, también, afectar la estabilidad de los NTC en un sistema acuoso. Por esta razón, nuestro siguiente experimento se enfocó en estudiar el papel de los cationes mayoritarios del agua en la estabilidad de los NTC en suspensiones acuosas.

4.4 Estabilidad de NTC en función de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+

La **Figura 42** muestra los experimentos realizados para determinar la estabilidad de NTC en función de la concentración de Ca^{2+} en el agua antes y después del periodo de agitación. En algunos de estos experimentos se puede observar la sedimentación de NTC (ver flechas verdes), después del periodo de agitación.

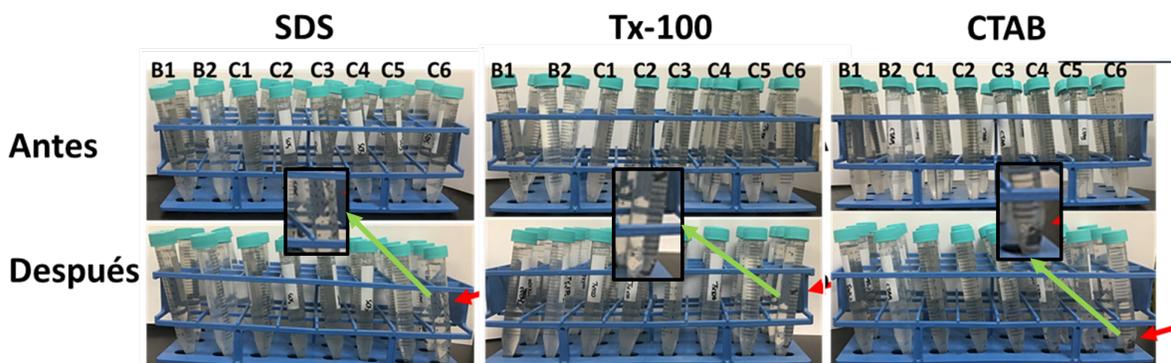


Figura 42 Suspensiones de NTC en ausencia y presencia de Ca^{2+} . B1 y B2 son los blancos experimentales (B1=NTC+ H_2O y B2= H_2O + Ca^{2+}), mientras que C1 a C6 son los experimentos con las diferentes concentraciones de Ca^{2+} . Experimentos similares se desarrollaron para Mg^{2+} y Na^{2+}

La estabilidad de las suspensiones de NTC en función de la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ se presenta en la **Tabla 13** y la **Figura 43**.

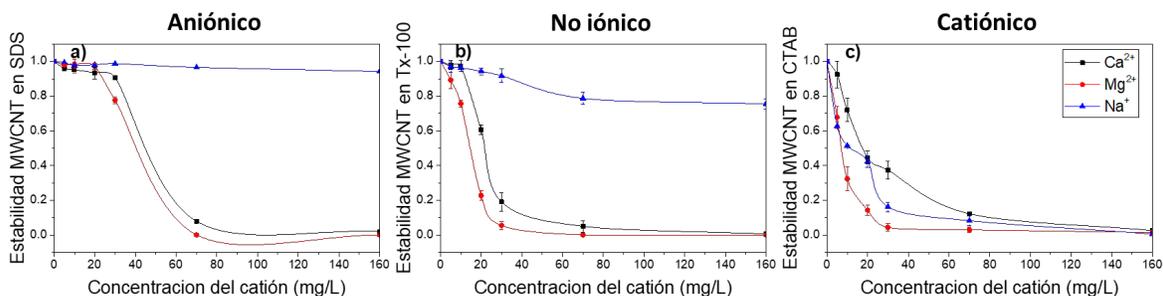


Figura 43 Estabilidad de las suspensiones de NTC en función de la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ .

La estabilidad de NTC tiende a disminuir conforme aumenta la concentración del catión mayoritario y dicha disminución varía en función del catión y del surfactante.

La estabilidad de NTC disminuye más pronunciadamente para los cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} (líneas negra y roja) ocasionando, inclusive, la sedimentación de NTC. Por otro lado, la estabilidad de NTC es menor en presencia de Na^+ (líneas azules). De acuerdo con la regla de Schulze-Hardy, los cationes divalentes pueden coagular/sedimentar partículas coloidales de manera más efectivamente que los cationes monovalentes (Chen and Elimelech, 2006). Lo anterior, provee una explicación para los resultados observados en nuestras muestras.

Por otro lado, las diferencias en la estabilidad de los NTC en presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} podrían deberse, al menos parcialmente, al radio iónico del Ca^{2+} (99 pm) y el Mg^{2+} (65 pm) y/o a la concentración Cl^- presente en Ca^{2+} y Mg^{2+} , misma que mayor en los experimentos conteniendo Mg^{2+} que en los experimentos conteniendo Ca^{2+} como resultado de las sales con las que se prepararon (MgCl_2 y CaCl_2) y de la fuerza iónica que resulta de la preparación de estos experimentos (**Figura 44**).

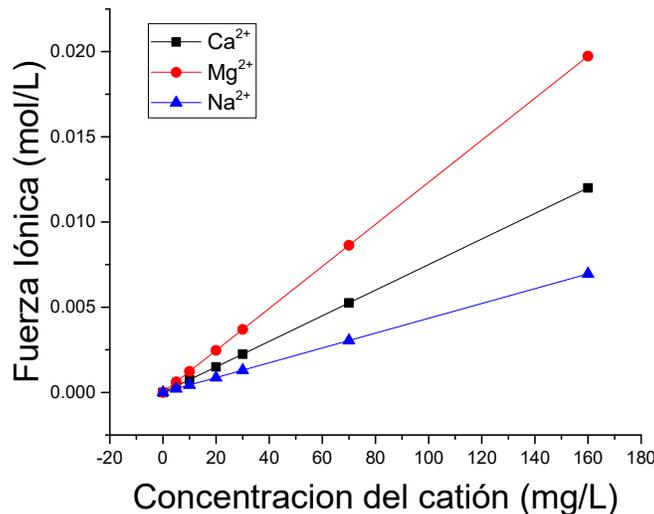


Figura 44 Fuerza iónica de las suspensiones de NTC en los experimentos en función de la concentración de catión para todos los surfactantes.

Por otro lado, el papel del surfactante también es importante en la disminución de la estabilidad. En el surfactante aniónico (SDS) se observa una menor disminución

de la estabilidad de los NTC que para el surfactante no iónico (Tx-100) y que para el surfactante catiónico (CTAB). La estabilidad de NTC en un surfactante catiónico disminuye más pronunciadamente que para lo observado en los surfactantes aniónico y no iónico. Similarmente, Lin y colaboradores (Lin et al., 2010) mostraron que la estabilidad de NTC inicialmente suspendidos en CTAB disminuye en aguas superficiales. Lo anterior podría deberse a lo siguiente.

En un surfactante aniónico, los NTC, inicialmente hidrofóbicos o parcialmente hidrofóbicos después del proceso de oxidación, son dispersados en la fase acuosa de las suspensiones. Lo anterior, al enlazarse a la parte hidrofóbica del agente surfactante, al mismo tiempo que la parte hidrofílica, en este caso la parte aniónica, apunta hacia a la fase acuosa de la suspensión. Por otro lado, dependiendo de la concentración del agente surfactante, los NTC podrían, inclusive, llegar a formar micelas. En este caso, micelas cargadas negativamente. Dichas micelas, en la presencia de cationes disueltos podrían, inclusive, llegar a ser neutralizadas o unidas unas a otras, a través de cationes disueltos en el agua, hasta llegar a sedimentarse, removiendo, a su vez, los NTC de la suspensión. Este mecanismo de acción de “solubilización” de NTC en agentes surfactantes y sedimentación en la presencia de cationes se muestra en la [Figura 45](#).

En contraste, en un surfactante no iónico, los NTC, total o parcialmente hidrofóbicos después del proceso de oxidación, son dispersados en la fase acuosa de las suspensiones. Lo anterior, al enlazarse a la parte hidrofóbica del agente surfactante, en el caso de Tx-100, un grupo fenil, mientras que la porción hidrofílica, en este caso el polietilenglicol, apunta hacia la fase acuosa de la suspensión. Por otro lado, dependiendo de la concentración del agente surfactante, los NTC podrían llegar a formar micelas inversas. En este caso sin una carga. Dichas micelas, en la presencia de cationes disueltos podría, inclusive llegar a ser neutralizadas, hasta llegar a sedimentarse y remover a su vez los NTC en suspensión. Finalmente, en un surfactante catiónico, los NTC, total o parcialmente hidrofóbicos después del proceso de oxidación, son suspendidos, solubilizados o estabilizados en la fase acuosa de las suspensiones. Lo anterior, al enlazarse a la parte hidrofóbica del agente surfactante, al mismo tiempo que la

parte hidrofílica, en este caso la parte catiónica, apunta hacia la fase acuosa de la suspensión. Por otro lado, dependiendo de la concentración del agente surfactante, los NTC podrían, llegar a formar micelas. En este caso, micelas cargadas positivamente. Dichas micelas, en la presencia de aniones disueltos podrían llegar a ser neutralizadas en el agua, hasta llegar a sedimentarse, removiendo, a su vez, los NTC de la suspensión

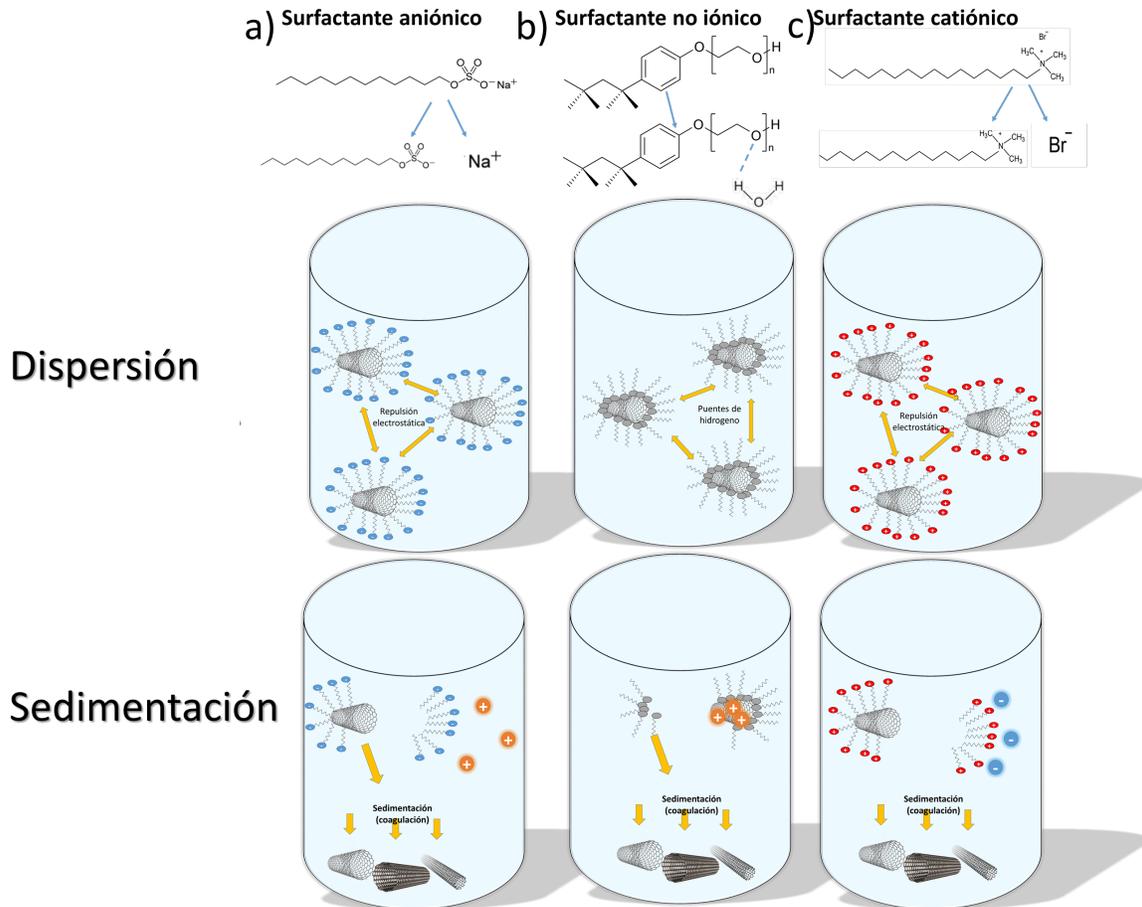


Figura 45 Mecanismo de acción de surfactantes en suspensiones de NTC.

Tabla 13 Estabilidad de NTC en presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+

Suspensiones NTC de SDS			
Solución iónica (mg/L)	Estabilidad-Relación de mezcla 3:11		
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
0 (H_2O -UP)	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00

5	0.95 ± 0.01	0.97 ± 0.00	0.97 ± 0.02
10	0.95 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.96 ± 0.00
20	0.93 ± 0.03	0.97 ± 0.01	0.96 ± 0.00
30	0.90 ± 0.00	0.77 ± 0.01	0.95 ± 0.03
70	0.07 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.94 ± 0.02
160	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.93 ± 0.03

Suspensiones NTC de Tx-100

Solución iónica (mg/L)	Estabilidad-Relación de mezcla 3:11		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
0 (H ₂ O-UP)	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00
5	0.97 ± 0.02	0.89 ± 0.04	0.98 ± 0.01
10	0.97 ± 0.03	0.75 ± 0.01	0.93 ± 0.05
20	0.60 ± 0.02	0.22 ± 0.02	0.91 ± 0.01
30	0.18 ± 0.05	0.05 ± 0.02	0.86 ± 0.03
70	0.04 ± 0.03	0.00 ± 0.00	0.85 ± 0.05
160	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.83 ± 0.01

Suspensiones NTC de CTAB

Solución iónica (mg/L)	Estabilidad-Relación de mezcla 3:11		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
0 (H ₂ O-UP)	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00
5	0.92 ± 0.07	0.67 ± 0.06	0.62 ± 0.05
10	0.71 ± 0.06	0.32 ± 0.06	0.51 ± 0.03
20	0.44 ± 0.03	0.14 ± 0.02	0.42 ± 0.05
30	0.37 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.16 ± 0.05
70	0.12 ± 0.00	0.02 ± 0.02	0.08 ± 0.02
160	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.02	0.00 ± 0.00

En relación a los análisis de estabilidad de NTC en función de la concentración del anión Cl⁻, la conductividad eléctrica y la fuerza iónica (Anexo 2), no se encontraron correlaciones entre estos parámetros y la estabilidad de los NTC (Anexo 2). No obstante, estudios anteriores han reportado que pHs ácidos (debajo de 4) causan la coagulación/sedimentación de NTC (Lin et al., 2009), fenómeno que no se estudió en este trabajo. Por otro lado, es importante mencionar que las concentraciones de cationes utilizadas en este experimento (0-160 mg/L) corresponden al rango de concentraciones de cationes mayoritarios (0-100 mg/L)

presentes en aguas naturales (Freeze and Cherry, 1979b), por lo que nuestros resultados aportan conocimiento sobre el posible destino de NTC en la presencia de estos cationes.

4.5 Estabilidad de NTC en función del tipo de agua

4.5.1 Estabilidad de NTC en aguas Sulfatadas magnésicas

La estabilidad de los NTC en aguas sulfatadas magnésicas disminuye conforme aumenta de la concentración de magnesio (**Tabla 14**). Adicionalmente, la estabilidad de NTC disminuye más pronunciadamente cuando los NTC fueron inicialmente suspendidos en Tx-100 que en SDS. La estabilidad de NTC se desploma en suspensiones de CTAB en cuyos experimentos se observa una sedimentación completa como se muestra en la **Figura 46**. Como se mencionó anteriormente, la disminución de estabilidad en CTAB es debido a que las micelas formadas, en presencia de aniones, se neutralizan, provocando la sedimentación de NTC en el agua.

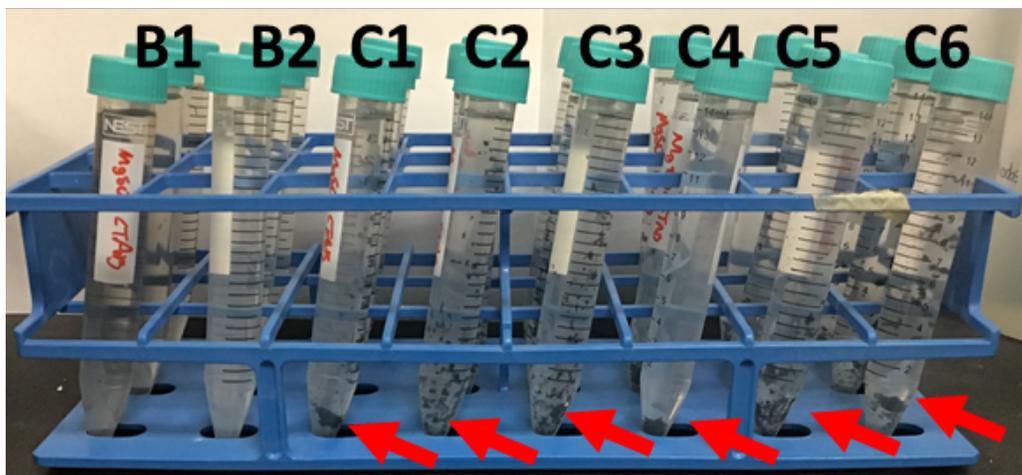


Figura 46 Muestras de NTC suspendidos inicialmente en CTAB en donde se observa sedimentación de los NTC después del tiempo de reposo (48 h)

Tabla 14 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo sulfatadas magnésicas

Muestra	Concentración de cationes (mg/L)		Concentración de aniones (mg/L)		Estabilidad en función del surfactante		
	Na ⁺	Mg ⁺⁺	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SDS	Tx-100	CTAB
H ₂ O-UP	0	0	0	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00

SO42-Mg_1	46.63	24.65	60.85	97.42	0.95 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.00 ± 0.01
SO42-Mg_2	37.30	29.58	48.68	116.91	0.95 ± 0.02	0.87 ± 0.03	0.00 ± 0.00
SO42-Mg_3	27.97	34.51	36.51	136.39	0.85 ± 0.04	0.76 ± 0.03	0.00 ± 0.00
SO42-Mg_4	18.65	39.44	24.34	155.88	0.83 ± 0.02	0.75 ± 0.05	0.00 ± 0.01
SO42-Mg_5	9.326	44.37	12.17	175.36	0.81 ± 0.01	0.71 ± 0.01	0.00 ± 0.00
SO42-Mg_6	0	49.3	0	194.85	0.80 ± 0.01	0.06 ± 0.03	0.00 ± 0.00

4.5.2 Estabilidad en aguas Cloruradas sódicas

La estabilidad de NTC en suspensión se mantiene conforme la concentración de magnesio tiende a aumenta, mientras que se mantiene cuando aumenta la concentración de Na+ (Tabla 15). La estabilidad de NTC en suspensiones con SDS es mayor que con Tx-100 y CTAB. Es decir, la sedimentación de nanotubos de carbono es menor en las suspensiones con SDS comparada con Tx-100. La disminución de la estabilidad se atribuye principalmente al efecto de los cationes para los casos de SDS y Tx-100. La disminución para CTAB se atribuye al efecto de los aniones.

Tabla 15 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo cloruradas sódicas

Muestra	Concentración de cationes (mg/L)		Concentración de aniones (mg/L)		Estabilidad en función del surfactante		
	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SDS	Tx-100	CTAB
H ₂ O-UP	0	0	0	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00
Cl-Na_1	98.32	51.97	151.65	128.35	0.73 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.02 ± 0.01
Cl-Na_2	117.99	41.58	181.98	102.68	0.80 ± 0.04	0.34 ± 0.02	0.02 ± 0.01
Cl-Na_3	137.65	31.18	212.31	77.01	0.84 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.01 ± 0.00
Cl-Na_4	157.32	20.79	242.64	51.34	0.90 ± 0.02	0.56 ± 0.03	0.02 ± 0.00
Cl-Na_5	176.98	10.39	272.97	25.67	0.96 ± 0.03	0.84 ± 0.01	0.01 ± 0.01
Cl-Na_6	196.65	0	303.3	0	1.00 ± 0.03	0.91 ± 0.02	0.02 ± 0.0

4.5.3 Estabilidad en aguas Carbonatadas sódicas

La estabilidad de nanotubos de carbono para las aguas carbonatadas sódicas tiende a mantenerse parcialmente, La estabilidad de NTC en suspensiones con SDS es mayor que con Tx-100 y CTAB. La mayor disminución de estabilidad de NTC en nuestras es debido al contenido de Mg²⁺ disponible en la muestra.

La disminución de la estabilidad de NTC la atribuimos principalmente al efecto de los cationes para los casos de SDS y Tx-100 y aniones para CTAB.

Tabla 16 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo carbonatadas sódicas.

Muestra	Concentración de cationes (mg/L)		Concentración de aniones (mg/L)		Estabilidad en función del surfactante		
	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SDS	Tx-100	CTAB
H ₂ O-UP	0	0	0	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00
HCO ₃ -Na_1	108.45	0	167.33	141.53	0.44 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.10 ± 0.01
HCO ₃ -Na_2	130.14	57.32	133.86	169.83	0.85 ± 0.00	0.52 ± 0.02	0.08 ± 0.00
HCO ₃ -Na_3	151.83	45.86	100.40	198.14	0.90 ± 0.01	0.63 ± 0.04	0.00 ± 0.00
HCO ₃ -Na_4	173.52	34.39	66.93	226.44	0.91 ± 0.01	0.76 ± 0.02	0.00 ± 0.00
HCO ₃ -Na_5	195.21	22.93	33.46	254.75	0.93 ± 0.00	0.80 ± 0.03	0.00 ± 0.00
HCO ₃ -Na_6	216.9	11.46	0	283.05	0.94 ± 0.01	0.98 ± 0.02	0.00 ± 0.00

En general los resultados para este tipo de agua nos sugieren que conforme la cantidad de iones de sodio presentes en el agua aumenta, la disminución de la estabilidad será menor, excepto cuando los NTC son inicialmente suspendidos en CTAB.

4.5.4 Estabilidad en aguas Carbonatadas cálcicas

La estabilidad de NTC para las aguas carbonatadas cálcicas no muestra disminución para los casos de SDS y Tx-100. Esto se debe posiblemente a una posible disolución incompleta del CaCO₃ (Figura 47) y a una sobreestimación de lo que está realmente soluble en la suspensión. Lo anterior es soportado por las mediciones de conductividad eléctrica, en las que se observó que al “aumentar” la concentración CaCO₃, la conductividad eléctrica se mantenía prácticamente constante. La disminución en la estabilidad de NTC observable se debió al Ca²⁺ disponible en la solución. Los valores teóricos de estas muestras se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17 Estabilidad de NTC en modelos de aguas reconstituidas de tipo carbonatadas cálcicas

Muestra	Concentración de cationes (mg/L)		Concentración de aniones (mg/L)		Estabilidad en función del surfactante		
	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SDS	Tx-100	CTAB
H ₂ O-UP	0	0	0	0	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.00
HCO ₃ -Ca_1	114.84	100.1	177.12	149.88	0.97 ± 0.00	0.90 ± 0.02	0.01 ± 0.00
HCO ₃ -Ca_2	91.87	120.12	141.69	179.85	0.98 ± 0.01	0.93 ± 0.01	0.03 ± 0.00
HCO ₃ -Ca_3	68.90	140.14	106.27	209.83	0.97 ± 0.00	0.96 ± 0.00	0.07 ± 0.00
HCO ₃ -Ca_4	45.93	160.16	70.84	239.8	0.97 ± 0.01	0.94 ± 0.00	0.06 ± 0.01

HCO3-Ca_5	22.96	180.18	35.42	269.78	0.98 ± 0.00	0.94 ± 0.04	0.07 ± 0.01
HCO3-Ca_6	0	200.2	0	299.75	0.97 ± 0.00	0.92 ± 0.00	0.10 ± 0.02

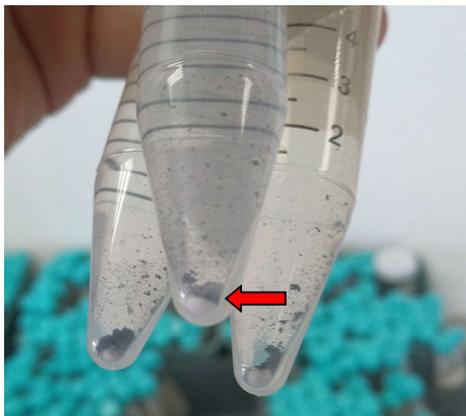


Figura 47 Muestra HCO3-Ca_6. Es posible observar que el Ca²⁺ no se encuentra por completo disponible en la solución debido a la poca solubilidad de la sal.

4.5.5 Generalidades

El cambio de la estabilidad en función de los cationes principales para cada tipo de agua y surfactante se muestran en la **Figura 48**. Para las aguas sulfatadas magnésicas, la concentración de Mg²⁺ provoca una mayor disminución de la estabilidad, Mientras que la estabilidad de NTC para aguas carbonatadas y cloruradas sódicas se mantiene a concentraciones altas de Na⁺.

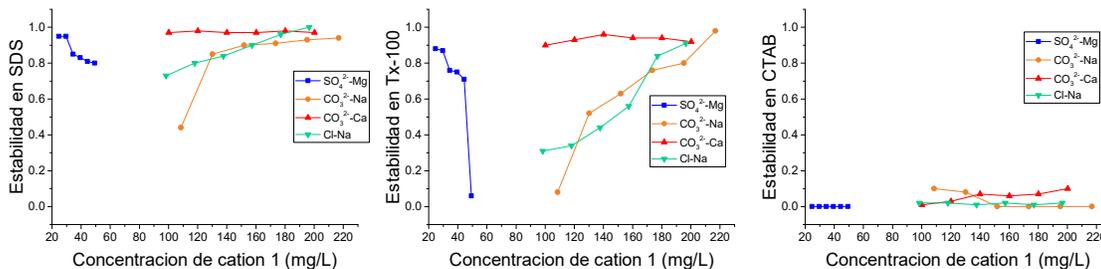


Figura 48 Estabilidad de NTC en función de la concentración del catión mayoritario principal en modelos de agua reconstituidas.

Se analizó la estabilidad de NTC en función de la concentración del catión y anión principal para cada tipo de agua y surfactante (**Figura 49**). En el grupo de sulfatadas magnésicas, se observa una disminución para la estabilidad de NTC conforme aumentan las concentraciones de Mg²⁺ y SO₄²⁻. En las aguas carbonatadas sódicas se observan valores más altos de estabilidad conforme aumentan las concentraciones CO₃²⁻ y Na⁺. En las aguas cloruradas sódicas los

valores de estabilidad son más altos conforme aumentan las concentraciones de Cl^- y Na^+ . Mientras que para las carbonatadas cálcicas, la estabilidad permanece prácticamente constante. La disminución en la estabilidad puede estar relacionado con la fuerza iónica. De esta manera se analizó la estabilidad de NTC en función de la fuerza iónica y el surfactante. La estabilidad de NTC para todos los casos disminuye conforme la fuerza iónica aumenta una para la cual se observó que el aumento de la fuerza iónica provocaba disminución en la estabilidad de NTC para todas las muestras (**Figura 50**).

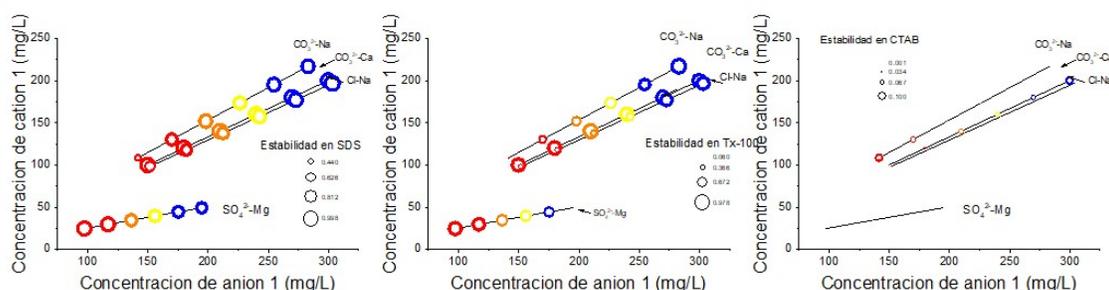


Figura 49 Estabilidad de NTC en función de la concentración de cationes y aniones mayoritarios principales para cada tipo de agua y diferentes surfactantes.

La estabilidad de NTC en función de la conductividad eléctrica fue también analizada (**Anexo 3**). No obstante, no se encontró una relación entre estas. Sin embargo, este parámetro, nos ayudó para corroborar la incorporación de iones en solución. El pH en nuestros experimentos (Véase **Tabla 14**) no afectó la estabilidad como se mencionó anteriormente. No obstante, el cambio de la estabilidad en función de la fuerza iónica mostró una relación entre el aumento de la fuerza iónica y la disminución de la estabilidad (**Figura 52**).

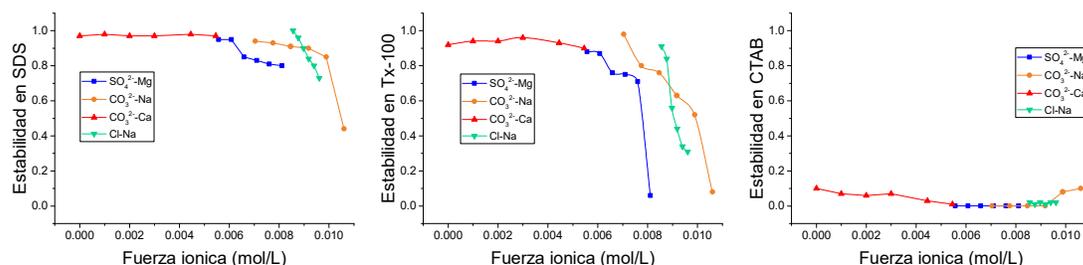


Figura 50 Estabilidad de NTC en función de la Fuerza iónica

Finalmente se presentan los diagramas de piper (Figura 53) con las diferencias de la estabilidad para cada una de las familias de agua. Cada color representa un grupo diferente de aguas, mientras que el tamaño del círculo es proporcional a la disminución de la estabilidad de NTC en suspensión en cada uno de los experimentos realizados.

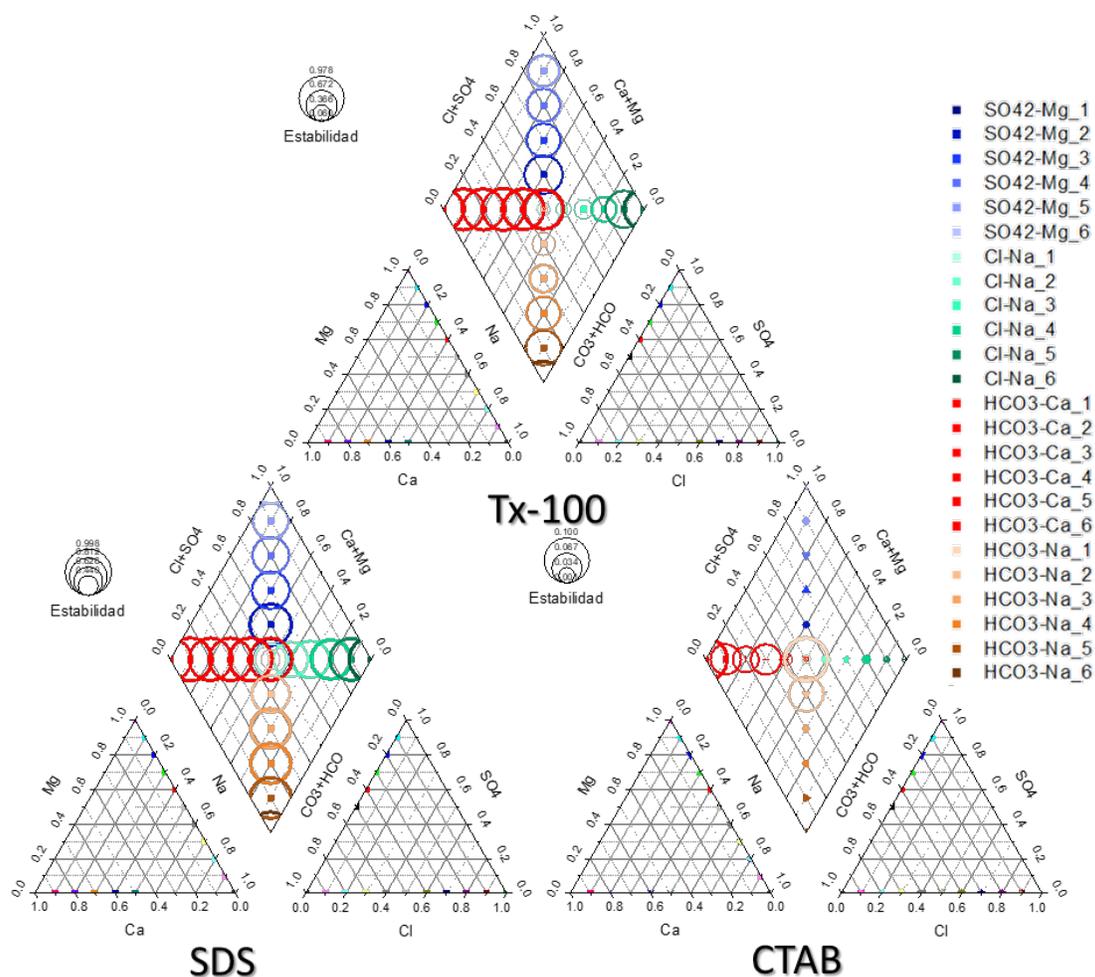


Figura 51 Clasificación hidrogeoquímica en diagrama de Piper de las muestras de aguas reconstituidas. El radio del círculo es proporcional a la estabilidad de NTC en suspensión.

Después de los resultados obtenidos, los nanotubos de carbono en aguas de tipo sulfatadas magnésicas tienden a sedimentar. Dicha sedimentación podría incrementar con incrementos en la concentración de magnesio. Los nanotubos de

carbono en aguas cloruradas sódicas y carbonatadas sódicas tienden a mantenerse parcial o totalmente en la suspensión, sobre todo cuando éstos se encuentran dispersados en surfactantes aniónicos o no iónicos, pero sedimentan, en su totalidad, cuando se encuentran dispersados en un surfactante catiónico. Los nanotubos de carbono en aguas de tipo carbonatadas cálcicas tienden a mantenerse en la solución en surfactantes aniónicos o no iónicos, pero sedimentan cuando se encuentran dispersados en un surfactante catiónico.

La estabilidad de los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes aniónicos tienden a mantenerse más estables en la columna de agua. En contraste, los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes catiónicos tienden a sedimentar. Finalmente, los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes no iónicos presentan un comportamiento intermedio. Esto es, la estabilidad de los nanotubos en sistemas acuosos ambientales dependerá no sólo del tipo de agua en el que estos sean vertidos, si no también, del tipo de surfactante en el que hayan sido inicialmente suspendidos. Así pues, los resultados de este estudio muestran que los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes catiónicos podrían sedimentar en cualquier tipo de agua, mientras que los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes aniónicos o no iónicos podrían mantenerse en la columna de aguas de tipo carbonatadas cálcicas, carbonatadas sódicas y cloruradas sódicas.

4.6 Síntesis de nanotubos de carbono utilizando un suelo como catalizador.

4.6.1 Caracterización de muestra de suelo.

Los resultados de la caracterización de nuestra muestra de suelo se observan en la Figura 54. En la [figura 54.a](#) se observa la muestra de suelo recolectada. Los resultados del análisis de fluorescencia de rayos x sobre la muestra ([Figura 54.b](#)) mostraron una presencia de hasta un 30% de óxidos de hierro, lo que sugiere su aplicación como catalizador. El análisis por microscopía electrónica de barrido ([Figura 54.c](#)) de nuestra muestra 1H, reveló la presencia de morfologías aciculares (flechas rojas) relacionadas con los óxidos de hierro (Ali et al., 2018). Las caracterizaciones de DRX ([Figura 54.d](#)) para la muestra OH revelaron picos correspondientes a minerales de Cuarzo de los planos (100) y (110) de la fase de SiO₂ (cuarzo) [COD 96-153-2513], caolinita con los picos mayores correspondientes a los planos (001) (020) y (002) de la fase [COD 96-901-5000], Hematita con los planos (212) (222) (202) (312) y (2-22) de la fase de Fe₂O₃ [COD 96-101-1241] y finalmente los picos correspondientes a los planos (040) (121) (140) (060) (330) (162) de FeO₂ (goethita) [COD 96-100-8767]. Estas fases corresponden con la composición mineral reportada para este tipo de suelos rojos (Zhang et al., 2004) donde se asocia la presencia de óxidos de hierro y arcillas como la caolinita. También se realizó un análisis por espectroscopia Raman ([Figura 54.e](#)) con la finalidad de caracterizar la presencia de óxidos específicos, sin embargo, la señal mostró un efecto de fluorescencia, el cual se está asociado principalmente a la materia orgánica en los suelos (Parikh et al., 2014; Yang and Chase, 1998), por lo que no fue posible distinguir las fases minerales de interés en nuestra muestra. No obstante, se realizó la resta de la línea base y deconvolución gaussiana (Xing et al., 2016) para determinar las fracciones fúlvicas y húmicas de nuestro suelo en un rango de 1000 a 2000 cm⁻¹. Los picos asignados para las fracciones de materia orgánica del suelo se presentan en la Tabla S1 del Anexo 5.

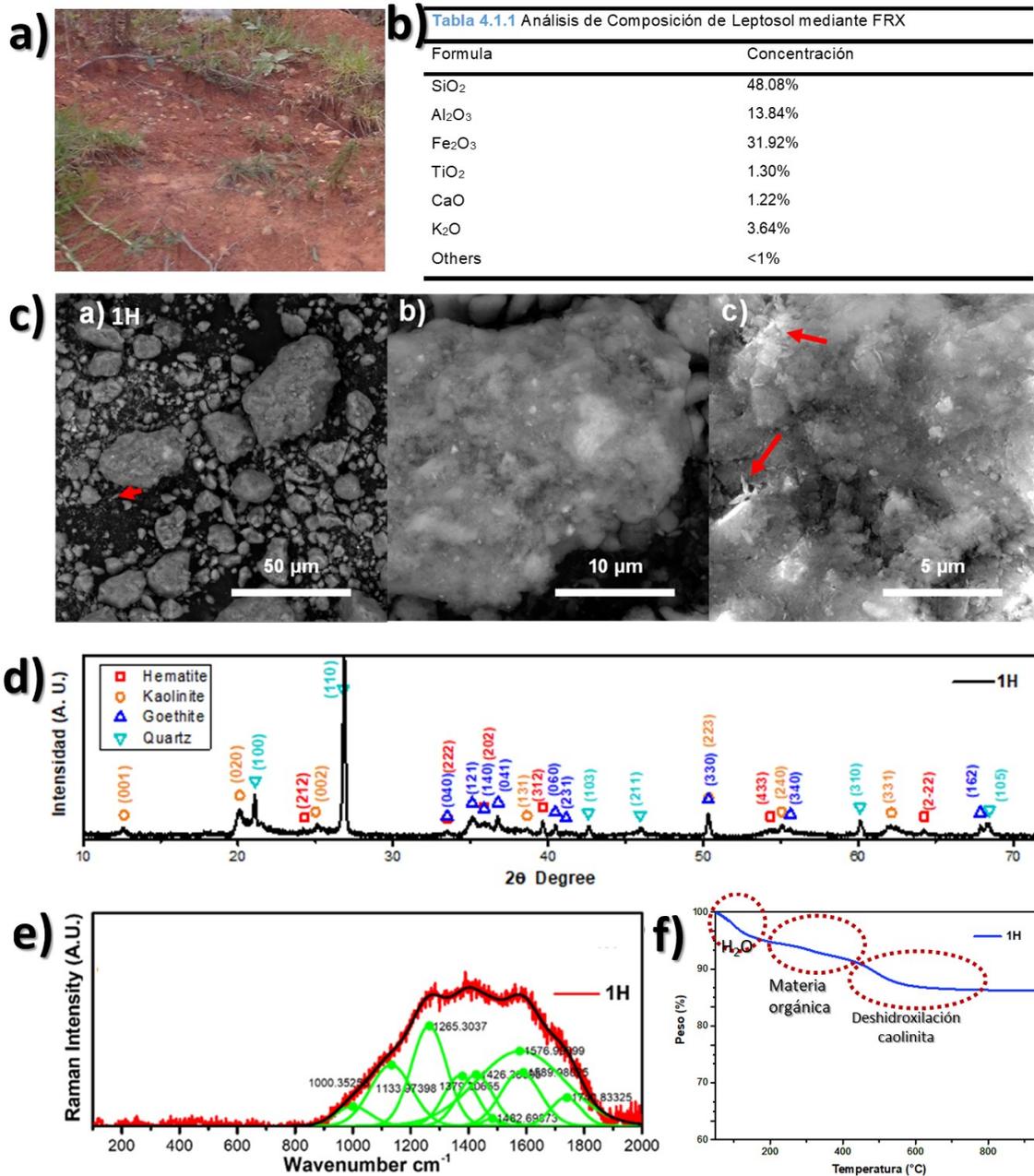


Figura 52 Caracterizaciones realizadas a nuestra muestra de suelo (a) con la finalidad de caracterizar su composición y estructura. (b)FRX, (c)MEB, (d)DRX, (e)Raman, (f)TGA.

El análisis termo gravimétrico (**Figura 54.f**) de nuestra muestra presenta una pérdida de peso del 14% en un rango de temperatura de 100 a 550 °C. A 110° se observa una pérdida de peso que se ha vinculado con la volatilización de agua en la muestra. En el rango de 200 a 300°C se observa una pérdida de peso relacionada con la pérdida de carbohidratos y compuestos alifáticos (Kristl et al.,

2016). Finalmente, de 462 °C en adelante se observa una pérdida de peso que se ha relacionado con la deshidroxilación de la caolinita (Elimbi et al., 2011).

4.6.2 Caracterización muestra de nanotubos

Los resultados de la síntesis de nanotubos de carbono a partir de suelo se muestran en la Figura X. Gracias a el análisis de microscopía electrónica de barrido a 10,000 X (**Figura 55.a**) es posible observar la presencia de los nanotubos de carbono alrededor de las partículas de suelo. Se observan morfologías de nanotubos de carbono onduladas con diferentes longitudes, aparentemente anclados en la superficie de la partícula. En la **Figura 55.b** mediante al análisis por microscopía electrónica de transmisión fue posible observar morfologías tipo bambú. Estas morfologías se relación comúnmente con el dopaje con nitrógeno en la red grafitica de los nanotubos de carbono (Jang et al., 2004), razón por la cual creemos que nuestros nanotubos contienen nitrógeno en su estructura. En el análisis por difracción de rayos x (**Figura 55.c**), pudimos observar los picos correspondientes a las estructuras cristalinas del grafito, la forma asimétrica y amplia del pico alrededor de $2\theta = 26.63$ involucra las señales del plano cristalográfico (002) de grafito y el plano (110) de α -SiO₂ [COD 96-101-1098]. El plano cristalográfico (100) de SiO₂ [COD 96-152-6861] también se identificó en $2\theta = 21.0$ grados. Además, particularmente para la muestra S1, se encontraron planos correspondientes a la fase de caolinita [COD 96-901-5000], mientras que las fases de hematita [COD 96-101-1241] y goethita [COD 96-100-8767] que estaban presentes en la muestra de suelo, ahora no son visibles. También tenemos la presencia de los planos (202)(230)(301)(222) correspondientes al carburo de hierro (Fe₃C) [COD 96-901-2188] . Esta fase es crucial en la síntesis de los nanotubos de carbono ya que se ha demostrado que es el primer paso dentro del mecanismo de crecimiento de estos nanomateriales con catalizadores metálicos de base hierro (Schaper et al., 2004). Gracias al análisis por espectroscopia Raman (**Figura 55.d**) detectamos que los picos de la banda D para la síntesis fue de 1353 cm⁻¹, mientras que para la banda G fue de 1592 cm⁻¹. Estos valores son muy cercanos a los valores típicos de nanotubos de carbono sin dopar (banda D en ~1350 cm⁻¹, banda G en ~ 1590 cm⁻¹). Ferrari et

al. (Ferrari and Robertson, 2000) investigaron la relación ID / IG para materiales de carbono y determinaron que , los valores bajos de ID / IG significan una alta cristalinidad, mientras que los valores altos de ID / IG indican la presencia de capas de grafito defectuosas. En nuestro caso el valor de ID/IG fue de 0.84 por lo que sugiere que tiende a ser menos cristalina.

Finalmente, nuestro análisis termo gravimétrico (**Figura 55.e**) nos mostró que nuestro material estaba compuesto por al menos un 22% de NTC, los cuales presentaban estabilidad térmica hasta 533°C

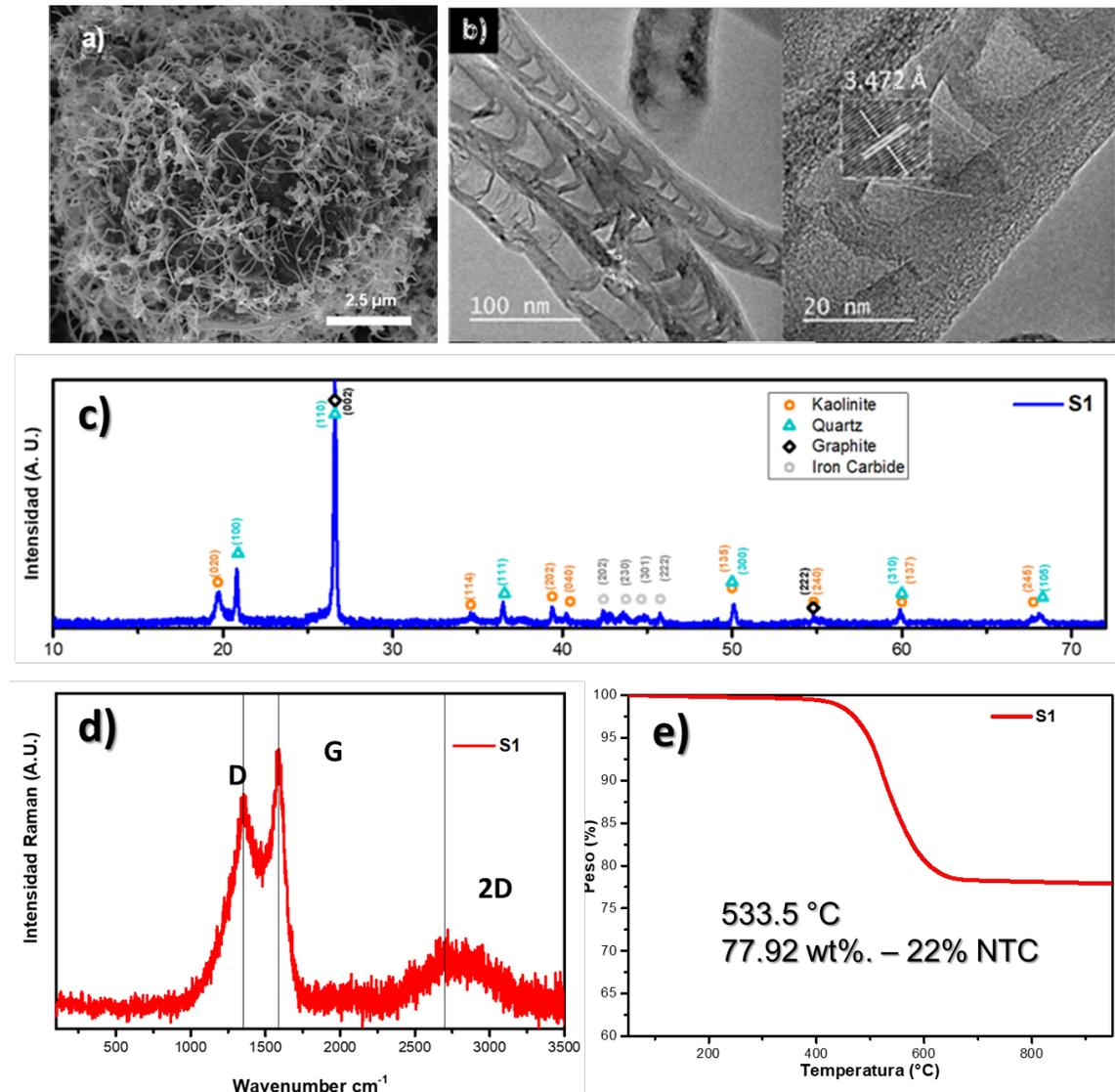


Figura 53 Caracterizaciones realizadas a nuestra muestra de NTC con la finalidad de caracterizar su composición y estructura. (a)MEB, (b)MET, (c)DRX, (d)Raman, (e)TGA.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

Los resultados de esta tesis muestran que la materia orgánica disuelta en el agua es capaz de suspender NTC establemente, formando suspensiones coloidales, lo que podría llegar a facilitar su transporte en el agua.

Por otro lado, cuando NTC ya están en suspensión observamos que la presencia de cationes mayoritarios, como el Ca^{2+} y el Mg^{2+} , ocasiona una disminución de la estabilidad de los NTC llegando a ocasionar, inclusive, su sedimentación, efecto que es menos pronunciado en la presencia de Na^+ .

Se observó que cuando analizamos la estabilidad de NTC en modelos de agua reconstituida de tipo sulfatada magnésica los NTC tienden a sedimentarse. Dicha sedimentación podría incrementar en función de la concentración de magnesio. Los NTC en aguas cloruradas sódicas y carbonatadas sódicas tienden a mantenerse parcial o totalmente en la suspensión, mientras que en aguas de tipo carbonatadas cálcicas tienden a mantenerse en la solución.

Por otro lado, en función del surfactante usado, los NTC suspendidos en surfactantes aniónicos tienden a mantenerse más estables en la columna de agua. En contraste, los NTC suspendidos en surfactantes catiónicos tienden a coagular, mientras que los NTC suspendidos en surfactantes no iónicos presentan un comportamiento intermedio.

Es decir, la estabilidad de los NTC en sistemas acuosos ambientales dependerá no sólo del tipo de agua en el que estos sean vertidos sino, también, del tipo de surfactante en el que hayan sido inicialmente suspendidos. Además, se observó que la fuerza iónica de la solución es inversamente proporcional a la estabilidad de NTC en nuestras muestras de agua, siendo éste un parámetro necesario a tener en cuenta en este tipo de análisis.

Los NTC suspendidos en surfactantes aniónicos o no iónicos podrían mantenerse en la columna de aguas de tipo carbonatadas cálcicas, carbonatadas sódicas y cloruradas sódicas, mientras que los nanotubos de carbono suspendidos en surfactantes catiónicos podrían sedimentar en cualquier tipo de agua. Por lo que

se concluye que conocer la composición química del agua es fundamental para entender el comportamiento de los nanotubos en agua.

Por último, se reporta que se logró producir de manera satisfactoria nanotubos de carbono dopados con nitrógeno a partir de suelo, debido a los componentes minerales encontrados en éste.

PERSPECTIVAS

- Caracterizar la composición superficial y en bulto de nuestros nanotubos de referencia.
- Analizar los cambios del potencial zeta en nuestros experimentos con el fin de evaluar el comportamiento observado en función de la carga de las partículas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abrahamson, J., Wiles, P.G., Rhoades, B.L., 1999. Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes. *Carbon* 37, 1873–1874. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00199-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00199-2)
2. Ali, A.M., Padmanabhan, E., Baioumy, H., 2018. Incorporation of silica into the goethite structure: a microscopic and spectroscopic study. *Acta Geochim* 37, 911–921. <https://doi.org/10.1007/s11631-018-0267-6>
3. Ali, M.E., Das, R., Maamor, A., Hamid, S.B.A., 2014. Multifunctional Carbon Nanotubes (CNTs): A New Dimension in Environmental Remediation [WWW Document]. *Advanced Materials Research*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.832.328>
4. Allen, B.L., Kichambare, P.D., Gou, P., Vlasova, I.I., Kapralov, A.A., Konduru, N., Kagan, V.E., Star, A., 2008. Biodegradation of single-walled carbon nanotubes through enzymatic catalysis. *Nano Lett.* 8, 3899–3903. <https://doi.org/10.1021/nl802315h>
5. Al-Rabadi, A., Mousa, M., 2012. Field emission - based many-valued processing using carbon nanotube controlled switches - Part 2: Architecture effectuation. <https://doi.org/10.2298/FUEE1201015A>
6. Andrade-Espinosa, G., Muñoz-Sandoval, E., Terrones, M., Endo, M., Terrones, H., Rangel-Mendez, J.R., 2009. Acid modified bamboo-type carbon nanotubes and cup-stacked-type carbon nanofibres as adsorbent materials: cadmium removal from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84, 519–524. <https://doi.org/10.1002/jctb.2073>
7. Appelo, C. a. J., Postma, D., 1993. Geochemistry, groundwater and pollution. *Geochemistry, groundwater and pollution*.
8. Association, A.W.W., Dr, J.K.E., 2010. *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, Edición: 6th ed. ed. McGraw-Hill Education, New York.
9. Bachtold, A., 2001. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* 294, 1317–1320. <https://doi.org/10.1126/science.1065824>
10. Bacsa, R.R., de Parseval, P., Martin, F., Serp, P., 2013. Geomimetic catalysis: From volcanic stones to ultra-selective Fe–Mo/Al₂O₃–TiO₂ catalysts for few-walled carbon nanotube production. *Carbon* 64, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.054>
11. Bahri, M., Hoebeke, M., Grammenos, A., Delanaye, L., Vandewalle, N., Seret, A., 2006. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.021>
12. Bakshi, S.R., Batista, R.G., Agarwal, A., 2009. Quantification of carbon nanotube distribution and property correlation in nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Special Issue: 15th French National Conference on Composites - JNC15* 40, 1311–1318. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.06.004>
13. Baughman, R.H., 1999. Carbon Nanotube Actuators. *Science* 284, 1340–1344. <https://doi.org/10.1126/science.284.5418.1340>

14. Beckie, R., 2003. Groundwater Science. *Vadose Zone Journal* 2, 766–766. <https://doi.org/10.2113/2.4.766>
15. Belloni, L., 2000. Colloidal interactions. *J. Phys.: Condens. Matter* 12, R549–R587. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/46/201>
16. Borm, P.J.A., Robbins, D., Haubold, S., Kuhlbusch, T., Fissan, H., Donaldson, K., Schins, R., Stone, V., Kreyling, W., Lademann, J., Krutmann, J., Warheit, D., Oberdorster, E., 2006. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. Part Fibre Toxicol 3, 11. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11>
17. Breus, I.P., Mishchenko, A.A., 2006. Sorption of volatile organic contaminants by soils (a review). *Eurasian Soil Sci.* 39, 1271–1283. <https://doi.org/10.1134/S1064229306120015>
18. Brundle, C.R., Evans, C.A., Wilson, S., 1992. *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Gulf Professional Publishing.
19. Buol, S., 1973. *Soil Genesis and Classification*.
20. Buzea, C., Pacheco, I.I., Robbie, K., 2008. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. arXiv:0801.3280 [physics].
21. Calvert, P., 1999. A recipe for strength. *Nature* 399, 210. <https://doi.org/10.1038/20326>
22. Cassell, A.M., Scrivens, W.A., Tour, J.M., 1996. Graphite Electrodes Containing Nanometer-Sized Metal Particles and Their Use in the Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube Composites. *Chemistry of Materials* 8, 1545–1549. <https://doi.org/10.1021/cm9601998>
23. Chebotarev, I.I., 1955. Metamorphism of Natural Water in the Crust of Weathering, *Geochim. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 22-48, 137-170, 198-212.
24. Chen, J., Liu, B., Gao, X., Xu, D., 2018. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *RSC Adv.* 8, 28048–28085. <https://doi.org/10.1039/C8RA04205E>
25. Chen, K.L., Elimelech, M., 2006. Aggregation and Deposition Kinetics of Fullerene (C60) Nanoparticles. *Langmuir* 22, 10994–11001. <https://doi.org/10.1021/la062072v>
26. Ciobanu, M., Wilburn, J.P., Krim, M.L., Cliffl, D.E., 2007. 1 - Fundamentals, in: Zoski, C.G. (Ed.), *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 3–29. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50002-1>
27. Colbert, D.T., 2003. Single-wall nanotubes: A new option for conductive plastics and engineering polymers. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(03\)80069-7](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(03)80069-7)
28. Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., van den Brink, N., Nickel, C., 2014. Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2720–2764. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829767>
29. Custodio, E., Llamas, M.R., 1996. *Hidrología subterránea*. Omega.
30. Daenen, M., De Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K., Veld, M.A.J., 2003. The wondrous world of carbon nanotubes.

31. Dai, H., 2002. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science* 500, 218–241. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01558-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01558-8)
32. Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., 1996. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters* 260, 471–475. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00862-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7)
33. Dai, K., Shi, L., Zhang, D., Fang, J., 2006. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode. *Chemical Engineering Science* 61, 428–433. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.07.030>
34. Das, R., Abd Hamid, S.B., Ali, Md.E., Ismail, A.F., Annuar, M.S.M., Ramakrishna, S., 2014a. Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future. *Desalination* 354, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.032>
35. Das, R., Ali, Md.E., Hamid, S.B.A., Ramakrishna, S., Chowdhury, Z.Z., 2014b. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desalination* 336, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.026>
36. de Heer, W.A., Ch telain, A., Ugarte, D., 1995. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science* 270, 1179–1180. <https://doi.org/10.1126/science.270.5239.1179>
37. DeZuane, John, 1997. *Handbook of Drinking Water Quality*, 2nd Edition [WWW Document]. Wiley.com. URL <https://www.wiley.com/en-us/Handbook+of+Drinking+Water+Quality%2C+2nd+Edition-p-9780471287896> (accessed 6.23.19).
38. Diegoli, S., Manciualea, A.L., Begum, S., Jones, I.P., Lead, J.R., Preece, J.A., 2008. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules. *Sci. Total Environ.* 402, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.023>
39. DOF, 2016. NMX-AA-132-SCFI-2016 MUESTREO DE SUELOS PARA LA IDENTIFICACIÓN Y LA CUANTIFICACIÓN DE METALES Y METALOIDES, Y MANEJO DE LA MUESTRA.
40. Domenico, P.A., Palciauskas, V.V., 1973. Theoretical Analysis of Forced Convective Heat Transfer in Regional Ground-Water Flow. *GSA Bulletin* 84, 3803–3814. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1973\)84<3803:TAOFCH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1973)84<3803:TAOFCH>2.0.CO;2)
41. Dresselhaus, M.S., 1997. Future Directions in Carbon Science. *Annual Review of Materials Science* 27, 1–34. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.27.1.1>
42. Dymek, R.F., Klein, C., 1988. Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 MA isua supracrustal belt, West Greenland. *Precambrian Research* 39, 247–302. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(88\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0301-9268(88)90022-8)
43. Ebbesen, T.W., Lezec, H.J., Hiura, H., Bennett, J.W., Ghaemi, H.F., Thio, T., 1996. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* 382, 54–56. <https://doi.org/10.1038/382054a0>
44. Elimelech, M., 1995. *Particle Deposition and Aggregation*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-04548-3>

45. Endo, M., 2002. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) Basic properties and their battery applications. *Fuel and Energy Abstracts* 43, 188.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(02\)85736-8](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(02)85736-8)
46. Endo, M., Takeuchi, K., Kim, Y.A., Park, K.C., Ichiki, T., Hayashi, T., Fukuyo, T., Iino, S., Su, D.S., Terrones, M., Dresselhaus, M.S., 2008. Simple Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes from Natural Resources. *ChemSusChem* 1, 820–822. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800150>
47. Essington, M.E., 2015. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*, Second Edition, Edición: 2. ed. CRC Press, Boca Raton.
48. Farré, M., Gajda-Schranz, K., Kantiani, L., Barceló, D., 2009. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal Bioanal Chem* 393, 81–95. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2458-1>
49. Ferrari, A.C., Robertson, J., 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 14 295.
50. Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979a. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
51. Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979b. *Groundwater*. Prentice-Hall.
52. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, and, Fisher*, E.R., Ruoff, R.S., 1998. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. <https://doi.org/10.1021/CM970412F>
53. Golberg, D., Bando, Y., Bourgeois, L., Kurashima, K., Sato, T., 2000. Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles. *Carbon* 38, 2017–2027.
54. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition*, 3rd ed. Springer US.
55. Gottschalk, F., Nowack, B., 2011. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J Environ Monit* 13, 1145–1155.
<https://doi.org/10.1039/c0em00547a>
56. Han, Z., Zhang, F., Lin, D., Xing, B., 2008. Clay minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6869–6875.
57. Handy, R.D., Owen, R., Valsami-Jones, E., 2008. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology* 17, 315–325.
<https://doi.org/10.1007/s10646-008-0206-0>
58. Harter, R.D., Naidu, R., 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, Vol 55 55, 219–263.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60541-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60541-6)
59. Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bemaerts, D., Fudala, A., Lucas, A.A., 1996a. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support. *Zeolites* 17, 416–423. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(96\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(96)00088-7)
60. Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bemaerts, D., Lucas, A.A., 1996b. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon* 34, 1249–1257.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00074-7)

61. Hilding, J., Grulke, E.A., Zhang, Z.G., Lockwood, F., 2003. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *Journal of Dispersion Science and Technology* 24, 1–41. <https://doi.org/10.1081/DIS-120017941>
62. Hiscock, K.M., Bense, V.F., 2014. *Hydrogeology: Principles and Practice*, Edición: 2nd. ed. Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex.
63. Hyung, H., Fortner, J.D., Hughes, J.B., Kim, J.-H., 2007. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *Environ. Sci. Technol.* 41, 179–184.
64. Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
65. Iijima, S., Ichihashi, T., 1993. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 363, 603–605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
66. Jang, J.W., Lee, C.E., Lyu, S.C., Lee, T.J., Lee, C.J., 2004. Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 84, 2877–2879. <https://doi.org/10.1063/1.1697624>
67. Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y.S., Dufresne, A., Danquah, M.K., 2018. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>
68. Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (Eds.), 2008. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
69. Kalev, S.D., Toor, G.S., 2018. Chapter 3.9 - The Composition of Soils and Sediments, in: Török, B., Dransfield, T. (Eds.), *Green Chemistry*. Elsevier, pp. 339–357. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00014-5>
70. Kang, S., Mauter, M.S., Elimelech, M., 2008. Physicochemical Determinants of Multiwalled Carbon Nanotube Bacterial Cytotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7528–7534. <https://doi.org/10.1021/es8010173>
71. Katsoyiannis, A., Samara, C., 2007. The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants. *Env Sci Poll Res Int* 14, 284–292. <https://doi.org/10.1065/espr2006.05.302>
72. Kaufmann, 2003. *Characterization of Materials*, 2nd Edition [WWW Document]. AZoM.com. URL <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=7172> (accessed 6.24.19).
73. Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., McLaughlin, M.J., Lead, J.R., 2008. *Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects*. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1825–1851.
74. Lam, C.-W., James, J.T., McCluskey, R., Arepalli, S., Hunter, R.L., 2006. A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks. *Crit. Rev. Toxicol.* 36, 189–217.
75. Li, D., Lyon, D.Y., Li, Q., Alvarez, P.J.J., 2008. Effect of soil sorption and aquatic natural organic matter on the antibacterial activity of a fullerene water suspension. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 1888–1894.

76. Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, G., 1996. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* 274, 1701–1703. <https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1701>
77. Lin, D., Liu, N., Yang, K., Xing, B., Wu, F., 2010. Different stabilities of multiwalled carbon nanotubes in fresh surface water samples. *Environmental Pollution* 158, 1270–1274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.020>
78. Lin, D., Liu, N., Yang, K., Zhu, L., Xu, Y., Xing, B., 2009. The effect of ionic strength and pH on the stability of tannic acid-facilitated carbon nanotube suspensions. *Carbon* 47, 2875–2882. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.036>
79. Lin, D., Xing, B., 2008. Tannic Acid Adsorption and Its Role for Stabilizing Carbon Nanotube Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5917–5923. <https://doi.org/10.1021/es800329c>
80. Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R.K., Boul, P.J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C.B., Rodriguez-Macias, F., Shon, Y.-S., Lee, T.R., Colbert, D.T., Smalley, R.E., 1998. Fullerene Pipes. *Science* 280, 1253–1256. <https://doi.org/10.1126/science.280.5367.1253>
81. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., Naidu, R., 2012. Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42, 489–533. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520234>
82. Lowry, G.V., Gregory, K.B., Apte, S.C., Lead, J.R., 2012. Transformations of nanomaterials in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/es300839e>
83. Mackenzie, F.T., 2010. *Our Changing Planet: An Introduction to Earth System Science and Global Environmental Change*, Edición: 4 ed. ed. Pearson, Boston.
84. Mackenzie, R.C., 1979. Nomenclature in thermal analysis, part IV. *Thermochimica Acta* 28, 1–6. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)87001-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)87001-X)
85. Marschner, B., 1999. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, 1–14.
86. Martin, C.R., Kohli, P., 2003. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nat Rev Drug Discov* 2, 29–37. <https://doi.org/10.1038/nrd988>
87. Masserini, M., 2013. Nanoparticles for Brain Drug Delivery. *ISRN Biochem* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/238428>
88. Matarredona, O., Rhoads, H., Li, Z., Harwell, J.H., Balzano, L., Resasco, D.E., 2003. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS. *J. Phys. Chem. B* 107, 13357–13367. <https://doi.org/10.1021/jp0365099>
89. Mathur, R.B., Singh, B.P., Pande, S., 2016. *Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. CRC Press.
90. McGechan, M.B., Lewis, D.R., 2002. Sorption of phosphorus by soil, part 1: Principles, equations and models. *Biosyst. Eng.* 82, 1–24. <https://doi.org/10.1006/bioe.2002.0054>

91. Mishra, A.K., Ramaprabhu, S., 2011. Functionalized graphene sheets for arsenic removal and desalination of sea water. *Desalination, Current Development of Wastewater Treatment in India* 282, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.038>
92. Moura, F.C.C., Lago, R.M., 2009. Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic “nanosponges” for oil spill remediation. *Applied Catalysis B: Environmental* 90, 436–440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.04.003>
93. Munguia-Lopez, J.G., Juarez, R., Muñoz-Sandoval, E., Kalixto-Sanchez, M.A., Kinsella, J.M., De Leon-Rodriguez, A., 2019. Biocompatibility of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes with murine fibroblasts and human hematopoietic stem cells. *J Nanopart Res* 21, 193. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4637-8>
94. Nasrabadi, A.T., Foroutan, M., 2011. Ion-separation and water-purification using single-walled carbon nanotube electrodes. *Desalination* 277, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.028>
95. Nikanorov, A.M., Brazhnikov, L.V., 2002. *Water Chemical Composition Of Rivers, Lakes And Wetlands* 11.
96. Nonner, J., 2002. *Introduction to Hydrogeology, 2nd Edition: Unesco-IHE Delft Lecture Note Series, UNESCO-IHE Delft Lecture Note Series*. Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1201/9781439833674>
97. Nowack, B., Bucheli, T.D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.* 150, 5–22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006>
98. Perez-Aguilar, N.V., Muñoz-Sandoval, E., Diaz-Flores, P.E., Rangel-Mendez, J.R., 2010. Adsorption of cadmium and lead onto oxidized nitrogen-doped multiwall carbon nanotubes in aqueous solution: equilibrium and kinetics. *J Nanopart Res* 12, 467–480. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9670-6>
99. Porras, Martin, 1985. CALIDAD Y CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN ESPAÑA [WWW Document]. URL <http://aguas.igme.es/igme/publica/libro43/lib43.htm> (accessed 9.3.19).
100. Praetorius, A., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2012. Development of Environmental Fate Models for Engineered Nanoparticles—A Case Study of TiO₂ Nanoparticles in the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6705–6713. <https://doi.org/10.1021/es204530n>
101. Qu, X., Alvarez, P.J.J., Li, Q., 2013. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res.* 47, 3931–3946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>
102. Radushkevich, L.V., Luk’yanovich, V.M., 1952. The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. *Zh. Fiz. Khim* 26, 88–95.
103. Rahmam, S., Mohamed, N.M., Sufian, S., 2014. Effect of acid treatment on the multiwalled carbon nanotubes. *Materials Research Innovations* 18, S6-196-S6-199. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000001038>

104. Rao, G.P., Lu, C., Su, F., 2007. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology, Application of Nanotechnologies in Separation and Purification* 58, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.006>
105. Ribeiro, B., Botelho, E.C., Costa, M.L., Bandeira, C.F., 2017. Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review. *Polímeros* 27, 247–255. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.03916>
106. Rinaldi, A., Zhang, J., Mizera, J., Girgsdies, F., Wang, N., Hamid, S.B.A., Schlögl, R., Su, D.S., 2008. Facile synthesis of carbon nanotube/natural bentonite composites as a stable catalyst for styrene synthesis. *Chemical Communications* 6528. <https://doi.org/10.1039/b815335c>
107. Saifuddin, N., Raziah, A.Z., Junizah, A.R., 2013. Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Journal of Chemistry* 2013, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2013/676815>
108. Saiyad, A.H., Bhat, S.G.T., Rakshit, A.K., 1998. Physicochemical properties of mixed surfactant systems: sodium dodecyl benzene sulfonate with triton X 100. *Colloid Polym Sci* 276, 913–919. <https://doi.org/10.1007/s003960050328>
109. Sajil Kumar, P.J., 2013. Interpretation of groundwater chemistry using piperand chadha's diagrams: a comparative study from perambalur taluk. *Elixir Geosciences* 54, 12208–12211.
110. Sano, M., Okamura, J., Shinkai, S., 2001. Colloidal Nature of Single-Walled Carbon Nanotubes in Electrolyte Solution: The Schulze–Hardy Rule. *Langmuir* 17, 7172–7173. <https://doi.org/10.1021/la010698+>
111. Sattler, K.D., 2016. *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds*. CRC Press.
112. Schaper, A.K., Hou, H., Greiner, A., Phillipp, F., 2004. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth. *Journal of Catalysis* 222, 250–254. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.011>
113. Seah, C.-M., Chai, S.-P., Mohamed, A.R., 2011. Synthesis of aligned carbon nanotubes. *Carbon* 49, 4613–4635. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.090>
114. Shieh, Y.-T., Liu, G.-L., Wu, H.-H., Lee, C.-C., 2007. Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media. *Carbon* 45, 1880–1890. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.028>
115. Souza Filho, A.G. de, Fagan, S.B., 2007. Funcionalização de nanotubos de Carbono. *Química Nova* 30, 1695–1703. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700037>
116. Sposito, G., 1986. Sorption of Trace-Metals by Humic Materials in Soils and Natural-Waters. *Crc Critical Reviews in Environmental Control* 16, 193–229. <https://doi.org/10.1080/10643388609381745>
117. Su, D.S., 2009. The Use of Natural Materials in Nanocarbon Synthesis. *ChemSusChem* 2, 1009–1020. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900046>
118. Su, D.S., Rinaldi, A., Frandsen, W., Weinberg, G., 2007. Nanocarbons: efficient synthesis using natural lava as supported catalyst.

- physica status solidi (b) 244, 3916–3919.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200776140>
119. Terrones, H., Terrones, M., 2003. Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics* 5, 126–126. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/126>
 120. Terrones, M., Filho, A.G.S., Rao, A.M., 2008. Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications, in: Jorio, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (Eds.), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 531–566. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72865-8_17
 121. Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J.P., Terrones, H., Kordatos, K., Hsu, W.K., Hare, J.P., Townsend, P.D., Prassides, K., Cheetham, A.K., Kroto, H.W., Walton, D.R.M., 1997. Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature* 388, 52–55.
<https://doi.org/10.1038/40369>
 122. Tóth, J., 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations.
<https://doi.org/10.1007/s100400050176>
 123. UNESCO, 1998. *World Water Resources: A New Appraisal and Assessment for the 21st Century (Report)*. UNESCO. 1998.
 124. Upadhyayula, V.K.K., Deng, S., Mitchell, M.C., Smith, G.B., 2009. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Sci. Total Environ.* 408, 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.027>
 125. Villalpando-Páez, F., Romero, A.H., Muñoz-Sandoval, E., Martínez, L.M., Terrones, H., Terrones, M., 2004. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes. *Chemical Physics Letters* 386, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.01.052>
 126. Vivekanandhan, S., Schreiber, M., Muthuramkumar, S., Misra, M., Mohanty, A.K., 2017. Carbon nanotubes from renewable feedstocks: A move toward sustainable nanofabrication. *Journal of Applied Polymer Science* 134. <https://doi.org/10.1002/app.44255>
 127. Volk, C., Wood, L., Johnson, B., Robinson, J., Zhu, H.W., Kaplan, L., 2002. Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters. *J. Environ. Monitor.* 4, 43–47. <https://doi.org/10.1039/b107768f>
 128. Weil, R., C Brady, N., 2016. *The Nature and Properties of Soils*. 15th edition.
 129. Westerhoff, P., Nowack, B., 2013. Searching for Global Descriptors of Engineered Nanomaterial Fate and Transport in the Environment. *Acc. Chem. Res.* 46, 844–853. <https://doi.org/10.1021/ar300030n>
 130. Wu, J.-B., Lin, M.-L., Cong, X., Liu, H.-N., Tan, P.-H., 2018. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* 47, 1822–1873.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00915H>

131. Xia, B., Lenggoro, W., Okuyama, K., 2001. Preparation of Nickel Powders by Spray Pyrolysis of Nickel Formate. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00855.x>
132. Yan, Q.-L., Gozin, M., Zhao, F.-Q., Cohen, A., Pang, S.-P., 2016. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale* 8, 4799–4851. <https://doi.org/10.1039/C5NR07855E>
133. Yuan, H., Zhang, Xiao, Yan, F., Zhang, S., Zhu, C., Li, C., Zhang, Xitian, Chen, Y., 2018. Nitrogen-doped carbon nanosheets containing Fe₃C nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped graphene shells for high-performance electromagnetic wave absorbing materials. *Carbon* 140, 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.073>
134. Zane, A., Zuo, R., Villamena, F.A., Rockenbauer, A., Digeorge Foushee, A.M., Flores, K., Dutta, P.K., Nagy, A., 2016. Biocompatibility and antibacterial activity of nitrogen-doped titanium dioxide nanoparticles for use in dental resin formulations. *Int J Nanomedicine* 11, 6459–6470. <https://doi.org/10.2147/IJN.S117584>
135. Zhang, M., Fang, S., Zakhidov, A.A., Lee, S.B., Aliev, A.E., Williams, C.D., Atkinson, K.R., Baughman, R.H., 2005. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. *Science* 309, 1215–1219. <https://doi.org/10.1126/science.1115311>
136. Zhang, M., Su, L., Mao, L., 2006. Surfactant functionalization of carbon nanotubes (CNTs) for layer-by-layer assembling of CNT multi-layer films and fabrication of gold nanoparticle/CNT nanohybrid. *Carbon* 44, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.021>
137. Zhang, M., Wilson, M.J., He, Z., 2004. Mineralogy of Red Soils in Southern China in Relation to Their Development and Charge Characteristics, in: Wilson, M.J., He, Z., Yang, X. (Eds.), *The Red Soils of China: Their Nature, Management and Utilization*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 35–61. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2138-1_4

Anexo 1

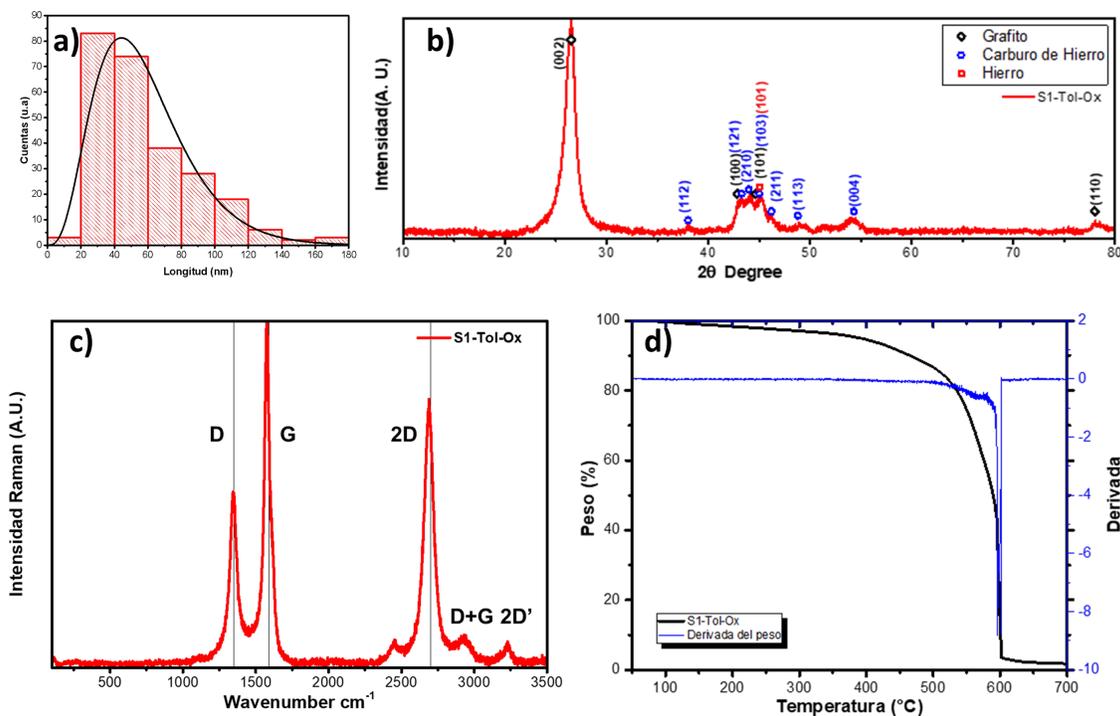


Figura 1 Caracterizaciones selectas para nuestras muestras de NTC. A) Histograma de distribución de diámetros de nanotubos. B) Análisis de difracción de rayos x. c) Espectro Raman. D) Análisis termo gravimétrico.

En el histograma de distribución de nanotubos (**Figura 1-a**) se observan las mediciones de diámetros, hechas a partir de 250 mediciones. Se obtuvo un diámetro promedio de 57.72 ± 29.99 nm. Los análisis de difracción de rayos x (**Figura 1-b**) muestran la presencia del plano (002) del grafito en 2θ a 26.5° , este pico presenta simetría debido a que es netamente debido a el contenido de grafito, también presenta un ensanchamiento como resultado del tratamiento ácido. Los planos (112)(121)(210)(103)(211)(113)(004) para el carburo de hierro (COD- 96-901-5587) así como el plano (101) para el hierro alfa (COD-96-900-6604) están presentes en la muestra.

El análisis mediante espectroscopia Raman (**Figura 1-c**) muestran la presencia de las bandas D, G , 2D, D+G y 2D'. Las líneas verticales muestran los valores típicos para muestras de NTC, estos no muestran un gran cambio con respecto a los valores normales, encontrándose a 1344, 1581 y 2690 respectivamente.

Es posible distinguir pico a $\sim 2450\text{ cm}^{-1}$ que es atribuido a pocas capas de grafito corrugado (Wu et al., 2018). La banda 2D' corresponde a un fenómeno de sobre tono de la banda 2D.

El análisis termo gravimétrico ([Anexo X-d](#)) mostro que la pérdida de peso a 700°C para nuestra muestra revela la perdida de hasta el 98.11% resultado de la descomposición térmica de los nanotubos. A 105°C la pérdida de peso correspondiente a el agua contenida en la muestra fue de 0.47%.

La temperatura de oxidación se obtuvo mediante el cálculo de la derivada del peso mostrando que el punto de oxidación para nuestra muestra fue de 596.47°C .

Anexo 2

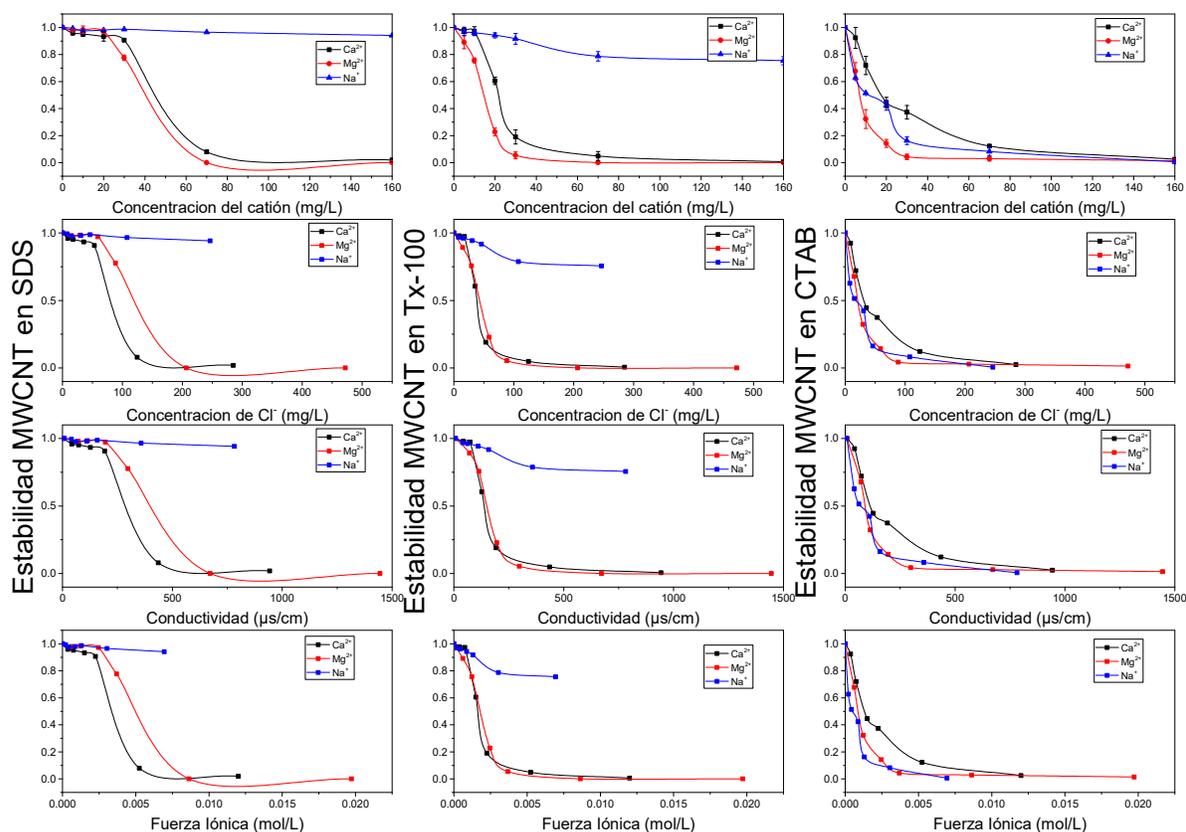


Figura 1 Cambio de la estabilidad en funcion de la concentracion del cation, del Cl-, de la conductividad y de la fuerza ionica. No se aprecia una relacion clara entre estas variables mas alla de la inherente a la concentracion del cation.

Tabla 1 Anexo 2 Características de soluciones iónicas de Ca²⁺

Soluciones iónicas de Ca ²⁺				
Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	pH	Conductividad (µs/cm)	Fuerza iónica (mol/L)
0 (H ₂ O-UP)	0	6.42	7.21	0
5	8.9	6.05	42.5	3.75E-04
10	17.8	6.01	73.8	7.50E-04
20	35.6	6.02	127.5	1.50E-03
30	53.4	5.94	191.9	2.25E-03
70	124.6	5.88	436	5.25E-03

160	284.8	5.87	943	1.20E-02
Soluciones iónicas de Mg²⁺				
Mg ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	pH	Conductividad (μs/cm)	Fuerza Iónica (mol/L)
0 (H ₂ O-UP)	0	6.44	7.84	0
5	14.75	6.01	71.1	6.17E-04
10	29.5	6.00	114	1.23E-03
20	59	6.00	195.7	2.47E-03
30	88.5	6.01	298	3.70E-03
70	206.5	6.02	672	8.63E-03
160	472	5.97	1445	1.97E-02
Soluciones iónicas de Na⁺				
Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	pH	Conductividad (μs/cm)	Fuerza Iónica (mol/L)
0 (H ₂ O-UP)	0	6.44	7.86	0
5	7.7	6.10	41.4	2.17E-04
10	15.4	6.05	62.6	4.35E-04
20	30.8	6.03	110.5	8.69E-04
30	46.2	6.01	158.9	1.30E-03
70	107.8	6.00	358.3	3.04E-03
160	246.4	5.94	782	6.95E-03

Anexo 3

Tabla 1 Características de las muestras de agua reconstituidas en el estudio.

Características de las muestras de agua reconstituidas Sulfatadas Magnésicas								
Muestra de agua	pH	C. E. µs/cm	Concentración de cationes (mg/L)			Concentración de aniones (mg/L)		
			Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O-UP	6.45	7.86	0	0	0	0	0	0
SO42-Mg_1	10.1	385	46.63	0	24.65	0	60.85	97.42
SO42-Mg_2	10.06	374	37.30	0	29.58	0	48.68	116.91
SO42-Mg_3	9.96	370.3	27.97	0	34.51	0	36.51	136.39
SO42-Mg_4	9.81	365.6	18.65	0	39.44	0	24.34	155.88
SO42-Mg_5	9.63	374	9.326	0	44.37	0	12.17	175.36
SO42-Mg_6	6.50	355.3	0	0	49.3	0	0	194.85

Características de las muestras de agua reconstituidas Cloruradas Sódicas								
Muestra de agua	pH	C. E. µs/cm	Concentración de cationes (mg/L)			Concentración de aniones (mg/L)		
			Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O-UP	6.47	7.86	0	0	0	0	0	0
Cl-Na_1	10.38	595.66	98.32	0	51.97	151.65	128.35	0
Cl-Na_2	10.39	665	117.99	0	41.58	181.98	102.68	0
Cl-Na_3	10.41	727.66	137.65	0	31.18	212.31	77.01	0
Cl-Na_4	10.42	803.33	157.32	0	20.79	242.64	51.34	0
Cl-Na_5	10.41	843.66	176.98	0	10.39	272.97	25.67	0
Cl-Na_6	6.42	835	196.65	0	0	303.3	0	0

Características de las muestras de agua reconstituidas Bicarbonatadas Sódicas								
Muestra de agua	pH	C. E. µs/cm	Concentración de cationes (mg/L)			Concentración de aniones (mg/L)		
			Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O-UP	6.45	7.86	0	0	0	0	0	0
HCO3-Na_1	10.10	730.33	108.45	0	57.32	167.33	141.53	0
HCO3-Na_2	10.05	752	130.14	0	45.86	133.86	169.83	0
HCO3-Na_3	9.95	749	151.83	0	34.39	100.40	198.14	0
HCO3-Na_4	9.80	768	173.52	0	22.93	66.93	226.44	0
HCO3-Na_5	9.62	827.66	195.21	0	11.46	33.46	254.75	0
HCO3-Na_6	6.49	842.33	216.9	0	0	0	283.05	0

Características de las muestras de agua reconstituidas Bicarbonatadas Cálcicas								
Muestra de agua	pH	C. E. µs/cm	Concentración de cationes (mg/L)			Concentración de aniones (mg/L)		
			Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
H ₂ O-UP	6.45	7.86	0	0	0	0	0	0
HCO3-Ca_1	9.10	544.33	114.84	100.1	0	177.12	149.88	0
HCO3-Ca_2	9.12	450.33	91.87	120.12	0	141.69	179.85	0
HCO3-Ca_3	9.13	343.00	68.90	140.14	0	106.27	209.83	0
HCO3-Ca_4	9.23	272.30	45.93	160.16	0	70.84	239.8	0
HCO3-Ca_5	9.25	183.06	22.96	180.18	0	35.42	269.78	0

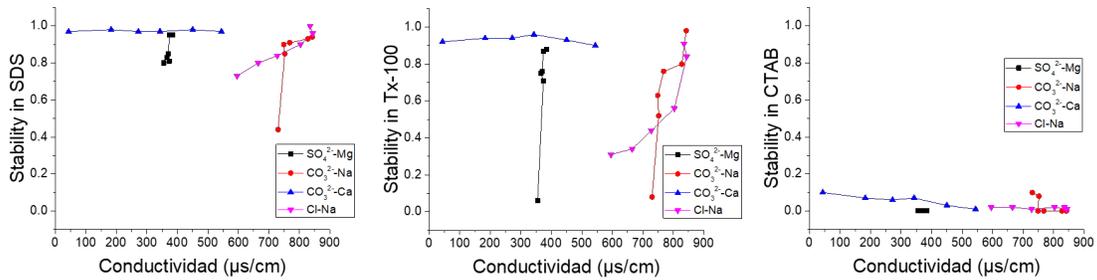


Figura 1. Cambio de la estabilidad en función de la conductividad eléctrica. No es posible observar una relación entre el cambio de estas variables.

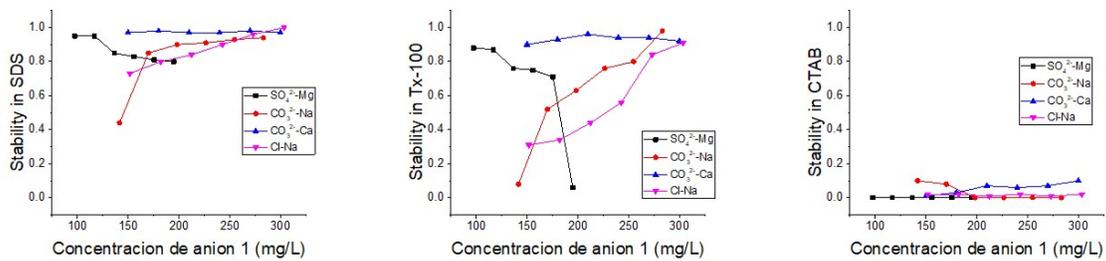


Figura 2. Cambio de la estabilidad en función de la concentración del anión principal. No es posible observar una relación entre el cambio de estas variables.

Anexo 4

Tabla 1: Asignación de picos en el rango 1000-2000 cm^{-1} para las fracciones de la materia orgánica del suelo (modificada de (Xing et al., 2016))

Número de onda/ cm^{-1}	Asignación	Referencia
1000-1200	Stretching C–C y C–O en la estructura alifática	(Maquelin et al., 2002)
1200-1300	Flexión C – H en anillo aromático y vibración stretching C – O en fenoles	(Francioso et al., 1996)
1320-1330	Diamante C=C (D bond)	(Ribeiro-Soares et al., 2013)
1380	Vibraciones simétricas COO ⁻ en anillos aromáticos/deformaciones CH ₃	(Francioso et al., 2005)
1420	Vibración estructural del anillo aromático	(Schenzel and Fischer, 2001)
1500-1530	Grafito C=C (G bond)	(Parikh et al., 2014)
1560	Vibraciones de stretching asimétricas de COO ⁻	(Roldán et al., 2011)
1600-1610	Vibraciones C=C aromáticas	
1600-1800	Vibraciones de stretching C=O	(Yang and Wang, 1997)

Tabla 2 Asignación de picos para las fases minerales en la muestra 1H-Ox

Fase Cristalina	Número de onda/ cm^{-1}	Referencia
Hematita	Modos A (225 and 498 cm^{-1}) Modos E (247 , 293 , 299 , 412 , 613 cm^{-1}) Dispersión de magnones doble 1320 cm^{-1}	(de Faria et al., 1997)
Goethita	243 , 299 , 385, 479 , 550, 685 , 993, 1120, 1255	(de Faria et al., 1997)
Cuarzo	Modos A 128 , 355, 464, 1085 Modos E, 206 , 265, , 394, 401, 450, , 511, 696, 796, 808 , 1060 , 1230 cm^{-1}	(Kingma and Hemley, 1994)