



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

MAESTRÍA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Síntesis de esponjas de carbono dopadas con
nitrógeno mediante deposición química de vapor
y su aplicación en remediación ambiental”**

Tesis que presenta

IBQ. Tania Ortiz López

Para obtener el grado de

Maestra en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Dr. Aarón Morelos Gómez

San Luis Potosí, S.L.P., agosto del 2018.



CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS

La tesis “**Síntesis de materiales: aplicaciones ambientales**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Tania Ortiz López** y aprobada el **día de mes de año** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Emilio Muñoz Sandoval

Dr. Aarón Morelos Gómez

Codirectores de la tesis

Dr. Florentino López Urías

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Armando Encinas Oropesa

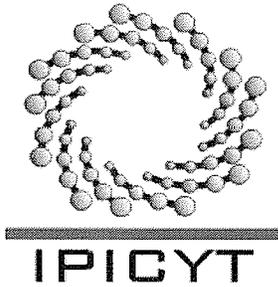
Miembro del Comité Tutorial



CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras de carbono y sistemas laminares de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Emilio Muñoz Sandoval y el Dr. Aarón Morelos Gómez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**611218**) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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 043 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 24 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 17:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías	Presidente	IPICYT
Dr. Armando Encinas Oropesa	Secretario	IPICYT
Dr. Jesús Iván Tapia López	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Tania Ortiz López

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de esponjas de carbono dopadas con nitrógeno mediante deposición química de vapor y su aplicación en remediación ambiental

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Dr. Aarón Morelos Gómez (Shinshu University)

El Jurado, después de deliberar, determinó

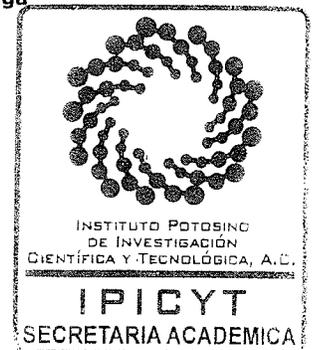
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 24 días del mes de agosto de 2018.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



*A mi familia por su apoyo incondicional durante toda mi vida,
y porque, aunque estemos lejos los llevo
siempre en mi corazón.*

AGRADECIMIENTOS

Al IPICYT por darme la oportunidad de formarme profesionalmente, a CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de maestría y al departamento de posgrado por todas sus atenciones.

A mi asesor de tesis el Dr. Emilio Muñoz por toda su paciencia y enseñanzas, sin el este proyecto no se habría logrado, al Dr. Aarón mi otro asesor de tesis por su colaboración.

Al Dr. Florentino López y Dr. Armando Encinas por su contribución a este proyecto de investigación no solo como sinodales, también por ser excelentes profesores durante la maestría.

A mi amigo y compañero de laboratorio José por todo el tiempo que paso conmigo durante la realización de mi tesis, por todo su apoyo incondicional y por esas horas de estudio fuera de la escuela para poder terminar satisfactoriamente este proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Juan y Alejandro por todo su apoyo y por brindar un poco de su tiempo para enseñarnos a usar los equipos del laboratorio y las herramientas electrónicas.

A la M.C. Ana Iris, la M.C. Beatriz, al Dr. Héctor y a la Dra. Mariela, Técnicos de LINAN, también Al Dr. Vicente Rodríguez, a Roberto y a Carolina, y otro agradecimiento para la M. C. Dulce Camacho, por la ayuda brindada durante la caracterización.

Finalmente quiero agradecer a mis padres por aunque están lejos, siempre me apoyan en todos mis proyectos y decisiones y un agradecimiento muy especial a mi compañero de vida Gualberto, por motivarme a seguir creciendo profesionalmente y por apoyarme siempre en todos mis proyectos.

CONTENIDO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	ii
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
CAPITULO 1: ANTECEDENTES	14
1.1 Introducción	14
1.2 Esponjas de carbono	16
1.3 Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (DQVAA).....	17
1.4 Funcionalización de materiales de carbono	20
1.5 Aplicaciones de los materiales de carbono	22
CAPITULO II: METODOLOGÍA	25
2.1 Introducción	25
2.2 Síntesis por deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD)....	25
2.2 Tratamiento con ácidos fuertes.....	27
2.3 Caracterización de las N-CS.....	28
2.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	29
2.3.2 Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	29
2.3.3 Análisis termogravimétrico (ATG).....	30
2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)	30
2.3.5 Espectroscopia Raman (Raman)	31
2.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés)	32
2.3.7 Ángulo de contacto (Goniómetro).....	33
2.4 Aplicación de las esponjas de carbono	34

2.4.1 Absorción de compuestos orgánicos.....	34
2.4.2 Adsorción de fármacos.....	37
CAPITULO III: RESULTADOS	39
3.1 Esponjas de carbono obtenidas.....	39
3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	40
3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	48
3.4 Análisis Termogravimétrico (ATG).....	53
3.5 Difracción de Rayos X (DRX)	55
3.6 Espectroscopia Raman.....	58
3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	60
3.8 Ángulo de contacto de la esponja prístina	66
3.10 Absorción de compuestos orgánicos	68
3.11 Adsorción de Fármacos	69
CONCLUSION	76
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	77

LISTA DE TABLAS

Tabla I: Concentración de especies químicas de C1s, para cada muestra de esponjas; esponja pristina (PS00), esponja con tratamiento ácido de 1 min (AS01) y 5 min (AS05).	60
Tabla II: Concentración de especies químicas de C1s, para cada muestra de esponjas; esponja pristina (PS00), esponja con tratamiento ácido de 1 min (AS01) y 5 min (AS05).	61
Tabla III: Concentración de especies químicas de C1s, para cada muestra de esponjas; esponja pristina (PS00), esponja con tratamiento ácido de 1 min (AS01) y 5 min (AS05).	62
Tabla IV: Angulo de contacto; se presentan los datos estadísticos obtenidos de los ángulos medidos con el goniómetro de las 4 muestras de esponja pristina.	64
Tabla V: Valores de los parámetros de la ecuación para cada fármaco, intercepto (a), pendiente (b), absorbancia (y) y concentración (x).	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esponjas de NTC: a) Fotografía; b) Estructura esquemática del poro; c) Micrografía SEM de la esponja de NTC.	17
Figura 1.2: Diagrama esquemático de un DQV en su forma más simple.	19
Figura 1.3: Funcionalización orgánica de los NTC prístinos multicapa o monocapa tratados con ácidos fuertes para purificar y generar grupos funcionales.	22
Figura 1.4: Esquema representativo de la adsorción de fármacos en NTC	25
Figura 2.1. Esquema representativo del método de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD).	27
Figura 2.2. Procedimiento para la funcionalización de las esponjas de carbono utilizando una mezcla de ácidos fuertes.	28
Figura 2.3: Compuestos orgánicos utilizados para las pruebas de absorción.	35
Figura 2.4: Muestras de esponja de carbono utilizadas	36
Figura 2.5: Esponja de carbono sumergida en aceite vegetal	36
Figura 3.1: Tubo de cuarzo: zonas en las que fue dividido el tubo para la recolección de muestra.	40
Figura 3.2: Muestra de esponja obtenida en la sección 2 del tubo de cuarzo.	36
Figura 3.3: Micrografías de la esponja de carbono obtenida de la Zona 2 del tubo de cuarzo.	41
Figura 3.4: Micrografías tomadas mediante electrones secundarios (a) y retrodispersados (b), se observan partículas en la superficie de los tubos.	42
Figura 3.5: Micrografías del acercamiento al extremo de los tubos: a) vista lateral del extremo de un tubo, b) vista frontal del extremo de un tubo.	43
Figura 3.6: Micrografías de esponjas de carbono con tratamiento ácido de un minuto.	44
Figura 3.7: Micrografías de esponjas de carbono con tratamiento ácido de 5 minutos.	45
Figura 3.8: Distribución de diámetros; a) histograma de frecuencias de los diámetros medidos en las micrografías de las esponjas de carbono, b) tabla	47

de estadística descriptiva.

Figura 3.9: Micrografías de la esponja prístina; a) nanotubo de carbono, b) acercamiento a la punta del nanotubo, c) Nanotubo de carbono con partículas en la superficie.	48
Figura 3.10 Micrografías de la esponja de carbono con tratamiento ácido durante 1 minuto: a) nanotubo con bifurcación, b) acercamiento donde comienza la división del nanotubo, c) nanotubo de carbono con punta que sobresale.	49
Figura 3.11 Micrografías de la esponja de carbono con tratamiento ácido durante 5 minutos: a) nanotubo de carbono, b) dos nanotubos, capa desprendida en el nanotubo derecho nanotubo con daños superficiales, c) nanotubo de carbono con punta que sobresale.	49
Figura 3.12 Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos (1.66 Å).	50
Figura 3.13 Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos (1.75 Å).	51
Figura 3.14 Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos, (1.93 Å y 1.99 Å).	51
Figura 3.15: Gráficas del Análisis termogravimétrico realizado a las muestras de esponjas carbono (prístina y las que tenían tratamiento ácido).	53
Figura 3.16: Patrón de difracción del pico de grafito de las muestras de esponja prístina y esponjas con tratamiento ácido	54
Figura 3.17: Gráficos de la deconvolución del pico de grafito; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 min, c) esponja con tratamiento ácido de 5 min.	55
Figura 3.18: Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis; hierro alfa, hierro gamma y carburo de hierro.	56
Figura 3.19: Espectros Raman de las muestras; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 min, c) esponja con tratamiento ácido de 5min	57
Figura 3.20: Espectros de inspección de las esponjas de carbono, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.	58
Figura 3.21: Espectros de alta resolución del C1s de las esponjas de carbono, se realizó la deconvolución de cada pico para determinar grupos funcionales; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1	59

minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.

Figura 3.22: Espectros de alta resolución del N1s de las esponjas de carbono, se realizó la deconvolución de cada pico para determinar grupos funcionales; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos. 60

Figura 3.23: Espectros de alta resolución del O1s de las esponjas de carbono, se realizó la deconvolución de cada pico para determinar grupos funcionales; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos. 61

Figura 3.24: Fotografías de la interacción de la gota de agua con la superficie de las muestras de esponja prístina. 63

Figura 3.25: Capacidad de absorción de las esponjas de carbono, se utilizó como adsorbentes: gasolina, metanol, diésel, aceite de alto vacío, aceite vegetal, etilenglicol y diclorobenceno. 65

Figura 3.26: Curva de calibración para diclofenaco, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de diclofenaco. 66

Figura 3.27: Adsorción de diclofenaco en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm. 67

Figura 3.28: Curva de calibración para ibuprofeno, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de diclofenaco. 68

Figura 3.29: Adsorción de ibuprofeno en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm. 70

Figura 3.30: Curva de calibración para el paracetamol, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de diclofenaco. 71

Figura 3.31: Adsorción de paracetamol en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm. 72

Figura 3.32: Esquema representativo de los nanotubos que conforman las esponjas de carbono interactuando con las moléculas de los fármacos. 75

RESUMEN

Síntesis de esponjas de carbono dopadas con nitrógeno mediante deposición química de vapor y su aplicación en remediación ambiental

La eliminación de contaminantes farmacéuticos en los efluentes de agua se ha realizado utilizando diferentes materiales tales como membranas poliméricas, carbón activado, nanotubos de carbono, nanofibras, carbón poroso, minerales de arcilla, resinas, cepas de microalgas, etc. Recientemente, una nueva estructura de carbono tridimensional ha presentado propiedades de adsorción excepcionales. Estas propiedades se deben a su gran área superficial y grupos funcionales unidos a su superficie. En el presente proyecto utilizamos para tal propósito, esponjas de carbono dopadas con nitrógeno (N-CS). Estos nanomateriales de carbono fueron fabricados utilizando el método de deposición química de vapor asistida por aerosol (DQVAA), usando una solución de bencilamina, etanol, tiofeno y ferroceno como precursores de la síntesis. La temperatura de síntesis óptima para el crecimiento de nuestras N-CS fue de 1020°C durante cuatro horas. Se emplearon tres tipos de N-CS en la adsorción de estos fármacos de la siguiente manera: i) prístina; ii) tratadas con ácido durante 1 minuto; iii) tratadas con ácido durante 5 minutos. Todas las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (TGA), fisisorción de N₂ y espectroscopia UV-Vis. Los resultados muestran que las N-CS tratadas con ácido durante 5 minutos presentaron una mejor adsorción de los tres fármacos estudiados.

PALABRAS CLAVE: carbono, nanotubos, diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol, remoción.

ABSTRACT

Synthesis of carbon sponges doped with nitrogen by Chemical Vapor Deposition and their application in environmental remediation

Removal of pharmaceutical contaminants in water effluents have been performed using different materials such as polymeric membranes, activated carbon, carbon nanotubes, nanofibers, porous carbon, clay minerals, resins, microalgae strains, etc. Recently a new three-dimensional carbon structure has presented exceptional absorption properties. These properties can come from the large superficial area and functional groups attached to the surface. We used nitrogen-doped carbon sponges (N-CS) synthesized with benzylamine, ethanol, thiophene and ferrocene solution at 1020 °C during four hours by a chemical vapor deposition (CVD) method. Three kinds of N-CS were employed in the adsorption of these drugs as following: i) pristine; ii) acid treated for 1 minute; iii) acid treated for 5 minutes. All samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), physisorption of N₂ and UV-Vis spectrometry. The results show that five minutes acid treated N-CS presented a better adsorption of the three studied drugs.

KEY WORDS: *carbon, nanotubes, diclofenac, ibuprofen, paracetamol, removal.*

CAPITULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Introducción

La creciente contaminación del agua es una preocupación constante no sólo desde el punto de vista social, sino también desde el punto de vista científico, pues existe una enorme cantidad de investigadores científicos dedicados extensamente a resolver este tipo de problemas ([Khan et al. 2017](#)). Se han implementado varias estrategias desde campañas de concientización, políticas públicas para prohibir el uso de ciertos materiales contaminantes, hasta estrategias multinacionales para prevenir y erradicar la contaminación del agua mediante rutas científicas ([Anastopoulos et al. 2017](#)). El agua puede contaminarse por varios factores como desechos industriales, desechos de hospitales, de laboratorios farmacéuticos, desechos domésticos, derrames de petróleo ([Heberer 2002](#)).

Entre los contaminantes más difíciles de remover del agua se encuentran diferentes tipos de fármacos, sin embargo, los procesos realizados en las plantas de tratamiento en ocasiones no degradan por completo este tipo de contaminantes, lo que puede generar severos problemas de salud entre las personas que lleguen a consumir agua contaminada por fármacos. Se necesitan métodos efectivos de tratamiento de agua para eliminar con éxito estos contaminantes ([Castiglioni et al. 2006](#)). Por ejemplo, el ácido 2- (4- (2-metilpropil) fenil) propanoico, también conocido como Ibuprofeno, es un contaminante emergente, clasificado como fármacos antiinflamatorios no esteroideos (AINE, por sus siglas en inglés) ([Ali, Al-Othman, and Alwarthan 2016](#)). Los fármacos AINE son uno de los productos farmacéuticos más recetados detectados en el medio ambiente, considerados como contaminantes emergentes, a menudo recetados para el tratamiento de dolores de cabeza, artritis, espondilitis anquilosante, lesiones deportivas y cólicos menstruales ([Bahamon et al. 2017](#)).

Otros ejemplos son el paracetamol (PA) y el diclofenaco sódico (DS), pertenecientes a los fármacos AINE, son dos de las sustancias más vendidas en todo el mundo y se detectan de forma ubicua en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (STP), suelos, aguas superficiales y subterráneas (Kasprzyk-Hordern, Dinsdale, and Guwy 2009). La eliminación de contaminantes del agua por adsorción es una de las técnicas más prometedoras debido a su conveniencia cuando se aplica en los procesos actuales de tratamiento de agua (Bhadra et al. 2017).

Este trabajo de tesis se enfoca en plantear la posibilidad de usar nanomateriales de carbono para tratar la contaminación del agua por residuos de fármacos, ya que se está volviendo un problema de salud por el uso indiscriminado de los mismos. La siguiente parte de este capítulo se habla acerca de los materiales que han fabricado utilizando como bloques de construcción nanotubos de carbono y como este tipo de materiales ha llamado mucho la atención de los investigadores debido a las propiedades que poseen y su potencial de aplicación en diversas áreas de la ciencia. Específicamente se habla de las esponjas de carbono, debido a su estructura porosa se han utilizado en procesos de remediación de agua por su alta capacidad de adsorción de componentes orgánicos. Posteriormente se toca el tema del método de fabricación de los materiales usados en este trabajo de tesis. El método de síntesis usado aquí es el de deposición química de vapor asistida por aerosol, el cual es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de este tipo de materiales, ya que es un método que presenta alto rendimiento, además, existen estrategias que pueden ser aplicadas a las esponjas de carbono para mejorar aún más su rendimiento y propiedades, tales como el dopaje elemental y la funcionalización química. La funcionalización de nuestros materiales de carbono se detalla en el siguiente apartado donde se especifican las condiciones de funcionalización. Finalmente se presenta un breve estado del arte del tema de aplicaciones, donde se expone algunos ejemplos exitosos que se han logrado con diferentes nanoestructuras de carbono.

1.2 Esponjas de carbono

Trabajos recientes han destacado el potencial en el desarrollo de estructuras macroscópicas tridimensionales (3D) a partir de bloques de construcción a nanoescala, entre una amplia gama de bloques de construcción de tamaño nanométrico los nanotubos carbono (NTC) son extremadamente atractivos debido a sus fascinantes propiedades (Dai et al. 2016), tales como su estructura fibrosa, su resistencia a la tracción, su estabilidad térmica, su baja densidad, su conductividad eléctrica y la super elasticidad que presenta (De Volder et al. 2013).

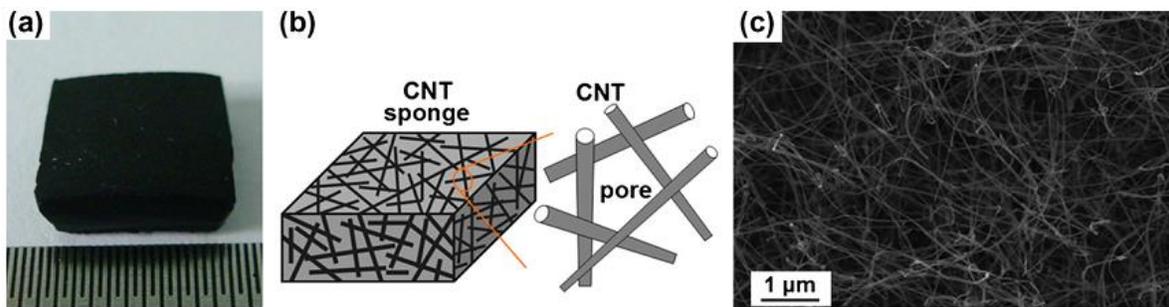


Figura 1.1: Esponjas de NTC: a) Fotografía de la esponja; b) Estructura esquemática del poro; c) Micrografía SEM de la esponja de NTC fabricada por Gui y colaboradores (Gui et al. 2013).

Se han fabricado macroestructuras de NTC con diferentes configuraciones, tales como hebras, hilos y fibras, películas y láminas, espumas y esponjas, todas estas difieren en estructura, densidad y porosidad. La fabricación de diferentes configuraciones de macroestructuras (3D) están principalmente determinadas por el proceso y condiciones de síntesis. De acuerdo con Gui y colaboradores en el año 2011, una esponja de NTC se considera como un andamio tridimensional que es altamente poroso e intrínsecamente hidrófobo (figura 1.1), pero con gran afinidad por componentes orgánicos (Gui et al. 2013).

Las esponjas de NTC tienen altas capacidades de adsorción y altas tasas de adsorción para muchos productos orgánicos y aceites (Gui et al. 2011), este tipo de materiales porosos basados en NTC también proporcionan un enfoque alternativo hacia aplicaciones prácticas especialmente en áreas relacionadas con energía y medioambiente (Lin et al. 2016). Sin embargo, existen estrategias como el dopaje elemental, la funcionalización química y la hibridación, las cuales pueden ser aplicadas a los NTC para mejorar aún más el rendimiento de adsorción del material (Sun et al. 2002).

1.3 Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (DQVAA)

La síntesis de materiales de NTC porosos macroscópicos con microestructura controlada es importante para su adecuada aplicación (Castro et al. 2010), este escenario exige una gama mucho más amplia de configuraciones disponibles en estructuras macroscópicas basadas en NTC. Existen diversas técnicas que se han desarrollado para crear redes tridimensionales de NTC, entre las cuales la deposición química de vapor (DQV) ha mostrado ser la más prometedora, debido a su simplicidad y bajo costo, con potenciales aplicaciones medio ambientales, materiales inteligentes y nanocompuestos. Además de ser el método más versátil para generar NTC dopados, por ejemplo, con boro, nitrógeno o ambos (Wang et al. 2017). En un proceso de DQV, se inyecta una fuente de gas o de carbono líquido y se piroliza sobre partículas de catalizador a alta temperatura, lo que inicia el crecimiento de los NTC, la forma más simple de diagrama esquemático para la síntesis experimental de NTC por el método DQV se muestra en la **figura 1.2** (Lawal 2016). Se han establecido muchas alternativas de DQV, tales como DQV asistida por agua, DQV asistida por oxígeno, DQV con filamento caliente, DQV por plasma en microondas, DQV por radiofrecuencia y DQV asistida por aerosol (Y. Yan et al. 2015).

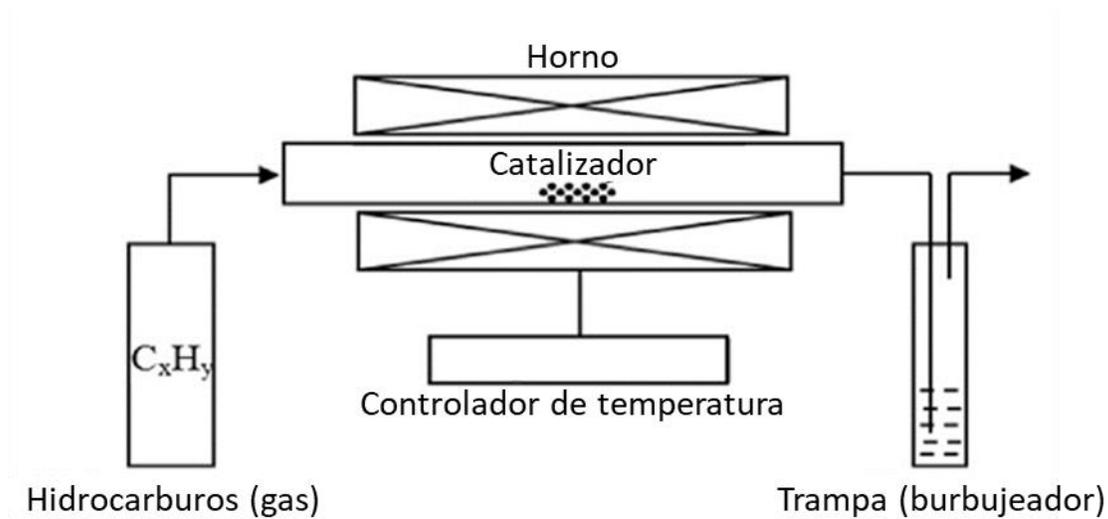


Figura 1.2: Diagrama esquemático de un DQV en su forma más simple (Shah and Tali 2016).

El método de DQV fue originalmente desarrollado en la década de los 60s y 70s, y ha sido exitosamente usado en la producción de nanotubos de carbono, en 1996 la DVQ surgió como un método potencial para producción y síntesis a larga escala de NTC (Popov 2004). Históricamente, se sabe que la descomposición catalítica de hidrocarburos genera fibras de carbono, puesto que, en el año 1890 el carbono filamentoso se produjo al pasar el cianógeno sobre la porcelana al rojo vivo. Luego en la década de 1980, Endo desarrollo un reactor con catalizador flotante utilizando partículas catalizadoras de 10 nm de diámetro. Este método es un precedente de la fabricación de NTC a base de aerosol, también conocida como deposición química de vapor asistida por aerosol (DQVAA) y es ampliamente utilizada en la actualidad para la síntesis de estructuras macroscópicas (3D) basadas en NTC (Shah and Tali 2016), cabe mencionar que de acuerdo con la fuente de carbono que se emplea también favorece el dopaje en los NTC (Andrea C. Ferrari 2007). Durante la DQVAA la pirolisis de hidrocarburos en presencia de un catalizador de un metal de transición genera NTC de varias capas, los cuales a su vez se entrelazan al azar formando estructuras tridimensionales similares a esponjas (Hou et al. 2017). Los principales parámetros para el crecimiento de NTC por DQVAA son la fuente de carbono, el catalizador y el sustrato (Prasek et al. 2011).

La estructura molecular de la fuente de carbono afecta fuertemente la morfología de los NTC, los hidrocarburos lineales como el metanol, etileno, acetileno, entre otros, producen NTC rectos, a medida que se van descomponiendo térmicamente, mientras que los hidrocarburos cíclicos como benceno, xileno, fullereno, ciclohexeno, etc., forman NTC relativamente curvados (Yadav et al. 2017). En consecuencia, la mayoría de los NTC multicapa a partir de hidrocarburos son más fácilmente fabricados, a diferencia de los NTC monocapa, ya que estos crecen a partir de hidrocarburos con estabilidad razonable a altas temperaturas como el metano, el monóxido de carbono, entre otros, sin embargo, fuentes de carbono eficientes de para NTC multicapa como el benceno, acetileno, etc., son inestables a temperaturas altas y por lo tanto conducen a la deposición de compuestos carbonosos diferentes a los NTC (Meysami et al. 2015).

Al igual que la fuente de carbono, los catalizadores realizan un papel de suma importancia en la síntesis de NTC, ya que, con el uso adecuado de los mismos, se puede mejorar el rendimiento y la calidad de los NTC. La función del catalizador es descomponer los hidrocarburos a una temperatura inferior a la de descomposición del propio hidrocarburo promover la nueva nucleación de los carbonos para la formación del NTC (Y. Yan et al. 2015). La síntesis mediante DQV de NTC puede implicar la difusión del carbono en una partícula de un catalizador metálico. Las interacciones químicas y mecánicas están altamente acopladas en todas las etapas del crecimiento de NTC. Son las interacciones NTC-NTC o sustrato-NTC, la disposición y la actividad de los sitios catalíticos los que determinan si los NTC crecen en una configuración aislada, enmarañada (esponja) o alineada (Meysami, Dillon, et al. 2013). Los metales de transición como Fe, Co y Ni, son los catalizadores más efectivos debido a su alta solubilidad con el carbono a altas temperaturas ya que tienen una alta tasa de difusión en estos metales (Abdulkareem et al. 2017).

Para la fabricación de NTC, los catalizadores requieren el sustrato apropiado para una mejor calidad y rendimiento de NTC. El material utilizado como sustrato, su morfología superficial y su textura tienen una gran influencia en los NTC obtenidos. No solo actúa como un medio de soporte, sino que también interactúa con el catalizador y el entorno de crecimiento, por lo que la interacción catalizador-sustrato es de suma importancia (Kudarenko et al. 2017). También pueden tener lugar interacciones físicas o químicas entre el sustrato y el material del catalizador. Interacciones físicas como fuerzas Van-der-Waals y electrostáticas que impiden el movimiento de partículas de catalizador sobre el material de soporte, reducen la difusión térmica y la sinterización de las partículas metálicas sobre el material del sustrato. Esto da como resultado la estabilización de la distribución del tamaño de partícula del catalizador durante la síntesis de NTC (Morjan et al. 2017). Las interacciones químicas entre las partículas de catalizador y los grupos de superficie del sustrato también pueden ayudar a mantener la distribución de tamaño de las partículas de catalizador durante el crecimiento de NTC. Han sido varios los sustratos utilizados en la DQV tales como, silicio, carburo de silicio, grafito, cuarzo, sílice, alúmina, óxido de magnesio, carbonato de calcio, zeolita, cloruro de sodio, etc., los cuales tienen diferentes efectos en el catalizador (Li et al. 2017).

1.4 Funcionalización de materiales de carbono

Muchas estrategias tales como el dopaje elemental, la funcionalización química y la hibridación se pueden aplicar a los NTC para mejorar aún más determinada propiedad del material (Lin et al. 2016). La funcionalización genera grupos reactivos, llamados sitios de adsorción, en las superficies de los NTC. Estos grupos funcionales disminuyen las fuerzas de atracción de Van der Waals de largo alcance y aumentan la interacción matriz-disolvente de NTC causando una dispersión o solubilización homogénea de los NTC. Por lo tanto, desempeña un papel esencial en la adaptación de sus propiedades y la versatilidad de la aplicación (Dutta et al. 2011).

Las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos se pueden adaptar a las necesidades específicas mediante la funcionalización con varios grupos químicos, esta consiste en la introducción de varios grupos funcionales que pueden proporcionar nuevos sitios de adsorción para moléculas orgánicas (J. G. Yu et al. 2014), por lo que, la funcionalización superficial de NTC también tiene un impacto importante en su propiedad de adsorción (Yang et al. 2011). Existen dos diferentes formas para la funcionalización de NTC; la primera consiste en la adición química de moléculas reactivas formando un nuevo enlace covalente, la segunda forma es un enfoque supramolecular de autoensamble con interacciones no covalentes (Lawal 2016). Estas modificaciones permiten la mejora de su afinidad por moléculas específicas y, en consecuencia, poder extraerlas selectivamente en diversos tipos de muestras, tanto ambientales como biológicas (Jakubus, Paszkiewicz, and Stepnowski 2017).

La oxidación usando ácidos fuertes, es un método fácil para introducir grupos hidroxilos y carbonilos en las paredes laterales de los NTC (figura 1.3). Lo que resulta en la reducción de su longitud, apertura de las puntas y la generación de grupos carboxilos, al mismo tiempo que aumenta su dispersabilidad en solución acuosa (Bianco, Kostarelos, and Prato 2005).

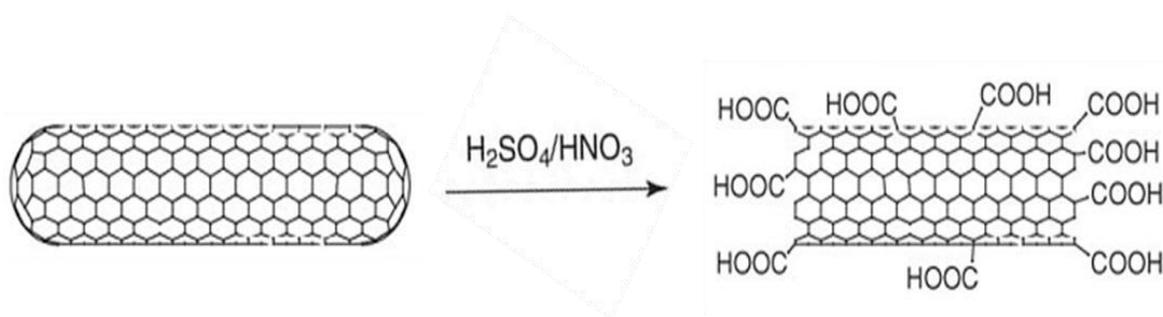


Figura 1.3: Funcionalización orgánica de los NTC prístinos multicapa o monocapa tratados con ácidos fuertes para purificar y generar grupos funcionales (Bianco, Kostarelos, and Prato 2005).

1.5 Aplicaciones de los materiales de carbono

El ensamblaje de nanoestructuras de carbono para fabricar materiales macroscópicos para aplicaciones prácticas es un desafío continuo en la nanotecnología moderna. Las nanoestructuras de carbono, como los nanotubos de carbono (NTC) unidimensionales o el grafeno bidimensional, se ensamblan en macroestructuras tridimensionales, se pueden lograr características mecánicas, electrónicas y superficiales sin precedentes (Dasgupta et al. 2017). Las macroestructuras tridimensionales basadas en NTC muestran ser materiales adecuados para la eliminación de contaminantes presentes en el agua (Yadav et al. 2017). Estas estructuras consisten en redes de gran superficie porosa que pueden facilitar la difusión y el transporte de moléculas contaminantes. Su morfología no solo ofrece una separación y un reciclaje efectivos de contaminantes, sino que también minimiza los posibles riesgos ambientales causados por la liberación accidental de materiales contaminantes (Mauter and Elimelech 2008). Cabe mencionar que son sólidos altamente estables y pueden emplearse en diversos entornos acuosos, incluidas condiciones ácidas (B. Yu et al. 2013) y amplios rangos de temperatura (Wu et al. 2014). Por tales motivos, han sido investigadas exhaustivamente para la filtración de agua, separación de agua y aceite, limpieza de derrames de petróleo, tratamientos de aguas residuales y adsorción de contaminantes tóxicos (Hou et al. 2017).

En las últimas décadas, la liberación accidental de aceites y solventes orgánicos durante su extracción, transporte y almacenamiento han tenido un impacto adverso en el ecosistema (Gui et al. 2011). Para remover estos contaminantes del agua, se han utilizado varios materiales, entre ellos las esponjas de carbono son uno de los materiales más recientemente utilizados, ya que han demostrado un gran potencial en el campo de la adsorción de aceites y solventes orgánicos debido a su ultra-ligereza, alta compresibilidad, alta área de superficie específica, abundante porosidad, oleofilicidad y capacidad de funcionalización en su superficie (Qian, Ismail, and Stein 2014).

Otra de las fuentes responsables de la contaminación del agua son los productos farmacéuticos (Rivera-Utrilla et al., 2013). Alrededor del 30-90% de estos productos permanecen sin degradarse en humanos y en animales y se excretan como compuestos activos en el medio ambiente, principalmente a través de desechos hospitalarios, industrias farmacéuticas y medicamentos terapéuticos (Aksu 2005). Por lo que, su entrada continua en al manto acuífero puede contaminar el medio ambiente, especialmente el agua para consumo humano, lo cual afectaría directamente la salud (Sirés y Brillas 2012 , Yuan et al., 2009).

La presencia de fármacos en el medio ambiente ha sido monitoreada y reconocida como contaminante por varios países (Wang et al., 2016b). En 2014, Alemania encargó una revisión global de los productos farmacéuticos sin degradar en el medio ambiente y descubrió que, de los 713 analizados, 631 se encontraban por encima de sus límites de detección. Estos se encontraron no solo en aguas superficiales, lagos y ríos, sino también en aguas subterráneas, estiércol, suelos e incluso en aguas potables (Weber et al., 2015). Sin embargo, el nivel de fármacos en el ambiente es mucho más bajo que su dosis terapéutica y, por lo tanto, es difícil estudiar sus efectos sobre el ecosistema. Los fármacos están diseñados para destruir microorganismos patógenos, también tienen un impacto directo en el crecimiento, desarrollo y diversidad de la población microorganismos en el ecosistema acuático y terrestre. Además, ayudan a las bacterias patógenas a desarrollar resistencia a los antibióticos en ellas (Drillia et al., 2005). La resistencia de los microorganismos patógenos a los fármacos ha traído muchos problemas al departamento de salud, como la disminución de la cantidad de antibióticos efectivos disponibles para el tratamiento de enfermedades infecciosas en seres humanos debido a la creciente resistencia de los microorganismos hacia farmacos comunes (Beltrán et al. 2009). La **figura 1.4** muestra un posible mecanismo de cómo se puede desarrollar la absorción de los fármacos en los nanotubos de carbono que conforman las esponjas.

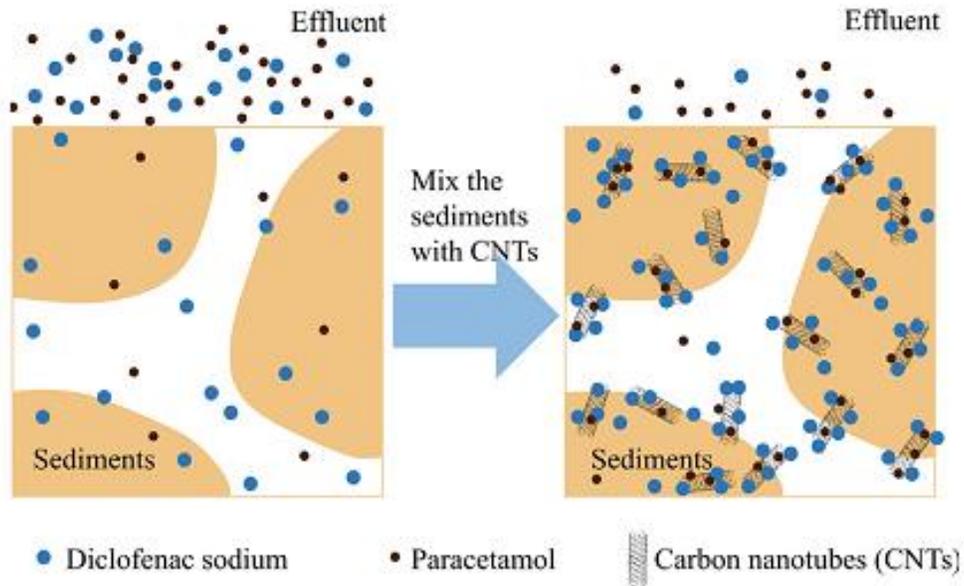


Figura 1.4: Esquema representativo de la adsorción de fármacos en NTC (J. Yan et al. 2017).

La adsorción es un método barato, fácil y rápido en el que el paso principal suele ser la optimización de la capacidad de adsorción de un adsorbente mediante el control de diversos parámetros fisicoquímicos como el pH, la temperatura, el tiempo de contacto, la fuerza iónica, etc. (Liu et al. 2011 ; Liu et al. 2013a ; Sun et al. 2013b). Además, el porcentaje de remoción de fármacos depende del tipo de adsorbente y de las estructuras fisicoquímicas de los fármacos (Ternes 1998 ; Zwiener y Frimmel 2003); por lo tanto, la similitud estructural y la densidad de carga superficial que juegan un papel clave en la adsorción y deben observarse cuidadosamente mientras se selecciona un adsorbente para cierto tipo de contaminantes. Varios adsorbentes como el carbón activado (Yu et al., 2005), los nanotubos de carbono (Yu et al., 2016a), las arcillas (Al-Bayati, 2010) y la montmorillonita (Wu et al., 2010) se han utilizado para la remoción de fármacos. Sin embargo, en comparación con estos adsorbentes, los materiales macroscópicos basados en NTC han demostrado una gran capacidad de adsorción hacia ciertos fármacos.

CAPITULO II: METODOLOGÍA

2.1 Introducción

En este capítulo se presentarán las diferentes técnicas específicas que se utilizaron en este trabajo de tesis para estudiar la morfología, las características cristalinas, la química superficial, la estabilidad térmica, el grado de cristalinidad y la porosidad de las muestras fabricadas. En el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica se cuenta con tres microscopios electrónicos de barrido y dos electrónicos de transmisión. Se cuenta con un equipo de rayos X, varios equipos para hacer análisis termogravimétricos, un equipo para realizar espectroscopia Raman y un equipo para realizar espectroscopia XPS. Todas estas técnicas fueron muy útiles para el desarrollo de este proyecto de investigación. Los equipos mencionados forman parte del laboratorio nacional de nanociencias y nanotecnología del IPICYT, mejor conocido como LINAN. En lo que sigue, se describirá cada una de las técnicas utilizadas. Primeramente, nos enfocamos a la técnica de fabricación ya que como se explicó anteriormente en los antecedentes, es de suma importancia para obtener las nanoestructuras de carbono deseadas.

2.2 Síntesis por deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD)

La fabricación de las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno (N-CS) se realizó mediante deposición química de vapor asistida por aerosol, la cual consiste en exponer precursores volátiles que reaccionan sobre la superficie de un sustrato para producir un depósito en particular. En la [figura 2.1](#) se puede observar un esquema representativo del montaje experimental utilizado, en el cual un tubo de cuarzo fue introducido en un horno tubular, este tubo de cuarzo está conectado a un nebulizador y a un condensador que a su vez está conectado a una trampa, de este modo la solución con los precursores volátiles (solución con bencilamina, ferroceno, tiofeno) es nebulizada usando un nebulizador ultrasónico alimentado

mediante un generador electrónico. La nube producida es transportada hacia el interior del tubo de cuarzo mediante un flujo de gas inerte (Ar/N), cabe mencionar que el horno tubular durante la síntesis debe permanecer a una temperatura igual o mayor a la temperatura de descomposición de los precursores volátiles, para la reacción de los precursores volátiles con la superficie del tubo de cuarzo, en este experimento se utilizó una temperatura de 1020°C, el flujo de gas acarreador con los precursores que no reaccionaron son transportados al condensador para reducir su temperatura y finalmente ser atrapados en la trampa para que estos no sean liberados al ambiente.

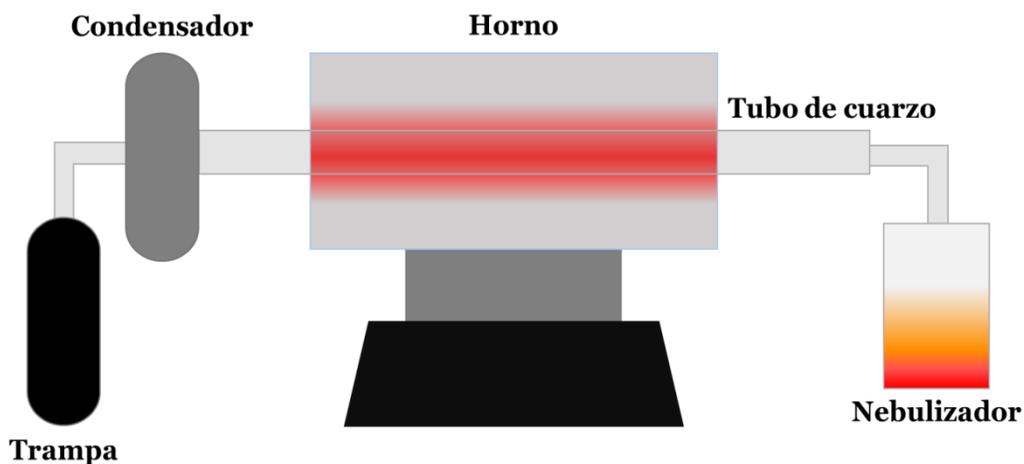


Figura 2.1. Esquema representativo del método de deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD).

La síntesis tiene una duración de 4 horas, transcurrido este lapso se procedió a disminuir la temperatura del horno mediante ventiladores hasta que esta fuera igual o menor a la del ambiente, posteriormente el tubo de cuarzo es retirado del montaje experimental para la recolección del material resultante, esto fue realizado mediante un proceso de raspado al interior de las paredes del tubo mediante una varilla de acero inoxidable con terminación circular con diámetro mayor que la varilla. Esta configuración se utiliza para que la parte circular final raspe las paredes del tubo.

El material obtenido fue clasificado en diversas muestras de acuerdo con la ubicación del tubo del que fueron obtenidas y se almacenaron para su caracterización posterior, lo cual es una parte fundamental del proyecto pues a través de ello podemos identificar sus propiedades y si éstas son útiles para futuras aplicaciones.

2.2 Tratamiento con ácidos fuertes

Con la finalidad de aumentar los grupos funcionales presentes en la superficie de las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno se les aplicó un tratamiento con ácidos fuertes. El primer paso fue preparar una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico (H_2SO_4 y HNO_3), a una concentración de 3:1, una vez preparada la solución de ácidos fuertes se procedió a sumergir en esta, dos muestras de las N-CS durante un lapso determinado (**figura 2.2**). Las muestras fueron nombradas de acuerdo con el tiempo que pasaron sumergidas quedando como: esponja con tratamiento ácido de 1 min (**AS01**) y esponja con tratamiento ácido de 5 min (**AS05**). Después las muestras fueron retiradas de la solución de ácidos fuertes para ajustar su pH, por lo que se sumergieron en un vaso de precipitados con 1L de agua desionizada donde se mantuvieron en agitación mecánica durante una hora, este proceso se repitió 3 veces hasta alcanzar un pH cercano al que tenía el agua desionizada al inicio. Finalmente, las muestras **AS01** y **AS05** se secaron en un horno de convección durante 24 horas a una temperatura de 66°C y fueron almacenadas en viales para posteriormente ser caracterizadas.



Figura 2.2. Procedimiento para la funcionalización de las esponjas de carbono utilizando una mezcla de ácidos fuertes.

2.3 Caracterización de las N-CS.

La caracterización fisicoquímica de las N-CS fue una parte fundamental del proyecto ya que con esta parte se logró conocer sus propiedades para después ser aplicadas a un problema ambiental real. Mediante microscopías electrónicas de barrido y de transmisión se analizó la morfología y estructura de los tres tipos de muestra de esponja de carbono, se utilizaron también técnicas de espectroscopias tales como Raman, para determinar los defectos y la cristalinidad y la de fotoelectrones emitidos por rayos-x para conocer la composición química de la superficie, las características cristalográficas se estudiaron con difracción de rayos-X, finalmente se calcularon las temperaturas máximas de descomposición con un análisis termogravimétrico. A continuación, se explica cómo funciona cada técnica y el equipo utilizado para dichos análisis.

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) utiliza un haz de electrones para obtener una imagen. Con esto, la MEB permite la caracterización morfológica superficial. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. El haz de electrones se emite desde un cátodo de tungsteno o boruro de lantano y atraviesa una columna que se encuentra a una presión de alto vacío de aproximadamente 10^{-7} Torr. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que son captados por un detector. La electrónica del microscopio permite que se obtenga una amplificación de la información sobre la muestra después de que gran cantidad de electrones secundarios son procesados y finalmente se produce una imagen (Li et al. 2017). Para este trabajo de tesis se utilizó un microscopio FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600. Es un equipo de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG por sus siglas en inglés), es decir, genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo. Ofrece una resolución nominal de 0.9 nm. El equipo trabaja en alto vacío, por lo que las muestras deben ser conductoras y sin humedad.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para la caracterización de muestras de tamaño nanoscópico mediante microscopía electrónica de transmisión, la muestra colocada previamente en una rejilla de carbono u oro, es sometida a un haz de electrones cuya energía alcanza hasta 300 keV. Con la energía que lleva este haz es posible que atravesase la muestra si el espesor de dicha muestra es menor a los 150 nm (Silva-Pereira 2017). La información que lleva los electrones que atraviesan la muestra son recolectados por diferentes sensores y estos a su vez digitalizan la información que da como resultado imágenes que representan aspectos morfológicos de la muestra en estudio. En este trabajo se trabajó con diferentes opciones que da el

equipo. Una de las técnicas usadas fue la de campo claro donde se obtiene una “fotografía” en blanco y negro de la muestra. Adicionalmente, se trabajó con la técnica de alta resolución que puede dar detalles de la muestra muy finos de hasta un millón de aumentos, lo cual nos permite ver resolución atómica (Silva-Pereira 2017). Con la técnica de espectroscopía de rayos X (EDX por sus siglas en inglés) es posible caracterizar los elementos de diferentes regiones en la muestra para comparar con otras técnicas. Un buen artículo para estudiar esta técnica es el de Mertens y colaboradores (Mertens et al. 2006). El equipo específico utilizado en este trabajo de tesis fue un TEM TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI, que tiene una resolución de 1.8 Å, en HRTEM.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, así como la fracción de sus componentes o impurezas. Esto se hace mediante el registro del cambio de peso a medida que la muestra es calentada en una atmósfera inerte u oxidativa (Mansfield, Kar, and Hooker 2010). Para esta caracterización se usó un analizador termogravimétrico (ATG) Perkin Elmer 4000 System, 100-240V/50-60Hz, con una rampa de calentamiento desde los 50°C a 900 ° C a 10 ° C / min y un flujo de oxígeno de 20 ml/min.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X permite el estudio de los átomos o moléculas en el espacio. La técnica consiste en que un haz estrecho de fotones de alta energía incide en una muestra, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos-X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, existen interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de

onda de la radiación, teniendo como resultado la difracción. Cuando un haz de rayos-X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera etapa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión (Cao et al. 2001). Cada material tiene asociado un patrón de la difracción de los rayos X. De acuerdo a ese patrón se conoce las características cristalográficas del material y se clasifica de acuerdo a una base de datos establecida. Es muy difícil que un patrón no se ajuste a una determinada cristalografía. Lo contrario si puede suceder, que el patrón que se obtiene sea difícil asociar a determinada fase cristalográfica y por ende a sus características cristalográficas. Afortunadamente, nuestras muestras contienen hierro, carbono y nitrógeno y este último entra como dopantes, esto se tomó como base para indexar adecuadamente nuestros patrones de difracción. En este trabajo de tesis, se utilizó un difractómetro de Rayos-X-SmartLab RIGAKU. Como generador de rayos X utiliza un ánodo de Cobre.

2.3.5 Espectroscopia Raman (Raman)

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática. El procedimiento consta de hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar. La luz dispersada por dicha muestra nos proporciona la información sobre el tipo de vibraciones que se detectaron y que son características del material que se estudia. Una pequeña fracción de la luz dispersada presenta un cambio frecuencial que resulta de la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la

radiación incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra. Las diferencias entre los números de onda de la luz dispersada y la radiación incidente se deben a la transición inducida entre los estados vibracionales de la molécula. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de estos movimientos de la molécula corresponde un valor determinado de la energía molecular (Ian and Howell 2001). En nuestro trabajo se utilizó un espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW. Equipado con láseres de longitud de onda de 514 nm y 633 nm, filtros holográficos Notch o filtros dieléctricos y un fotodetector para medir la luz dispersada (cámara CCD).

2.3.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés)

La técnica de XPS puede verificar la presencia, el estado y la cantidad de oxígeno, nitrógeno, flúor, sodio, grupos de carbono, metales como Pt, Pd y muchos otros componentes en la superficie de materiales carbonosos. Por ejemplo, mide la composición química de la superficie de los NTC, que es determinada por la energía de los fotoelectrones expulsados al haber sido irradiados por los rayos X. La sensibilidad superficial de la XPS está determinada por el camino libre medio (menos de 10 nm) de los fotoelectrones emitidos. Por lo tanto, la composición elemental de la región de la superficie que se encuentre en ese intervalo es posible cuantificarlo mediante esta técnica. Además del análisis de la composición, la XPS, también puede proporcionar información más precisa del entorno químico de los elementos superficiales. Esto se hace mediante la inspección de alta resolución usando esta técnica. Al hacer esto, obtenemos un espectro más detallado que nos indica las diferentes especies químicas de los elementos detectados y que proporción de cada una de estas especies está presente en la superficie de nuestro material en estudio. Esta caracterización de alta resolución tiene su base en el hecho de que la energía de enlace del fotoelectrón no solo

está determinada por el elemento en sí, sino también es influenciado por el entorno químico (Y. Yan et al. 2015). Para el análisis detallado de nuestras muestras de carbono se utilizó un equipo PHI 5000 VersaProbe II. El sistema trabaja con haz de rayos-X Al-Ka monocromático y cuyo tamaño de spot puede ser de 9 μm a 200 μm . Este haz de rayos-X, se produce por el escaneo de un haz de alto voltaje (15kV) sobre un ánodo de aluminio, generando a su vez un haz monocromado que escanea la superficie de la muestra.

2.3.7 Ángulo de contacto (Goniómetro)

El ángulo de contacto estático se define como el ángulo que un líquido forma con un sólido. El ángulo de contacto depende de varios factores, como la energía de la superficie, la rugosidad de la superficie y su limpieza. El ángulo de contacto se forma cuando la gota hace contacto con la superficie de estudio. El tamaño del ángulo entre las sustancias líquida y sólida depende de la interacción química de los materiales en la superficie. Cuanta menos interacción hay, más grande es el ángulo de contacto. Ciertas características de la superficie como la energía superficial se pueden determinar a través del tamaño del ángulo. En el caso del agua, entre mayor sea el ángulo de contacto, más difícil es humedecer el sólido y menos moléculas polares podrán adherirse a la superficie (Bhushan and Jung 2011). Para la medición del ángulo de contacto de la esponja prístina se utilizó un goniómetro de la marca Theta Lite, este instrumento permite realizar mediciones de tensión interfacial por el método de la gota colgante de agua y mediciones de ángulo de contacto por el método de menisco.

2.4 Aplicación de las esponjas de carbono

El desarrollo de nuevos materiales y sus aplicaciones en remediación ambiental, es un tema de gran impacto en la actualidad, las estructuras macroscópicas, como las esponjas de carbono son materiales altamente usados en la remediación ambiental. En este proyecto se sintetizaron esponjas de carbono dopadas con nitrógeno, las cuales fueron tratadas mediante ácidos fuertes para aumentar los grupos funcionales de la superficie, y de este modo evaluar su capacidad de remover contaminantes del agua. El primer experimento consistió en probar la capacidad de absorción de solventes orgánicos y aceites, esta fue realizada sumergiendo las esponjas de carbono en un compuesto, para después calcular el número de veces que absorbe su propio peso. La segunda prueba fue para comprobar si las esponjas de carbono eran capaces de remover fármacos comúnmente presentes en agua por su uso indiscriminado, como son diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol. Este procedimiento se realizó poniendo en contacto las esponjas de carbono en una solución con los fármacos bajo investigación a una concentración conocida durante una hora, tomando muestras cada 10 minutos, finalmente se calculó la concentración de fármacos que adsorbieron las esponjas de carbono mediante espectrometría ultravioleta visible (UV-Vis).

2.4.1 Absorción de compuestos orgánicos

La prueba de absorción consiste en determinar cuántas veces absorbe su propio peso las esponjas de carbono (N-CS), para la cual se usó gasolina, metanol, diesel, aceite de alto vacío, aceite vegetal, etilenglicol y diclorobenceno, ([figura 2.3](#)) se usaron tres tipos de muestra de esponja de carbono: pristina, funcionalizada con ácido 1 min y funcionalizada con ácido 5 min. Las muestras en cuestión se denominaron PS00, AS01 y AS05, respectivamente.



Figura 2.3: Compuestos orgánicos utilizados para las pruebas de absorción.

El procedimiento para determinar la capacidad de absorción fue el siguiente:

1. Se pesaron en una balanza analítica de la marca METTLER TOLEDO modelo XS105 DualRange Analytical Balance muestras de esponja de carbono. Para que los resultados no estuvieran influenciados por alguna otra situación se seleccionó como un peso apropiado para la prueba, el de 5 mg aproximadamente (**figura 2.4**).



Figura 2.4: Muestras de esponja de carbono utilizadas

2. Estas muestras de esponjas de carbono se sumergieron cuidadosamente en la sustancia en estudio donde permanecieron durante 5 minutos sin agitación (**figura 2.5**).



Figura 2.5: Esponja de carbono sumergida en aceite vegetal

3. Después de los 5 minutos, la esponja de carbono se removió cuidadosamente pesándose en la misma balanza analítica utilizada anteriormente. Acto seguido se puso en un papel para pesar y se repitió el proceso varias veces hasta que la mancha de aceite no fuera significativa (un área de 1-2 mm²) y que el peso de la balanza permaneciera constante. Este procedimiento fue seguido de la referencia (Muñoz-Sandoval et al. 2017).
4. Luego se calculó la relación entre el volumen absorbido y el volumen inicial de las esponjas. Donde: P =Número de veces que absorbe su propio peso, P_f = Peso final, P_i =Peso inicial.

$$P = \frac{P_f}{P_i} \quad \text{Ecuación (1).}$$

5. Finalmente, los resultados fueron graficados para después ser discutidos y analizados.

2.4.2 Adsorción de fármacos

Una efectiva medición de la adsorción de fármacos en la esponja de carbono se obtiene realizando primero una curva de calibración para cada uno de los fármacos a estudiar: paracetamol (PAR), diclofenaco (DIC) e ibuprofeno (IBU). De este modo se obtiene una ecuación que permitió la cuantificación de los fármacos. Para lograr esto se prepararon soluciones de referencia para cada uno de los fármacos, a una concentración de 50 ppm, en seguida se prepararon diferentes diluciones de esta solución “de referencia” en las siguientes concentraciones: 40, 30, 25, 20, 10 y 5 ppm. Se tomaron muestras de cada dilución y de la solución de referencia y se midió su absorbancia mediante espectrometría ultravioleta visible (UV-Vis), fijando el equipo en la longitud de onda de 200 a 400 nm, para encontrar la longitud de onda donde cada fármaco alcanza su mayor valor de absorbancia. Los datos de absorbancia obtenidos para cada fármaco se graficaron contra su concentración, obteniendo una curva característica de cada fármaco (curvas de calibración), las ecuaciones de estas curvas se utilizarán más adelante para obtener la concentración de cada uno de los fármacos. Una vez obtenidas las curvas de calibración se procedió a realizar los experimentos para la adsorción de fármacos en las esponjas de carbono. Para el cual, se siguió el siguiente protocolo de experimentación:

1. En el primer paso fue pesar las muestras de esponja de carbono, el peso aproximado que se maneja fue de 8 mg. Cabe mencionar, que se utilizaron 3 muestras diferentes para cada fármaco, esponja prístina, esponja con tratamiento ácido de 1min y de 5min.
2. Cada una de las muestras de esponja fue sometida a un proceso de dispersión mediante sonicación durante 1 hora en etanol, la relación de muestra/etanol fue de [1:1] (P/V).
3. Después se preparó una solución a 20 ppm de cada fármaco, diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol, utilizando etanol como disolvente.
4. De cada una de las soluciones a 20 ppm de los fármacos se tomó una pequeña cantidad de muestra, la cual, fue nombrada como tiempo cero

($t=0$). La muestra al tiempo cero sirvió como muestra control para los cálculos de concentración.

5. Se vació cada una de las muestras de esponja dispersadas en etanol, en un vaso de precipitados con 150 mL de solución de fármaco preparada previamente (paso 3).
6. La mezcla preparada en el paso anterior permaneció bajo agitación magnética durante una hora y se tomaron alícuotas de 3mL cada 10 min, cada una de las alícuotas fue filtrada utilizando una membrana de Nylon con un tamaño de poro de 0.45 μm de diámetro de poro y con ayuda del vacío.
7. Las alícuotas tomadas fueron almacenadas en viales color ambar y etiquetadas, con el nombre del fármaco y el tiempo en el que fueron recolectadas, para después ser analizadas mediante UV-Vis.

La cuantificación de los fármacos contenida en cada una de las alícuotas obtenidas cada 10 minutos (punto 6) se realizó mediante la técnica de UV-Vis, utilizando las ecuaciones y los parámetros obtenidos de las curvas de calibración. Finalmente, los datos obtenidos se graficaron y se analizó el tiempo de contacto entre las muestras de esponja y las soluciones con fármacos.

CAPITULO III: RESULTADOS

3.1 Esponjas de carbono obtenidas

En la [figura 3.1](#) se observan las zonas donde fueron recolectadas las muestras. El tubo de cuarzo mide 1.10 metros de longitud y fue dividido en cuatro zonas como puede verse en esta figura (ver también figura 1.2). La zona uno (Z1) corresponde a la zona que está después de la salida del nebulizador e inicia a partir del cuello del tubo y mide 20 cm de largo. Posteriormente, se estableció la zona 2 (Z2) que mide 25 cm de largo y corresponde a la parte intermedia donde se llevó la reacción (el horno que se usó mide 40 cm). La zona 3 (Z3) mide solo 5 cm y corresponde a una pequeña zona donde no se detectó muestra considerable. Finalmente, la zona 4 corresponde a la zona que no estaba dentro del horno y tiene una longitud de 55 cm. La síntesis se repitió otras dos veces con los mismos parámetros y consideraciones.

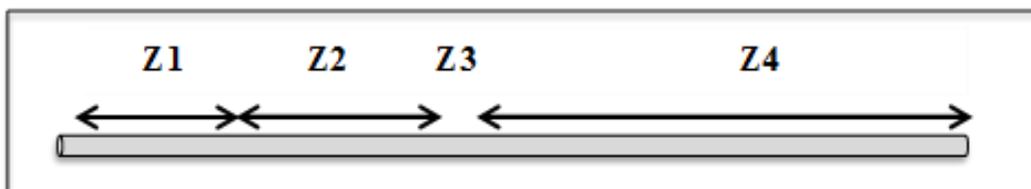


Figura 3.1: Tubo de cuarzo: zonas en las que fue dividido el tubo para la recolección de muestra.

Cada una de las muestras obtenidas se guardó en viales para su posterior estudio. En la [figura 3.2](#) se puede observar una muestra representativa de la Zona 2, la cual presenta una estructura fibrosa, coloración gris oscuro y peso ultraligero. Las muestras de esponja de esta zona fueron elegidas para aplicarse en absorción de aceites y solventes orgánicos, así como en los estudios de adsorción de fármacos presentes en agua.

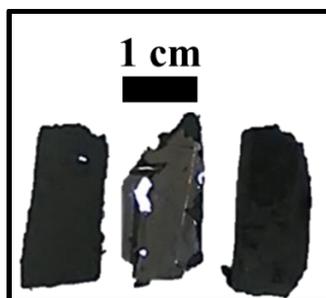


Figura 3.2: Muestra de esponja obtenida en la sección 2 del tubo de cuarzo.

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante microscopía electrónica de barrido se logró identificar el tipo de morfología de las estructuras que forman las esponjas de carbono. En la [figura 3.3 a](#) se observan estructuras tubulares (nanotubos) curvadas y lisas, que se encuentran acomodadas de forma aleatoria. Estas estructuras tienen una gran cantidad de pequeño material en su superficie, también se puede observar en la parte inferior izquierda de la micrografía una aglomeración de fragmentos de nanotubos. En algunos de los extremos de los tubos se observan huecos, por lo que se puede inferir que estos materiales son tubulares (ver círculos rojos en la [figura 3.3 a](#)). El diámetro promedio de los nanotubos observados en esta imagen fue de aproximadamente de 300 nm. En la [figura 3.3b](#) se observan que también hay nanotubos con un gran diámetro y rectos. En esta figura se puede apreciar que su superficie puede presentarse casi libre de material. Los diámetros de los nanotubos en esta imagen alcanzan valores tan grandes como de 500 y 600 nm. No hay una dirección preferencial que sigan los nanotubos observados en esta imagen. Una estructura un poco diferente que se detectó en esta zona se muestra en la [figura 3.3c](#) donde se observa en su gran mayoría nanotubos curvados con un diámetro de ~200 nm. También aparecen en esta imagen nanotubos rectos y un poco más delgados (diámetro de ~90 nm) y rectos. Los círculos rojos en la [figura 3.3c](#) destacan nanotubos donde se observa que su centro es hueco. Con círculos amarillos se resaltó lugares donde los nanotubos se entrelazan. Es importante notar que esta estructura enmarañada es también parte de la zona 2.

La **figura 3.3d** muestra nanotubos con las diferentes morfologías que ya se han mostrado en las otras imágenes. Aquí se puede encontrar nanotubos que no están arreglados de alguna manera y hay tanto rectos como curvados con diámetros que van desde 90 nm hasta 220 nm. Note que alguno de los nanotubos presenta superficies corrugadas (ver flecha azul). A diferencia de las figuras anteriores podemos encontrar que en la superficie de los nanotubos hay defectos o protuberancias (ver círculos verdes) y hay muchos nanotubos fragmentados. Estas características mencionadas se encuentran en las esponjas de carbono de la zona dos.

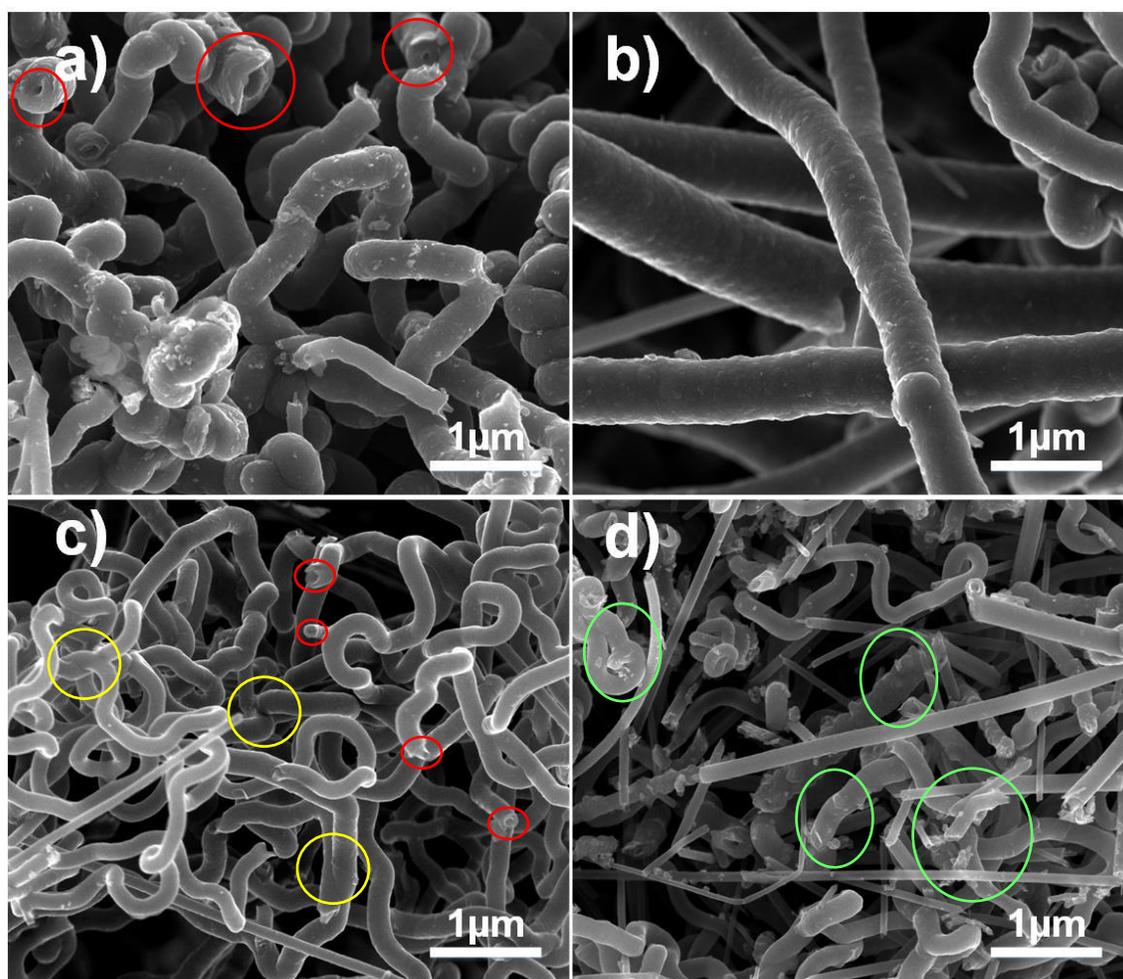


Figura 3.3: Micrografías de la esponja de carbono obtenida de la Zona 2 del tubo de cuarzo.

La **figura 3.4a** es una micrografía obtenida mediante electrones secundarios, donde se observan nanotubos rectos con diámetros de 200 y 300 nm, algunos nanotubos tienen en su superficie defectos tipo grumos. Para investigar la naturaleza de estos grumos en la **figura 3.4b** se presenta una imagen de MEB tomada mediante la técnica de electrones retrodispersados. Con esta técnica es posible detectar elementos con mayor número atómico. En este caso vemos como los grumos en realidad son nanopartículas adheridas a la superficie de los nanotubos. Es de suponerse que estas nanopartículas contienen hierro que se usó como precursor. Para definir, su naturaleza es necesario más caracterización.

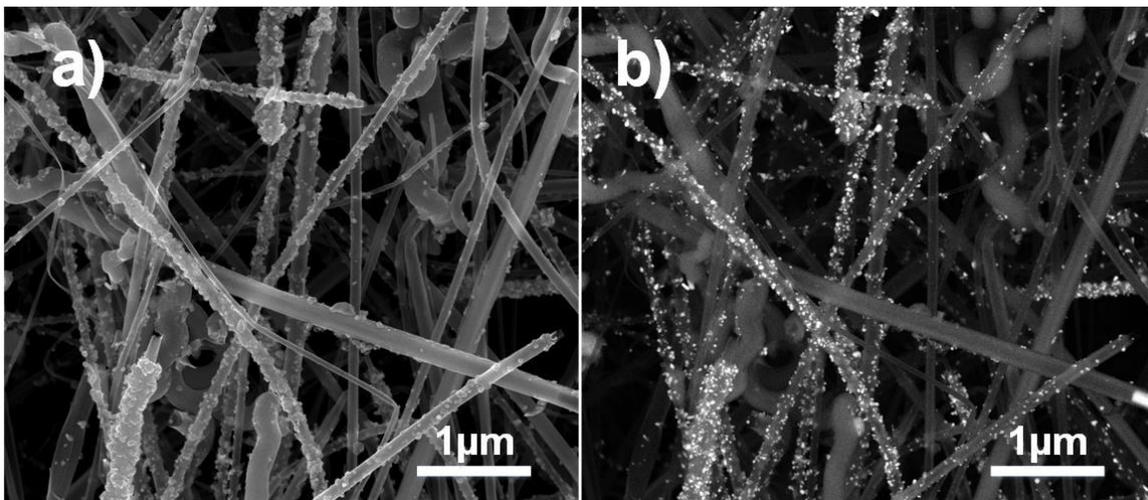


Figura 3.4: Micrografías tomada mediante electrones secundarios (a) y retrodispersados (b), se observan partículas en la superficie de los nanotubos.

Con la finalidad de observar las características morfológicas de los extremos de algunos nanotubos de carbono se realizó un acercamiento a una escala de 500 nm. La **figura 3.5a** se observa el extremo de un tubo de un diámetro de 600 nm, donde una de las capas interiores sobresale (ver flecha roja). Es muy posible que este nanotubo se haya fracturado y dado que la parte interna posiblemente presenta otra propiedad morfológica y mecánica diferente a sus capas externas, la ruptura no fue uniforme.

La **figura 3.5b** muestra un tubo donde se puede ver claramente el centro hueco del tubo y las múltiples capas que lo rodean, el diámetro de este nanotubo fue de 700 nm. Inclusive el tono gris de esta parte es más claro (ver flecha amarilla), lo cual indica una mayor concentración electrónica.

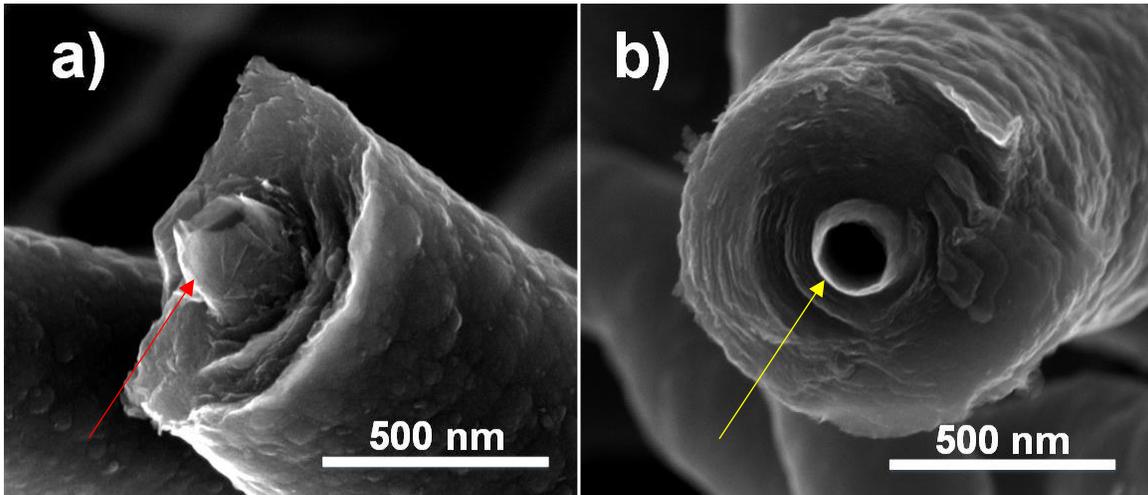


Figura 3.5: Micrografías del acercamiento al extremo de los nanotubos de carbono parte de las esponjas: a) vista lateral del extremo de un tubo, b) vista casi frontal del extremo de un nanotubo fracturado.

Para evaluar los cambios estructurales y morfológicos que sufrieron los nanotubos de carbono que conforman la esponja, se procedió a realizarles un tratamiento ácido de un minuto y de 5 minutos. La **figura 3.6**, se pueden ver los resultados obtenidos en el caso de 1 minuto de tratamiento ácido. En la figura 3.6a se observa una vista general ($25 \mu\text{m}^2$ de área) de la esponja compuesta de NTC. En general el arreglo aleatorio y entrelazado se conserva. Sin embargo, se puede ver claramente que la mayoría de los nanotubos han sido cortados a lo largo de su estructura tubular. El círculo rojo marca la parte final de un nanotubo roto en donde se puede apreciar restos de la ruptura del nanotubo. Algunos nanotubos están casi completamente abiertos como se puede ver en el círculo verde. Inclusive la unión que se observa casi al centro debajo del círculo rojo y cuya ampliación se puede ver en la **figura 3.6b**, resultó seriamente dañada con el tratamiento ácido. Nótese que el corte se hace longitudinal y posiblemente penetra alrededor del nanotubo como se puede observar en esta misma **figura 3.6b**. Se desconoce cuál es el mecanismo para que se produzcan este tipo de fenómenos,

pero lo que sí se puede ver es que el ácido tiene una preferencia en atacar longitudinalmente a estos materiales. Podría deberse a que existen trazas de hierro sobre la superficie o zonas de carbono no muy cristalinas donde es muy posible que en las orillas se encuentren grupos funcionales o hibridaciones tipo sp^3 . En la [figura 3.6c](#) se muestra otro aspecto del efecto de la actividad del ácido en la superficie de la esponja de carbono. En esta parte, donde los nanotubos curvos están presentes y en los cuales este efecto de “unzipping” no es observado se observa una morfología tipo “Y”. En este caso también es posible ver una especie de desprendimiento de capas (círculo amarillo) como si fueran cascarones. Este efecto se observa mejor en la [figura 3.6d](#) donde se observa claramente el efecto mencionado y que se había mencionado antes.

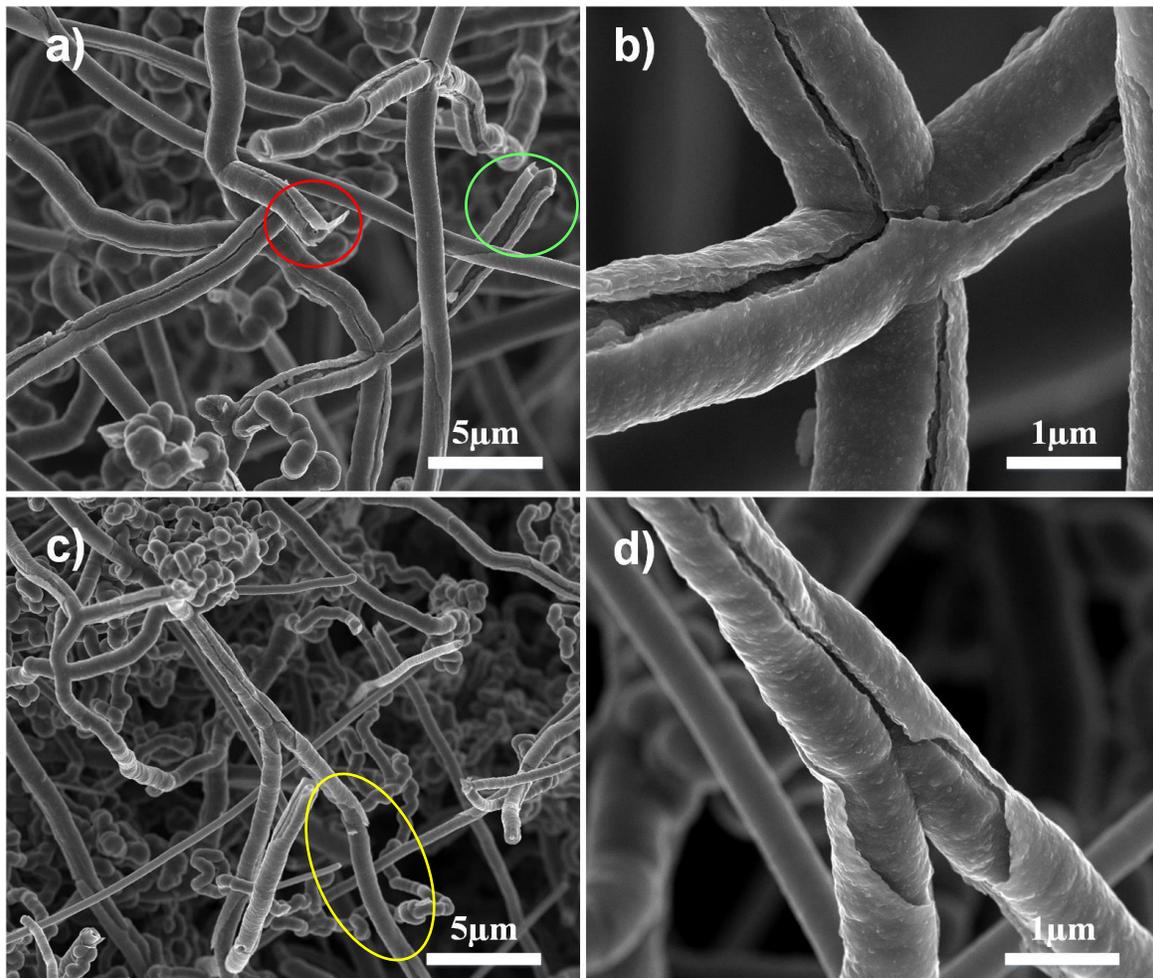


Figura 3.6: Micrografías de esponjas de carbono con tratamiento ácido de un minuto.

El tratamiento ácido se introduce entre las capas generando una especie de cascarón que debido a la manipulación de la muestra es posible se haya desprendido. En esta **figura 3.6d** se ve claramente la morfología tipo “Y” donde un tubo se bifurca formando esta estructura. Aquí los dos efectos señalados se presentan claramente, a saber, el corte longitudinal a lo largo del nanotubo y el desprendimiento de capas exteriores.

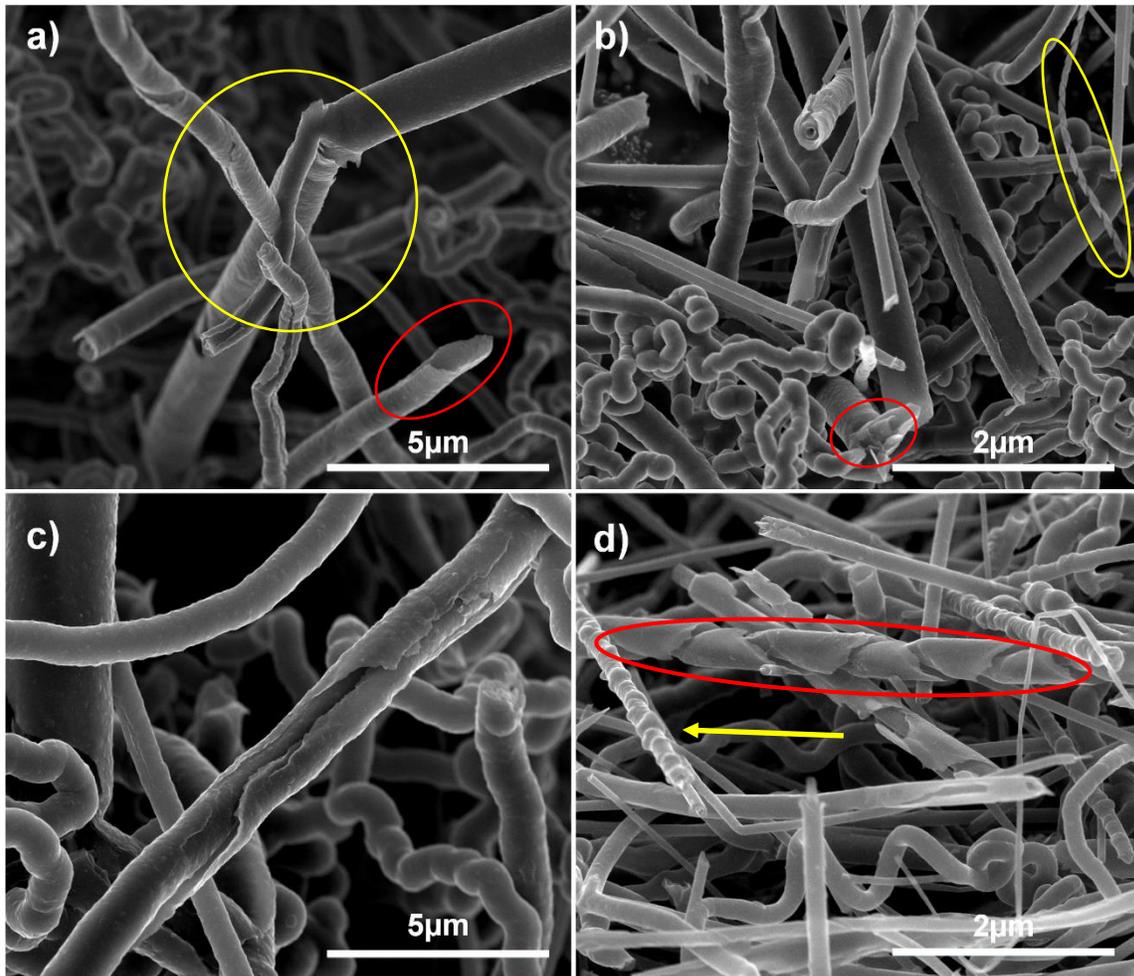


Figura 3.7: Micrografías de esponjas de carbono con tratamiento ácido de 5 minutos.

La **figura 3.7** corresponde a la muestra de esponja de carbono que fue tratada con ácidos fuertes durante cinco minutos. Se observa en general que el daño aumentó considerablemente y en algunos casos hubo transformaciones morfológicas bien definidas. Por ejemplo, en la **figura 3.7a**, se observa el corte longitudinal, el

desgajamiento de las superficies (círculo amarillo) y adicionalmente nanotubos con diámetros internos muy grandes, como si la cáscara completa de las estructuras tubulares se desprendiese completas dejando en su interior un espacio mayor (ver óvalo rojo). En el área marcada con un círculo amarillo también se pueden ver algunos tubos interconectados donde el nanotubo de mayor diámetro se ve quebrado. La **figura 3.7b** muestra un tubo con gran diámetro cuya superficie fue dañada y también una zona interior nuevamente fue dañada. Esto al parecer fue sucediendo a medida que el tiempo de exposición de la esponja de carbono al ácido fue mayor. Un caso que podríamos llamar atípico es el que se muestra en el óvalo amarillo, donde se observa un tubo que parece formado por una cinta de 200 nm de ancho tipo serpiente. Esta estructura no se presentó con frecuencia en la caracterización MEB. Se observan además en esta **figura 3.7b** aglomeraciones de fragmentos de capas desprendidas de los nanotubos (círculo rojo). La **figura 3.7c** muestra un nanotubo que ha sido dañado por el tratamiento ácido durante 5 minutos. Se ve claramente como los cortes ya no son tan lineales, y los defectos creados en las capas superiores de los nanotubos ya no presentan la uniformidad que anteriormente se observaron para el caso de 1 minuto de tratamiento ácido. Finalmente, en la **figura 3.7 d** se observan nanotubos con morfología interesantes. Por ejemplo, pareciera que el nanotubo encerrado en el óvalo rojo ha sido desbastado en su superficie de una manera helicoidal. Por alguna razón, que por el momento no se ha determinado y requiere un estudio más profundo que no está al alcance de este estudio, el ácido ataca ciertas regiones bien determinadas posiblemente dopadas por metales (hierro principalmente) lo cual permite que la mezcla de ácidos corte muy rápido su superficie. Note también morfologías rectas que pareciera que eran parte interior del nanotubo y que el tratamiento ácido no logró penetrar internamente quedando con esta morfología (ver nanotubo señalado por flecha amarilla). Estas morfologías pudieron salir del nanotubo de gran diámetro o tal vez la parte que no es tan cristalina fue eliminada con el tratamiento ácido. Se observan otras morfologías ya descritas anteriormente.

Para conocer el diámetro promedio de los nanotubos que conforman las esponjas de carbono, en la zona 2 del tubo, tomaron micrografías en cuatro regiones diferentes por muestra, en las cuales, con ayuda del programa Imagej se midió el diámetro de los nanotubos. En la **figura 3.8 b** se presenta una tabla de estadística descriptiva realizada con los 1850 datos de diámetro reunidos, para este análisis se utilizó un nivel de confianza del 95%, como se puede observar en la tabla el mínimo diámetro de los nanotubos fue de 17 nm y el máximo fue de 1199 nm, poco más de un micrómetro. Por lo que la desviación estándar es muy alta y el diámetro promedio de los nanotubos es de 257.68 nm, sin embargo, la moda indica que las esponjas de carbono tienen en mayor parte nanotubos de carbono de 119 nm.

Con los datos de estadística obtenidos se realizó un histograma de frecuencias (**figura 3.8a**) para conocer la distribución de diámetros. En el histograma se observa que la distribución obtenida de estos nanotubos es una distribución bimodal, donde el primer pico está alrededor de 150 nm y el segundo alrededor de 850 nm. Este aspecto podría ser debido a la formación de dos tipos de nanotubos, unos con una gran capa de carbono con baja cristalinidad y otros con esta capa de menor tamaño. Al parecer todos los nanotubos presentan una doble estructura en capas. Sin embargo, no es posible comprobar esto.

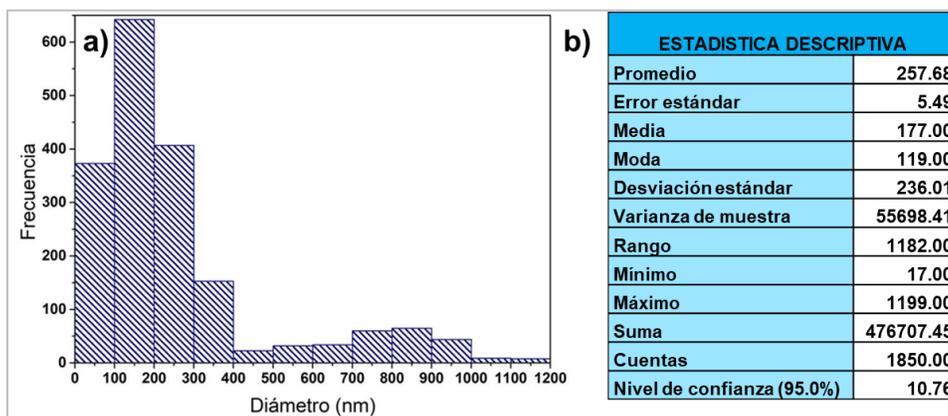


Figura 3.8: Distribución de diámetros medidos en nanotubos de carbono; a) histograma de frecuencias de los diámetros medidos en las micrografías de las esponjas de carbono, b) tabla de estadística descriptiva.

3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

Mediante microscopia electrónica de transmisión (MET) se analizó la estructura de los nanotubos que conforman las esponjas de carbono. La **figura 3.9** exhibe micrografías de la esponja de carbono prístina, donde se observa un nanotubo de carbono con una parte probablemente tubular hueca a lo largo de su estructura (**figura 3.9a**). El diámetro de esta estructura hueca es de aproximadamente 100 nm. En este caso es casi imposible que se vean las capas gráficas de este nanotubo de carbono ya que su diámetro exterior es un poco menor a 1 μm . Obsérvese que en el extremo del tubo se observan una especie de material transparente muy posiblemente relacionado con muy pocas capas gráficas. La **figura 3.9b** es una imagen de alta resolución TEM donde se distingue claramente la naturaleza de esa parte transparente. Por una parte hay una parte central aparentemente rodeada por otra. En ambos casos se logra ver que se trata de capas, muy probablemente de carbono, que quedaron sueltas después de un corte del nanotubo de carbono. El nanotubo de carbono observado en la **figura 3.9c** perteneciente a este mismo lote de NTC, tiene un diámetro de aproximadamente 140 nm donde la parte central también se transparenta, por lo que es de suponerse es hueca. Esta parte tiene un diámetro ~ 70 nm. Nótese también que en la parte final de NTC se aprecia dos tipos de estructura, una interna y otra rodeándola. También, en este NTC se observa puntos negros que es muy probable correspondan a nanopartículas catalizadoras.

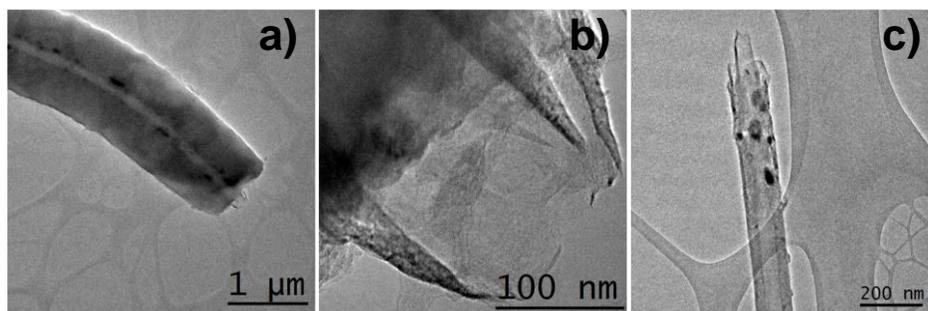


Figura 3.9: Micrografías de la esponja prístina; a) nanotubo de carbono, b) acercamiento a la punta del nanotubo, c) Nanotubo de carbono con partículas en la superficie.

La **figura 3.10** presenta micrografías de TEM de la esponja de carbono con tratamiento ácido de 1 minuto. La **figura 3.10a** se puede observar un nanotubo con bifurcación, una unión tipo “Y” como es mejor conocida. Al parecer aquí el NTC inferior fue fabricado por la acción de una nanopartícula adherida al NTC superior (ver **figura 3.10b**). Al igual que los NTC prístinos, la morfología de algunos de estos nanotubos no es totalmente recta y se observan partículas en ellos, lo cual indica que el ácido no llegó a afectar a estas nanopartículas interiores. En la **figura 3.10 c** se observa un nanotubo con un diámetro menor a 100 nm, es importante resaltar la existencia de una capa que rodea el centro del nanotubo, esta sobresale del resto del nanotubo, se diferencia principalmente por su tonalidad de gris más pronunciada. Este tubo no presentó partículas en la superficie posiblemente debido a que el tratamiento ácido las disolvió.

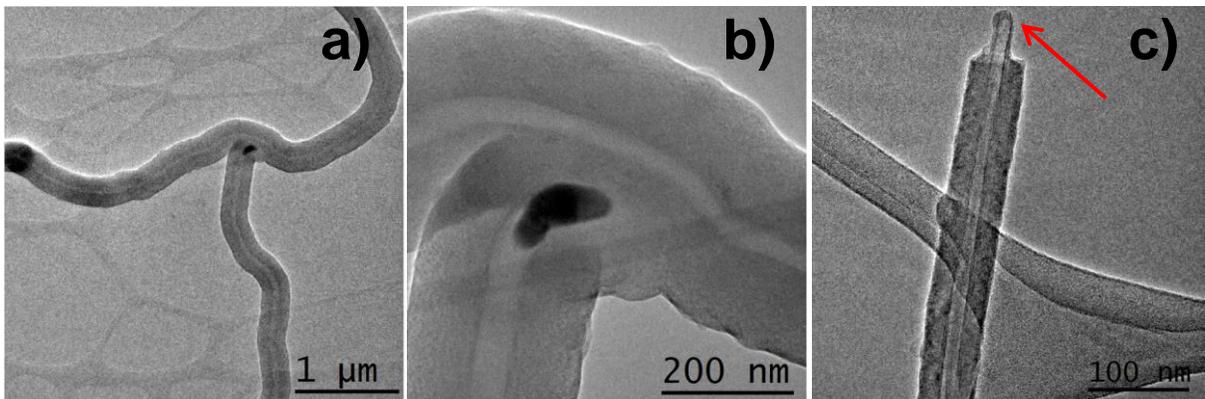


Figura 3.10 Micrografías de la esponja de carbono con tratamiento ácido durante 1 minuto: a) nanotubo de carbono con bifurcación; b) acercamiento donde comienza la división del nanotubo; c) nanotubo de carbono con punta que sobresale.

En la **figura 3.11** se muestra un nanotubo de carbono de un diámetro externo de 250 nm y un diámetro interno de ~70 nm. Al igual que en los casos anteriores la morfología curvada es típica de estos nanotubos. El NTC con un diámetro menor (~ 50 nm) que se observa también a su izquierda presenta posibles daños en su superficie debido probablemente a causa del tratamiento con los ácidos (**figura 3.11 a**). En la **figura 3.11 b** se observan dos NTC con diámetros menores a los 100 nm, los cuales posiblemente sufrieron daños por el tratamiento ácido. Inclusive, se observa material posiblemente desprendido del NTC (flecha roja). En

la **figura 3.11c** se observa claramente (flecha roja) la parte interior del NTC con diámetro grande (~160 nm). En la figura no es posible observar los daños que ha sufrido este NTC, sin embargo, hay un material adherido (flecha azul) a este NTC que posiblemente sea material de carbono que proceda de las capas externas de un NTC.

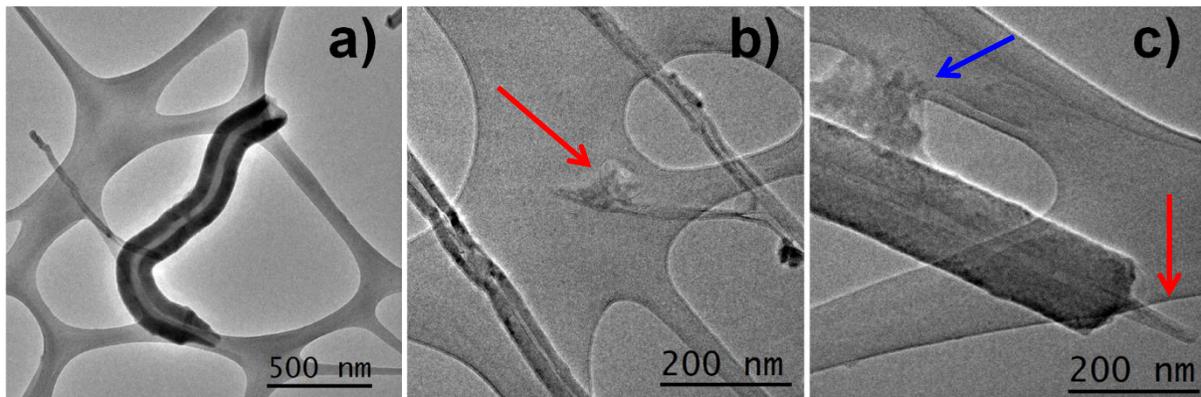


Figura 3.11: Micrografías de la esponja de carbono con tratamiento ácido durante 5 minutos: a) nanotubo de carbono con diámetro exterior grande y diámetro interior mediando, b) dos nanotubos, capa desprendida en el nanotubo derecho nanotubo con daños superficiales, c) nanotubo de carbono con punta que sobresale.

En la **figura 3.12**, se muestran imágenes de alta resolución de la parte exterior de un NTC. El recuadro azul cielo que abarca más o menos 10 nm es procesado en con ayuda del programa Gatan para la transformada de Fourier imagen pequeña izquierda la cual se transforma a la imagen pequeña derecha con la que se obtiene la transformada inversa (imagen mediana izquierda). Note que la imagen de la transformada de Fourier apenas si define dos puntos muy difusos, lo cual sugiere un ordenamiento no muy paralelo de las capas. Esto es reflejado en la última imagen donde se ve ese tipo de arreglo. La línea amarilla ayuda a obtener una distancia promedio. Finalmente se determinó que la distancia entre las capas para la muestra de esponja prístina es de 3.54. Å.

La figura 3.13 muestra el caso de un nanotubo de carbono perteneciente a la esponja que fue sometida a un tratamiento ácido de un minuto. Similarmente al caso anterior se seleccionó una zona exterior del NTC y usado el software Gatan se obtuvo la transformada de Fourier que determinó dos puntos con los cuales se generó la transformada de Fourier inversa. El resultado para las distancias es ahora 3.52 Å.

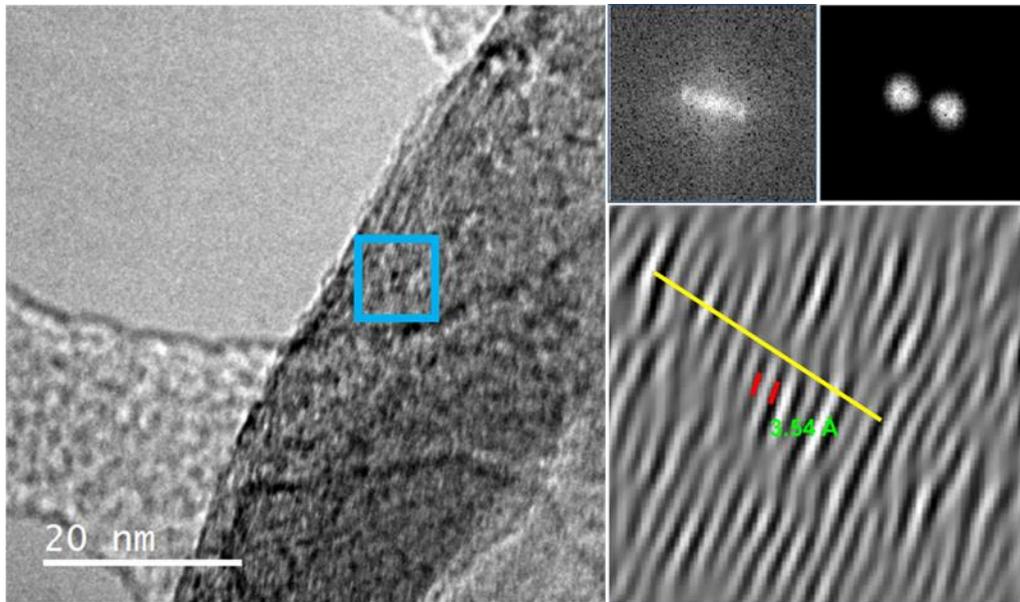


Figura 3.12 Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos (3.54 Å).

En el caso de la esponja de carbono sometida a 5 minutos de tratamiento ácido (**figura 3.14**) se consideraron dos zonas internas marcadas con los recuadros azul cielo y azul marino. Las flechas verde, roja y anaranjada indican las distancias de las zonas bien diferenciadas correspondientes a la zona exterior, interior y la zona hueca del NTC que son respectivamente 8.5 nm, 13.3 nm y 14.9 nm. En este caso las distancias entre las capas de este NTC son muy similares ya que corresponden a la misma zona del NTC. Los resultados que arrojaron fueron 3.44 Å y 3.43 Å para el caso del recuadro azul cielo y azul marino, respectivamente

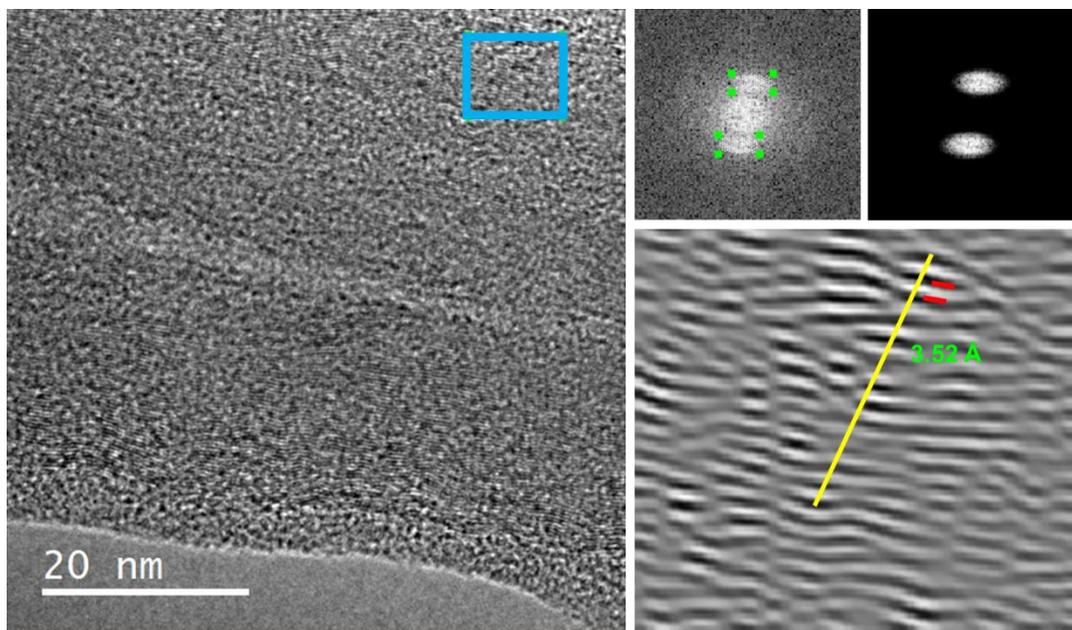


Figura 3.13: Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos (3.52 Å).

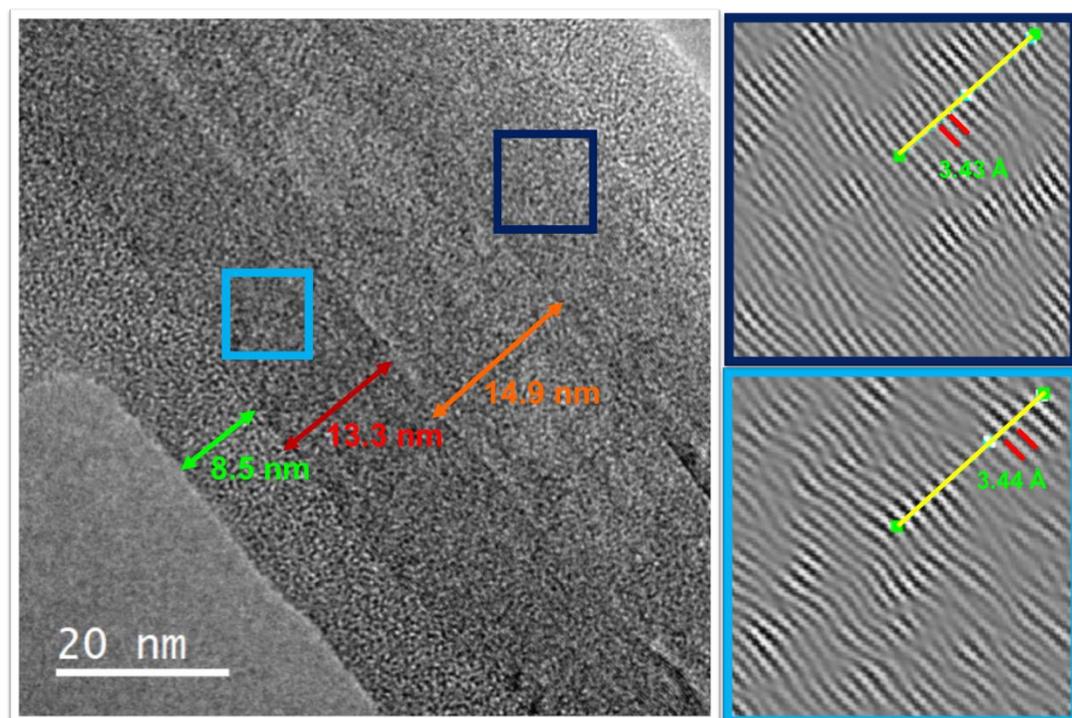


Figura 3.14: Micrografía de la esponja prístina donde se calculó la distancia entre los planos grafíticos, (3.44 Å y 3.43 Å).

3.4 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Se realizaron análisis termogravimétricos bajo una atmósfera oxidante para determinar y entender la reactividad química de las esponjas de carbono (Meysami, Koós, et al. 2013) obtenidas mediante DQVAA, así como, las esponjas de carbono que fueron tratadas con ácidos fuertes. Mediante ATG se determinó cuantitativamente la temperatura máxima de descomposición térmica (Terrones 2003), los resultados en ATG muestran tres diferentes tipos de pérdida de peso relacionados tres tipos de procesos de oxidación. Por una parte tenemos la cantidad de humedad (agua absorbida física o químicamente) que se desprende en los primeros 100 °C. Posteriormente el carbón amorfo inicia su oxidación desde los 100 °C hasta los 200 °C en algunos casos. Posterior a esta temperatura inicia el proceso de oxidación de los NTC que tiene un máximo de oxidación en una temperatura entre 400 °C y 700 °C, dependiendo de la cristalinidad de los materiales de carbono que se analicen. Al final la última etapa, cuando ya no hay material de carbono que se oxide inicia un proceso que puede asociarse a los residuos de material catalizador o cenizas la cantidad de material resultante será considerado catalizador y cenizas, ya no hay nanotubos que puedan sobrepasar estas temperaturas en ambiente oxidante (Mansfield, Kar, and Hooker 2010).

La **figura 3.15** nos presenta los análisis termogravimétricos realizados a las tres muestras de esponja de interés; esponja prístina, esponja con tratamiento ácido de 1 minuto y la esponja con tratamiento ácido de 5 minutos. Se graficó la temperatura contra el peso porcentual de la muestra, la curva de color azul es de la esponja prístina y como se puede observar presenta una descomposición típica de este tipo de materiales (Wepasnick et al. 2010), la cual se conserva estable desde los 50°C hasta los 550°C donde comienza a perder peso, esto significa que este material es químicamente estable con muy poca presencia de carbono amorfo y humedad. Lo de la humedad es explicable ya que tenemos un material superhidrófóbico como veremos más adelante. La descomposición termina alrededor de los 600°C, sin dejar prácticamente residuos. La temperatura de descomposición máxima fue de 588.3 °C.

La curva de color rosa representa a la esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, donde se puede observar que la pérdida de material comienza desde los 50°C y continúa hasta los 500°C. Esta pérdida de material está relacionada con el agua absorbida (en este caso ya no son superhidrofóbicas) y por las de carbono con mayor oxidación generado por el ácido. A partir de los 500°C se observa que comienza la pérdida de peso debido a la oxidación de los nanotubos de carbono, la cual termina poco después de los 600°C, sin quedar prácticamente material residual, la temperatura de descomposición máxima fue de 583.4°C. Algo similar ocurre con la curva verde la cual es la correspondiente a la esponja con tratamiento ácido de 5 minutos y su temperatura máxima de descomposición fue de 578.28 °C. Como era de esperarse a medida que aumenta el tiempo de tratamiento ácido disminuye la temperatura donde la pérdida de peso es mayor.

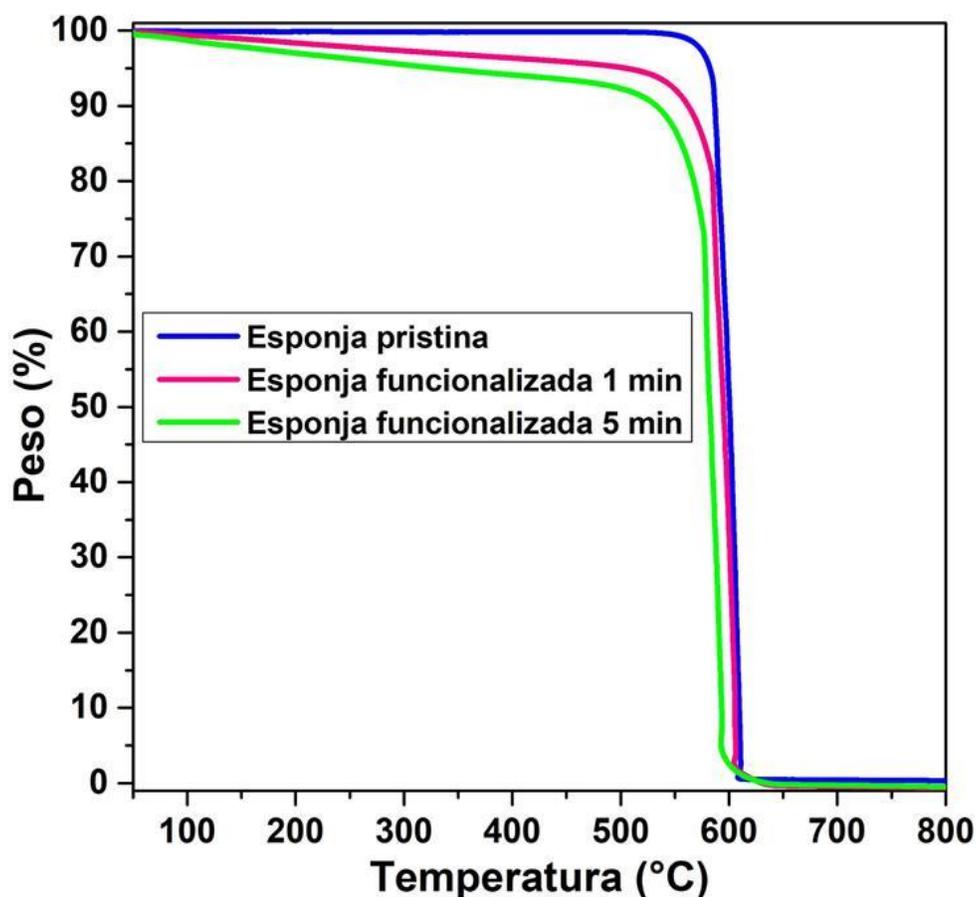


Figura 3.15: Graficas del análisis termogravimétrico realizado a las muestras de esponjas de carbono (prístina y las que tenían tratamiento ácido).

3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización de difracción de rayos X permitió determinar las fases que están presentes en nuestras muestras. En la [figura 3.16](#), se distingue la presencia del pico correspondiente al grafito ([Campos-Delgado et al. 2009](#)) y de material menos grafitico, ya que las curvas está corrida hacia la izquierda de la posición que tiene el pico de grafito. Note como la muestra prístina como la que tiene tratamiento ácido por un minuto presentan curvas similares en esta región. La curva correspondiente a la esponja de carbono con tratamiento ácido de 5 minutos difiere en la región de ángulos menores a 25 grados. Para un mejor entendimiento de este comportamiento se realizó una deconvolución de estas curvas encontrándose los resultados que se presentan en la figura 3.17, donde se grafican las deconvoluciones de las tres curvas presentadas en la figura 3.16. Se puede observar claramente que la contribución de material con características sp^3 o turbostrático (D. K. Singh, Iyer, and Giri 2010) disminuye y se recorre a menor angulo?? a medida que el tratamiento ácido se aplica. Los picos de las deconvoluciones para el caso prístino se encuentran ubicados en 25.5 grados para el caso turbostrático y 26.2 grados para el caso grafitico, correspondientes a distancias interplanares de 3.49 Å y 3.40 Å, respectivamente.

De acuerdo con la [figura 3.17b](#), el tratamiento ácido provoca un aumento en el ancho medio de los picos al igual que cambia ligeramente la posición de los picos, posiblemente debido a la intercalación de ácido sulfúrico ([Morelos-Gómez et al. 2012](#)), lo que provoca un aumento en la distancia interplanar (3.49 Å y 3.42 Å). Algo parecido sucede en el caso de las esponjas de carbono sometidas a un tratamiento ácido de 5 minutos. La [figura 3.17c](#) es la curva deconvolucionada de este caso donde la distancia interplanar aparentemente también aumento (3.58 Å y 3.45 Å).

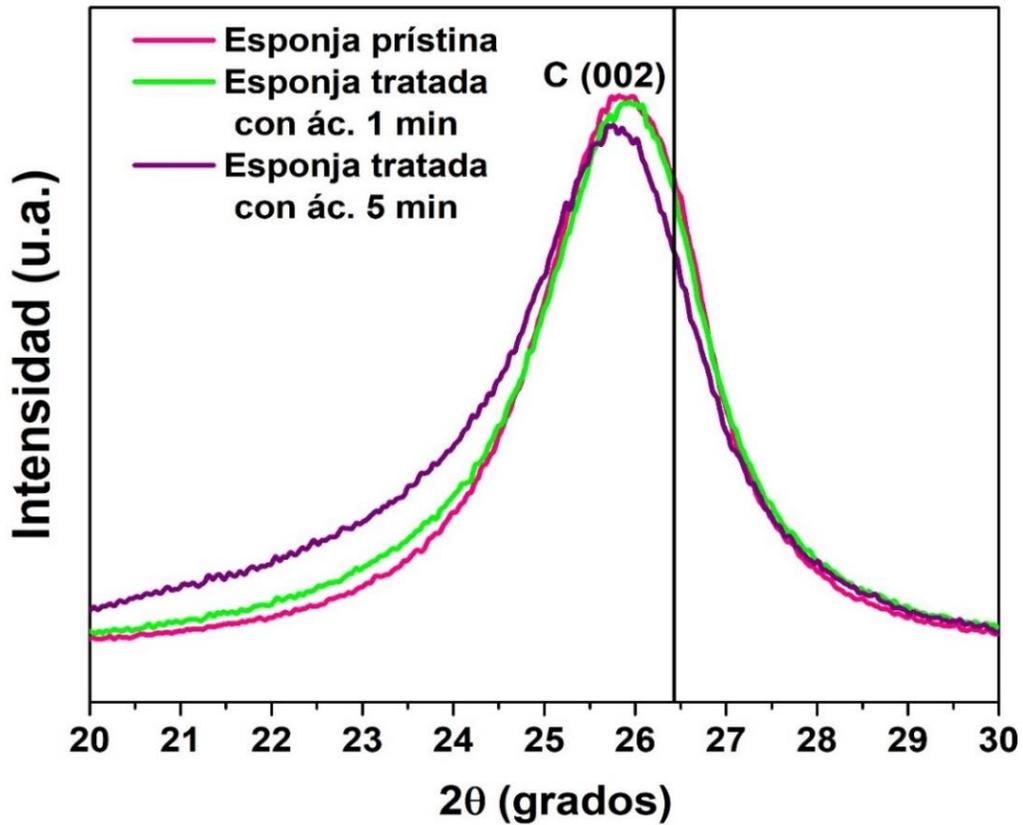


Figura 3.16: Patrón de difracción del pico de grafito de las muestras de esponja prístina y esponjas con tratamiento ácido (PDF card 03-065-6212, software PDXL Rigaku).

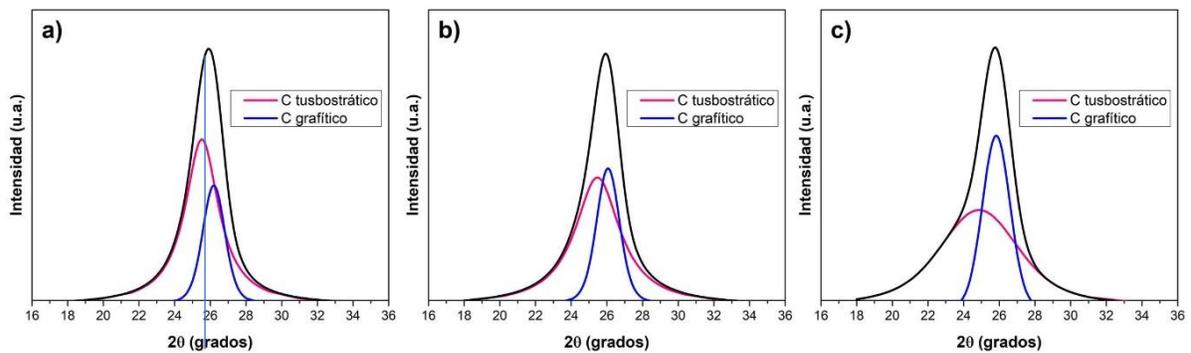


Figura 3.17: Gráficos de la deconvolución del pico de grafito; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 min, c) esponja con tratamiento ácido de 5 min.

La **figura 3.18** presenta los difractogramas correspondientes a la región entre 30° y 80° . En este difractograma se observa los picos de las fases de α -Fe (cúbica bcc), γ -Fe (cúbica fcc) y del carburo de hierro Fe_3C (cementita) (Muñoz-Sandoval et al. 2017) pueden observar la parte de los patrones de difracción donde se formaron fases de carburo de hierro y algunas de sus diferentes configuraciones. Los picos identificados muestran la presencia de partículas de α -Fe (cúbica bcc) y γ -Fe (cúbica fcc) del hierro cristalino, así como el carburo de hierro Fe_3C (cementita) (Muñoz-Sandoval et al. 2017).

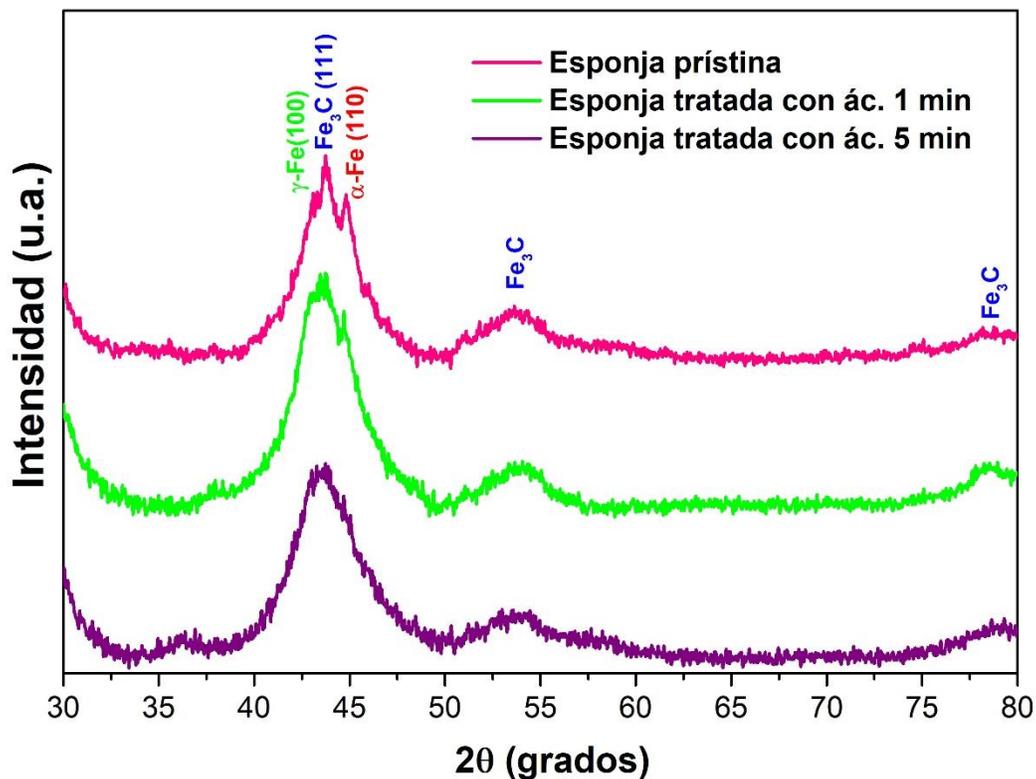


Figura 3.18: Patrón de difracción de las fases de hierro formadas durante la síntesis; hierro alfa, hierro gama y carburo de hierro. Para hierro alfa, se usó PDF card 01-076-6587, para el hierro gama, PDF card 00-052-0513 con el software PDXL Rigaku y para el carburo de hierro PDF card 00-034-0001, también usando el software PDXL Rigaku.

Estas fases muy posiblemente se formaron por la temperatura usada. Regularmente, la fase γ -Fe no está presente en NTC crecidos a temperaturas de 850 °C, sin embargo al usar 1020 °C para la síntesis aparece la posibilidad de su formación de acuerdo al diagrama de fases. El ferroceno al descomponerse forma cúmulos de Fe metálico que se combina con el carbono hasta que se satura y se inicia el crecimiento de los NTC que conforman las esponjas de carbono. Sin embargo, las nanopartículas de hierro siguen formando al ser precipitadas a lugares donde ya hay NTC crecidos. Estas nanopartículas se depositan en las paredes y puede ser que no sean saturadas con carbono ya que el carbono como tal no funciona bien para ese propósito. Por lo que algunas nanopartículas adheridas a la superficie de los NTC pueden tener las condiciones apropiadas para formar la fase γ -Fe. Similarmente podría suceder para la fase α -Fe.

3.6 Espectroscopia Raman

Se analizaron las esponjas de carbono mediante espectroscopia Raman para evaluar su grado de cristalinidad y los cambios que se producen en este sentido debido al tratamiento ácido. La relación de intensidades de las bandas correspondientes al desorden (D) y orden gráfico (G) sirve para determinar relativamente el grado de cristalinidad. Se conoce que regularmente entre menor sea el valor de esta relación, mayor será la cristalinidad (A. C Ferrari and Robertson 2000). Los espectros Raman obtenidos para los diferentes tipos de muestra se presentan en la **figura 3.19**, junto con su correspondiente relación I_D/I_G . El pico G se refiere a la hibridación sp^2 , mientras que el pico D indica el grado de desorden en el material, esto puede deberse a varias razones tales como, el dopaje con nitrógeno; grupos funcionales (carboxilo, carbonilos, grupos hidroxilo) presentes en la superficie carbono, presencia de carbono con estructura turbustrática o a defectos morfológicos.

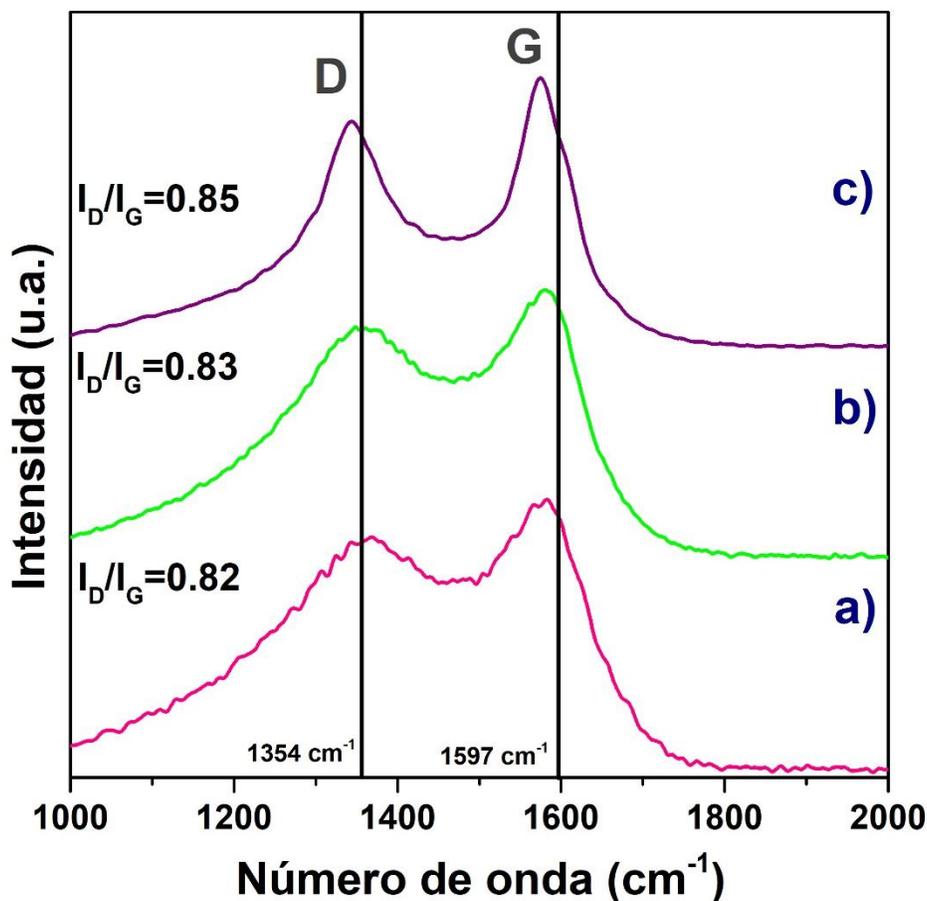


Figura 3.19: Espectros Raman de las muestras: a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 min, c) esponja con tratamiento ácido de 5 min.

Las líneas verticales en la [figura 3.19](#) representan los valores de frecuencia típicos para los picos D y G en grafito (K. P. Singh et al. 2012). Obsérvese que el centro del pico G situado alrededor de 1600 cm⁻¹ presenta un corrimiento a la izquierda si lo comparamos con el caso del grafito, cuyo valor correspondiente es de 1597 cm⁻¹. Este corrimiento aumenta a medida que el tiempo de tratamiento ácido aumenta. Se encontró además que las muestras prístinas y la que se le aplicó un tratamiento ácido de 1 minuto tienen valores del centro del pico muy similares. Sin embargo, la muestra que se le aplicó un tratamiento ácido de 5 minutos este centro de la banda D se corre a la izquierda. Esto puede correlacionarse con los resultados de rayos X, donde aparentemente tenemos la existencia de mayor carbono con hibridación sp³ que de alguna manera también se asocia a los defectos de los NTC. Podría decirse que a las muestras que son

sometidas al tratamiento ácido se le agregan grupos funcionales en la superficie los cuales corresponden a estructuras sp^3 . Esto se ve reflejado en el incremento del valor I_D/I_G . En general, las caracterizaciones con Raman revelan la presencia de los característicos picos D y G de materiales gráfiticos, que indican trazas de materiales de carbono sp^2 y sp^3 (Ghoranneviss and Elahi 2016).

3.7 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Para determinar la composición química de la superficie de las esponjas de carbono se caracterizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés). Se realizó primeramente un espectro de inspección para cada una de las muestras (survey) y posteriormente se obtienen los espectros de alta resolución para C1s, N1s y O1s. Para determinar las diferentes especies asociadas a cada elemento se realizó la deconvolución de los espectros de alta resolución con ayuda del programa público llamado *Spectral Data Processor SDP 4.1*.

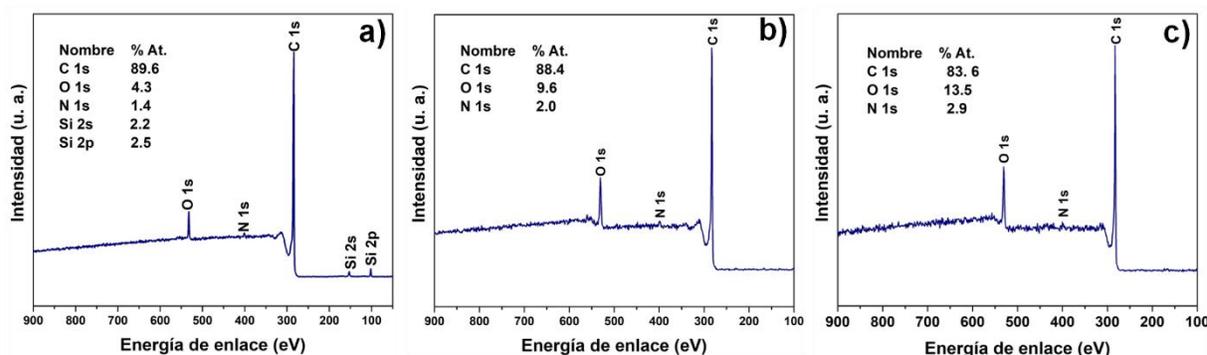


Figura 3.20: Espectros de inspección de las esponjas de carbono, se determinó la composición elemental de cada muestra; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.

En la **figura 3.20** muestra los espectros de inspección obtenidos de las muestras prístina (**figura 3.20a**), tratada con ácido durante 1 minuto (**figura 3.20b**) y tratada con ácido durante 5 minutos (**figura 3.20c**). A partir de estos estudios se determinó la composición elemental de las esponjas. El pico observado alrededor de 284 eV corresponde al carbono (C1s) con una concentración atómica del 89.6%. El pico que se presenta a 400 eV corresponde al nitrógeno (N1s) con una concentración atómica del 1.4%, el pico en 532 eV corresponde al del oxígeno (O1s) con 4.3% de concentración atómica. En 100 eV y 150 eV se observan picos para silicio Si2s y silicio Si2p a concentraciones de 2.2% y 2.5%, respectivamente. Es muy posible que este elemento sea una contaminación debido al raspado del tubo que es de cuarzo. En el espectro de inspección para la esponja con tratamiento ácido durante 1 minuto (**figura 3.20b**) no se observan estos picos del silicio. El oxígeno O1s se encontró en una concentración de 9.6 %, lo cual es aproximadamente lo doble que en el caso prístino. El nitrógeno N1s se presentó en este caso con una concentración de 2% atómico. La **figura 3.20c** muestra el espectro de inspección correspondiente a la esponja con tratamiento ácido de 5 minutos, el pico de O1s aumentó a 13.5% y el del N1s a 2.9%. En general el nitrógeno presente en las esponjas de carbono se debe al dopaje químico producido durante su síntesis. El aumento del pico de oxígeno indica que el tratamiento ácido en las esponjas de carbono aumento los grupos funcionales oxigenados tales como ácidos carboxílicos y grupos carbonilos. El contenido de nitrógeno podría deberse al proceso de tratamiento ácido los nitrógenos asociados a los carbones en estructura amorfa o turbostrática no se liberaron y quedaron en sitios apropiados a su naturaleza química (Qian, Ismail, and Stein 2014).

Mediante la deconvolución espectral del C1s, para cada uno de los casos considerados, se identificaron las especies químicas asociadas a cada elemento encontrado en el espectro de inspección. En la **figura 3.21a** se muestra el espectro de alta resolución para C1s de la muestra de esponja prístina. En este caso se deconvolucionaron los enlaces C-C sp^2 en 284.4 eV, C=C sp^3 a 285.6 eV, los grupos carbonilos C-O en 287.5 eV y C=O en 289.5 eV. También se deconvolucionaron los grupos carboxílicos O-C=O ubicados alrededor de 291.2

eV. Estos últimos se originan a partir de los grupos presentes en las moléculas pequeñas que se retienen en los bordes y defectos de las capas de los nanotubos que conforman a las esponjas de carbono (Wepasnick et al. 2010). En la **figura 3.21b** se muestra el caso correspondiente a la esponja con tratamiento ácido de 1 minuto donde se lograron resolver las mismas especies químicas. Similarmente, las mismas fueron resueltas para el caso de la esponja de carbono tratada con ácido 5 minutos. La **tabla I** se enlistan las concentraciones asociadas a cada enlace químico encontrado para el caso del carbono C1s asociado a cada una de los casos vistos de esponjas de carbono.

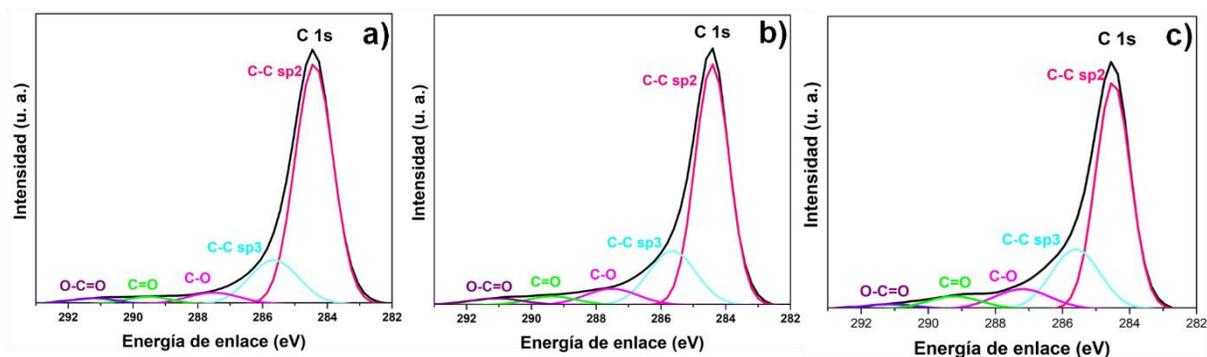


Figura 3.21: Espectros de alta resolución del C1s de las esponjas de carbono. En cada caso se realizó la deconvolución de cada pico para determinar las diferentes especies asociadas a C1s: a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.

Tabla I: Concentración de especies químicas de C1s, para cada muestra de esponjas; esponja prístina (PS00), esponja con tratamineto ácido de 1 min (AS01) y 5 min (AS05).

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de C 1S				
	Enlaces C-C		Enlaces C-O		
	sp2	sp3	C-O	C=O	O-C=O
	284.41	285.65	287.52	289.52	291.24
PS00	72.60	17.40	4.90	2.70	2.40
AS01	66.1	20.6	6.9	3.5	2.9
AS05	61.3	22.5	8.8	5.4	2.1

De acuerdo con los resultados de la [tabla I](#), se observó un aumento significativo en los grupos carbonilos. En el caso de los grupos carboxilos estos aumentaron un poco después del tratamiento ácido de 1 minuto y disminuyeron más que lo que presentaba el caso prístino. Este aspecto podría estar relacionado con la naturaleza hidrófoba de las muestras.

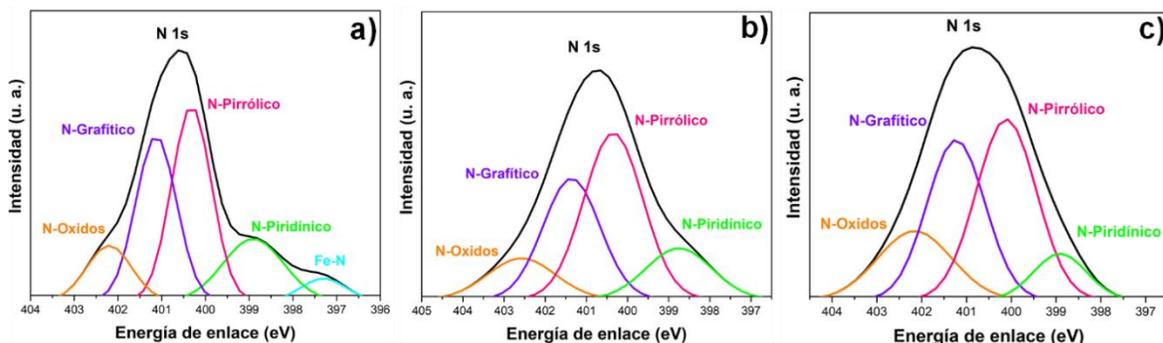


Figura 3.22: Espectros de alta resolución del N1s de las esponjas de carbono, se realizó la deconvolución de cada pico para determinar grupos funcionales; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.

Los espectros de alta resolución para el caso de N1s en cada esponja se muestran en la [figura 3.22 a-c](#), En los tres casos considerados se encontraron las siguientes especies químicas: i) enlaces nitrógeno oxígeno N-Ox (401eV-403 eV) ([Hou et al. 2017](#)); ii) nitrógenos en configuración gráfica o sustitucional, donde un nitrógeno substituye un carbono; iii) nitrógeno pirrólico donde el nitrógeno tiene una configuración pentagonal generando defectos en la red gráfica; nitrógenos piridínicos donde el nitrógeno crea defectos tipo vacancias. Además, en el caso de la esponja prístina se encuentra el enlace químico asociado a Fe-N. Esto muy probable generado en las zonas curvas de las esponjas donde hay muchos defectos. La [tabla II](#) presenta un panorama general de todo lo encontrado en las diferentes esponjas de carbono estudiadas. Se observa que el nitrógeno piridínico se ve seriamente afectado por el tratamiento ácido de la esponja prístina. Pasa de 17.4 % en este material a 8.9 % en el material tratado con ácido 5 minutos. Contrario a esto la especie química N-Ox pasa de 11.5 % en la esponja de carbono prístina a 18.5% en la tratada por 5 minutos (ver [tabla II](#)). Los otros tipos de enlaces tales como el piridínico y el pirrólico no son drásticamente afectados por

el tratamiento ácido. Se propone que esto puede atribuirse al rompimiento de las capas de los tubos, ya que se crean defectos en las capas superficiales y justamente en estos defectos los N-oxidos residuales del tratamiento ácido probablemente se alojen, haciendo que estos grupos funcionales aumenten (Bulusheva et al. 2015).

Tabla II: Concentración de especies químicas de C1s, para cada muestra de esponjas; esponja pristina (PS00), esponja con tratamiento ácido de 1 min (AS01) y 5 min (AS05).

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de N 1S				
	N-metálico	N-piridinico	N-Pirrónico	N-Grafitico	N-Oxidos
	Fe-N	N-5	N-4	N-6	N-O
	397.3	398.91	400.32	401.13	402.2
PS00	4.6	17.4	35.7	30.8	11.5
AS01	-	14.2	40.3	27.4	15.2
AS05	-	8.9	39.2	33.4	18.5

La **figura 3.23** presenta los resultados de XPS de alta resolución para el caso del O1s. Con las deconvoluciones realizadas se encontraron grupos funcionales de O-metal, O-C (carbonilos y carboxilos) e hidroxilos (Pereira 2010), en la **tabla III** se enlistan los resultados de la concentración de especies químicas para O1s para las tres muestras de esponja de carbono consideradas. En el caso de oxígeno enlazado con hierro la única que muestra esta especie es la esponja prístina. En las esponjas con tratamiento ácido esta especie química desapareció. En cuanto a los grupos carbonilos de doble enlace (C=O) y carboxilos se observa un aumento considerable en la concentración de estos, mientras que disminuyó la tercera los grupos carbonilos de un solo enlace (C-O), teniendo una mayor cantidad de estos grupos la esponja de carbono con tratamiento ácido de 5 min, los grupos hidroxilos presentan una ligera disminución (1.1%) de concentración.

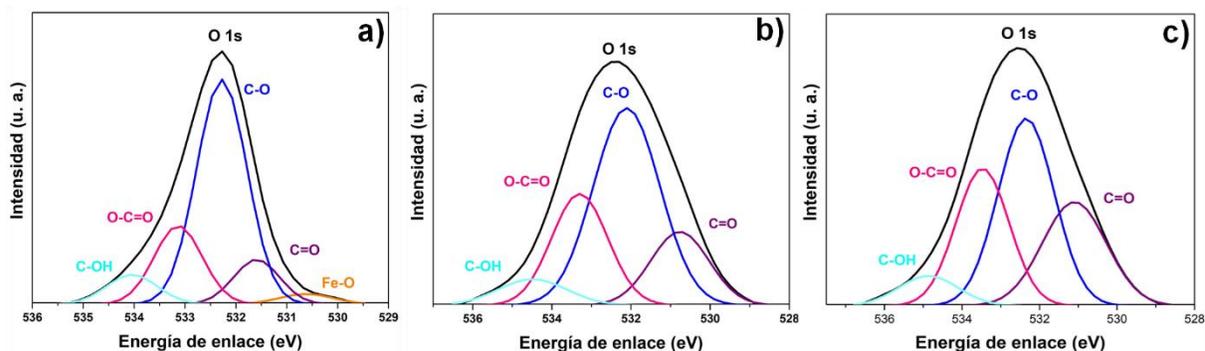


Figura 3.23: Espectros de alta resolución del O1s de las esponjas de carbono, se realizó la deconvolución de cada pico para determinar grupos funcionales; a) esponja prístina, b) esponja con tratamiento ácido de 1 minuto, c) esponja con tratamiento ácido de 5 minutos.

Los grupos funcionales asociados al O1s son de suma importancia para este proyecto de investigación. Mediante el tratamiento ácido aplicado a las esponjas de carbono se introdujeron estos grupos funcionales que proporcionan nuevos sitios de adsorción para componentes orgánicos, la oxidación realizada fue un método fácil para generar grupos hidroxilo y carbonilo en las paredes laterales de los CNT que conforman a las esponjas de carbono. Por tanto, son materiales capaces de la eliminación de contaminantes de orgánicos como fármacos, combustibles y aceites presentes en agua (J. G. Yu et al. 2014).

Tabla III: Concentración de especies químicas de O1s, para cada muestra de esponjas; esponja prístina (PS00), esponja con tratamineto ácido de 1 min (AS01) y 5min (AS05).

Muestra	Concentración relativa (%) de especies de O 1S				
	O-métalico	O-carbono			hidroxilo
	Fe-O	C=O	C-O	O-C=O	OH-C
	530.22	531.59	532.28	533.13	534.04
PS00	2.8	10.7	59	19.7	7.8
AS01	-	16.9	51.5	24.6	7
AS05	-	25.3	40.1	27.9	6.7

3.8 Ángulo de contacto de la esponja prístina

Para evaluar la interacción de líquidos con la superficie de la esponja prístina se midió el ángulo de contacto con agua. Se tomaron 4 muestras diferentes de esponja prístina, la cual presenta esta propiedad. Las esponjas con tratamiento ácido son hidrofílicas por lo que no se consideraron en este estudio. En la [figura 3.22](#) se muestran fotografías tomadas de la gota de agua interaccionando con la superficie de la esponja prístina. El valor del ángulo que forma la gota de agua al entrar en contacto con la superficie de la esponja prístina indica el grado de hidrofobicidad que presenta la superficie y por lo tanto el grado de adhesión de líquidos (agua) sobre la esponja. Para ángulos de contacto superiores o iguales a 90° se dice que el líquido no moja al material, es decir, no generan adhesión entre el líquido y la superficie del material, si el ángulo de contacto es inferior a 90° se dice que el líquido moja al material generando adhesión entre ambos ([Bhushan and Jung 2011](#)).

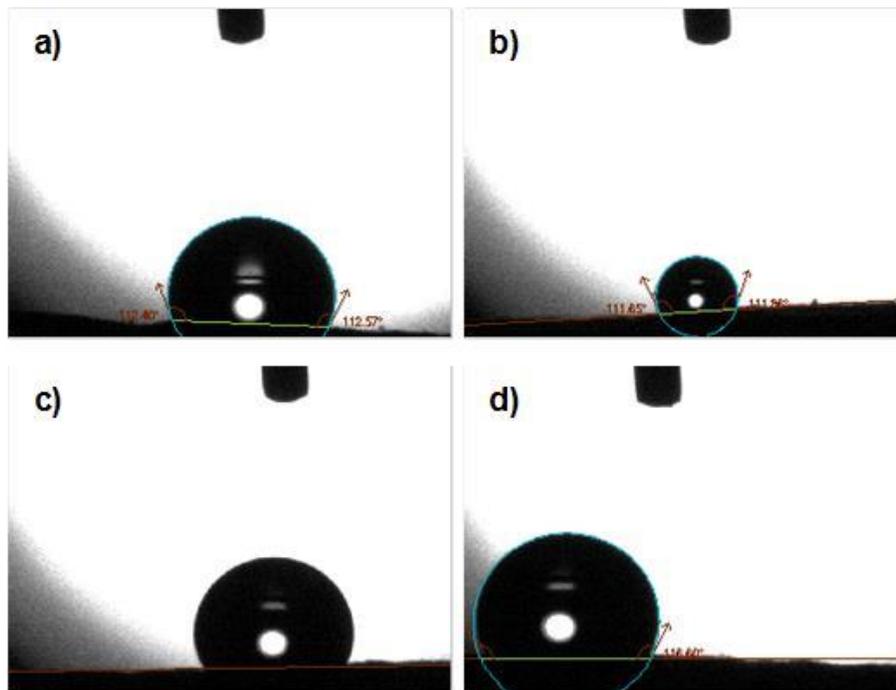


Figura 3.24: Fotografías de la interacción de la gota de agua con la superficie de las muestras de esponja prístina.

En la **tabla iv** se muestran los ángulos promedio obtenidos para cada experimento usando diferentes partes de la esponja de carbono prístina. Los datos estadísticos fueron calculados con un programa especial para el goniómetro, el cual mide una serie de ángulos y a partir de ello, se obtienen el ángulo reportado. Cabe mencionar que la pieza 1 tiene un ángulo de contacto promedio de 107.02° mientras que las otras tres piezas tienen un ángulo promedio de 120° aproximadamente. Por lo que se estableció que el ángulo de contacto general de la esponja prístina es de 120°, y en consecuencia se clasificó la esponja de carbono prístina como un material superhidrofóbico (Omidvar et al. 2015).

Tabla IV: Angulo de contacto; se presentan los datos estadísticos obtenidos de los ángulos medidos con el goniómetro de las 4 muestras de esponja prístina.

DATOS	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Estadística	AC Promedio [°]	AC Promedio [°]	AC Promedio [°]	AC Promedio [°]
Promedio	107.02	120.42	120.18	120.18
Desviación Estándar	1.41	4.93	0.12	2.93
Mínimo	103.74	95.33	119.35	113.33
Máximo	109.28	127.93	120.39	131.71
Puntos usados	102	96	121	118
Puntos descartados	18	25	0	3
PROMEDIO DE ÁNGULO DE CONTACTO GENERAL DE LA ESPONJA PRISTINA				116.95

3.10 Absorción de compuestos orgánicos

Para comparar las propiedades de absorción de compuestos orgánicos reportados por otros autores (Smirnova, Mamic, and Arlt 2003; J. G. Yu et al. 2014; Wang et al. 2017; Rivera-Utrilla et al. 2013; Ali, Al-Othman, and Alwarthan 2016), se procedió a realizar los experimentos utilizando las diferentes muestras de esponjas de este estudio. Para tal efecto se usó la ecuación 1. Se utilizaron los siguientes compuestos orgánicos: gasolina, metanol, diésel, aceite de alto vacío, aceite vegetal, etilenglicol, diclorobenceno y se graficó contra el número de veces que absorbe su propio peso, como se muestra en la **figura 3.25**. La esponja prístina absorbe mejor metanol diésel y diclorobenceno. La esponja tratada por 1 minuto con ácido absorbe levemente mejor aceite de vacío. En el caso de la esponja tratada 5 minutos con ácido la capacidad de absorción es mejor en el caso aceite vegetal y etilenglicol. Los resultados son interesantes pero su profundización está fuera del alcance de este estudio.

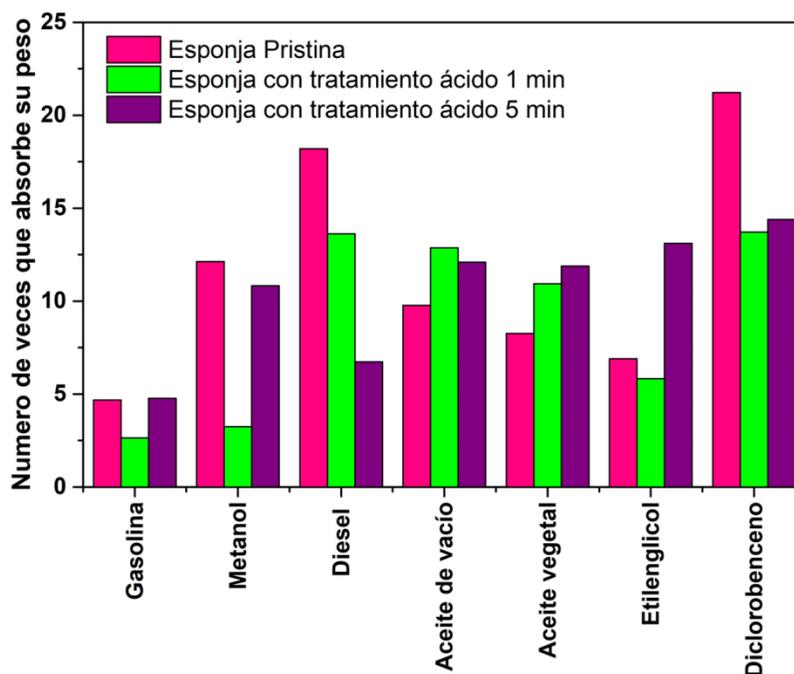


Figura 3.25. Capacidad de absorción de las esponjas de carbono, se utilizó como absorbentes: gasolina, metanol, diésel, aceite de alto vacío, aceite vegetal, etilenglicol y diclorobenceno.

La capacidad de absorción de los materiales de carbono como las esponjas de carbono, está asociada a sus propiedades físicas únicas, tales como baja densidad, alta porosidad, excelente estabilidad mecánica, alta hidrofobicidad y superoleofilicidad (Wu et al. 2014). Por tanto, la esponja que cumple con algunas de estas características y presenta una mejor absorción es la prístina.

3.11 Adsorción de Fármacos

Para la absorción de fármacos es necesario realizar primeramente una curva de calibración de tal modo que el estudio se realizara dentro de la región lineal de esta propiedad. La figura 3.26 muestra los resultados de estos experimentos para el caso del diclofenaco. Nótese como la absorbancia aumenta a medida que aumentamos las partes por millón contenidas en la solución base que en este caso fue etanol (figura 3.26a). Como puede verse en la figura 3.26b los valores de absorbancia se ajustan perfectamente a una línea recta por lo que tenemos por consiguiente una calibración adecuada en estos intervalos de fármacos disueltos en la solución adecuada.

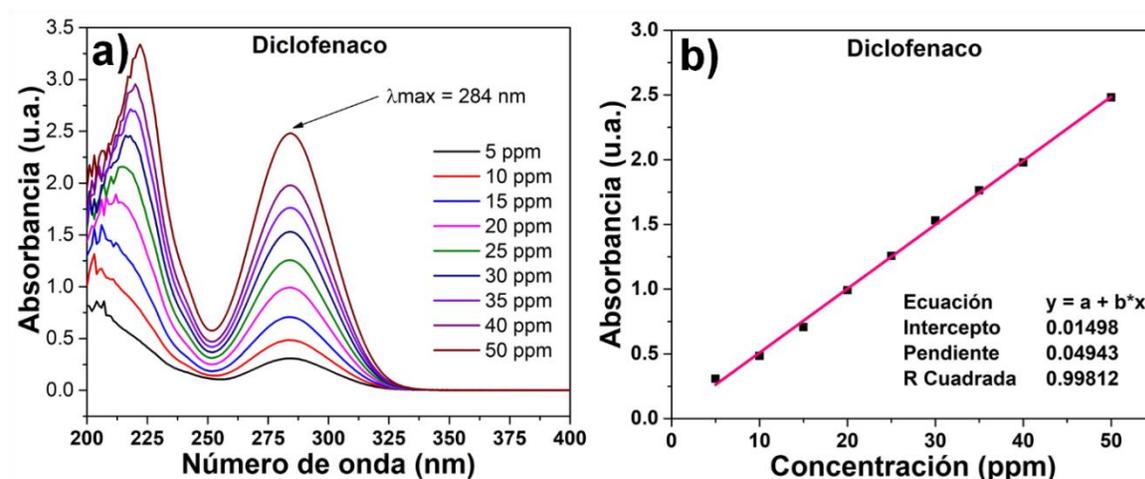


Figura 3.26: Curva de calibración para diclofenaco, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de diclofenaco.

En la [figura 3.26a](#) también se observa donde el diclofenaco tiene un máximo de absorbancia de acuerdo a la longitud de onda usada en el espectrómetro UV-VIS. La longitud de onda donde la absorbancia es mejor en la región visibles es 284 nm debido al tipo de transición electrónica que presenta la molécula ([Shan et al. 2016](#)). Mediante esta calibración es posible cuantificar la absorbancia que tiene cada una de las esponjas en el caso del diclofenaco.

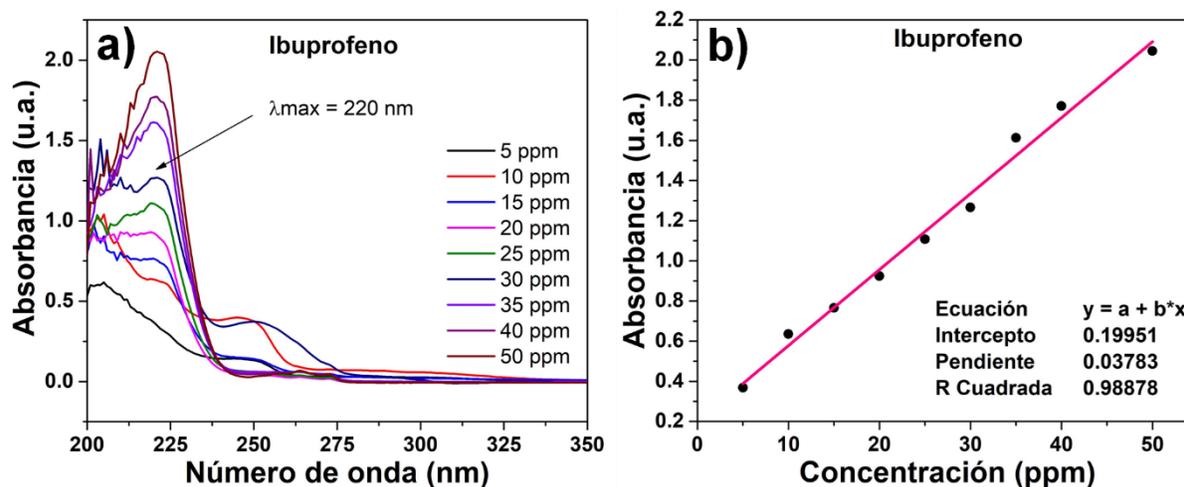


Figura 3.27: Curva de calibración para ibuprofeno, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de ibuprofeno.

Se realizó un proceso similar para el ibuprofeno, en la [figura 3.27a](#) se muestra la absorbancia que presenta el ibuprofeno a una longitud de onda de 200 a 350 nm. Al igual que lo que se hizo para el diclofenaco se utilizaron varias concentraciones de ibuprofeno para determinar el mayor valor de absorbancia, el cual se encontró a 220 nm ([Zaib, Mansoor, and Ahmad 2013](#)). En la [figura 3.27b](#) se puede observar la ecuación de la recta obtenida con los valores de absorbancia y concentración.

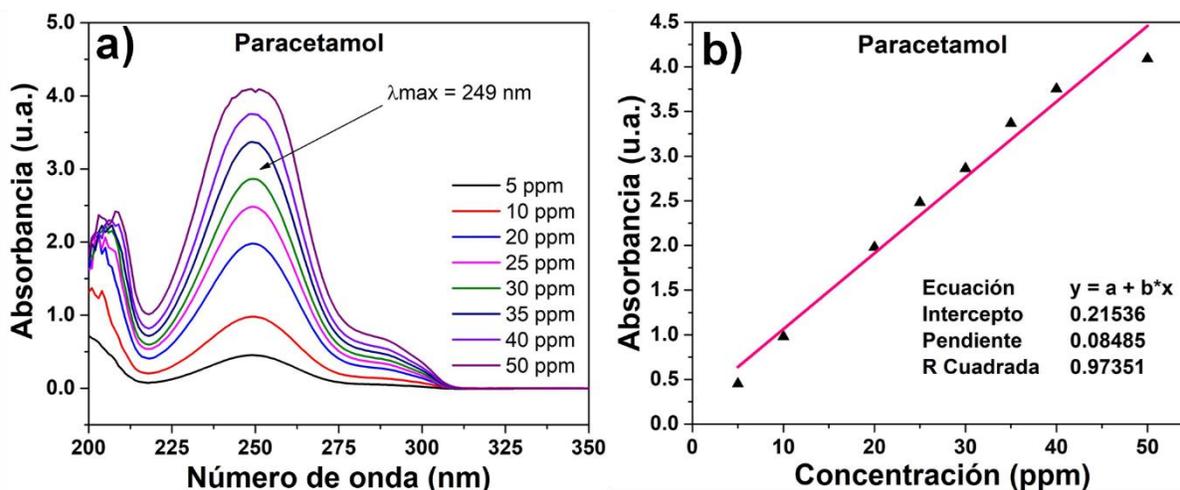


Figura 3.28: Curva de calibración para el paracetamol, a) absorbancia presentada por el diclofenaco a diferentes concentraciones en ppm, b) ecuación de la recta obtenida utilizando las absorbancias más altas de paracetamol.

La **figura 3.28a** muestra los espectros de absorción de luz obtenidos para el caso del paracetamol. Aquí se nota perfectamente que la absorbancia más alta del paracetamol fue a 249 nm (J. Yan et al. 2017) y la ecuación de la recta correspondiente puede apreciarse en la **figura 3.28b**. Cabe mencionar que cada una de las rectas obtenidas representa las curvas de calibración necesarias para calcular adecuadamente las concentraciones reales de diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol (Shan et al. 2016). Los parámetros de las ecuaciones obtenidas para cada fármaco se enlistan en la **tabla v**, en cada una de las ecuaciones la “y” corresponde a la absorbancia, mientras que la “x” es la concentración en ppm del fármaco en cuestión y los valores de “a” y “b” son el intercepto y la pendiente de las rectas obtenidas.

Tabla V: Valores de los parámetros de la ecuación para cada fármaco, intercepto (a), pendiente (b), absorbancia (y) y concentración (x).

DATOS	Símbolo	DICLOFENACO	IBUPROFENO	PARACETAMOL
Intercepto	a	0.01498	0.199951	0.21536
Pendiente	b	0.04993	0.03783	0.08485
Absorbancia	y	ABSORBANCIA PRESENTADA POR CADA FÁRMACO		
Concentración	x	CONCENTRACIÓN DEL FÁRMACO EN ppm		

Con los datos de la [tabla v](#) se calculó la concentración de fármaco en cada una de las alícuotas que fueron tomadas a diferentes tiempos durante el proceso de adsorción de fármacos cuando se usaron las esponjas de carbono de diferente tipo. El procedimiento fue el siguiente: i) se puso en contacto 8 mg de esponja de carbono con soluciones a 20 ppm de diclofenaco mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$y = a + bx \quad Ec. 2$$

$$x = \frac{y-a}{b} \quad Ec. 3$$

Donde nuevamente y es la absorbancia, x es el fármaco. La letra a ya se conoce el valor y la letra b también de acuerdo a las curvas de calibración. Para este estudio se siguió el procedimiento detallado en la sección 2.4.2. Una vez obtenidas cada una de las concentraciones se graficaron contra el tiempo en el que fueron recolectadas. En la [figura 3.29](#) se observa la gráfica de las concentraciones de las alícuotas de diclofenaco a los diferentes tiempos que fueron recolectadas, donde con la esponja prístina se observa un descenso de 20 ppm a 18.5 ppm aproximadamente en 30 minutos, para quedar finalmente en 18 ppm en 60 minutos. En cuanto a la esponja con tratamiento ácido de un minuto se observa un descenso de este fármaco más drástico ya que desde los primeros diez minutos comienza a bajar la concentración y continua hasta los 60 minutos donde termina a 17 ppm. La esponja con tratamiento ácido de 5 minutos no presenta descensos importantes en los primeros minutos sino hasta los 30 quedando al final de los 60 minutos una concentración de 18 ppm. Es importante señalar que la concentración inicial de fármaco así como la cantidad de grupos funcionales oxigenados con afinidad electrónica hacia las moléculas del fármaco en cuestión juegan un papel importante en la adsorción de este en las esponjas de carbono ([Shan et al. 2016](#))([J. G. Yu et al. 2014](#)).

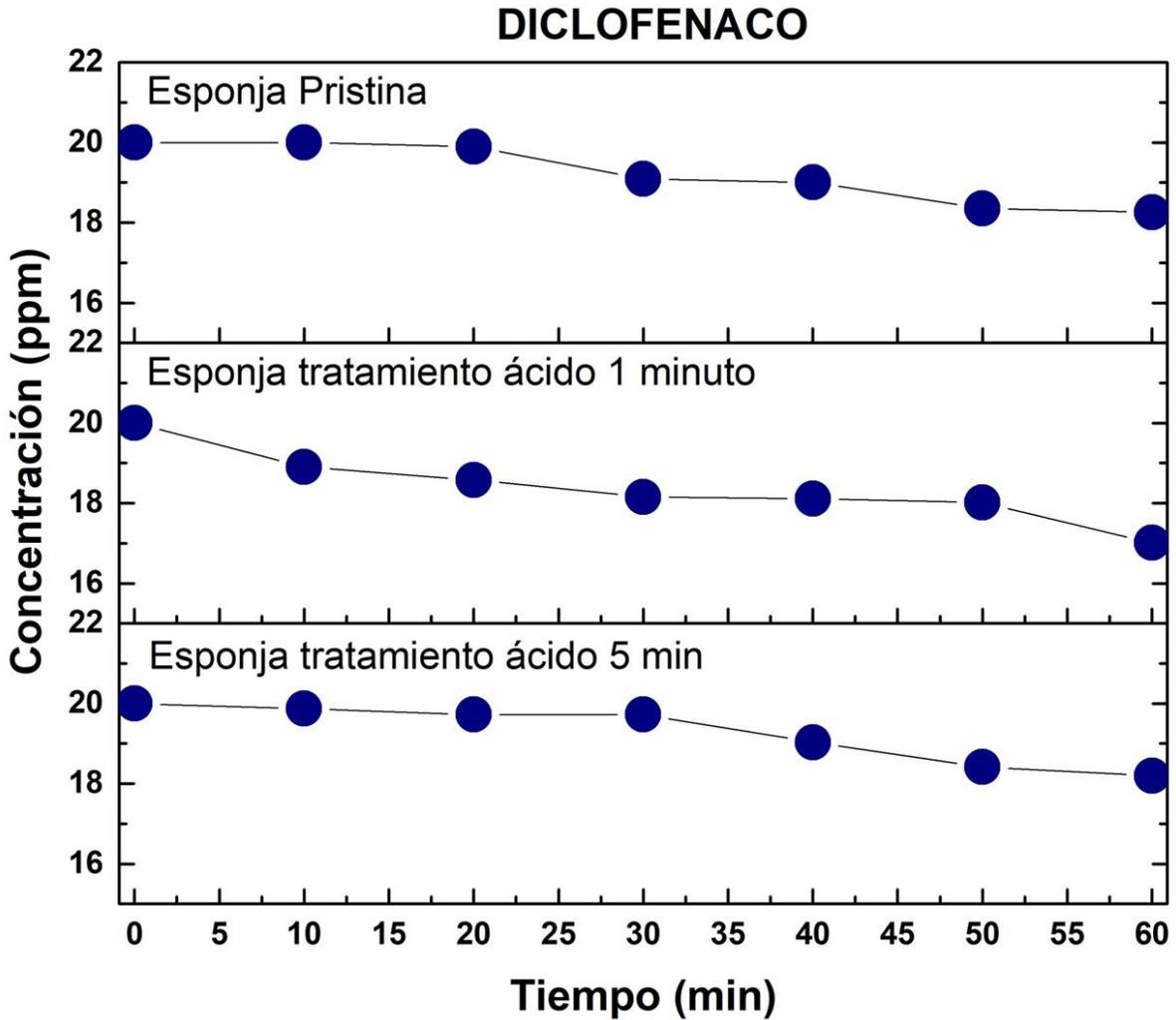


Figura 3.29: Adsorción de diclofenaco en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm.

En la [figura 3.30](#) se muestra concentración de fármacos de las alícuotas de ibuprofeno a sus respectivos tiempos de recolección, en el caso de éstas el descenso de la concentración del fármaco es muy evidente. Para la esponja prístina a los 30 minutos la concentración poco menos de 15 ppm y a los 60 minutos llega hasta 12 ppm. La esponja con tratamiento ácido de 1 minuto presenta una absorción más lenta con el tiempo, sin embargo, a los 60 minutos del proceso también presenta una concentración similar a la que presentó la esponja prístina.

En cuanto a la esponja con tratamiento ácido de 5 minutos esta presenta una concentración de 12.5 ppm a los 30 minutos, a partir de ahí parece mantenerse en equilibrio hasta los 60 min donde llega hasta 12 ppm. Se puede decir, que su capacidad de adsorción máxima ocurre en los primeros 30 minutos. En este experimento parece ser que la concentración de ibuprofeno adsorbida por las esponjas de carbono fue muy similar, la diferencia consistió en el tiempo de equilibrio de adsorción entre las diferentes muestras de esponja (Sloboda et al. 2013).

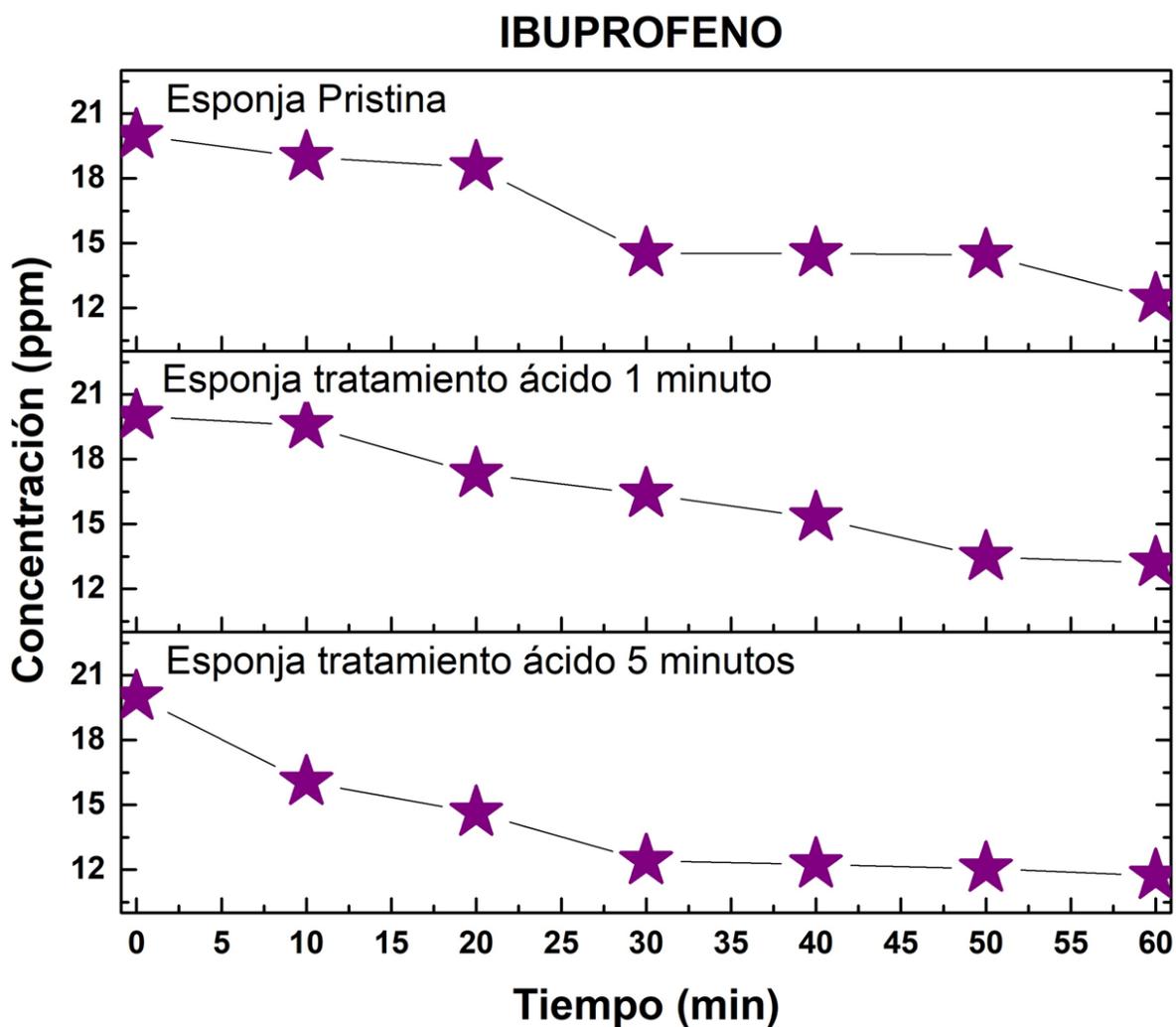


Figura 3.30: Adsorción de ibuprofeno en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm.

PARACETAMOL

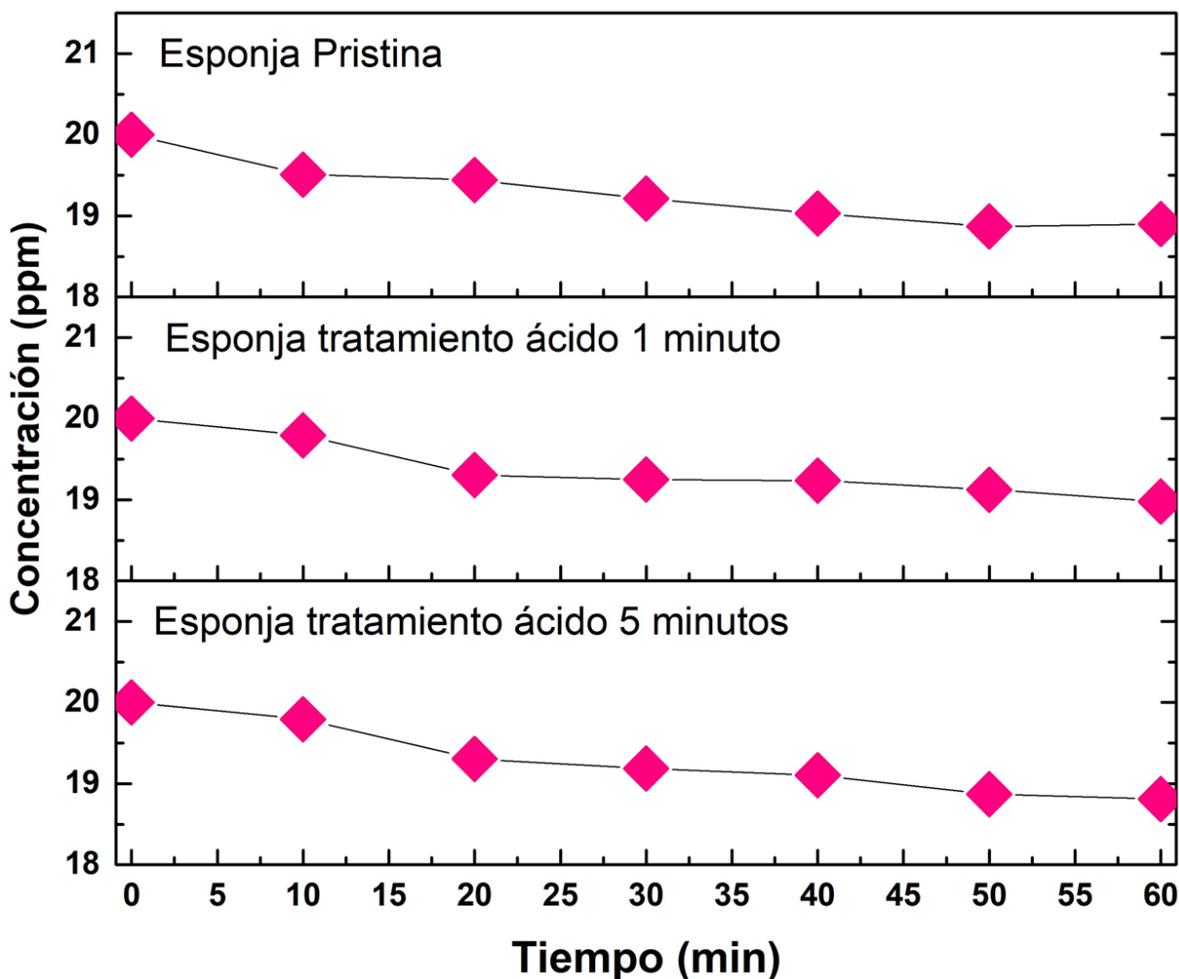


Figura 3.31: Adsorción de paracetamol en la esponja de carbono prístina y con tratamiento ácido, la información es presentada en ppm.

En la [figura 3.31](#) se muestran los resultados obtenidos para las alícuotas de paracetamol, donde no se observan cambios tan drásticos como con el diclofenaco e ibuprofeno, sin embargo, hay un ligero descenso de aproximadamente 1 ppm en la concentración de paracetamol en las tres esponjas. La causa probable de que las esponjas no adsorbieran tanta cantidad de este fármaco pudiera ser que el paracetamol tiene poca afinidad electrónica hacia los grupos funcionales de la esponja de carbono, aunque también podrían influir otros factores como la concentración inicial del paracetamol, así como el tiempo de equilibrio de adsorción, puesto que este podría ser mayor ([J. Yan et al. 2017](#)).

CONCLUSION

Las esponjas de carbono dopadas con nitrógeno debido a su estructura tridimensional compuesta por redes de nanotubos de carbono entrelazados, consisten en materiales porosos de baja densidad que al ser tratadas con ácidos fuertes aumentan los grupos funcionales oxigenados (carbonilos y carboxilos) en la superficie de los nanotubos de carbono que conforman a las esponjas de carbono. Este tratamiento ácido provocó severos daños superficiales e inclusive internos a los NTC. Estos defectos consistieron en desprendimientos de capas y rompimientos longitudinales de las capas superiores. Se logró identificar mediante rayos X, TEM y Raman que la parte exterior del NTC corresponde a un material de carbono turbostrático o con menos cristalinidad que el material interior del NTC (Muñoz-Sandoval et al. 2017). Es posible que el aumento de especies nitrogenadas debido al tratamiento ácido haya ayudado a la absorción tanto del diclofenaco y del ibuprofeno. Como perspectivas a futuro, se podría investigar más a fondo la química superficial del material y que tipo de funcionalización química genera grupos con afinidad electrónica específica para diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol, y con ello optimizar el experimento y conseguir una mayor adsorción de fármacos, así como variar la concentración inicial de los fármacos, para poder llegar a aplicar estos procedimientos en la remediación de agua contaminada por productos farmacéuticos.

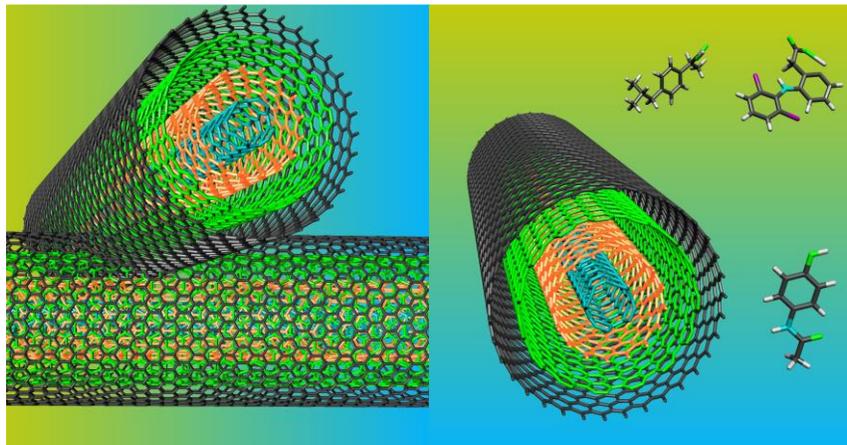


Figura 3.32: Esquema representativo de los nanotubos que conforman las esponjas de carbono interactuando con las moléculas de los fármacos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abdulkareem, A.S., I. Kariim, M.T. Bankole, J.O. Tijani, T.F. Abodunrin, and S.C. Olu. 2017. "Synthesis and Characterization of Tri-Metallic Fe–Co–Ni Catalyst Supported on CaCO₃ for Multi-Walled Carbon Nanotubes Growth via Chemical Vapor Deposition Technique." *Arabian Journal for Science and Engineering* 42 (10): 4365–81. doi:10.1007/s13369-017-2478-2.
- Ali, Imran, Zeid A. Al-Othman, and Abdulrahman Alwarthan. 2016. "Synthesis of Composite Iron Nano Adsorbent and Removal of Ibuprofen Drug Residue from Water." *Journal of Molecular Liquids* 219. Elsevier B.V.: 858–64. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.031.
- Anastopoulos, Ioannis, Vasileios A. Anagnostopoulos, Amit Bhatnagar, Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas. 2017. "A Review for Chromium Removal by Carbon Nanotubes." *Chemistry and Ecology* 33 (6). Taylor & Francis: 572–88. doi:10.1080/02757540.2017.1328503.
- Bahamon, Daniel, Leticia Carro, Sonia Guri, and Lourdes F. Vega. 2017. "Computational Study of Ibuprofen Removal from Water by Adsorption in Realistic Activated Carbons." *Journal of Colloid and Interface Science* 498. Elsevier Inc.: 323–34. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.068.
- Beltrán, Fernando J., Pablo Pocostales, Pedro Alvarez, and Ana Oropesa. 2009. "Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon." *Journal of Hazardous Materials* 163 (2–3): 768–76. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.033.
- Bhadra, Biswa Nath, Imteaz Ahmed, Sunghwan Kim, and Sung Hwa Jung. 2017. "Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon." *Chemical Engineering Journal* 314. Elsevier B.V.: 50–58. doi:10.1016/j.cej.2016.12.127.
- Bhushan, Bharat, and Yong Chae Jung. 2011. "Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction." *Progress in Materials Science* 56 (1). Elsevier Ltd: 1–108.

doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.

Bianco, Alberto, Kostas Kostarelos, and Maurizio Prato. 2005. "Applications of Carbon Nanotubes in Drug Delivery." *Current Opinion in Chemical Biology* 9 (6): 674–79. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.

Bulusheva, L. G., A. V. Okotrub, Yu. V. Fedoseeva, A. G. Kurennya, I. P. Asanov, O. Y. Vilkov, A. A. Koós, and N. Grobert. 2015. "Controlling Pyridinic, Pyrrolic, Graphitic, and Molecular Nitrogen in Multi-Wall Carbon Nanotubes Using Precursors with Different N/C Ratios in Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (37): 23741–47. doi:10.1039/C5CP01981H.

Campos-Delgado, J., Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, et al. 2009. "Thermal Stability Studies of CVD-Grown Graphene Nanoribbons: Defect Annealing and Loop Formation." *Chemical Physics Letters* 469 (1–3). Elsevier B.V.: 177–82. doi:10.1016/j.cplett.2008.12.082.

Cao, Anyuan, Cailu Xu, Ji Liang, Dehai Wu, and Bingqing Wei. 2001. "X-Ray Diffraction Characterization on the Alignment Degree of Carbon Nanotubes." *Chemical Physics Letters* 344 (1–2): 13–17. doi:10.1016/S0009-2614(01)00671-6.

Castiglioni, Sara, Renzo Bagnati, Roberto Fanelli, Francesco Pomati, Davide Calamari, and Ettore Zuccato. 2006. "Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy." *Environmental Science and Technology* 40 (1): 357–63. doi:10.1021/es050991m.

Castro, C., M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite. 2010. "Dynamics of Catalyst Particle Formation and Multi-Walled Carbon Nanotube Growth in Aerosol-Assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition." *Carbon* 48 (13). Elsevier Ltd: 3807–16. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.045.

Dai, Zhaohe, Luqi Liu, Xiaoying Qi, Jun Kuang, Yueguang Wei, Hongwei Zhu, and

- Zhong Zhang. 2016. "Three-Dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures." *Scientific Reports* 6 (1). Nature Publishing Group: 18930. doi:10.1038/srep18930.
- Dasgupta, Archi, Lakshmy Pulickal, Christopher Rotella, Yu Lei, and Mauricio Terrones. 2017. "Nano Today Covalent Three-Dimensional Networks of Graphene and Carbon Nanotubes: Synthesis and Environmental Applications." *Nano Today* 12. Elsevier Ltd: 116–35. doi:10.1016/j.nantod.2016.12.011.
- Dutta, Dhiraj, Rama Dubey, Jitendra Yadav, T. C. Shami, and K. U. Bhasker Rao. 2011. "Preparation of Spongy Microspheres Consisting of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes." *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 26 (2). Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences: 98–102. doi:10.1016/S1872-5805(11)60069-3.
- Ferrari, A. C, and J. Robertson. 2000. "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon." *Physical Review B* 61 (20): 14095–107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- Ferrari, Andrea C. 2007. "Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects." *Solid State Communications* 143 (1–2): 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- Ghoranneviss, M., and A. Salar Elahi. 2016. "Review of Carbon Nanotubes Production by Thermal Chemical Vapor Deposition Technique." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 629 (1). Taylor & Francis: 158–64. doi:10.1080/15421406.2015.1107817.
- Gui, Xuchun, Hongbian Li, Kunlin Wang, Jinquan Wei, Yi Jia, Zhen Li, Lili Fan, Anyuan Cao, Hongwei Zhu, and Dehai Wu. 2011. "Recyclable Carbon Nanotube Sponges for Oil Absorption." *Acta Materialia* 59 (12). Acta Materialia Inc.: 4798–4804. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.022.
- Gui, Xuchun, Zhiqiang Lin, Zhiping Zeng, Kunlin Wang, Dehai Wu, and Zikang

- Tang. 2013. "Controllable Synthesis of Spongy Carbon Nanotube Blocks with Tunable Macro- and Microstructures." *Nanotechnology* 24 (8): 085705. doi:10.1088/0957-4484/24/8/085705.
- Heberer, T. 2002. "Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data." *Toxicology Letters* 131: 5–17. doi:10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- Hou, Peng-Xiang, Jinhong Du, Chang Liu, Wencai Ren, Esko I. Kauppinen, and Hui-Ming Cheng. 2017. "Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Produced by Chemical Vapor Deposition." *MRS Bulletin* 42 (11): 825–33. doi:10.1557/mrs.2017.238.
- Ian, R, and G M Howell. 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. doi:10.1201/9781420029253.ch8.
- Jakubus, Aleksandra, Monika Paszkiewicz, and Piotr Stepnowski. 2017. "Carbon Nanotubes Application in the Extraction Techniques of Pesticides: A Review." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 47 (1). Taylor & Francis: 76–91. doi:10.1080/10408347.2016.1209105.
- Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, and Alan J. Guwy. 2009. "The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters." *Water Research* 43 (2). Elsevier Ltd: 363–80. doi:10.1016/j.watres.2008.10.047.
- Khan, Ayub, Jian Wang, Jun Li, Xiangxue Wang, Zhongshan Chen, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Yuantao Chen, and Xiangke Wang. 2017. "The Role of Graphene Oxide and Graphene Oxide-Based Nanomaterials in the Removal of Pharmaceuticals from Aqueous Media: A Review." *Environmental Science and Pollution Research* 24 (9). Environmental Science and Pollution Research: 7938–58. doi:10.1007/s11356-017-8388-8.
- Kudarenko, I.P., S.A. Malykhin, A.S. Orekhov, A.P. Puzyr, V.I. Kleshch, R.R. Ismagilov, and A.N. Obraztsov. 2017. "Detonation Nanodiamond-Assisted

- Carbon Nanotube Growth by Hot Filament Chemical Vapor Deposition.” *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 1700286: 3–6. doi:10.1002/pssb.201700286.
- Lawal, Abdulazeez T. 2016. “Synthesis and Utilization of Carbon Nanotubes for Fabrication of Electrochemical Biosensors.” *Materials Research Bulletin* 73. Elsevier Ltd: 308–50. doi:10.1016/j.materresbull.2015.08.037.
- Li, Dongqi, Jin Zhang, Yujun He, Yan Qin, Yang Wei, Peng Liu, Lina Zhang, et al. 2017. “Scanning Electron Microscopy Imaging of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates.” *Nano Research* 10 (5): 1804–18. doi:10.1007/s12274-017-1505-7.
- Lin, Zhiqiang, Zhiping Zeng, Xuchun Gui, Zikang Tang, Mingchu Zou, and Anyuan Cao. 2016. “Carbon Nanotube Sponges, Aerogels, and Hierarchical Composites: Synthesis, Properties, and Energy Applications.” *Advanced Energy Materials* 6 (17). doi:10.1002/aenm.201600554.
- Mansfield, Elisabeth, Aparna Kar, and Stephanie A. Hooker. 2010. “Applications of TGA in Quality Control of SWCNTs.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1071–77. doi:10.1007/s00216-009-3319-2.
- Mauter, Meagan S., and Menachem Elimelech. 2008. “Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials.” *Environmental Science and Technology* 42 (16): 5843–59. doi:10.1021/es8006904.
- Mertens, G, J. Elsen, M Rosário Veiga, José Aguiar, António Santos Silva, Fernanda Carvalho, Antonia Moropoulou, et al. 2006. *Physical Principles of Electron Microscopy. Cement and Concrete Research*. Vol. 36. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- Meysami, Seyyed Shayan, Frank Dillon, Antal A. Koós, Zabeada Aslam, and Nicole Grobert. 2013. “Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: I. Mapping the Reactor.” *Carbon* 58: 159–69. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.044.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, Madhuri Dutta, and Nicole

- Grobert. 2015. "Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: III. Towards Upscaling." *Carbon* 88: 148–56. doi:10.1016/j.carbon.2015.02.045.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, and Nicole Grobert. 2013. "Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: II. An Analytical Study." *Carbon* 58: 151–58. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.041.
- Morelos-Gómez, Aarón, Sofia Magdalena Vega-Díaz, Viviana Jehová González, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, et al. 2012. "Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges." *ACS Nano* 6 (3): 2261–72. doi:10.1021/nn2043252.
- Morjan, I. P., I. Morjan, A. Ilie, M. Scarisoreanu, L. Gavrilă, F. Dumitrache, E. Vasile, R. Turcu, and C. Miron. 2017. "The Study of Nitrogen Inclusion in Carbon Nanotubes Obtained by Catalytic Laser-Induced Chemical Vapour Deposition (C-LCVD)." *Applied Surface Science* 425. Elsevier B.V.: 440–47. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.296.
- Muñoz-Sandoval, Emilio, Alejandro J. Cortes-López, Beatriz Flores-Gómez, Juan L. Fajardo-Díaz, Roque Sánchez-Salas, and Florentino López-Urías. 2017. "Carbon Sponge-Type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor." *Carbon* 115: 409–21. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.010.
- Omidvar, Maryam, Mohammad Soltanieh, Seyed Mahmoud Mousavi, Ehsan Saljoughi, Ahmad Moarefian, and Hoda Saffaran. 2015. "Preparation of Hydrophilic Nanofiltration Membranes for Removal of Pharmaceuticals from Water." *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 13 (1). ??? 42. doi:10.1186/s40201-015-0201-3.
- Pereira, Manuel Fernando R. 2010. "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons" 150: 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.

- Popov, Valentin N. 2004. "Carbon Nanotubes: Properties and Application." *Materials Science and Engineering R: Reports* 43 (3): 61–102. doi:10.1016/j.mser.2003.10.001.
- Prasek, Jan, Jana Drbohlavova, Jana Chomoucka, Jaromir Hubalek, Ondrej Jasek, Vojtech Adam, and Rene Kizek. 2011. "Methods for Carbon Nanotubes Synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry* 21 (40): 15872. doi:10.1039/c1jm12254a.
- Qian, Yuqiang, Issam M. Ismail, and Andreas Stein. 2014. "Ultralight, High-Surface-Area, Multifunctional Graphene-Based Aerogels from Self-Assembly of Graphene Oxide and Resol." *Carbon* 68. Elsevier Ltd: 221–31. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.082.
- Rivera-Utrilla, José, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, and Raúl Ocampo-Pérez. 2013. "Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review." *Chemosphere* 93 (7). Elsevier Ltd: 1268–87. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- Romo-Herrera, J. M., M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, and V. Meunier. 2007. "Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New Materials." *Nano Letters* 7 (3): 570–76. doi:10.1021/nl0622202.
- Shah, Khurshed A., and Bilal A. Tali. 2016. "Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapour Deposition: A Review on Carbon Sources, Catalysts and Substrates." *Materials Science in Semiconductor Processing* 41. Elsevier: 67–82. doi:10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- Shan, Danna, Shubo Deng, Tianning Zhao, Gang Yu, Judith Winglee, and Mark R. Wiesner. 2016. "Preparation of Regenerable Granular Carbon Nanotubes by a Simple Heating-Filtration Method for Efficient Removal of Typical Pharmaceuticals." *Chemical Engineering Journal* 294. Elsevier B.V.: 353–61. doi:10.1016/j.cej.2016.02.118.
- Silva-Pereira, Hector. 2017. "Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM)." *LINAN Laboratorio Nacional de Investigaciones En Nanociencias y*

Nanotecnología IPICYT. http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html.

- Singh, Dilip K., P. K. Iyer, and P. K. Giri. 2010. "Diameter Dependence of Interwall Separation and Strain in Multiwalled Carbon Nanotubes Probed by X-Ray Diffraction and Raman Scattering Studies." *Diamond and Related Materials* 19 (10). Elsevier B.V.: 1281–88. doi:10.1016/j.diamond.2010.06.003.
- Singh, Kunwar P., Arun K. Singh, Uday Veer Singh, and Priyanka Verma. 2012. "Optimizing Removal of Ibuprofen from Water by Magnetic Nanocomposite Using Box-Behnken Design." *Environmental Science and Pollution Research* 19 (3): 724–38. doi:10.1007/s11356-011-0611-4.
- Sloboda, Eliane, Angela Di, Bernardo Dantas, Luiz Di, and Eny Maria. 2013. "Chemosphere Removal of Diclofenac by Conventional Drinking Water Treatment Processes and Granular Activated Carbon Filtration." *Chemosphere* 92 (2). Elsevier Ltd: 184–91. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.010.
- Smirnova, I., J. Mamic, and W. Arlt. 2003. "Adsorption of Drugs on Silica Aerogels." *Langmuir* 19 (20): 8521–25. doi:10.1021/la0345587.
- Sun, Ya-Ping, Kefu Fu, Yi Lin, and Weijie Huang. 2002. "Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications." *Accounts of Chemical Research* 35 (12): 1096–1104. doi:10.1021/ar010160v.
- Terrones, Mauricio. 2003. "Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes." *Annual Review of Materials Research* 33 (1): 419–501. doi:10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- Volder, Michael F.L. De, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, and A. John Hart. 2013. "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications." *Science* 339 (6119): 535–39. doi:10.1126/science.1222453.
- Wang, Lilin, Dongqiang Zhu, Jingwen Chen, Yongsheng Chen, and Wei Chen. 2017. "Enhanced Adsorption of Aromatic Chemicals on Boron and Nitrogen

- Co-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes.” *Environ. Sci.: Nano* 4 (3). Royal Society of Chemistry: 558–64. doi:10.1039/C6EN00590J.
- Wepasnick, Kevin A., Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. 2010. “Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1003–14. doi:10.1007/s00216-009-3332-5.
- Wu, Zhen Yu, Chao Li, Hai Wei Liang, Yu Ning Zhang, Xin Wang, Jia Fu Chen, and Shu Hong Yu. 2014. “Carbon Nanofiber Aerogels for Emergent Cleanup of Oil Spillage and Chemical Leakage under Harsh Conditions.” *Scientific Reports* 3 (12 L): 1–6. doi:10.1038/srep04079.
- Yadav, Manishkumar D., Kinshuk Dasgupta, Ashwin W. Patwardhan, and Jyeshtharaj B. Joshi. 2017. “High Performance Fibers from Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications in Composites—A Review.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (44): 12407–37. doi:10.1021/acs.iecr.7b02269.
- Yan, Jin, Ji Lai Gong, Guang Ming Zeng, Biao Song, Peng Zhang, Hong Yu Liu, Shuang Yan Huan, and Xiao Dong Li. 2017. “Carbon Nanotube-Impeded Transport of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Xiangjiang Sediments.” *Journal of Colloid and Interface Science* 498. Elsevier Inc.: 229–38. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.023.
- Yan, Yibo, Jianwei Miao, Zhihong Yang, Fang-Xing Xiao, Hong Bin Yang, Bin Liu, and Yanhui Yang. 2015. “Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications.” *Chem. Soc. Rev.* 44 (10). Royal Society of Chemistry: 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.
- Yang, Xin, Riley C. Flowers, Howard S. Weinberg, and Philip C. Singer. 2011. “Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant.” *Water Research* 45 (16). Elsevier Ltd: 5218–28. doi:10.1016/j.watres.2011.07.026.
- Yu, Baowei, Jing Xu, Jia Hui Liu, Sheng Tao Yang, Jianbin Luo, Qinghan Zhou,

- Jing Wan, Rong Liao, Haifang Wang, and Yuanfang Liu. 2013. "Adsorption Behavior of Copper Ions on Graphene Oxide-Chitosan Aerogel." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4). Elsevier B.V.: 1044–50. doi:10.1016/j.jece.2013.08.017.
- Yu, Jin Gang, Xiu Hui Zhao, Hua Yang, Xiao Hong Chen, Qiaoqin Yang, Lin Yan Yu, Jian Hui Jiang, and Xiao Qing Chen. 2014. "Aqueous Adsorption and Removal of Organic Contaminants by Carbon Nanotubes." *Science of the Total Environment* 482–483 (1). Elsevier B.V.: 241–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.129.
- Zaib, Qammer, Bilal Mansoor, and Farrukh Ahmad. 2013. "Photo-Regenerable Multi-Walled Carbon Nanotube Membranes for the Removal of Pharmaceutical Micropollutants from Water." *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (8): 1582. doi:10.1039/c3em00150d.
- Abdulkareem, A.S., I. Kariim, M.T. Bankole, J.O. Tijani, T.F. Abodunrin, and S.C. Olu. 2017. "Synthesis and Characterization of Tri-Metallic Fe–Co–Ni Catalyst Supported on CaCO₃ for Multi-Walled Carbon Nanotubes Growth via Chemical Vapor Deposition Technique." *Arabian Journal for Science and Engineering* 42 (10): 4365–81. doi:10.1007/s13369-017-2478-2.
- Ali, Imran, Zeid A. Al-Othman, and Abdulrahman Alwarthan. 2016. "Synthesis of Composite Iron Nano Adsorbent and Removal of Ibuprofen Drug Residue from Water." *Journal of Molecular Liquids* 219. Elsevier B.V.: 858–64. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.031.
- Anastopoulos, Ioannis, Vasileios A. Anagnostopoulos, Amit Bhatnagar, Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas. 2017. "A Review for Chromium Removal by Carbon Nanotubes." *Chemistry and Ecology* 33 (6). Taylor & Francis: 572–88. doi:10.1080/02757540.2017.1328503.
- Bahamon, Daniel, Leticia Carro, Sonia Guri, and Lourdes F. Vega. 2017. "Computational Study of Ibuprofen Removal from Water by Adsorption in Realistic Activated Carbons." *Journal of Colloid and Interface Science* 498.

Elsevier Inc.: 323–34. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.068.

Beltrán, Fernando J., Pablo Pocostales, Pedro Alvarez, and Ana Oropesa. 2009. “Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon.” *Journal of Hazardous Materials* 163 (2–3): 768–76. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.033.

Bhadra, Biswa Nath, Imteaz Ahmed, Sunghwan Kim, and Sung Hwa Jung. 2017. “Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon.” *Chemical Engineering Journal* 314. Elsevier B.V.: 50–58. doi:10.1016/j.cej.2016.12.127.

Bhushan, Bharat, and Yong Chae Jung. 2011. “Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction.” *Progress in Materials Science* 56 (1). Elsevier Ltd: 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.

Bianco, Alberto, Kostas Kostarelos, and Maurizio Prato. 2005. “Applications of Carbon Nanotubes in Drug Delivery.” *Current Opinion in Chemical Biology* 9 (6): 674–79. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.

Bulusheva, L. G., A. V. Okotrub, Yu. V. Fedoseeva, A. G. Kurennya, I. P. Asanov, O. Y. Vilkov, A. A. Koós, and N. Grobert. 2015. “Controlling Pyridinic, Pyrrolic, Graphitic, and Molecular Nitrogen in Multi-Wall Carbon Nanotubes Using Precursors with Different N/C Ratios in Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (37): 23741–47. doi:10.1039/C5CP01981H.

Campos-Delgado, J., Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, et al. 2009. “Thermal Stability Studies of CVD-Grown Graphene Nanoribbons: Defect Annealing and Loop Formation.” *Chemical Physics Letters* 469 (1–3). Elsevier B.V.: 177–82. doi:10.1016/j.cplett.2008.12.082.

Cao, Anyuan, Cailu Xu, Ji Liang, Dehai Wu, and Bingqing Wei. 2001. “X-Ray Diffraction Characterization on the Alignment Degree of Carbon Nanotubes.”

Chemical Physics Letters 344 (1–2): 13–17. doi:10.1016/S0009-2614(01)00671-6.

Castiglioni, Sara, Renzo Bagnati, Roberto Fanelli, Francesco Pomati, Davide Calamari, and Ettore Zuccato. 2006. “Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy.” *Environmental Science and Technology* 40 (1): 357–63. doi:10.1021/es050991m.

Castro, C., M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L’Hermite. 2010. “Dynamics of Catalyst Particle Formation and Multi-Walled Carbon Nanotube Growth in Aerosol-Assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition.” *Carbon* 48 (13). Elsevier Ltd: 3807–16. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.045.

Dai, Zhaohu, Luqi Liu, Xiaoying Qi, Jun Kuang, Yueguang Wei, Hongwei Zhu, and Zhong Zhang. 2016. “Three-Dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures.” *Scientific Reports* 6 (1). Nature Publishing Group: 18930. doi:10.1038/srep18930.

Dasgupta, Archi, Lakshmy Pulickal, Christopher Rotella, Yu Lei, and Mauricio Terrones. 2017. “Nano Today Covalent Three-Dimensional Networks of Graphene and Carbon Nanotubes: Synthesis and Environmental Applications.” *Nano Today* 12. Elsevier Ltd: 116–35. doi:10.1016/j.nantod.2016.12.011.

Dutta, Dhiraj, Rama Dubey, Jitendra Yadav, T. C. Shami, and K. U. Bhasker Rao. 2011. “Preparation of Spongy Microspheres Consisting of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes.” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 26 (2). Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences: 98–102. doi:10.1016/S1872-5805(11)60069-3.

Ferrari, A. C, and J. Robertson. 2000. “Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon.” *Physical Review B* 61 (20): 14095–107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.

- Ferrari, Andrea C. 2007. "Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects." *Solid State Communications* 143 (1–2): 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- Ghoranneviss, M., and A. Salar Elahi. 2016. "Review of Carbon Nanotubes Production by Thermal Chemical Vapor Deposition Technique." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 629 (1). Taylor & Francis: 158–64. doi:10.1080/15421406.2015.1107817.
- Gui, Xuchun, Hongbian Li, Kunlin Wang, Jinquan Wei, Yi Jia, Zhen Li, Lili Fan, Anyuan Cao, Hongwei Zhu, and Dehai Wu. 2011. "Recyclable Carbon Nanotube Sponges for Oil Absorption." *Acta Materialia* 59 (12). Acta Materialia Inc.: 4798–4804. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.022.
- Gui, Xuchun, Zhiqiang Lin, Zhiping Zeng, Kunlin Wang, Dehai Wu, and Zikang Tang. 2013. "Controllable Synthesis of Spongy Carbon Nanotube Blocks with Tunable Macro- and Microstructures." *Nanotechnology* 24 (8): 085705. doi:10.1088/0957-4484/24/8/085705.
- Heberer, T. 2002. "Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data." *Toxicology Letters* 131: 5–17. doi:10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- Hou, Peng-Xiang, Jinhong Du, Chang Liu, Wencai Ren, Esko I. Kauppinen, and Hui-Ming Cheng. 2017. "Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Produced by Chemical Vapor Deposition." *MRS Bulletin* 42 (11): 825–33. doi:10.1557/mrs.2017.238.
- Ian, R, and G M Howell. 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. doi:10.1201/9781420029253.ch8.
- Jakubus, Aleksandra, Monika Paszkiewicz, and Piotr Stepnowski. 2017. "Carbon Nanotubes Application in the Extraction Techniques of Pesticides: A Review." *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 47 (1). Taylor & Francis: 76–91. doi:10.1080/10408347.2016.1209105.
- Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, and Alan J. Guwy. 2009. "The

- Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters.” *Water Research* 43 (2). Elsevier Ltd: 363–80. doi:10.1016/j.watres.2008.10.047.
- Khan, Ayub, Jian Wang, Jun Li, Xiangxue Wang, Zhongshan Chen, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Yuantao Chen, and Xiangke Wang. 2017. “The Role of Graphene Oxide and Graphene Oxide-Based Nanomaterials in the Removal of Pharmaceuticals from Aqueous Media: A Review.” *Environmental Science and Pollution Research* 24 (9). Environmental Science and Pollution Research: 7938–58. doi:10.1007/s11356-017-8388-8.
- Kudarenko, I.P., S.A. Malykhin, A.S. Orekhov, A.P. Puzyr, V.I. Kleshch, R.R. Ismagilov, and A.N. Obraztsov. 2017. “Detonation Nanodiamond-Assisted Carbon Nanotube Growth by Hot Filament Chemical Vapor Deposition.” *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 1700286: 3–6. doi:10.1002/pssb.201700286.
- Lawal, Abdulazeez T. 2016. “Synthesis and Utilization of Carbon Nanotubes for Fabrication of Electrochemical Biosensors.” *Materials Research Bulletin* 73. Elsevier Ltd: 308–50. doi:10.1016/j.materresbull.2015.08.037.
- Li, Dongqi, Jin Zhang, Yujun He, Yan Qin, Yang Wei, Peng Liu, Lina Zhang, et al. 2017. “Scanning Electron Microscopy Imaging of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates.” *Nano Research* 10 (5): 1804–18. doi:10.1007/s12274-017-1505-7.
- Lin, Zhiqiang, Zhiping Zeng, Xuchun Gui, Zikang Tang, Mingchu Zou, and Anyuan Cao. 2016. “Carbon Nanotube Sponges, Aerogels, and Hierarchical Composites: Synthesis, Properties, and Energy Applications.” *Advanced Energy Materials* 6 (17). doi:10.1002/aenm.201600554.
- Mansfield, Elisabeth, Aparna Kar, and Stephanie A. Hooker. 2010. “Applications of TGA in Quality Control of SWCNTs.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1071–77. doi:10.1007/s00216-009-3319-2.

- Mauter, Meagan S., and Menachem Elimelech. 2008. "Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials." *Environmental Science and Technology* 42 (16): 5843–59. doi:10.1021/es8006904.
- Mertens, G, J. Elsen, M Rosário Veiga, José Aguiar, António Santos Silva, Fernanda Carvalho, Antonia Moropoulou, et al. 2006. *Physical Principles of Electron Microscopy. Cement and Concrete Research*. Vol. 36. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- Meysami, Seyyed Shayan, Frank Dillon, Antal A. Koós, Zabeada Aslam, and Nicole Grobert. 2013. "Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: I. Mapping the Reactor." *Carbon* 58: 159–69. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.044.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, Madhuri Dutta, and Nicole Grobert. 2015. "Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: III. Towards Upscaling." *Carbon* 88: 148–56. doi:10.1016/j.carbon.2015.02.045.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, and Nicole Grobert. 2013. "Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: II. An Analytical Study." *Carbon* 58: 151–58. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.041.
- Morelos-Gómez, Aarón, Sofia Magdalena Vega-Díaz, Viviana Jehová González, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, et al. 2012. "Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges." *ACS Nano* 6 (3): 2261–72. doi:10.1021/nn2043252.
- Morjan, I. P., I. Morjan, A. Ilie, M. Scarisoreanu, L. Gavrilă, F. Dumitrache, E. Vasile, R. Turcu, and C. Miron. 2017. "The Study of Nitrogen Inclusion in Carbon Nanotubes Obtained by Catalytic Laser-Induced Chemical Vapour Deposition (C-LCVD)." *Applied Surface Science* 425. Elsevier B.V.: 440–47. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.296.

- Muñoz-Sandoval, Emilio, Alejandro J. Cortes-López, Beatriz Flores-Gómez, Juan L. Fajardo-Díaz, Roque Sánchez-Salas, and Florentino López-Urías. 2017. "Carbon Sponge-Type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor." *Carbon* 115: 409–21. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.010.
- Omidvar, Maryam, Mohammad Soltanieh, Seyed Mahmoud Mousavi, Ehsan Saljoughi, Ahmad Moarefian, and Hoda Saffaran. 2015. "Preparation of Hydrophilic Nanofiltration Membranes for Removal of Pharmaceuticals from Water." *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 13 (1). ??? 42. doi:10.1186/s40201-015-0201-3.
- Pereira, Manuel Fernando R. 2010. "The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons" 150: 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.
- Popov, Valentin N. 2004. "Carbon Nanotubes: Properties and Application." *Materials Science and Engineering R: Reports* 43 (3): 61–102. doi:10.1016/j.mser.2003.10.001.
- Prasek, Jan, Jana Drbohlavova, Jana Chomoucka, Jaromir Hubalek, Ondrej Jasek, Vojtech Adam, and Rene Kizek. 2011. "Methods for Carbon Nanotubes Synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry* 21 (40): 15872. doi:10.1039/c1jm12254a.
- Qian, Yuqiang, Issam M. Ismail, and Andreas Stein. 2014. "Ultralight, High-Surface-Area, Multifunctional Graphene-Based Aerogels from Self-Assembly of Graphene Oxide and Resol." *Carbon* 68. Elsevier Ltd: 221–31. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.082.
- Rivera-Utrilla, José, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, and Raúl Ocampo-Pérez. 2013. "Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review." *Chemosphere* 93 (7). Elsevier Ltd: 1268–87. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- Romo-Herrera, J. M., M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, and V. Meunier. 2007. "Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New

- Materials.” *Nano Letters* 7 (3): 570–76. doi:10.1021/nl0622202.
- Shah, Khurshed A., and Bilal A. Tali. 2016. “Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapour Deposition: A Review on Carbon Sources, Catalysts and Substrates.” *Materials Science in Semiconductor Processing* 41. Elsevier: 67–82. doi:10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- Shan, Danna, Shubo Deng, Tianning Zhao, Gang Yu, Judith Winglee, and Mark R. Wiesner. 2016. “Preparation of Regenerable Granular Carbon Nanotubes by a Simple Heating-Filtration Method for Efficient Removal of Typical Pharmaceuticals.” *Chemical Engineering Journal* 294. Elsevier B.V.: 353–61. doi:10.1016/j.cej.2016.02.118.
- Silva-Pereira, Hector. 2017. “Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM).” *LINAN Laboratorio Nacional de Investigaciones En Nanociencias y Nanotecnología IPICYT*. http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html.
- Singh, Dilip K., P. K. Iyer, and P. K. Giri. 2010. “Diameter Dependence of Interwall Separation and Strain in Multiwalled Carbon Nanotubes Probed by X-Ray Diffraction and Raman Scattering Studies.” *Diamond and Related Materials* 19 (10). Elsevier B.V.: 1281–88. doi:10.1016/j.diamond.2010.06.003.
- Singh, Kunwar P., Arun K. Singh, Uday Veer Singh, and Priyanka Verma. 2012. “Optimizing Removal of Ibuprofen from Water by Magnetic Nanocomposite Using Box-Behnken Design.” *Environmental Science and Pollution Research* 19 (3): 724–38. doi:10.1007/s11356-011-0611-4.
- Sloboda, Eliane, Angela Di, Bernardo Dantas, Luiz Di, and Eny Maria. 2013. “Chemosph Ere Removal of Diclofenac by Conventional Drinking Water Treatment Processes and Granular Activated Carbon Filtration.” *Chemosphere* 92 (2). Elsevier Ltd: 184–91. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.010.
- Smirnova, I., J. Mamic, and W. Arlt. 2003. “Adsorption of Drugs on Silica Aerogels.” *Langmuir* 19 (20): 8521–25. doi:10.1021/la0345587.

- Sun, Ya-Ping, Kefu Fu, Yi Lin, and Weijie Huang. 2002. "Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications." *Accounts of Chemical Research* 35 (12): 1096–1104. doi:10.1021/ar010160v.
- Terrones, Mauricio. 2003. "Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes." *Annual Review of Materials Research* 33 (1): 419–501. doi:10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- Volder, Michael F.L. De, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, and A. John Hart. 2013. "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications." *Science* 339 (6119): 535–39. doi:10.1126/science.1222453.
- Wang, Lilin, Dongqiang Zhu, Jingwen Chen, Yongsheng Chen, and Wei Chen. 2017. "Enhanced Adsorption of Aromatic Chemicals on Boron and Nitrogen Co-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes." *Environ. Sci.: Nano* 4 (3). Royal Society of Chemistry: 558–64. doi:10.1039/C6EN00590J.
- Wepasnick, Kevin A., Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. 2010. "Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube Surfaces." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1003–14. doi:10.1007/s00216-009-3332-5.
- Wu, Zhen Yu, Chao Li, Hai Wei Liang, Yu Ning Zhang, Xin Wang, Jia Fu Chen, and Shu Hong Yu. 2014. "Carbon Nanofiber Aerogels for Emergent Cleanup of Oil Spillage and Chemical Leakage under Harsh Conditions." *Scientific Reports* 3 (12 L): 1–6. doi:10.1038/srep04079.
- Yadav, Manishkumar D., Kinshuk Dasgupta, Ashwin W. Patwardhan, and Jyeshtharaj B. Joshi. 2017. "High Performance Fibers from Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications in Composites—A Review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (44): 12407–37. doi:10.1021/acs.iecr.7b02269.
- Yan, Jin, Ji Lai Gong, Guang Ming Zeng, Biao Song, Peng Zhang, Hong Yu Liu, Shuang Yan Huan, and Xiao Dong Li. 2017. "Carbon Nanotube-Impeded

- Transport of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Xiangjiang Sediments.” *Journal of Colloid and Interface Science* 498. Elsevier Inc.: 229–38. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.023.
- Yan, Yibo, Jianwei Miao, Zhihong Yang, Fang-Xing Xiao, Hong Bin Yang, Bin Liu, and Yanhui Yang. 2015. “Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications.” *Chem. Soc. Rev.* 44 (10). Royal Society of Chemistry: 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.
- Yang, Xin, Riley C. Flowers, Howard S. Weinberg, and Philip C. Singer. 2011. “Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant.” *Water Research* 45 (16). Elsevier Ltd: 5218–28. doi:10.1016/j.watres.2011.07.026.
- Yu, Baowei, Jing Xu, Jia Hui Liu, Sheng Tao Yang, Jianbin Luo, Qinghan Zhou, Jing Wan, Rong Liao, Haifang Wang, and Yuanfang Liu. 2013. “Adsorption Behavior of Copper Ions on Graphene Oxide-Chitosan Aerogel.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4). Elsevier B.V.: 1044–50. doi:10.1016/j.jece.2013.08.017.
- Yu, Jin Gang, Xiu Hui Zhao, Hua Yang, Xiao Hong Chen, Qiaoqin Yang, Lin Yan Yu, Jian Hui Jiang, and Xiao Qing Chen. 2014. “Aqueous Adsorption and Removal of Organic Contaminants by Carbon Nanotubes.” *Science of the Total Environment* 482–483 (1). Elsevier B.V.: 241–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.129.
- Zaib, Qammer, Bilal Mansoor, and Farrukh Ahmad. 2013. “Photo-Regenerable Multi-Walled Carbon Nanotube Membranes for the Removal of Pharmaceutical Micropollutants from Water.” *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (8): 1582. doi:10.1039/c3em00150d.
- Abdulkareem, A.S., I. Kariim, M.T. Bankole, J.O. Tijani, T.F. Abodunrin, and S.C. Olu. 2017. “Synthesis and Characterization of Tri-Metallic Fe–Co–Ni Catalyst Supported on CaCO₃ for Multi-Walled Carbon Nanotubes Growth

- via Chemical Vapor Deposition Technique.” *Arabian Journal for Science and Engineering* 42 (10): 4365–81. doi:10.1007/s13369-017-2478-2.
- Ali, Imran, Zeid A. Al-Othman, and Abdulrahman Alwarthan. 2016. “Synthesis of Composite Iron Nano Adsorbent and Removal of Ibuprofen Drug Residue from Water.” *Journal of Molecular Liquids* 219. Elsevier B.V.: 858–64. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.031.
- Anastopoulos, Ioannis, Vasileios A. Anagnostopoulos, Amit Bhatnagar, Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas. 2017. “A Review for Chromium Removal by Carbon Nanotubes.” *Chemistry and Ecology* 33 (6). Taylor & Francis: 572–88. doi:10.1080/02757540.2017.1328503.
- Bahamon, Daniel, Leticia Carro, Sonia Guri, and Lourdes F. Vega. 2017. “Computational Study of Ibuprofen Removal from Water by Adsorption in Realistic Activated Carbons.” *Journal of Colloid and Interface Science* 498. Elsevier Inc.: 323–34. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.068.
- Beltrán, Fernando J., Pablo Pocostales, Pedro Alvarez, and Ana Oropesa. 2009. “Diclofenac Removal from Water with Ozone and Activated Carbon.” *Journal of Hazardous Materials* 163 (2–3): 768–76. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.033.
- Bhadra, Biswa Nath, Imteaz Ahmed, Sunghwan Kim, and Sung Hwa Jung. 2017. “Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon.” *Chemical Engineering Journal* 314. Elsevier B.V.: 50–58. doi:10.1016/j.cej.2016.12.127.
- Bhushan, Bharat, and Yong Chae Jung. 2011. “Natural and Biomimetic Artificial Surfaces for Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, and Drag Reduction.” *Progress in Materials Science* 56 (1). Elsevier Ltd: 1–108. doi:10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- Bianco, Alberto, Kostas Kostarelos, and Maurizio Prato. 2005. “Applications of Carbon Nanotubes in Drug Delivery.” *Current Opinion in Chemical Biology* 9 (6): 674–79. doi:10.1016/j.cbpa.2005.10.005.

- Bulusheva, L. G., A. V. Okotrub, Yu. V. Fedoseeva, A. G. Kurennya, I. P. Asanov, O. Y. Vilkov, A. A. Koós, and N. Grobert. 2015. "Controlling Pyridinic, Pyrrolic, Graphitic, and Molecular Nitrogen in Multi-Wall Carbon Nanotubes Using Precursors with Different N/C Ratios in Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (37): 23741–47. doi:10.1039/C5CP01981H.
- Campos-Delgado, J., Y. A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, et al. 2009. "Thermal Stability Studies of CVD-Grown Graphene Nanoribbons: Defect Annealing and Loop Formation." *Chemical Physics Letters* 469 (1–3). Elsevier B.V.: 177–82. doi:10.1016/j.cplett.2008.12.082.
- Cao, Anyuan, Cailu Xu, Ji Liang, Dehai Wu, and Bingqing Wei. 2001. "X-Ray Diffraction Characterization on the Alignment Degree of Carbon Nanotubes." *Chemical Physics Letters* 344 (1–2): 13–17. doi:10.1016/S0009-2614(01)00671-6.
- Castiglioni, Sara, Renzo Bagnati, Roberto Fanelli, Francesco Pomati, Davide Calamari, and Ettore Zuccato. 2006. "Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy." *Environmental Science and Technology* 40 (1): 357–63. doi:10.1021/es050991m.
- Castro, C., M. Pinault, S. Coste-Leconte, D. Porterat, N. Bendiab, C. Reynaud, and M. Mayne-L'Hermite. 2010. "Dynamics of Catalyst Particle Formation and Multi-Walled Carbon Nanotube Growth in Aerosol-Assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition." *Carbon* 48 (13). Elsevier Ltd: 3807–16. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.045.
- Dai, Zhaohe, Luqi Liu, Xiaoying Qi, Jun Kuang, Yueguang Wei, Hongwei Zhu, and Zhong Zhang. 2016. "Three-Dimensional Sponges with Super Mechanical Stability: Harnessing True Elasticity of Individual Carbon Nanotubes in Macroscopic Architectures." *Scientific Reports* 6 (1). Nature Publishing Group: 18930. doi:10.1038/srep18930.

- Dasgupta, Archi, Lakshmy Pulickal, Christopher Rotella, Yu Lei, and Mauricio Terrones. 2017. "Nano Today Covalent Three-Dimensional Networks of Graphene and Carbon Nanotubes: Synthesis and Environmental Applications." *Nano Today* 12. Elsevier Ltd: 116–35. doi:10.1016/j.nantod.2016.12.011.
- Dutta, Dhiraj, Rama Dubey, Jitendra Yadav, T. C. Shami, and K. U. Bhasker Rao. 2011. "Preparation of Spongy Microspheres Consisting of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes." *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 26 (2). Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences: 98–102. doi:10.1016/S1872-5805(11)60069-3.
- Ferrari, A. C, and J. Robertson. 2000. "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon." *Physical Review B* 61 (20): 14095–107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- Ferrari, Andrea C. 2007. "Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects." *Solid State Communications* 143 (1–2): 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- Ghoranneviss, M., and A. Salar Elahi. 2016. "Review of Carbon Nanotubes Production by Thermal Chemical Vapor Deposition Technique." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 629 (1). Taylor & Francis: 158–64. doi:10.1080/15421406.2015.1107817.
- Gui, Xuchun, Hongbian Li, Kunlin Wang, Jinqun Wei, Yi Jia, Zhen Li, Lili Fan, Anyuan Cao, Hongwei Zhu, and Dehai Wu. 2011. "Recyclable Carbon Nanotube Sponges for Oil Absorption." *Acta Materialia* 59 (12). Acta Materialia Inc.: 4798–4804. doi:10.1016/j.actamat.2011.04.022.
- Gui, Xuchun, Zhiqiang Lin, Zhiping Zeng, Kunlin Wang, Dehai Wu, and Zikang Tang. 2013. "Controllable Synthesis of Spongy Carbon Nanotube Blocks with Tunable Macro- and Microstructures." *Nanotechnology* 24 (8): 085705. doi:10.1088/0957-4484/24/8/085705.
- Heberer, T. 2002. "Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in

- the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data.” *Toxicology Letters* 131: 5–17. doi:10.1016/S0378-4274(02)00041-3.
- Hou, Peng-Xiang, Jinhong Du, Chang Liu, Wencai Ren, Esko I. Kauppinen, and Hui-Ming Cheng. 2017. “Applications of Carbon Nanotubes and Graphene Produced by Chemical Vapor Deposition.” *MRS Bulletin* 42 (11): 825–33. doi:10.1557/mrs.2017.238.
- Ian, R, and G M Howell. 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy*. Lewis, Ian R. Edwards, Howell G. M. doi:10.1201/9781420029253.ch8.
- Jakubus, Aleksandra, Monika Paszkiewicz, and Piotr Stepnowski. 2017. “Carbon Nanotubes Application in the Extraction Techniques of Pesticides: A Review.” *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 47 (1). Taylor & Francis: 76–91. doi:10.1080/10408347.2016.1209105.
- Kasprzyk-Hordern, Barbara, Richard M. Dinsdale, and Alan J. Guwy. 2009. “The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs during Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters.” *Water Research* 43 (2). Elsevier Ltd: 363–80. doi:10.1016/j.watres.2008.10.047.
- Khan, Ayub, Jian Wang, Jun Li, Xiangxue Wang, Zhongshan Chen, Ahmed Alsaedi, Tasawar Hayat, Yuantao Chen, and Xiangke Wang. 2017. “The Role of Graphene Oxide and Graphene Oxide-Based Nanomaterials in the Removal of Pharmaceuticals from Aqueous Media: A Review.” *Environmental Science and Pollution Research* 24 (9). Environmental Science and Pollution Research: 7938–58. doi:10.1007/s11356-017-8388-8.
- Kudarenko, I.P., S.A. Malykhin, A.S. Orekhov, A.P. Puzyr, V.I. Kleshch, R.R. Ismagilov, and A.N. Obraztsov. 2017. “Detonation Nanodiamond-Assisted Carbon Nanotube Growth by Hot Filament Chemical Vapor Deposition.” *Physica Status Solidi (B) Basic Research* 1700286: 3–6. doi:10.1002/pssb.201700286.
- Lawal, Abdulazeez T. 2016. “Synthesis and Utilization of Carbon Nanotubes for

- Fabrication of Electrochemical Biosensors.” *Materials Research Bulletin* 73. Elsevier Ltd: 308–50. doi:10.1016/j.materresbull.2015.08.037.
- Li, Dongqi, Jin Zhang, Yujun He, Yan Qin, Yang Wei, Peng Liu, Lina Zhang, et al. 2017. “Scanning Electron Microscopy Imaging of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates.” *Nano Research* 10 (5): 1804–18. doi:10.1007/s12274-017-1505-7.
- Lin, Zhiqiang, Zhiping Zeng, Xuchun Gui, Zikang Tang, Mingchu Zou, and Anyuan Cao. 2016. “Carbon Nanotube Sponges, Aerogels, and Hierarchical Composites: Synthesis, Properties, and Energy Applications.” *Advanced Energy Materials* 6 (17). doi:10.1002/aenm.201600554.
- Mansfield, Elisabeth, Aparna Kar, and Stephanie A. Hooker. 2010. “Applications of TGA in Quality Control of SWCNTs.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1071–77. doi:10.1007/s00216-009-3319-2.
- Mauter, Meagan S., and Menachem Elimelech. 2008. “Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials.” *Environmental Science and Technology* 42 (16): 5843–59. doi:10.1021/es8006904.
- Mertens, G, J. Elsen, M Rosário Veiga, José Aguiar, António Santos Silva, Fernanda Carvalho, Antonia Moropoulou, et al. 2006. *Physical Principles of Electron Microscopy. Cement and Concrete Research*. Vol. 36. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.006.
- Meysami, Seyyed Shayan, Frank Dillon, Antal A. Koós, Zabeada Aslam, and Nicole Grobert. 2013. “Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: I. Mapping the Reactor.” *Carbon* 58: 159–69. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.044.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, Madhuri Dutta, and Nicole Grobert. 2015. “Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: III. Towards Upscaling.” *Carbon* 88: 148–56. doi:10.1016/j.carbon.2015.02.045.
- Meysami, Seyyed Shayan, Antal A. Koós, Frank Dillon, and Nicole Grobert. 2013.

“Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition Synthesis of Multi-Wall Carbon Nanotubes: II. An Analytical Study.” *Carbon* 58: 151–58. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.041.

Morelos-Gómez, Aarón, Sofia Magdalena Vega-Díaz, Viviana Jehová González, Ferdinando Tristán-López, Rodolfo Cruz-Silva, Kazunori Fujisawa, Hiroyuki Muramatsu, et al. 2012. “Clean Nanotube Unzipping by Abrupt Thermal Expansion of Molecular Nitrogen: Graphene Nanoribbons with Atomically Smooth Edges.” *ACS Nano* 6 (3): 2261–72. doi:10.1021/nn2043252.

Morjan, I. P., I. Morjan, A. Ilie, M. Scarisoreanu, L. Gavrilă, F. Dumitrache, E. Vasile, R. Turcu, and C. Miron. 2017. “The Study of Nitrogen Inclusion in Carbon Nanotubes Obtained by Catalytic Laser-Induced Chemical Vapour Deposition (C-LCVD).” *Applied Surface Science* 425. Elsevier B.V.: 440–47. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.296.

Muñoz-Sandoval, Emilio, Alejandro J. Cortes-López, Beatriz Flores-Gómez, Juan L. Fajardo-Díaz, Roque Sánchez-Salas, and Florentino López-Urías. 2017. “Carbon Sponge-Type Nanostructures Based on Coaxial Nitrogen-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Grown by CVD Using Benzylamine as Precursor.” *Carbon* 115: 409–21. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.010.

Omidvar, Maryam, Mohammad Soltanieh, Seyed Mahmoud Mousavi, Ehsan Saljoughi, Ahmad Moarefian, and Hoda Saffaran. 2015. “Preparation of Hydrophilic Nanofiltration Membranes for Removal of Pharmaceuticals from Water.” *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 13 (1). ??? 42. doi:10.1186/s40201-015-0201-3.

Pereira, Manuel Fernando R. 2010. “The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons” 150: 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010.

Popov, Valentin N. 2004. “Carbon Nanotubes: Properties and Application.” *Materials Science and Engineering R: Reports* 43 (3): 61–102. doi:10.1016/j.mser.2003.10.001.

Prasek, Jan, Jana Drbohlavová, Jana Chomoucká, Jaromír Hubálek, Ondřej Jasek,

- Vojtech Adam, and Rene Kizek. 2011. "Methods for Carbon Nanotubes Synthesis—review." *Journal of Materials Chemistry* 21 (40): 15872. doi:10.1039/c1jm12254a.
- Qian, Yuqiang, Issam M. Ismail, and Andreas Stein. 2014. "Ultralight, High-Surface-Area, Multifunctional Graphene-Based Aerogels from Self-Assembly of Graphene Oxide and Resol." *Carbon* 68. Elsevier Ltd: 221–31. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.082.
- Rivera-Utrilla, José, Manuel Sánchez-Polo, María Ángeles Ferro-García, Gonzalo Prados-Joya, and Raúl Ocampo-Pérez. 2013. "Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review." *Chemosphere* 93 (7). Elsevier Ltd: 1268–87. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
- Romo-Herrera, J. M., M. Terrones, H. Terrones, S. Dag, and V. Meunier. 2007. "Covalent 2D and 3D Networks from 1D Nanostructures: Designing New Materials." *Nano Letters* 7 (3): 570–76. doi:10.1021/nl0622202.
- Shah, Khurshed A., and Bilal A. Tali. 2016. "Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapour Deposition: A Review on Carbon Sources, Catalysts and Substrates." *Materials Science in Semiconductor Processing* 41. Elsevier: 67–82. doi:10.1016/j.mssp.2015.08.013.
- Shan, Danna, Shubo Deng, Tianning Zhao, Gang Yu, Judith Winglee, and Mark R. Wiesner. 2016. "Preparation of Regenerable Granular Carbon Nanotubes by a Simple Heating-Filtration Method for Efficient Removal of Typical Pharmaceuticals." *Chemical Engineering Journal* 294. Elsevier B.V.: 353–61. doi:10.1016/j.cej.2016.02.118.
- Silva-Pereira, Hector. 2017. "Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM)." *LINAN Laboratorio Nacional de Investigaciones En Nanociencias y Nanotecnología IPICYT*. http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_HR-TEM.html.
- Singh, Dilip K., P. K. Iyer, and P. K. Giri. 2010. "Diameter Dependence of Interwall Separation and Strain in Multiwalled Carbon Nanotubes Probed by X-Ray

- Diffraction and Raman Scattering Studies.” *Diamond and Related Materials* 19 (10). Elsevier B.V.: 1281–88. doi:10.1016/j.diamond.2010.06.003.
- Singh, Kunwar P., Arun K. Singh, Uday Veer Singh, and Priyanka Verma. 2012. “Optimizing Removal of Ibuprofen from Water by Magnetic Nanocomposite Using Box-Behnken Design.” *Environmental Science and Pollution Research* 19 (3): 724–38. doi:10.1007/s11356-011-0611-4.
- Sloboda, Eliane, Angela Di, Bernardo Dantas, Luiz Di, and Eny Maria. 2013. “Chemosph Ere Removal of Diclofenac by Conventional Drinking Water Treatment Processes and Granular Activated Carbon Filtration.” *Chemosphere* 92 (2). Elsevier Ltd: 184–91. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.010.
- Smirnova, I., J. Mamic, and W. Arlt. 2003. “Adsorption of Drugs on Silica Aerogels.” *Langmuir* 19 (20): 8521–25. doi:10.1021/la0345587.
- Sun, Ya-Ping, Kefu Fu, Yi Lin, and Weijie Huang. 2002. “Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications.” *Accounts of Chemical Research* 35 (12): 1096–1104. doi:10.1021/ar010160v.
- Terrones, Mauricio. 2003. “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes.” *Annual Review of Materials Research* 33 (1): 419–501. doi:10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- Volder, Michael F.L. De, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, and A. John Hart. 2013. “Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications.” *Science* 339 (6119): 535–39. doi:10.1126/science.1222453.
- Wang, Lilin, Dongqiang Zhu, Jingwen Chen, Yongsheng Chen, and Wei Chen. 2017. “Enhanced Adsorption of Aromatic Chemicals on Boron and Nitrogen Co-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes.” *Environ. Sci.: Nano* 4 (3). Royal Society of Chemistry: 558–64. doi:10.1039/C6EN00590J.
- Wepasnick, Kevin A., Billy A. Smith, Julie L. Bitter, and D. Howard Fairbrother. 2010. “Chemical and Structural Characterization of Carbon Nanotube

- Surfaces.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (3): 1003–14. doi:10.1007/s00216-009-3332-5.
- Wu, Zhen Yu, Chao Li, Hai Wei Liang, Yu Ning Zhang, Xin Wang, Jia Fu Chen, and Shu Hong Yu. 2014. “Carbon Nanofiber Aerogels for Emergent Cleanup of Oil Spillage and Chemical Leakage under Harsh Conditions.” *Scientific Reports* 3 (12 L): 1–6. doi:10.1038/srep04079.
- Yadav, Manishkumar D., Kinshuk Dasgupta, Ashwin W. Patwardhan, and Jyeshtharaj B. Joshi. 2017. “High Performance Fibers from Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications in Composites—A Review.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (44): 12407–37. doi:10.1021/acs.iecr.7b02269.
- Yan, Jin, Ji Lai Gong, Guang Ming Zeng, Biao Song, Peng Zhang, Hong Yu Liu, Shuang Yan Huan, and Xiao Dong Li. 2017. “Carbon Nanotube-Impeded Transport of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Xiangjiang Sediments.” *Journal of Colloid and Interface Science* 498. Elsevier Inc.: 229–38. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.023.
- Yan, Yibo, Jianwei Miao, Zhihong Yang, Fang-Xing Xiao, Hong Bin Yang, Bin Liu, and Yanhui Yang. 2015. “Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications.” *Chem. Soc. Rev.* 44 (10). Royal Society of Chemistry: 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.
- Yang, Xin, Riley C. Flowers, Howard S. Weinberg, and Philip C. Singer. 2011. “Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant.” *Water Research* 45 (16). Elsevier Ltd: 5218–28. doi:10.1016/j.watres.2011.07.026.
- Yu, Baowei, Jing Xu, Jia Hui Liu, Sheng Tao Yang, Jianbin Luo, Qinghan Zhou, Jing Wan, Rong Liao, Haifang Wang, and Yuanfang Liu. 2013. “Adsorption Behavior of Copper Ions on Graphene Oxide-Chitosan Aerogel.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (4). Elsevier B.V.: 1044–50. doi:10.1016/j.jece.2013.08.017.

- Yu, Jin Gang, Xiu Hui Zhao, Hua Yang, Xiao Hong Chen, Qiaoqin Yang, Lin Yan Yu, Jian Hui Jiang, and Xiao Qing Chen. 2014. "Aqueous Adsorption and Removal of Organic Contaminants by Carbon Nanotubes." *Science of the Total Environment* 482–483 (1). Elsevier B.V.: 241–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.129.
- Zaib, Qammer, Bilal Mansoor, and Farrukh Ahmad. 2013. "Photo-Regenerable Multi-Walled Carbon Nanotube Membranes for the Removal of Pharmaceutical Micropollutants from Water." *Environmental Science: Processes & Impacts* 15 (8): 1582. doi:10.1039/c3em00150d.