

Preparación de nanotubos de carbono dopado con nitrógeno decorado con magnetita por técnica de coprecipitación

Luis-Alberto Romero-Orellana^a, Mercedes-Teresita Oropeza-Guzmán^a, Gabriel Alonso-Núñez^b, Luis-Alberto Estudillo-Wong^c, Yadira Gochi-Ponce^a.

^aTecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, CP 22500 Tijuana, B.C., México.

^bCentro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México (CNYN-UNAM), Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP 22800 Ensenada, B.C., México.

^cLaboratorio de Electroquímica Ambiental y de Materiales, Departamento de Biociencias e Ingeniería, CIEMAD, Instituto Politécnico Nacional, Calle 30 de Junio de 1520 s/n, Barrio la Laguna Ticomán Alcaldía GAM, C.P. 07340 Ciudad de México, México.

Resumen

Actualmente los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno han demostrado ser altamente efectivos para la reacción de reducción de oxígeno. En este estudio, se sintetizó un compuesto de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno decorados con magnetita para su aplicación como catalizador en la degradación de contaminantes emergentes disueltos en agua. Se utilizó la técnica de coprecipitación para obtener el compuesto, combinando sales de Fe^{2+} , Fe^{3+} y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en agua a $75\text{ }^{\circ}C$ añadiendo hidróxido de amonio para precipitar la magnetita. El compuesto resultante fue caracterizado mediante análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. El análisis termogravimétrico reveló que la magnetita perdió aproximadamente un 4% de su masa debido a la humedad, mientras que los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno experimentaron una descomposición completa a $552.40\text{ }^{\circ}C$. El nanocatalizador N-MWCNT- Fe_3O_4 perdió el 47.4 % de su masa a $541.01\text{ }^{\circ}C$, lo que sugiere la influencia de la magnetita en su estabilidad térmica. La microscopía electrónica de transmisión mostró que las nanopartículas de Fe_3O_4 tenían forma esférica y se agrupaban debido a su naturaleza magnética, mientras que el nanocatalizador N-MWCNT- Fe_3O_4 presentaba una estructura similar a la de un bambú debido al dopado de nitrógeno. El tamaño de partícula de la magnetita y en nanocompuesto de N-MWCNT- Fe_3O_4 fue de 16 nm aproximadamente.

En la caracterización por difracción de rayos X se identifica el patrón correspondiente a la estructura cristalina cubica de la magnetita y el plano grafito (002) debido a los nanotubos de carbono.

Palabras clave: Coprecipitación, dopado con nitrógeno, magnetita, nanotubos de carbono.

Abstract

Currently, nitrogen-doped carbon nanotubes have proven to be highly effective for the oxygen reduction reaction. In this study, a magnetite-decorated nitrogen-doped carbon nanotube composite was synthesized for application as a catalyst in the degradation of emerging contaminants dissolved in water. The co-precipitation technique was used for the compound, combining sales of Fe^{2+} , Fe^{3+} , and doped carbon nanotubes with obtaining nitrogen in water at $75\text{ }^{\circ}C$ by adding ammonium hydroxide to precipitate the magnetite. The resulting composite was characterized by thermogravimetric analysis, transmission electron microscopy, and Complete breakdown at $552.40^{\circ}C$. The N-MWCNT- Fe_3O_4 nanocatalyst lost 47.4% of its mass at $541.01\text{ }^{\circ}C$, suggesting the influence of magnetite on its thermal stability. Transmission electron microscopy showed that the Fe_3O_4 nanoparticles were spherical and clustered due to their magnetic nature, while the N-MWCNT- Fe_3O_4 nanocatalyst exhibited a bamboo-like structure due to nitrogen doping. The particle size of the magnetite and N-MWCNT- Fe_3O_4 nanocomposite was approximately 16 nm. In the characterization by X-ray diffraction, the pattern corresponding to the cubic crystalline structure of magnetite and the graphite plane (002) due to carbon nanotubes is identified.

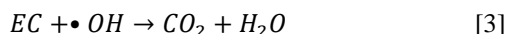
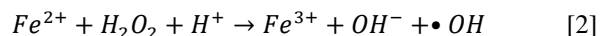
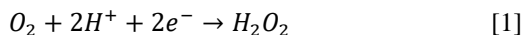
Keywords: Carbon nanotubes, co-precipitation, magnetite, N-doped.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la contaminación del agua ha aumentado principalmente debido a varios factores. Uno de los principales es el crecimiento demográfico y urbano, que conlleva una mayor demanda de agua para consumo humano, industrial y agrícola [1]. Esto resulta en un aumento de la descarga de aguas residuales, que a menudo contienen una variedad de contaminantes químicos y biológicos. La tecnología de procesos electroquímicos de oxidación avanzada se emplea para la degradación de contaminantes emergentes en el agua. Esta técnica implica diversos métodos, como la electrooxidación, electro-Fenton, fotoelectro-Fenton y fotoelectro-Fenton, los cuales son altamente efectivos en la eliminación de contaminantes químicos presentes en el agua [2].

Los nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con magnetita han generado un notable interés debido a su proceso de síntesis altamente eficiente mediante coprecipitación, así como a su amplio potencial en diversas aplicaciones relacionadas con la degradación de contaminantes emergentes, particularmente en el ámbito farmacéutico y de cuidado de la piel o compuestos orgánicos persistentes [3]. Estos nanotubos exhiben características excepcionales que los posicionan como una opción altamente efectiva para abordar la eliminación de contaminantes presentes en el agua y otros entornos ambientales, debido que

genera la reacción de reducción de oxígeno y la reacción Fenton (Ec. 1-2) [4], en el cual general radicales hidroxilos que degradan los contaminantes emergentes hasta su mineralización (Ec.3) [5].



En este trabajo, se realizó la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno y decorados con magnetita mediante la reacción de coprecipitación de sales de $[Fe^{2+}, Fe^{3+}]$. Posteriormente, se procedió a la caracterización fisicoquímica del material mediante análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X para determinar su estabilidad térmica, tamaño de partícula y morfología y estructura cristalina.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico adquiridos en Sigma-Aldrich, bencilamina 99.5%, ferroceno 98%, sulfato ferroso 99% ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), sulfato férrico 79.2% ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$), hidróxido de amonio 30% (NH_4OH), y agua desionizada con una conductividad específica de $2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$.

2.2 Síntesis del nanocatalizador.

La síntesis de nanotubos de carbono dopado con nitrógeno y decorados con magnetita se llevó a cabo utilizando la técnica de coprecipitación. En primer lugar, se sintetizaron los nanotubos de carbono dopado con nitrógeno mediante pirólisis en un reactor de deposición química de vapor, utilizando un 2.5 % en peso de ferroceno en 10 mL de bencilamina con un flujo de argón de 0.5 L/min [6]. Posteriormente, se preparó el nanocomposito magnético suspendiendo 100 mg de nanotubos de carbono dopado con nitrógeno en 20 mL de agua desionizada, a la que se añadieron 0.5 mmol de sulfato ferroso y 1 mmol de sulfato férrico [7]. La reacción se llevó a cabo a 75 °C bajo una atmósfera de argón y agitación constante. Luego, se agregó 1 mL de solución acuosa de NH_4OH al 8 M para precipitar la magnetita durante 30 minutos. Finalmente, el precipitado se aisló mediante decantación magnética, realizando lavados con agua desionizada y etanol en tres ocasiones. El producto se dejó secar en un horno a 50 °C durante 24 horas y se etiquetó como N-MWCNT- Fe_3O_4 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

El análisis termogravimétrico es una técnica para identificar la pérdida de masa del material, así como el porcentaje de material que no se degrada a altas temperaturas o su estabilidad térmica. Para el análisis de TGA se utilizó un TA instruments Q600-SDT con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera de aire. En la Figura 1 se presenta el análisis termogravimétrico de los materiales examinados, donde se observó una disminución en la masa de cada muestra a medida que aumentaba la temperatura. La magnetita exhibió una pérdida de masa del 4 %, lo cual puede atribuirse a la presencia de humedad en el material. Por otro lado, los nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno mostraron una pérdida del 100 % de su masa a una temperatura de 552.40 °C, indicando una descomposición térmica completa de los nanotubos. En cuanto al composito, se evidenció una pérdida de masa considerable. El composito N-MWCNT- Fe_3O_4 perdió el 47.4 % de su masa a una temperatura de 541.01 °C. La reducción de peso observada en el composito puede atribuirse a una combinación de factores, que incluyen la descomposición térmica de los nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno y la oxidación de la magnetita decorativa. Además, el porcentaje de pérdida de masa observado sugiere una influencia significativa de la cantidad de magnetita decorativa en la estabilidad térmica del composito, lo que indica la interacción de la magnetita en los nanotubos de carbono dopado con nitrógeno [8].

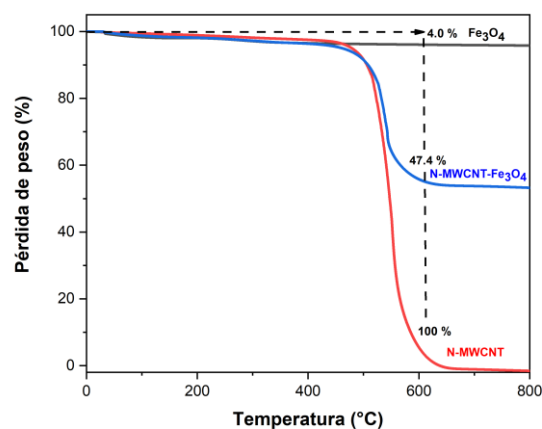


Figura 1. Curva TGA de Fe_3O_4 (negro), nanotubos de carbono dopado con nitrógeno (rojo) y N-MWCNT- Fe_3O_4 (azul).

La microestructura y morfología de los materiales nanoestructurados son aspectos críticos que influyen en su rendimiento y aplicaciones en diversas áreas. Los análisis de microscopía electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio JEOL-2010. La Figura 2 muestra la microestructura y morfología de las nanopartículas de Fe_3O_4 (Fig. 2a) y del composito N-MWCNT- Fe_3O_4 (Fig. 2b), utilizando microscopía electrónica de transmisión y procesamiento digital con el software ImageJ. Se observó que las nanopartículas de Fe_3O_4 tienen una forma esférica y

tienden a agruparse debido a su naturaleza magnética. Además, se identificó que el compuesto N-MWCNT-Fe₃O₄ muestra una estructura repetitiva similar a la de un bambú, atribuida al dopado de nitrógeno en los MWCNT. Este descubrimiento es relevante, ya que sugiere la viabilidad de diseñar materiales nanoestructurados con estructuras complejas y controladas. El análisis del tamaño de partícula de la magnetita mediante el procesamiento digital con el software ImageJ reveló que tanto las nanopartículas de Fe₃O₄ como el compuesto N-MWCNT-Fe₃O₄ poseen un tamaño de nanopartícula similar, de 16 nm aproximadamente. Esto sugiere que la metodología de síntesis empleada es reproducible y que se puede obtener el mismo tamaño de la magnetita de manera consistente [9].

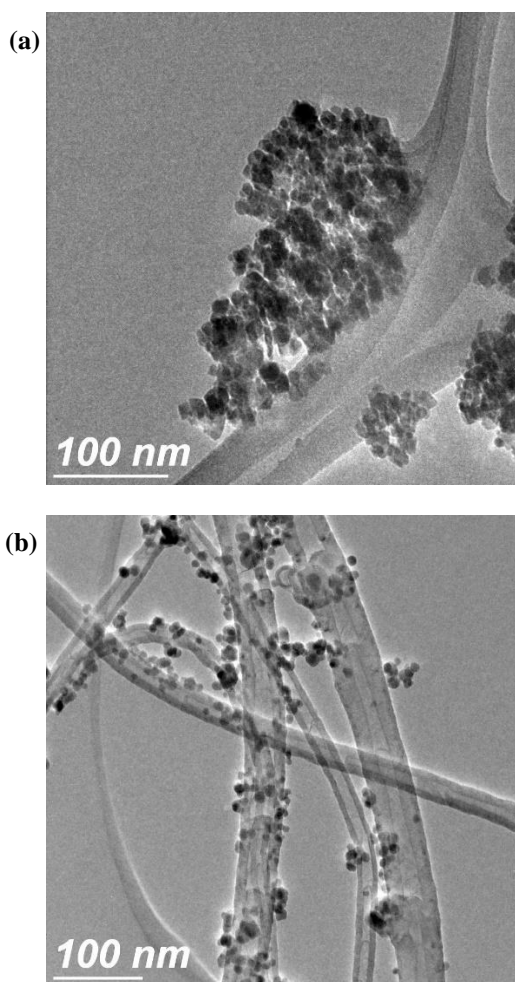


Figura 2. Imágenes TEM de a) Fe₃O₄ y b) N-MWCNT-Fe₃O₄

La difracción de rayos X es una técnica que utiliza rayos X para estudiar la estructura de los materiales. Los patrones de difracción de rayos X en polvo (XRD) se tomaron en un difractómetro Philips X'PERT MPD utilizando radiación Cu-K α ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$), en un rango de modo de escaneo continuo de 10-80°, con un tamaño de paso de 0.05°. El patrón de rayos-X de polvo se muestra en la Figura 3, los principales picos de

difracción para Fe₃O₄ a 30.2°, 35.5°, 43.2°, 53.6, 57.2° y 62.8° correspondiente a los planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) y (440), (JCPDS No. 87-2334) respectivamente [10-11]. Para los nanotubos de carbono dopado con nitrógeno los picos de difracción a 26.2° y 43.7° correspondiente a los planos grafiticos (002) y (101), (JCPDS No. 41-1487).

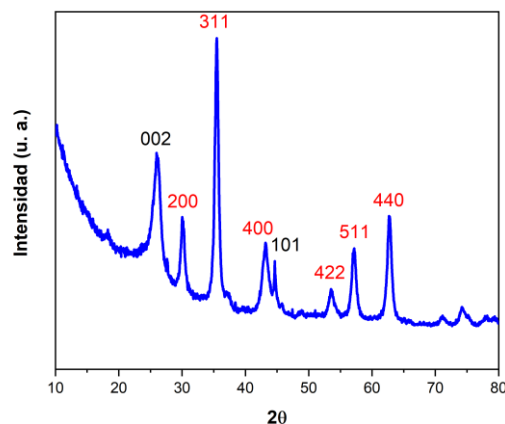


Figura 3. Patrón de rayos X, planos de los nanotubos de carbono (negro) y de magnetita (rojo)

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el desarrollo de este trabajo, se logró sintetizar nanotubos de carbono dopado con nitrógeno y decorados con magnetita a través de la técnica de coprecipitación. Esto resultó en la obtención de partículas uniformes de 16 nm de Fe₃O₄ aproximadamente. Los resultados obtenidos indicaron que el nanocatalizador exhibía una excelente estabilidad térmica y una estructura nanoestructurada bien controlada. Asimismo, el análisis morfológico reveló la presencia de nanopartículas de magnetita distribuidas de manera uniforme en la superficie de los nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con nitrógeno. Se recomienda dar seguimiento en la degradación de contaminantes utilizando el nanocatalizador de nanotubos de carbono dopado con nitrógeno y decorado con magnetita principalmente para degradar productos farmacéuticos.

3.1 Observaciones generales

Los autores damos agradecimiento al consejo nacional de humanidades, ciencia y tecnologías (CONAHCYT).

4. REFERENCIAS

[1] B. Pradhan, S. Chand, S. Chand, P. R. Rout, S. K. Naik, "Emerging groundwater contaminants: A comprehensive review on their health hazards and remediation technologies" *Groundw. Sustain. Dev.*, 100868, (2020).
 [2] I. Lozano, C. J. Pérez-Guzmán, A. Mora, J. Mahlkecht, C. L. Aguilar, P. Cervantes-Avilés, "Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence,

detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes” *Sci. Total Environ.*, 154348, (2022).

[3] Y. Huacalco-Aguilar, S. Álvarez-Torrellas, M. Larriba, V. I. Águeda, J. A. Delgado, G. Ovejero, J. García, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(2), 105110, (2021).

[4] V. Poza-Nogueiras, E. Rosales, M. Pazos, M. A. Sanroman, “Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts—a review” *Chemosphere*, 201, 399-416, (2018).

[5] L. A. Romero-Orellana, M. T. Oropeza-Guzmán, P. A. Valle-Trujillo, Y. Gochi-Ponce, “Simulation of a Solid Phase Cathodic Electro-Fenton Process as an Alternative for Improving the Quality of Treated Water” *ECS Trans*, 101(1), 95, (2021).

[6] J. M. Ruiz-Marizcal, E. Contreras, M. Diaz, D. Dominguez, H. A. Borbon-Nuñez, H. Tiznado, G. Alonso-Nunez, O. E. Contreras, M. T. Oropeza-Guzmán, J. M. Romo-Herrera, “Modifying nitrogen species of nitrogen-doped carbon nanotubes by thermal annealing to explore their role in the triiodide reduction reaction” *Carbon*, 167, 209-218, (2020).

[7] C. Muzenda, O. V. Nkwachukwu, O. A. Arotiba, “A magnetite catalysed heterogeneous solar photo electro-Fenton system enhanced with lanthanum doped bismuth ferrite photoanode for the degradation of aspirin in water”, *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104370, (2023).

[8] M. Krajewski, P. Y. Liao, M. Michalska, M. Tokarczyk, J. Y. Lin, “Hybrid electrode composed of multiwall carbon nanotubes decorated with magnetite nanoparticles for aqueous supercapacitors” *J. Energy Storage*, 26, 101020, (2019).

[9] I. Nkurikiyimfura, Y. Wang, B. Safari, E. Nshingabigwi, “Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method”, *J. Alloys Compd.*, 846, 156344, (2020).

[10] S. J. Iyengar, M. Joy, C. K. Ghosh, S. Dey, R. K. Kotnala, S. Ghosh, “Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through an aqueous route”. *RSC advances*, 4(110), 64919-64929, (2014).

[11] F. V. Gutiérrez, I. S. Lima, A. De Falco, B. M. Erias, O. Baffa, C. D. de Abreu Lima, L. I. Morais Sinimbu, P. de la Presa, C. Luz-Lima, Araujo, J. F. D. F., “The effect of temperature on the synthesis of magnetite nanoparticles by the coprecipitation method. *Heliyon*”, (2024).