



**EFFECTO DE LOS GRUPOS FUNCIONALES EN LA ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO EN EL GRADO DE ADSORCIÓN DE IONES CADMIO**

**EFFECT OF FUNCTIONAL GROUPS IN THE STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES TO ADSORTION GRADE OF CADMIUM IONS**

E. Torres-Santillan<sup>1\*</sup>, S. Capula-Colindres<sup>1,2</sup>, C.M. Reza-San German<sup>1</sup>,  
N. Cayetano-Castro<sup>3</sup>, E. Villagarcía-Chavez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE-IPN, UPALM Edif. 7, Zacatenco, CP. 07738, CDMX, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Computo, CIC-IPN, Av. Juan de Dios Batiz s/n, Col. Industrial Vallejo, CP. 07738, CDMX, México.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología. Av Luis Enrique Erro s/n. UPALM, Zacatenco CP. 07738, CDMX, México.

Recibido: 29 de julio de 2017; Aceptado: 23 de marzo de 2018.

**Resumen**

En el presente trabajo, se estudió el efecto de la capacidad de adsorción de iones Cd(II), que presentan los nanotubos de carbono (NTC) al incorporar diferentes grupos funcionales orgánicos en su estructura como: -OH, -C=O, -CH y -COOH, para lo cual se emplearon diferentes precursores: ácido sulfúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, alcohol metílico, ácido acético y acetona. Los NTC modificados o funcionalizados (NTC'f) se caracterizaron por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) e infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) para revelar su nueva morfología y estructura. Para evaluar el desempeño de los NTC'f en la adsorción de los iones Cd(II), se empleó un espectrofotómetro UV-Vis. Diferentes parámetros experimentales fueron evaluados como la concentración de iones Cd(II), pH de la solución y tiempo de exposición de las muestras con los NTC'f. Finalmente, se evaluó la relación estructura-funcionalidad de los NTC'f respecto a los resultados de la adsorción de iones Cd(II), encontrando que los nanotubos funcionalizados con -COOH y -OH exhiben la más alta adsorción de iones Cd(II) a temperatura ambiente con pH=6, en un tiempo de exposición de 72 horas, donde los NTC'f pueden adsorber el porcentaje de 100% de iones Cd(II) en una relación 50 mg.g<sup>-1</sup>.

*Palabras clave:* adsorción, funcionalización, nanotubos de carbono, iones cadmio, metal.

**Abstract**

In the present work, it was studied the effect over the adsorption capacity of Cd(II) ions in carbon nanotubes (NTC) by adding several functional organic groups on its structure as: -OH, -C=O, -CH and -COOH, using as precursors: sulfuric acid, nitric acid, hydrogen peroxide, methanol, acetic acid and acetone. The modified nanotubes (NTC'f) were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) to reveal the modified morphology and structure. In order to evaluate the adsorption performance of NTC'f for Cd(II) ions, a UV-Vis spectrophotometer was used. Several parameters were evaluated: Cd(II) ions concentration, solution pH and samples exposure time to NTC'f. Finally, a relationship between structure and functionality of the NTC'f and the Cd(II) ions adsorption was found, where the functionalized nanotubes with -COOH and -OH exhibited a higher adsorption rate at room temperature, pH= 6, exposure time of 72 hours, where the NTC'f were able to absorb a 100% of Cd(II) ions in a 50 mg.g<sup>-1</sup> ratio.

*Keywords:* adsorption, functionalization, carbon nanotubes, cadmium ions, metal.

**1 Introducción**

La eliminación de iones de metales pesados en aguas residuales industriales conduce a un mayor reto hoy en día, por los problemas ambientales y daños asociados a su

toxicidad. Los metales pesados no son biodegradables y se consideran particularmente peligrosos cuando se encuentran en cierto porcentaje en el cuerpo humano, causando diferentes efectos y síntomas en la salud dependiendo del metal (Badillo-Camacho y col., 2016; Kobielska y col., 2018). Específicamente el cadmio expone riesgos graves a la salud humana, ya que puede provocar cáncer, daño renal y

\* Autora para la correspondencia. E-mail: esthersantillan@gmail.com  
Tel. 57-29-60-00, Fax 55073  
doi: 10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n3/Torres  
issn-e: 2395-8472

hepático, destrucción de las membranas mucosas, vómitos, diarrea y daño óseo, así como afectar la producción de progesterona y testosterona (Gabr y col., 2017; Tinkov y col., 2018).

La Organización Mundial de la Salud establece que el valor máximo de cadmio permisible en el agua potable es de  $0.005 \text{ mg.L}^{-1}$  (Rao y col., 2010). Con el paso del tiempo se han desarrollado diferentes métodos para eliminar iones metálicos presentes en el agua como son los físicos, químicos, biológicos y físico-químicos entre otros, los cuales incluyen la oxidación, reducción, bio-remediación, ósmosis inversa, tratamiento electroquímico, coagulación, precipitación, filtración de membrana, intercambio iónico y adsorción (Tan y col., 2009; Vukovi y col., 2010; Barakat, 2011; Fu y col., 2011; Awual y col., 2013; Qu y col., 2013; Corral-Escárcega y col., 2017).

Todos estos tratamientos tienen sus ventajas y desventajas, siendo aplicables a diversos casos de contaminación; sin embargo, en años recientes se ha hecho énfasis en el proceso de adsorción debido a su menor costo y a la capacidad que presentan los adsorbentes para extraer iones de metales pesados de aguas residuales (Demirbas, 2008; Tan y col., 2009; Mendoza y col., 2016).

El tipo de adsorbente y sus características químicas y de textura, juegan un papel muy importante en la eficiencia de este método, por lo que las síntesis de materiales con estabilidad química adecuada y con propiedades texturales con alta área superficial específica y porosidad controlada, constituye actualmente un campo de investigación y desarrollo importante para que esta tecnología sea aplicada con éxito a nivel industrial (de la Peña-Torres y col., 2012; Al-Rashdi y col., 2013; Płotka-Wasyłka y col., 2015).

Para reducir los problemas medio ambientales, los nanomateriales basados en carbono han atraído la atención de investigadores de todo el mundo ya que son candidatos prometedores para la adsorción de metales pesados (Chowdhury y col., 2013; Yu y col., 2014). Los nanotubos de carbono tienen un gran potencial de aplicaciones, en el campo ambiental como un nuevo tipo de adsorbente debido a sus propiedades únicas, tales como estabilidad química, estabilidad mecánica y térmica, elevada área superficial, propiedades que los hace aptos para adsorber ciertas sustancias lo que conduce a diversas aplicaciones, incluyendo el almacenamiento de hidrógeno, la purificación de proteínas y tratamiento de agua (Vukovi y col., 2010). Sus aplicaciones en el filtrado de agua y aire hacen de ellos un material prometedor para solucionar múltiples problemas medio ambientales (Tajar y col., 2009; Yu y col., 2014).

Este trabajo, se enfoca en estudiar el grado de adsorción de iones Cd(II) que presentan los nanotubos de carbono de acuerdo con los grupos funcionales incorporados en su estructura, ello nos permitirá entender y mejorar la capacidad de eliminar iones metálicos en soluciones acuosas de forma más eficiente, con lo cual se amplía un poco más las alternativas de adsorbentes para iones de metales pesados a base de carbono buscando diferentes y mejores condiciones

experimentales para lograrlo.

## 2 Metodología

### 2.1 Funcionalización de los NTC

Los NTC fueron adquiridos comercialmente a la empresa Sigma-Aldrich al 99% de pureza de tipo multicapa, los cuales de acuerdo con las especificaciones fueron sintetizados por el método CVD (Chemical Vapor Deposition). Los NTC comerciales (NTC'ini), se trataron con diferentes sustancias oxidantes, con el objetivo de incorporar grupos químicos orgánicos a la superficie, calentándolos a reflujo a una temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas, las soluciones fueron las siguientes: a)  $8.0 \text{ M}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , b)  $\text{CH}_3\text{OH}$  Q.P, c) solución de  $8.0 \text{ M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $8.0 \text{ M}$   $\text{HNO}_3$  (1/3 v/v) (Andrade y col. 2012), d)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  Q.P. y finalmente e) solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 50% (esta solución no se calienta). Después del tratamiento anterior los NTC se filtraron y se lavaron exhaustivamente con agua desionizada para posteriormente secarlos en la estufa durante 16 horas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2 Caracterización estructural y morfológica de los NTC

Se utilizaron diferentes técnicas para investigar la estructura y morfología, de los NTC'ini y NTC'f las cuales fueron: DRX para lo cual se utilizó un equipo Siemens D5000 con una radiación monocromática de Cu-K $\alpha$ . El análisis MEB- EDS se obtuvo con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, JEOL JSM-6300) acoplado con un detector para microanálisis Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) y un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (Microscopio Quanta 3D FEG). Para obtener las imágenes por MET el equipo empleado fue un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET-FEI TITAN, 200 kV), por último, se utilizó el equipo de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer FTIR Spectrometer Spectrum Two, para determinar los grupos funcionales incorporados a su estructura de los NTC.

### 2.3 Evaluación de los NTC'f en la adsorción de iones Cd(II)

Para la evaluación del grado de adsorción de los NTC'ini y los NTC'f se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Milton Roy, modelo Spectronic 20D+, con un rango de trabajo comprendido entre 340 y 950 nm, con una precisión de 2.5 nm en longitud de onda y 20 nm en banda espectral. La longitud de onda con la que se trabajó fue de 582 nm para todas las evaluaciones y empleando dítizna como agente cromogénico en las soluciones para la identificación de iones Cd(II).

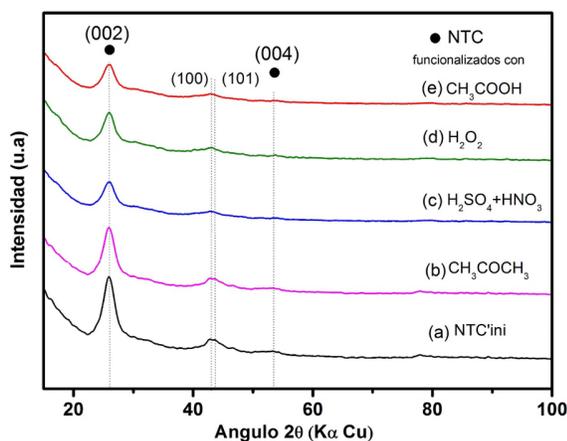


Fig. 1. Difractogramas DRX de las muestras, a) NTC'ini y NTC'f con tratamiento de: b) acetona, c) ácido sulfúrico/nítrico, d) peróxido de hidrógeno y e) ácido acético.

#### 2.4 Efecto en función a la concentración de la solución

Se realizaron diferentes soluciones de  $\text{CdNO}_3$  con las siguientes concentraciones:  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . En diferentes tubos de ensayo se colocaron 20 ml de cada solución de  $\text{CdNO}_3$ , con las concentraciones anteriormente mencionadas, así mismo a cada tubo de ensayo se le adicionó 0.1 gr. de NTC'f, se agitaron en ultrasonido por un minuto para su completa homogenización. Después de 24 horas se filtraron y con espectrofotómetro UV-Vis, se determinó la concentración de los iones  $\text{Cd(II)}$  presentes en la solución. Para calcular el porcentaje de adsorción de iones  $\text{Cd(II)}$  en los NTC se emplea la ecuación (1).

$$\% \text{Adsorción} = \frac{C_o - C_t}{C_o} * 100 \quad (1)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial de iones  $\text{Cd(II)}$  en  $\text{mg.L}^{-1}$  en la solución y  $C_t$  es la concentración de iones  $\text{Cd(II)}$  en la solución a un tiempo (t) en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

#### 2.5 Efecto del tiempo de contacto con NTC'f

Para esta evaluación se trabajó con la solución de  $\text{CdNO}_3$  que tiene una concentración de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ; en diferentes tubos de ensayo se colocaron 20 ml de la solución anteriormente mencionada y se agregó 0.1 gr. de NTC'f a cada tubo. Se agitó en ultrasonido por 1 minuto para su completa homogenización. Se filtró cada una de las soluciones después de un tiempo determinado 1, 2, 3, 24, 48 y 72 horas y se procedió a tomar la lectura de concentración de iones  $\text{Cd(II)}$  presentes en la solución utilizando el espectrofotómetro UV-Vis.

#### 2.6 Efecto en función al pH

Para medir el pH se utilizó un medidor de pH tipo PCE-228 KIT. Se ajustó el pH la solución a 2, 4, 7, 9 y 12 empleando una solución de  $\text{NaOH}$  0.1 M o  $\text{HCl}$  0.1 M. Para este estudio se evaluaron dos muestras de NTC'f, la primera tratada con ácido sulfúrico/nítrico y la segunda con acético, para lo cual se empleó la solución de  $\text{CdNO}_3$  con concentración de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 3 Análisis de resultados

#### 3.1 Análisis de la caracterización morfológica y estructural de los NTC'ini y NTC'f

En la Fig. 1, se muestran los difractogramas DRX de los nanotubos de carbono, a) NTC'ini y los NTC'f tratados con las diferentes sustancias oxidantes: b) acetona, c) ácido sulfúrico/nítrico, d) peróxido de hidrógeno y e) ácido acético. En todas las muestras se puede observar una reflexión intensa situada a  $26.34^\circ$  correspondiente al plano (002) y una menos intensa a  $53.64^\circ$  del plano (004), ambas pertenecientes a las reflexiones típicas de los nanotubos de carbono de acuerdo con la carta 2H (ICDD 01-089-7213).

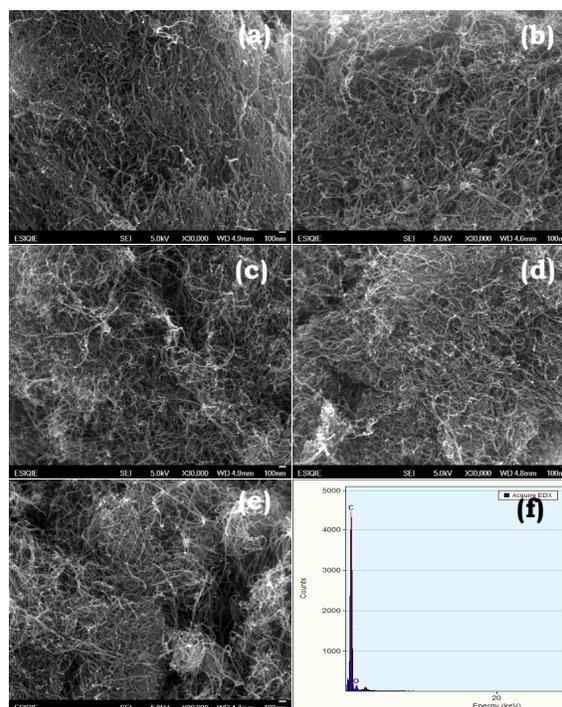


Fig. 2. Imágenes MEB de los NTC'f con tratamiento a) ácido acético, b) metanol c) ácido sulfúrico/nítrico, d) acetona y e) peróxido de hidrógeno y f) EDS muestra.

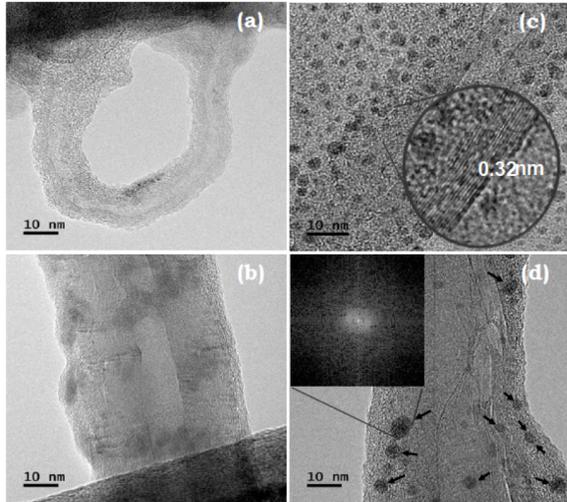


Fig. 3. Micrográficas TEM de los NTC'f con tratamiento a) ácido acético, b) metanol, c) ácido sulfúrico/nítrico y d) peróxido.

Existen otros picos que corresponden al grafito estándar en los planos (100) y (101) de acuerdo con la PDF (JCPDS 75-1621) (Valmiqui y col. 2017). La muestra de los NTC'ini, es la que presenta el mayor pico en el plano (002) y disminuye cuando se hace tratamiento con ácido acético, ácido sulfúrico/ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Esto se puede interpretar como una pérdida de paredes tubulares de los NTC'f por el tratamiento ácido utilizado, formando carbono amorfo. En la Fig. 2, podemos observar las imágenes MEB de los NTC'f tratados con diferentes sustancias: (a) ácido acético, (b) metanol, (c) mezcla de ácido sulfúrico/nítrico, (d) acetona y (e) peróxido de hidrógeno. Todas las imágenes presentan una alta densidad de nanotubos de estructura bien definida, a pesar de la pérdida de paredes tubulares como se determinó por medio del análisis DRX. La Fig. 2f, presenta un análisis de EDS de las muestras tratadas con las diferentes soluciones arrojando datos sobre la presencia de carbono y oxígeno principalmente.

En la Fig. 3, se muestran las micrográficas como resultado del análisis TEM de las muestras de NTC'f con tratamiento de (a) ácido acético (b) metanol, (c) ácido sulfúrico/nítrico, (d) peróxido de hidrógeno. En estas imágenes se pueden apreciar claramente las paredes de los NTC'f, con diámetros que van desde los 10 nm hasta los 15 nm, con distancias interplanares de 0.32 nm como se evalúa en el inserto de la Fig. 3 (c). La presencia de agentes contaminantes se observa en forma de manchas oscuras en las Fig. 3 (c) y (d), esto posiblemente debido al carbono amorfo formado ocasionado por los tratamientos oxidantes realizados a los NTC, con ácido sulfúrico/nítrico y peróxido, que se confirma con la imagen de la transformada de Fourier de una de las manchas señalada (Fig. insertada en 3d). En

la Fig. 4 mediante el análisis IRTF, se identifican diferentes grupos funcionales que se incorporaron en la estructura de los nanotubos de carbono. También se puede observar que el tratamiento con ácidos favorece la incorporación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos. Para el tratamiento con mezcla de ácidos (curva f) se tienen estiramientos pertenecientes a los grupos funcionales  $-OH$  en longitud de onda  $3423\text{ cm}^{-1}$ ,  $-CH$  en  $2952\text{ cm}^{-1}$ ,  $C=C$  en  $1609\text{ cm}^{-1}$  y  $-COOH$  en  $1070\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de ácido acético (curva d) se tienen una importante concentración de grupos  $-OH$  por la señal intensa que se encuentra alrededor de  $3285\text{ cm}^{-1}$ , otra señal del grupo carbonilo se encuentra en  $1630\text{ cm}^{-1}$ , el enlace  $O-C-H$  aparece en  $1350\text{ cm}^{-1}$ , con lo que se puede suponer la presencia de  $-COOH$ . Para las muestras de los nanotubos funcionalizados con acetona, peróxido y metanol, (curvas c, b y e respectivamente) presentan una baja concentración de grupos orgánicos en donde se identifican solamente grupos  $C-O$  principalmente.

### 3.2 Evaluación de la adsorción de los iones $Cd(II)$ en los nanotubos de carbono

#### 3.2.1 Adsorción en función del tiempo de contacto

La Fig. 5, muestra los resultados de la evaluación en función al tiempo de contacto. Se puede apreciar claramente que el tiempo de contacto favorece la adsorción de iones cadmio, observando que existe un mayor grado de adsorción en los NTC'f tratados con ácidos. Esto se puede explicar debido a que los nanotubos tratados con ácidos a pesar de que presentan mayor pérdida de paredes tubulares como se indicó en el análisis DRX y MET, presentan una mayor superficie activa permitiendo una mayor concentración de enlaces con grupos orgánicos tipo  $-COOH$  y  $-OH$  en su superficie, como lo demuestra el IRTF.

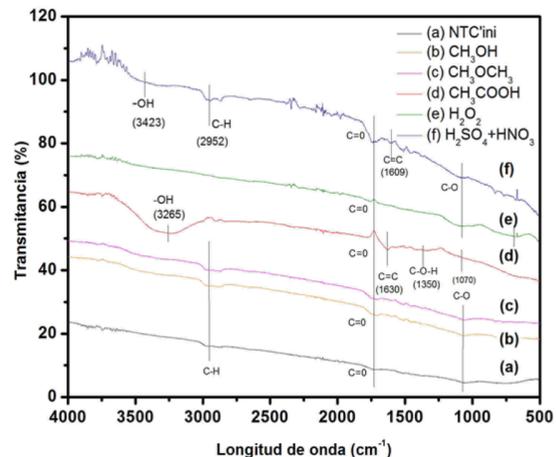


Fig. 4. Espectros infrarrojos de las muestras de NTC, (a) iniciales y tratados con (b) metanol, (c) acetona, (d) ácido acético, (e) peróxido y (f) ácido sulfúrico/nítrico.

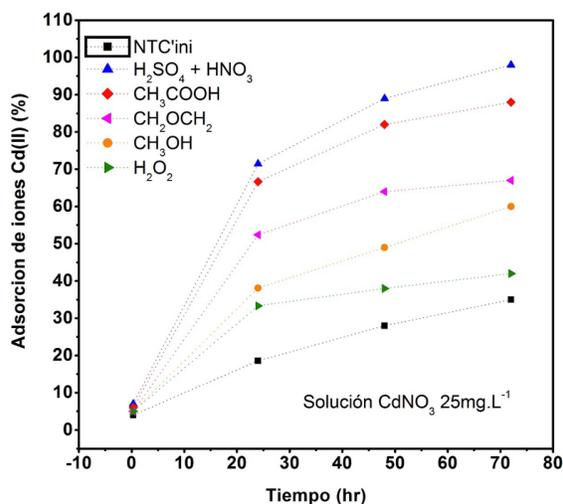


Fig. 5. Porcentaje de adsorción de iones Cd(II) en función del tiempo de contacto de 0, 24, 48 y 72 hrs. En una solución con concentración de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CdNO}_3$ .

Se observa que los nanotubos de carbono tratados con acetona, metanol, peróxido e iniciales no presentan una elevada adsorción de iones Cd(II), debido a la escasez de grupos funcionales en la estructura de los NTC que pueden unirse a los iones divalentes del Cadmio (Gómez y col., 2017).

### 3.2.2 Adsorción en función a la concentración de Cd(II)

En la Fig. 6, se muestra que la concentración de iones Cd(II) en la solución acuosa, es un factor que favorece en forma general la adsorción de los mismos en los NTC'f, esto posiblemente debido a que con mayor cantidad de iones Cd(II) se logra una mejor transferencia de éstos desde el seno de la solución a la interface en el área superficial de los NTC'f, ya que se muestran como los mejores adsorbentes para las concentraciones de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Para el caso específico de los NTC'f tratados con la mezcla de ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (1/3 v/v), muestran ser mejores adsorbentes inicialmente para menores concentraciones de iones Cd(II) en la solución ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$  y  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ); el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es un ácido fuerte que generalmente no destruye la estructura de los NTC debido a los enlaces C-C con hibridación  $\text{sp}^2$ , sin embargo éstos al ser tratados adicionalmente con el  $\text{HNO}_3$  y un incremento de temperatura ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se permite una mayor creación de defectos superficiales en los NTC, logrando con ello una mayor incorporación de grupos oxidados a la estructura de los mismos y con ello también una mejor dispersión en soluciones acuosas, favoreciendo así el anclaje de los iones Cd(II) desde concentraciones más bajas a los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los NTC'f. (Ren y col., 2011; Gómez y col., 2017). La menor actividad

reportada es cuando se utiliza los NTC'ini, posiblemente debido a que presentan una menor cantidad de defectos superficiales lo que origina una disminución de enlaces con grupos funcionales (Ren y col., 2011; Andrade y col., 2012).

### 3.2.3 Adsorción en función al pH

El valor de pH es uno de los factores importantes en la adsorción de iones metálicos en la superficie del adsorbato, debido a su efecto sobre la solubilidad de los iones metálicos y de la acomplejación de las especies en el sistema acuoso (Carreño-De León y col., 2017; Huang y col., 2017). Un cambio en el pH por lo tanto, afecta a las reacciones de competencia entre las especies de iones metálicos en el medio, la carga del adsorbente en la superficie y el grado de protonación de los sitios de las moléculas del adsorbato durante las reacciones

Una forma probable de compuestos de cadmio a diferentes valores de pH se puede observar en los diagramas de Pourbaix (Jürgen y col., 2011). En la Fig. 7, se puede observar un inserto del diagrama de Pourbaix del cadmio en un sistema acuoso con la importancia de analizar las formas iónicas que se presentan a diferentes pH y su relación en la adsorción obtenida; en la zona a  $\text{pH} < 9$ , la forma dominante de presencia de cadmio es la forma iónica Cd(II), mientras que con el aumento en el valor hasta pH entre 10-13, se forma el hidróxido de cadmio  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y finalmente a pH mayor se presenta la formación de otro compuesto los iones  $\text{HCdO}_2^-$ .

En nuestro estudio de acuerdo a lo anterior, en la misma Fig. 7 se observa el comportamiento que mostraron las muestras NTC'f con mezcla de ácidos y ácido acético en una concentración de  $\text{CdNO}_3$  ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

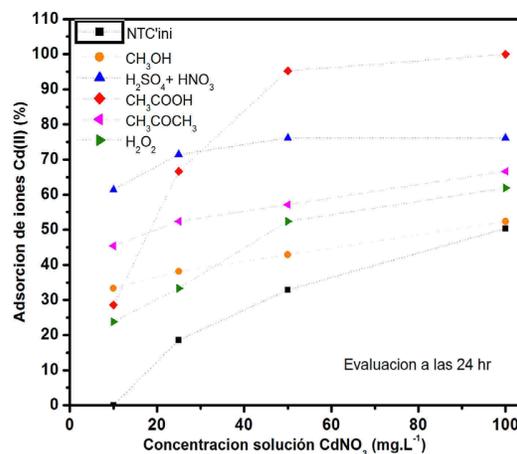


Fig. 6. Porcentaje de adsorción de iones Cd(II) en la superficie de los diferentes NTC'f en función de la concentración de las soluciones (evaluado a las 24 hrs de contacto).

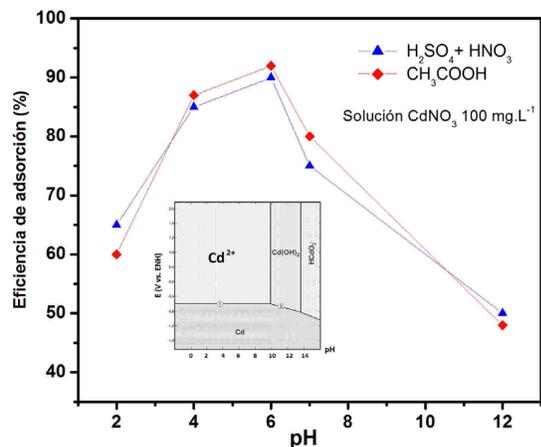


Fig. 7. Porcentaje de adsorción de iones Cd(II) en una solución de concentración 50 mg.L<sup>-1</sup> en función al pH, para los NTC f con (a) ácido sulfúrico/nítrico y (b) ácido acético. Figura insertada (Diagrama de Pourbaix para el cadmio en solución acuosa).

En esta figura la adsorción incrementa hasta un pH igual a 6, lo que podría significar que por debajo de este valor de pH la tendencia puede ser atribuida a la competencia entre los iones hidrógeno y Cd(II) para la captura de los sitios activos en la interface con los grupos funcionales orgánicos/NTC, teniendo ventaja los iones H<sup>+</sup> por su tamaño en la movilidad hacia la interface, pero los iones Cd(II) compiten finalmente debido su carga incrementando la eficiencia hasta pH cercano a 6 (Wang y col., 2013). A pH mayor de 6 se observa que la adsorción disminuye, esto puede deberse a la iniciación de la formación del precipitado Cd(OH)<sub>2</sub>, compuesto que no permite la adsorción, creando una barrera entre los iones y los sitios activos. Por lo tanto, podemos indicar que la capacidad de adsorción sobre de los NTC f se ve afectada por el cambio en el pH de la solución.

## Conclusiones

Se estudió la funcionalidad de los NTC como adsorbentes de iones metálicos de Cd(II) en solución acuosa, encontrando que la modificación de la superficie con grupos orgánicos afecta el grado de adsorción de iones Cd(II) en las soluciones acuosas. Se incorporaron grupos orgánicos a la estructura de los NTC (-OH, C=O, -CH y -COOH), los resultados indican que la funcionalización de la mezcla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /HNO<sub>3</sub> (3 v/v) es el mejor método para activar la superficie en donde se incorporaron grupos -COOH, -OH permitiendo una mayor eficiencia en la adsorción de iones Cd(II). Se caracterizaron los NTC f por las técnicas de MET, MEB y IRTF, revelando la estructura y morfología que presentan los NTC f, los análisis de DRX nos muestran que los

tratamientos ácidos destruyen paredes tubulares sin afectar totalmente la estructura dejando un área superficial activa para la incorporación de grupos funcionales orgánicos. En el estudio que se realizó variando el pH, se concluye que la adsorción más alta de iones Cd(II) se alcanza a un pH de 6, esto pudiendo ser atribuida a la competencia entre los iones hidrógeno y de cadmio, presentes en las soluciones en la zona de los sitios activos en la interface para su captura (adsorción), en un tiempo aproximadamente en 72 horas donde los NTC f pueden adsorber un 100% de iones Cd(II) en una relación 50 mg.g<sup>-1</sup>. La adsorción de metales pesados en aguas contaminadas por medio de NTC f, es un método sencillo con un material que puede ser usado como adsorbente alternativo para la recuperación de metales pesados en sistemas acuosos, cuando se requiera de un elevado porcentaje de eliminación de iones Cd(II).

## Agradecimientos

Esta investigación fue soportada a través del proyecto SIP-IPN 20150691, así mismo agradecemos a la Academia de Físicoquímica Básica de ESIQIE-IPN y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo recibido.

## Referencias

- Al-Rashdi, B. A. M., Johnson, D. J., Hilal, N. (2013). Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination* 315, 2-17. doi: 10.1016/j.desal.2012.05.022.
- Andrade, G. L., López, L. I., Sáenz, G. A. (2012). Carbon nanotubes: Functionalization and biological applications. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas* 43, 9-18.
- Awual, M.R., Mohamed, I., Yaita T., Safty, S.A.E., Shiwaku, H., Okamoto, Y., Suzuki S. (2013). Trace copper (II) ions detection and removal from water using novel ligand modified composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 222, 67-76. doi: 10.1016/j.cej.2013.02.042.
- Badillo-Camacho, J., Murillo-Delgado, J. O., Barcelo-Quintal, I. D., del Valle, P. Z., Orozco-Guareno, E., Lopez-Chuken, U. J., Gomez-Salazar, S. (2016). Heavy metals speciation in sediments of a Mexican tropical lake. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 565-573.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377.
- Carreño-De León, M. C., Solache-Ríos, M. J., Cosme-Torres, I., Hernández-Berriel, M. C., Flores-Alamo, N. (2017). Adsorción de Cr(VI) utilizando raquis de

- Zea mays. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 261-269.
- Corral-Escárcega, M.C., Ruiz-Gutiérrez, M.G., Quintero-Ramos, A., Meléndez-Pizarro, C.O., Lardizabal-Gutiérrez, D., Campos-Venega, K. (2017). Uso de biomasa derivada del pericarpio de nuez pecanera (*Carya illinoensis*) para la remoción de cromo de soluciones acuosas. Modelación en columna y estudios de cinéticas de adsorción. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 939-953.
- Chowdhury, Z. Z., Hamid, S. B. A., Das R., Hasan, M. R., Zain, S. M., Khali, K., Uddin, M. N. (2013). Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources* 8, 6523-6555.
- Demirbas, A. (2008). Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal Hazardous Materials* 157, 220-229. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- Fu, F., Wang Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407-418.
- de la Peña-Torres, A., Cano-Rodríguez, I., Aguilera-Alvarado, A.F., Gamiño-Arroyo, Z., Gómez-Castro, F.I., Gutiérrez-Valtierra, M. P., Soriano-Pérez, S. (2012). Adsorción y desorción de arsénico en oxihidróxidos de hierro sintéticos como modelos de estudio para explicar uno de los mecanismos de su lixiviación en jales mineros. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 495-503.
- Gabr, S. A., Alghadir, A. H., Ghoniem, G. A. (2017). Biological activities of ginger against cadmium-induced renal toxicity. *Saudi Journal of Biological Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.08.008>.
- Gómez, S., Rendtorff, N. M., Aglietti, E. F., Sakka, Y., Suarez, G. (2017). Intensity of sulfonitric treatment on multiwall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 689, 135-141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.10.020>.
- Huang J., Yuan, F., Zeng, G., Li X., Gu, Y., Shi L., Liu, W., Shi Y. (2017). Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration. *Chemosphere* 173, 99-206.
- Jürgen, B. K. H., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilschner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssiére, P. (2011). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. ISBN: 978-0-08-043152-9.
- Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., Nayak S. (2018). Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews* 358, 92-107.
- Mendoza-Castillo D.I., Bonilla-Petriciolet A., Jauregui-Rincon J. (2016). Análisis estadístico y modelación de la sorción multicomponente de metales pesados en agua empleando carbonizado de hueso. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 525-542.
- Plotka-Wasyłka, J., Szczepańska N., de la Guardia M., Namieśnik J. (2015). Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *Trends in Analytical Chemistry*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.trac.2015.10.010>
- Qu, X., Alvarez, P. J. J., Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research* 47, 3931-3946. doi: 10.1016/j.watres.2012.09.58.
- Rao, K., Mohapatra, M., Anand, S., Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal Engineering Science and Technology* 2, 81-103. doi:10.4314/ijest.v2i7.63747.
- Ren, X., Chena, C., Nagatsu, M., Wang, X. (2011). Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal* 170, 395-410. doi:10.1016/j.cej.2010.08.045.
- Tajar, A. F., Kaghzchi, T., Soleimani, M. (2009). Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized AC prepared from nut shells. *Journal Hazardous Materials* 165, 1159-1164.
- Tan, G., Xiao, D. (2009). Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *Journal of Hazardous Materials* 164, 2-3, 1359-1363.
- Tinkov, A. A., Gritsenko, V. A., Skalnaya, M. G., Cherkasov, S. V., Aaseth, J., Skalny, A. V. (2018). Gut as a target for cadmium toxicity. *Environmental Pollution* 235, 429-434.
- Valmiki B., Koli, A. G., Dhodamani, S. D., Delekar, S. H. P. (2017). *In situ* sol-gel synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical* 333, 40-48.
- Vukovi, G. D., Marinkovi, A. D., Coli, M., Risti, M. D., Aleksi, R., Peri-Gruji, A., Uskokovi, P. S. (2010). Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 157, 238-248.
- Wang, J., Li, Z., Li, S., Qi, W., Liu, P., et al. (2013). Adsorption of Cu(II) on Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Hydroxylated and Carboxylated Fullerenes. *PLoS ONE* 8, e72475. doi:10.1371/journal.pone.0072475.
- Yu, J.-G., Zhao, X.-H., Yu, L.-Y., Jiao F.-P., Jiang, J.-H., Chen, X.-Q. (2014). Removal, recovery and enrichment of metals from aqueous solutions using carbon nanotubes. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry* 299, 1155-1163.