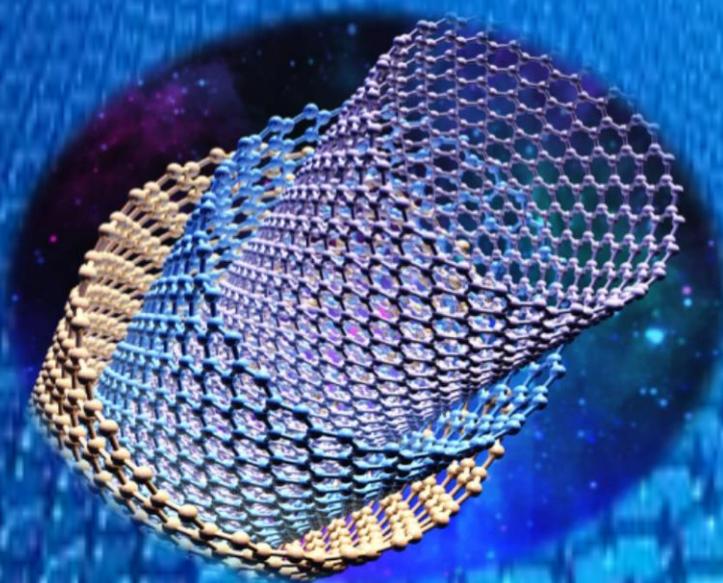


TESIS DOCTORAL

**NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS.
APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN
SÍNTESIS ORGÁNICA Y EN PROCESOS FENTON
HETEROGÉNEOS**

Niurka Barrios Bermúdez

2022



TESIS DOCTORAL

Año 2022

Nanotubos de carbono funcionalizados.

**Aplicación como catalizadores en
síntesis orgánica y en procesos Fenton
heterogéneos**

NIURKA BARRIOS BERMÚDEZ

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS

DIRECTORA: DRA. MARIA LUISA ROJAS CERVANTES

DIRECTORA: DRA. ARISBEL CERPA NARANJO



Dña. María Luisa Rojas Cervantes, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED) y **Dña. Arisbel Cerpa Naranjo**, Profesora Catedrática de la Universidad Europea de Madrid (UEM),

INFORMAN:

Que Dña. Niurka Barrios Bermúdez ha realizado su Tesis Doctoral en la Facultad de Ciencias de la UNED. Los experimentos fueron realizados, en su mayoría, en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica y otros en los laboratorios de la Escuela de Arquitectura, Ingeniería y Diseño, UEM.

Durante la realización de esta tesis, **Dña. Niurka Barrios Bermúdez** se ha mostrado como una doctoranda responsable, interesada por su trabajo y con inquietudes científicas, demostrando en todo momento su interés y buen hacer. Es una investigadora en formación de trato amable con todos los grupos de trabajo con los que ha compartido laboratorios y equipos.

Su formación está avalada por las publicaciones de los siguientes artículos científicos:

- Barrios-Bermudez, Niurka; Cerpa-Naranjo, Arisbel; Rojas-Cervantes, Maria Luisa. Amino-functionalized multiwall carbon nanotubes as efficient basic catalysts for the formation of γ -lactams: synthesis of N-1-Heptenyl-2-pyrrolidinone. *Nanomaterials* **2022**, 12, 684 (1-16). (Q1)
doi.org/10.3390/nano12040684
- Barrios-Bermudez, Niurka; Gonzalez-Avendaño, Marta; Lado-Touriño, Isabel; Cerpa-Naranjo, Arisbel; Rojas-Cervantes, Maria Luisa. Fe-Cu doped multiwalled carbon nanotubes for Fenton-like degradation of paracetamol under mild conditions. *Nanomaterials* **2020**, 10, 749 (1-18). (Q1)
doi:10.3390/nano10040749
- Barrios-Bermudez, N.; Santos-Granados, J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M. L. Porous alkaline-earth doped multiwall carbon nanotubes with base catalytic properties. *Catalysis Letters* **2019**, 149(8), 2279 - 2290. (Q1)
doi.org/10.1007/s10562-019-02807-6
- Lado Touriño, I; Barrios-Bermudez, N.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M. L. Molecular dynamics simulation of the adsorption of alkali metal cations on carbon nanotubes surfaces. *Computational Condensed Matter* **2018**, 16, e00357 (1-8). (Q2)
doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00357



así como por la presentación de los resultados obtenidos en los siguientes congresos:

- CONGRESO: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS (SECAT)
AUTORES: N. Barrios-Bermúdez, J. Santos-Granados, V. Calvino-Casilda, A. Cerpa Naranjo y M.L. Rojas-Cervantes.
TÍTULO: Nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos con propiedades como catalizadores básicos. Comunicación oral.
Córdoba, España; 24-26 junio 2019.
- CONGRESO: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CATÁLISIS (SECAT)
AUTORES: M. González-Avendaño, N. Barrios Bermúdez, A. Cerpa-Naranjo y M.L. Rojas-Cervantes.
TÍTULO: Eliminación Fenton-like de paracetamol en disolución acuosa mediante nanotubos de carbono impregnados con Fe-Cu. Póster.
Córdoba, España; 24-26 junio 2019.
- CONGRESO: NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY INTERNATIONAL CONFERENCE, NANOPT2018
AUTORES: Barrios Bermúdez N, Calvino Casilda V, Cerpa Naranjo A, Rojas Cervantes ML
TÍTULO: Synthesis and physico-chemical properties of multi-walled carbon nanotubes doped with transition metals. Póster.
Lisboa, Portugal; 7-9 febrero 2018.
- CONGRESO: XXIII ENCONTRO GALEGO-PORTUGUES DE QUIMICA (INTERNACIONAL)
AUTORES: Barrios Bermúdez N, Cervantes Rojas ML, Calvino Casilda V, Cerpa Naranjo A.
TÍTULO: Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono de pared múltiple dopados con metales alcalinotérreos. Póster.
Ferrol, España; 14-17 noviembre 2017.

Por todo ello, informamos que esta Tesis Doctoral, titulada “**Nanotubos de carbono funcionalizados. Aplicación como catalizadores en Síntesis Orgánica y en procesos Fenton heterogéneos**”, realizada por **Dña. Niurka Barrios Bermúdez** bajo nuestra dirección, reúne todos los requisitos, por lo que autorizamos su presentación y posterior defensa pública.

Firmado en Madrid, a quince de octubre de dos mil veintidós

María Luisa Rojas Cervantes

Arisbel Cerpa Naranjo

Dedicatoria

Un lugar en mi corazón está reservado para mi familia, especialmente para mi madre, que han sabido apoyarme y animarme en este arduo camino sin haberme tenido en cuenta los momentos difíciles durante este trayecto.

¡Me he sentido cual Sísifo cumpliendo mi cometido!

“Se ha hecho camino al andar”

Agradecimientos

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a las directoras de esta tesis. A la Dra. María Luisa Rojas, por sus horas de dedicación, por su paciencia, su disposición y disponibilidad total durante estos largos años de trabajo, por animarme en mis momentos de flaqueza, por su empatía y su acompañamiento en toda esta etapa, por confiar en mí. A la Dra. Arisbel Cerpa, por animarme a embarcarme en este proyecto que finalmente hemos completado; así como por todo su apoyo brindado durante este largo camino.

A la Dra. Vanesa Calvino, por sus explicaciones e implicación en el trabajo experimental en el laboratorio, por su interés en que las reacciones y el análisis de las muestras se realizaran con rigor.

A la Dra. Isabel Lado, por su colaboración y por compartir sus conocimientos.

A la Dra. Elena Pérez, por su apoyo en el trabajo de laboratorio y sus consejos en cuanto a organización y metodología.

A mis compañeros doctorandos de la UNED, con los que compartí laboratorio, por acogerme y trasmitirme sus experiencias, lo que ha hecho que guarde un bonito y agradable recuerdo de mi estancia en la UNED.

Al resto de mis compañeros del departamento en la UNED, que me hicieron sentir como uno más de ellos, teniéndome en cuenta en cada actividad que organizaban, mostrándose interesados en mis progresos y dispuestos a ayudar en lo que necesitara.

Al coordinador del Doctorado en Ciencias, el profesor Jose Luis Martínez, por responder siempre con celeridad y atentamente a todas las cuestiones administrativas relacionadas con el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

Al laboratorio de Química de la UEM, que me facilitó los medios y el espacio para completar el trabajo experimental, permitiéndome conciliar mi trabajo como docente e investigador en formación.

A mis compañeros y amigos de departamento, Darío, Dani, Mariana, que me ayudaron y animaron en los momentos más duros de este proyecto.

A la Universidad Europea de Madrid, por su apoyo con los proyectos internos 2017/UEM09 y 2018/UEM21, que permitieron parte de la financiación de este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España, por la financiación de gran parte de este trabajo (CTM2014-56668-R).

Al Vicerrectorado de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica de la UNED y al Vicerrectorado de Doctorado e Investigación de la UEM, por financiar la publicación en Acceso Abierto de dos de los artículos, que forman parte de esta Tesis Doctoral.

A todos vosotros y a los que seguramente olvido, muchas gracias.

Resumen

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, que han despertado un interés exponencial en los últimos años debido a sus excelentes propiedades, que les permiten ser aplicados en diferentes campos de la ciencia. Uno de estos es el campo de la catálisis, en el cual sus propiedades texturales y estructurales les confieren numerosas ventajas como soportes catalíticos frente a otros tradicionalmente utilizados.

Para que los nanotubos de carbono puedan ser utilizados como catalizadores o soportes catalíticos es necesario llevar a cabo previamente su funcionalización. En la presente tesis doctoral se han funcionalizado con grupos carboxílico nanotubos de carbono de pared múltiple comerciales, mediante oxidación con ácido nítrico. Posteriormente, los nanotubos oxidados han sido dopados o impregnados con diferentes óxidos metálicos y aplicados como catalizadores en distintas reacciones.

En primer lugar, los nanotubos oxidados se han dopado con óxidos de metales alcalinotérreos, conduciendo a la formación de catalizadores básicos activos en la reacción de condensación de Knoevenagel entre dos aldehídos diferentes (benzaldehído, 4 metoxibenzaldehído) y cianoacetato de etilo, reacción muy útil para la formación de nuevos enlaces C-C y la obtención de productos clave intermedios o finales en la síntesis de productos orgánicos.

En segundo lugar, en otro estudio diferente, los nanotubos oxidados se han impregnado con mezclas de acetatos de hierro y de cobre, que posteriormente se transforman en óxidos durante la pirólisis y cuyos cationes presentan pares redox activos en la reacción Fenton heterogénea, proceso de oxidación avanzada que utiliza H_2O_2 como agente productor de los radicales hidroxilo. De este modo, los catalizadores así preparados se han aplicado en la descomposición de paracetamol en disolución acuosa, mediante un proceso combinado de adsorción-reacción Fenton heterogéneo, logrando descomposiciones del paracetamol del orden de 90-98% en 5 h, en condiciones suaves de reacción.

En tercer lugar, los nanotubos de carbono funcionalizados con ácidos carboxílicos han sido derivatizados por amidación, para conducir a la obtención de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino. Estos nanotubos se han empleado como catalizadores básicos tanto en la condensación de Knoevenagel como en la síntesis de gamma-lactamas N-sustituidas, compuestos de gran interés por sus propiedades biológicas y farmacológicas.

Por último, con el objetivo de dar explicación a resultados experimentales obtenidos anteriormente con nanotubos de carbono impregnados con cationes alcalinos, se ha llevado a cabo un estudio de modelización por dinámica molecular, que ha arrojado luz sobre las razones de la menor adsorción del cesio en las paredes de los nanotubos de carbono con respecto a los otros cationes alcalinos estudiados.

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	i
LISTADO DE TABLAS	v
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Nanotubos de carbono	3
1.1.1. Estructura y propiedades	3
1.1.2. Funcionalización de los nanotubos de carbono.....	6
1.1.3. Nanotubos de carbono en Catálisis.....	8
1.2. Reacción de condensación de Knoevenagel.....	10
1.3. Procesos de tipo Fenton heterogéneo en la descontaminación de aguas.....	12
1.4. Síntesis de gamma-lactamas	15
1.5. Estudios de dinámica molecular de la adsorción de cationes sobre nanotubos de carbono.....	16
2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	21
3. MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1. Reactivos y gases	25
3.1.1. Reactivos	25
3.1.1.1. Oxidación de los nanotubos de carbono.....	25
3.1.1.2. Síntesis de los nanotubos dopados con alcalinotérreos	25
3.1.1.3. Síntesis de los nanotubos dopados con Fe-Cu	25
3.1.1.4. Síntesis de los nanotubos funcionalizados con aminas.....	25
3.1.1.5. Síntesis de los nanotubos impregnados con alcalinos.....	25
3.1.1.6. Reacción de condensación de Knoevenagel	26
3.1.1.7. Reacción de descomposición de paracetamol via Fenton heterogéneo	26
3.1.1.8. Reacción de síntesis de gamma-lactamas.....	26
3.1.2. Gases	26
3.2. Síntesis de los catalizadores	27
3.2.1. Oxidación de los nanotubos comerciales	27
3.2.2. Síntesis de los nanotubos dopados con metales alcalinotérreos	27
3.2.3. Síntesis de los nanotubos impregnados con hierro y cobre	28
3.2.4. Síntesis de los nanotubos funcionalizados con grupos amino.....	28
3.2.5. Síntesis de los nanotubos impregnados con metales alcalinos.....	29
3.3. Técnicas de caracterización	29
3.3.1. Adsorción de nitrógeno.....	29

3.3.2.	Difracción de Rayos X	29
3.3.3.	Espectroscopia FTIR-ATR	29
3.3.4.	Análisis termogravimétrico y por espectrometría de masas	30
3.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.	30
3.3.6.	Determinación del punto cero de carga	31
3.3.7.	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	31
3.3.8.	Análisis elemental.....	31
3.3.9.	Determinación de hierro y cobre	31
3.3.10.	Determinación del carbono orgánico total (TOC)	32
3.4.	Evaluación de la actividad catalítica.....	32
3.4.1.	Condensación de Knoevenagel catalizada por los nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos	32
3.4.1.1.	Condensación de Knoevenagel entre un aldehído (benzaldehído o 4-metoxibenzaldehído) y cianoacetato de etilo	32
3.4.1.2.	Estudio de reciclabilidad.....	33
3.4.2.	Proceso tipo Fenton heterogéneo para la eliminación de paracetamol en disolución acuosa, catalizado por los nanotubos impregnados con Fe-Cu	33
3.4.2.1.	Adsorción de paracetamol.....	33
3.4.2.2.	Descomposición catalítica del H ₂ O ₂	33
3.4.2.3.	Descomposición catalítica del paracetamol	34
3.4.2.4.	Estudio de reciclabilidad.....	35
3.4.3.	Actividad catalítica de los nanotubos funcionalizados con grupos amino35	
3.4.3.1.	Condensación de Knoevenagel	35
3.4.3.2.	Formación de la γ -lactama N-sustituida	36
3.5.	Simulación de la dinámica de adsorción. Método teórico y modelos del sistema.	36
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1.	Nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos	41
4.1.1.	Caracterización fisicoquímica	43
4.1.2.	Actividad catalítica.....	54
4.1.2.1.	Condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo	54
4.1.2.2.	Estudio de reciclabilidad.....	56
4.1.2.3.	Condensación entre 4-metoxibenzaldehído y cianoacetato de etilo	57
4.2.	Nanotubos de carbono impregnados con hierro y cobre	59
4.2.1.	Caracterización fisicoquímica	61
4.2.2.	Actividad catalítica.....	69
4.2.2.1.	Adsorción de paracetamol.....	69

4.2.2.2.	Descomposición catalítica del H ₂ O ₂	70
4.2.2.3.	Descomposición catalítica del paracetamol	72
4.2.2.4.	Lixiviación y grado de mineralización	77
4.2.2.5.	Influencia del pH y de la dosis de H ₂ O ₂	79
4.2.2.6.	Estudio de reciclabilidad	83
4.3.	Nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino	85
4.3.1.	Caracterización fisicoquímica	87
4.3.2.	Actividad catalítica	100
4.3.2.1.	Condensación de Knoevenagel	100
4.3.2.2.	Síntesis de la γ -lactama N-sustituida	102
4.4.	Estudios de simulación de la dinámica molecular de la adsorción de los cationes de metales alcalinos sobre la superficie de los nanotubos de carbono.....	107
4.4.1.	Distancia entre el catión y el oxígeno del grupo carboxilato.....	109
4.4.2.	Función de distribución radial	110
4.4.3.	Coeficientes de difusión (D).....	114
4.4.4.	Estudio de la energía potencial	115
5.	CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE FUTURO	121
5.1.	Nanotubos de carbono dopados con metales alcalinotérreos	121
5.2.	Nanotubos de carbono impregnados con hierro y cobre	121
5.3.	Nanotubos de carbono funcionalizados con grupos aminos	122
5.4.	Simulación de la dinámica molecular de adsorción de los cationes de metales alcalinos	123
6.	BIBLIOGRAFÍA	127
	ANEXOS	145
	ANEXO 1. Recta de calibrado de paracetamol determinada por UV-VIS.....	145
	ANEXO 2. Recta de calibrado de paracetamol determinada por HPLC.....	147
	ANEXO 3: Recta de calibrado de H ₂ O ₂ complejada con oxisulfato de titanilo determinada por UV-VIS.	149
	APÉNDICE DOCUMENTAL	153
	AD 1 Molecular dynamics simulation of the adsorption of alkali metal cations on carbon nanotube surface	153
	AD 2. Porous Alkaline-Earth Doped Multiwall Carbon Nanotubes with Base Catalytic Properties.....	161
	AD 3. Fe-Cu Doped Multiwalled Carbon Nanotubes for Fenton-like Degradation of Paracetamol Under Mild Conditions	173
	AD 4. Amino-Funcionalized Multiwall Carbon Nanotubes as Efficient Basic Catalysts for the Formation of γ -Lactamas: Synthesis of N-1-Heptenyl-2-pyrrolidinone	191

LISTADO DE FIGURAS

1. Introducción

Figura 1.1. Enrollamiento de una capa de grafito. [3]	3
Figura 1.2. Dimensiones de los nanotubos de carbono. SWCN a la izquierda, MWCN a la derecha. [3].....	4
Figura 1.3. Geometría de los NTC en función del ángulo de enrollamiento [3].....	5
Figura 1.4. Algunos ejemplos de γ -lactamas presentes en productos naturales [125].15	

3. Materiales y Métodos

Figura 3.1. Procedimiento para la preparación de las muestras M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba).....	27
Figura 3.2. Sistema modelo inicial. Las bolas amarillas y verdes representan cationes alcalinos y aniones cloruros, respectivamente, y las bolas rojas los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua. Las moléculas de agua no enlazadas al nanotubo se muestran como líneas rojas delgadas.....	37

4. Resultados y discusión

Figura 4.1. Difractogramas de las muestras. (a) NTC, NTCO y NTCOp; (b) M-NTC (M= Mg, Ca, Sr, Ba). A: grafito; B: CoCu ₂ Sn; C: CaCO ₃ ; D: SrCO ₃ ; E: BaCO ₃	43
Figura 4.2. Curvas de análisis térmico en aire de las muestras NTC, NTCO y NTCOp. (a): TG; (b): DTG.	45
Figura 4.3. Curvas de análisis térmico en aire de las muestras M-NTC (M = Mg; Ca; Sr; Ba). (a): TG; (b): DTG.....	46
Figura 4.4. (a) Espectros FTIR-ATR de las muestras. (a) NTC, NTCO y NTCOp; (b) M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba).	50
Figura 4.5. Espectros TEM de las muestras y sus correspondientes análisis EDX. (a) NTCO; (b) NTCOp; (c) y (d) Mg-NTC; (e) y (f) Ca-NTC; (g) y (h) Sr-NTC; (i) y (j) Ba-NTC.	52
Figura 4.6. Microfotografías SEM de las muestras y sus correspondientes espectros EDX. (a) y (b) Mg-NTC; (c) y (d) Ca-NTC; (e) y (f) Sr-NTC; (g) y (h) Ba-NTC.	53
Figura 4.7. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo sobre catalizadores M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba) a 90°C y 1% en peso de catalizador.....	54
Figura 4.8. Reciclabilidad de los catalizadores en la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo a 90 ° C. Tiempo de reacción: 4 h.	56

Figura 4.9. Reacción de Knoevenagel entre 4-metoxibenzaldehído y cianoacetato de etilo sobre catalizadores de M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba) a 90 °C. (a) 1% en peso de catalizador; (b) 2% en peso de catalizador.	57
Figura 4.10. Difractogramas de los catalizadores. A: grafito; B: Fe ₃ O ₄ ; C: Cu ₂ O; D: Cu.	61
Figura 4.11. Isotermas de adsorción-desorción de las muestras de Fe _{100-x} Cu _x /NTC. .	63
Figura 4.12. Imágenes HRTEM de Fe _{100-x} Cu _x /NTC. (a, b): Fe ₁₀₀ /NTC; (c, d): Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC; (e, f): Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC; (g, h): Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC y (I, J): Cu ₁₀₀ /NTC. La presencia de partículas de Cu y/o Cu ₂ O está marcada con círculos rojos en las Figuras (g – i).	65
Figura 4.13. Espectros EDX de las imágenes TEM de las muestras NTCO y Fe _{100-x} Cu _x /NTC. (a): NTCO; (b): Fe ₁₀₀ /NTC; (c): Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC; (d): Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC; (e): Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC y (f): Cu ₁₀₀ /NTC. Para considerar la contribución de la rejilla de cobre, se incluye el espectro EDX de NTCO, que no contiene cobre.	67
Figura 4.14. Imágenes SEM y espectros EDX de las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC. (a, b): Fe ₁₀₀ /NTC; (c, d): Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC; (e, f): Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC; (g, h): Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC y (i, j): Cu ₁₀₀ /NTC.	68
Figura 4.15. Cinéticas de adsorción de paracetamol (PCM; C ₀ =50 mg/L) a 25°C sobre las muestras NTCO y Fe _{100-x} Cu _x /NTC.	69
Figura 4.16. Cinéticas de descomposición de H ₂ O ₂ (C ₀ = 13,8x10 ⁻³ mol/L) en ausencia de paracetamol a 25 °C para las muestras NTCO y Fe _{100-x} Cu _x /NTC.	71
Figura 4.17. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; C ₀ = 50 mg/L) a 25°C para las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC. C ₀ de H ₂ O ₂ = 13,8 x 10 ⁻³ mol/L. pH inicial: 6,3-6,6..	73
Figura 4.18. Representación de ln(Ct/C0) frente al tiempo en la eliminación del paracetamol (C ₀ = 50 mg/L) a 25 °C con las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC. (C ₀ de H ₂ O ₂ = 13,8 x 10 ⁻³ mol/L).	74
Figura 4.19. Cinéticas de descomposición del H ₂ O ₂ (C ₀ = 13,8 x 10 ⁻³ mol/L) en presencia de paracetamol (C ₀ = 50 mg/L) a 25 °C para las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC.	75
Figura 4.20. Cinéticas de descomposición del paracetamol con el catalizador Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC en presencia y ausencia del 2-propanol. C ₀ de H ₂ O ₂ = 13,8 x 10 ⁻³ mol/L.	77
Figura 4.21. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; C ₀ = 50 mg/L) a 25°C para las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC. C ₀ de H ₂ O ₂ = 13,8 x 10 ⁻³ mol/L. pH inicial: 3.	80
Figura 4.22. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; C ₀ = 50 mg/l) a 25°C en las muestras Fe _{100-x} Cu _x /NTC. C ₀ de H ₂ O ₂ = 6,9 x 10 ⁻³ mol/l. pH inicial: 6,3 - 6,6. ...	82

Figura 4.23. Reciclabilidad de los catalizadores en la degradación de paracetamol (PCM). (a): Fe ₁₀₀ /NTC; (b): Cu ₁₀₀ /NTC y (c): Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC.	84
Figura 4.24. (a) Isotermas y (b) curvas de distribución BJH (rama de adsorción) de las muestras NTC-O, NTC-OCI y NTC-A.....	88
Figura 4.25. Curvas (a) TG y (b) DTG en helio de las muestras NTC-O y NTC-A.	90
Figura 4.26. Espectros de masas de la descomposición de NTC-But en helio.....	91
Figura 4.27. Espectros de masas de la descomposición de NTC-N,N en helio.	91
Figura 4.28. Espectros de masas de la descomposición de NTC-Et en helio.....	92
Figura 4.29. Espectros de la masa 44 en la descomposición de NTC-O y NTC-A en helio.....	93
Figura 4.30. Espectros FTIR-ATR de las muestras NTC-O y NTC-A.	94
Figura 4.31. Difractogramas de las muestras NTC-O y NTC-A.	95
Figura 4.32. Imágenes SEM seleccionadas de (a) NTC-OCI; (b) NTC-But; (c) NTC-N,N; (d) NTC-Et; (e) NTC-OCI; (f) NTC -Et.....	96
Figura 4.33. Imágenes TEM seleccionadas y espectros EDX correspondientes de (a) NTC-OCI; (b) NTC-But; (c) NTC-N,N; (d) NTC-Et.	97
Figura 4.34. Espectros UV-Vis de la muestra NTC-O sonicada durante diferentes tiempos.	98
Figura 4.35. Espectros UV-Vis de la muestra NTC-O sonicada 5 min y NTC-But sonicada durante diferentes tiempos.	99
Figura 4.36. Valores de conversión del benzaldehído en la reacción de condensación de Knoevenagel con: (a) cianoacetato de etilo; (b) acetoacetato de etilo sobre los catalizadores NTC-A.....	101
Figura 4.37. Valores de conversión para la reacción entre 2-pirrolidona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A.	102
Figura 4.38. Valores de selectividad para la reacción entre 2-pirrolidona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A.	104
Figura 4.39. (a) Valores de rendimiento hacia la γ -lactama N-sustituida en la reacción entre 2-pirrolidinona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A; (b) Valores de rendimiento hacia la γ -lactama N-sustituida obtenidos a los 120 min sobre NTC-But en ciclos consecutivos.	105
Figura 4.40. Evolución temporal de la distancia media entre los cationes alcalinos y los oxígenos del grupo carboxilato.	109
Figura 4.41. Posición final de un sistema que contiene iones Na ⁺ . Los cationes enlazados al grupo carboxilato se muestran como bolas amarillas más grandes.....	110
Figura 4.42. FDR de oxígenos del carboxilato-cationes alcalinos. Posición del primer máximo: 1,63Å (Li ⁺), 1,95 Å (Na ⁺), 2,41 Å (K ⁺), 2,81Å (Cs ⁺).....	111

Figura 4.43. FDR de oxígeno de las moléculas de agua y cationes. Posición del primer máximo: 1,91Å (Li ⁺), 2,27 Å (Na ⁺), 2,67 Å (K ⁺), 3,11Å (Cs ⁺).....	112
Figura 4.44. Primera esfera de hidratación de: a) Li ⁺ , b) Na ⁺ , c) K ⁺ , d) Cs ⁺	113
Figura 4.45. MSD frente al tiempo para el catión Cs ⁺	115
Figura 4.46. Energía potencial (kcal/mol) versus tiempo (ps).	116
Figura 4.47. Energía no enlazante (kcal/mol) versus tiempo (ps).	117

Anexos

Figura A.1. Recta de calibrado de paracetamol mediante UV-Vis.....	146
Figura A.2. Recta de calibrado de paracetamol mediante HPLC.....	148
Figura A.3. Recta de calibrado de H ₂ O ₂ mediante UV-Vis.	150

LISTADO DE TABLAS

1. Introducción

Tabla 1.1. Comparativa entre los nanotubos de pared simple y los de pared múltiple. Adaptada de [4].	4
---	---

4. Resultados y discusión

Tabla 4.1. Temperaturas de descomposición de los nanotubos de carbono, residuos y cantidad de metal de las muestras, determinados por análisis térmico en aire.	47
Tabla 4.2. Características texturales y valores de PZC de las muestras.	48
Tabla 4.3. Concentraciones superficiales (en % atómico) de las muestras, determinadas por XPS.	51
Tabla 4.4. Valores de rendimiento (mol/g.h) a producto de condensación de Knoevenagel.	56
Tabla 4.5. Tamaño de cristalito (nm) de las fases detectadas en nanotubos de carbono oxidados (NTCO) y $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$.	62
Tabla 4.6. Contenido de metal (% en peso) de las muestras $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$, determinado por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)*.	63
Tabla 4.7. Propiedades texturales de las muestras NTC, NTCO y $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$.	64
Tabla 4.8. Valores de las constantes aparentes de las cinéticas de pseudo primer orden de descomposición del paracetamol. C_0 de paracetamol: 50 mg/L.	74
Tabla 4.9. Lixiviación de metales después de 5 h de reacción determinada por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).	78
Tabla 4.10. Valores de carbono orgánico total (TOC) a diferentes tiempos de reacción y valores de pH de las disoluciones de paracetamol antes y después de la reacción. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $13,8 \times 10^{-3}$ mol/L.	79
Tabla 4.11. Valores de TOC (%) obtenidos a pH 3 en diferentes tiempos de reacción. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $13,8 \times 10^{-3}$ mol/L.	81
Tabla 4.12. Valores de TOC (%) obtenidos a pH natural en diferentes tiempos de reacción. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $6,9 \times 10^{-3}$ mol/L.	83
Tabla 4.13. Valores de TOC (%) obtenidos a pH natural en diferentes tiempos de reacción durante el segundo ciclo. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $13,8 \times 10^{-3}$ mol/L.	84
Tabla 4.14. Análisis elemental y grado de funcionalización de muestras de NTC-A.	87

Tabla 4.15. Propiedades texturales y valores de PCZ para las muestras NTC, NTC-O, NTC-OCI y NTC-A.	89
Tabla 4.16. Pérdida de masa determinada por ATG en helio y grado de funcionalización de las muestras NTC-A, determinado por análisis ATG y EDX.	90
Tabla 4.17. Fragmentos de masa y asignaciones detectadas en la descomposición de las muestras NTC-A en helio.	92
Tabla 4.18. Número de coordinación de los cationes alcalinos obtenidos a partir de las simulaciones.	112
Tabla 4.19. Coeficientes de difusión de cationes alcalinos calculados, experimentales y efectivos.	114
Tabla 4.20. Energías potenciales medias y no enlazantes de las configuraciones iniciales y finales. Todos los valores se expresan en kcal/mol.	117

Anexos

Tabla A.1. Valores de concentración de paracetamol y absorbancia medida	145
Tabla A.2. Concentración de paracetamol y área determinada por HPLC.....	147
Tabla A.3. Valores de concentración de H ₂ O ₂ y absorbancia medida.....	149

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Nanotubos de carbono

1.1.1. Estructura y propiedades

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTCs), una de las estructuras alotrópicas en las que puede presentarse el carbono, fue realizado por Iijima [1] en 1991, aunque inicialmente les llamó microtubos helicoidales de grafito; desde entonces, han sido de gran interés por sus múltiples aplicaciones. Los NTCs son cilindros cuyas paredes están formadas por láminas de grafeno, constituidas por hexágonos de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 , existiendo en los extremos de los cilindros algunos pentágonos de carbono. Se forman por enrollamiento de capas de grafito (Figura 1.1). Esto ocurre porque existe una fuerte resistencia a la tracción en el plano del grafito; por ello se espera que tanto los nanotubos de carbono de capa múltiple como simple tengan unas constantes de curvatura altas [2].

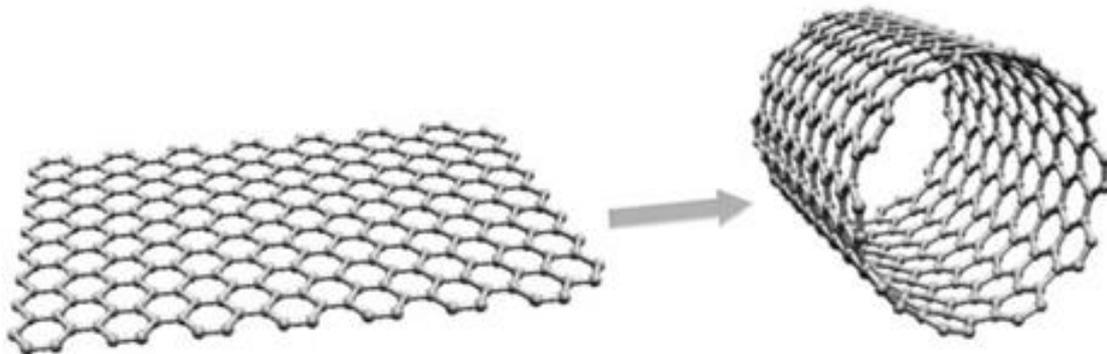


Figura 1.1. Enrollamiento de una capa de grafito. [3]

Dependiendo del número de capas que forman los nanotubos de carbono, estos se dividen fundamentalmente en dos clases: NTCs de pared simple (SWCNT, en inglés) y NTCs de pared múltiple (MWCNT, en inglés), estando en estos últimos las láminas de grafeno dispuestas en tubos concéntricos. En la Figura 1.2 se muestran las dimensiones de estas dos estructuras y en la Tabla 1.1 se presentan algunas de sus características, de forma comparativa.

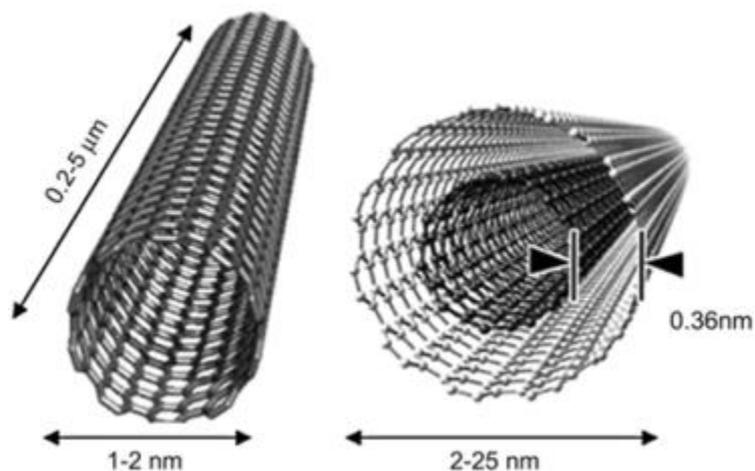
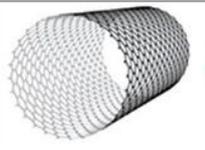
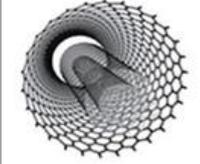


Figura 1.2. Dimensiones de los nanotubos de carbono. SWCN a la izquierda, MWCN a la derecha. [3]

Tabla 1.1. Comparativa entre los nanotubos de pared simple y los de pared múltiple. Adaptada de [4].

NTC de pared simple (SWCNT) 	NTC de pared múltiple (MWCNT) 
1 capa de grafeno de diámetro 0,4-3,0 nm	2-50 capas de grafeno, diámetro 1,4-100 nm
Su producción necesita de catalizador	Se producen sin necesidad de catalizador
La producción requiere control de crecimiento y condiciones atmosféricas	Fácil de sintetizar
Baja pureza	Alta pureza
La funcionalización genera defectos en la estructura de los nanotubos	Menor generación de defectos durante la funcionalización
Fácil caracterización y evaluación	Estructura muy compleja
Son flexibles y pueden retorcerse fácilmente	No se retuercen fácilmente

Es importante indicar que, dependiendo del ángulo en que se enrollan las capas de grafito, se pueden obtener tres geometrías diferentes, con distintas características de

conductividad. Estas son armchair, zigzag y quiral [5] (Figura 1.3); dependiendo de esta geometría pueden ser conductores o semiconductores [6]:

- Armchair (conductor): para $\theta=30^\circ$.
- Zigzag (conductor): para $\theta=0^\circ$.
- Quiral (semiconductor): para $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

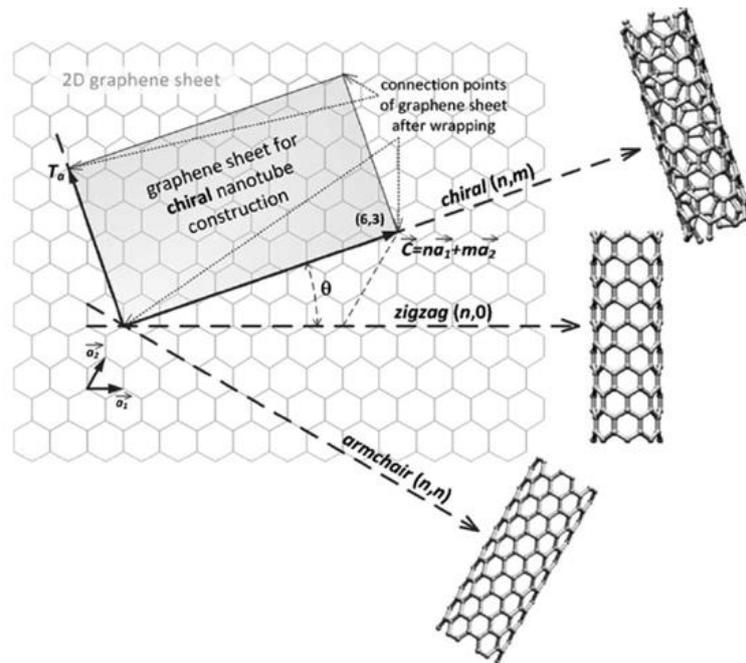


Figura 1.3. Geometría de los NTC en función del ángulo de enrollamiento [3].

La síntesis de los NTCs se realiza por numerosos métodos, pero los más comunes son los siguientes: la descarga por arco, la ablación con láser y la deposición química por vapor (CVD) [7]. Otros métodos de síntesis menos utilizados son el proceso catalítico en fase gaseosa (HiPCO) la síntesis por flameado el método de precursor de aerosol, el proceso de arco de agua [8], el método de plasma y el proceso de aspersion nebulizada [9], entre otros.

Las propiedades fisicoquímicas de los NTC, junto con su alta área superficial y relación volumen/área, hacen que estos materiales tengan gran interés para la ciencia en general y sean muy apropiados para la fabricación de futuras generaciones de materiales compuestos, de amplio interés en diversas líneas de investigación, en múltiples disciplinas.

En relación con sus propiedades mecánicas, poseen una gran rigidez y resistencia axial, como resultado de los enlaces sp^2 carbono-carbono. Son fibras muy rígidas con un módulo de Young de 1,4 TPa y alcanzan una elongación del 20% al 30%, hasta el punto de ruptura. Estas características les proporcionan una gran resistencia de tracción, superior a 100 GPa.

Las propiedades eléctricas de los nanotubos se derivan de la peculiar estructura electrónica del grafito. Tienen una resistencia eléctrica extremadamente baja y una densidad de corriente más alta que cualquier otro material, alcanzando los 10^9 A/cm² [10,11]. Son buenos superconductores incluso a bajas temperaturas. Por ello se utilizan para fabricar pantallas de emisión de campo (FED) y circuitos electrónicos de ordenadores íntegramente compuestos de nanotubos de carbono. Son un material novedoso en el campo de la electrónica molecular y en la integración en circuitos convencionales [12].

Su conductividad térmica es, al menos, el doble que la del diamante [13]. Son químicamente inertes, especialmente cuando no presentan defectos, químicamente estables y biológicamente compatibles. Además, tienen una alta relación superficie/volumen, por lo que son materiales interesantes para el almacenamiento de hidrógeno, permitiendo un gran avance en el campo de las pilas de combustible y en la construcción de sistemas de energía limpia [14,15]. Como aplicaciones biológicas, los NTC se han utilizado como soporte en la administración de fármacos, pudiendo así introducir sustancias químicas en las células [16].

1.1.2. Funcionalización de los nanotubos de carbono

A pesar de las excelentes características y propiedades mencionadas, los NTC tienden a aglomerarse debido a que las fuerzas de atracción de Van-der-Waals de largo alcance son muy altas, lo que hace muy difícil dispersarlos [17,18].

Además, son poco solubles, debido a su estructura química interna, muy estable. Para eliminar este problema y hacer un uso óptimo de las propiedades de los NTC es necesario hacer modificaciones en su superficie. Esto se logra añadiendo grupos orgánicos, que disminuyen las fuerzas de atracción de Van-der-Waals de largo alcance, facilitando la interacción con otros materiales como los disolventes, dando lugar a una dispersión homogénea.

Estos procesos de funcionalización y solubilización de los NTCs han sido muy estudiados por distintos investigadores, con el objetivo de aumentar las posibilidades de aplicación en nuevas áreas de la ciencia, dado que, dichos procesos aumentan, la

reactividad, mejoran la solubilidad y proporcionan una vía para una posterior modificación química de los NTC, como la adsorción de iones, la deposición de metales etc. Estas modificaciones pueden funcionar como grupos de anclaje para otros compuestos, facilitando reacciones químicas con otros grupos funcionales.

La funcionalización de los NTCs es, por tanto, un requisito previo y fundamental para su aplicación. Existen dos enfoques para llevar a cabo la funcionalización los NTCs:

- Endohédrico: consiste en la modificación de la cavidad interna de los NTC, la cual ofrece un nano espacio muy puro para almacenar y proteger diferentes moléculas, pudiéndose llevar a cabo reacciones que no ocurren fuera de los tubos [19]. Como ejemplo de este enfoque tenemos el encapsulamiento de metales, de halógenos y de moléculas de fullereno [20].
- Exotérico: produce una modificación en la superficie externa de los NTCs, la cual puede ocurrir por formación de enlaces covalentes o no covalentes. En la funcionalización por enlaces covalentes se produce la unión directa de los grupos funcionales a la superficie grafitica, por métodos como la fluoración, hidrogenación, ciclo adición dipolar 1,3, adición electrofílica, etc. También se puede hacer uso de los NTCs previamente funcionalizados con grupos carboxílicos o hidroxilo, para someterlos a una funcionalización adicional, o derivatización, como es el caso de las reacciones de amidación o de esterificación, de la funcionalización iónica de los grupos carboxílico y del anclaje de nanopartículas. La funcionalización por enlaces no covalentes ofrece la posibilidad de unir varios grupos a la superficie de los NTCs, sin que se modifique la estructura grafitica [21]. Esta unión ocurre por interacciones de van der Waals, de tipo CH- π , π - π , etc. entre la parte hidrofóbica de las moléculas adsorbidas y las paredes de los nanotubos, de forma que la parte hidrofílica de las moléculas les proporciona un carácter soluble [22]. La funcionalización no covalente de los NTCs con surfactantes y polímeros se utiliza en la preparación de disoluciones, tanto acuosas como orgánicas, originando una gran cantidad de nanotubos dispersos individualmente.

Tras la funcionalización, el principal cambio que ocurre es un aumento de la solubilidad debido al rompimiento de los haces de nanotubos. Además, los grupos carboxílicos de los NTCs funcionalizados pueden unirse iónicamente a iones metálicos o covalentemente a diferentes grupos orgánicos. Las funcionalidades amida y éster, así como la unión de metales de transición a los nanotubos, aumentan considerablemente su solubilidad en disolventes orgánicos.

Los nanotubos de carbono funcionalizados tienen un amplísimo espectro de aplicaciones, en los campos de química, biología, optoelectrónica, ciencia de los materiales, catálisis, descontaminación de aguas, transporte de medicamentos específicos hasta órganos particulares del cuerpo humano, construcción de biosensores y de materiales bio-activos, etc.

En el campo de la Ciencia de los materiales los NTCs funcionalizados químicamente se utilizan ampliamente para el desarrollo de nanocompuestos avanzados de alta calidad [23-25], dado que se consigue aumentar la dispersión de los NTCs en matrices de polímeros, así como su límite elástico y su módulo de Young.

En el campo de la energía, pueden utilizarse tanto para almacenarla como para convertirla [26]. Debido a su alta área superficial, pueden generar sistemas de almacenamiento más ligero y debido a la fortaleza de sus enlaces, más resistentes.

Los NTC funcionalizados se comportan como materiales eficientes y económicos en los procesos de descontaminación de aguas. Existen numerosas investigaciones sobre esta aplicación de los NTC funcionalizados; por ejemplo, se han hecho estudios sobre la eliminación, por adsorción, de contaminantes del agua [27], demostrando una buena reciclabilidad en la eliminación de aceites y compuestos orgánicos del agua contaminada [28]. La ventaja de utilizar filtros de NTCs funcionalizados es que proporcionan una electro-oxidación adicional de los contaminantes adsorbidos, lo que aumenta la eficacia del tratamiento. También se ha comprobado una excelente actividad antibacteriana de los NTCs de pared múltiple dopados con nanopartículas de plata [29].

En el campo de las ciencias biomédicas, los NTCs funcionalizados con biosistemas pueden actuar como mini biosensores, debido a la combinación de las propiedades electrónicas de los NTCs con las propiedades específicas de reconocimiento de los biosistemas [30,31]. Los nanotubos de carbono modificados químicamente pueden ser usados como sustrato para el crecimiento de las neuronas [32].

Una aplicación novedosa de los nanotubos funcionalizados es la de administración de fármacos. Debido a su alta eficiencia de carga, su alta área superficial y su resistencia en tiempos prolongados, pueden actuar en la liberación controlada de los fármacos con los que han sido dopados [33,34].

1.1.3. Nanotubos de carbono en Catálisis

Los NTC funcionalizados poseen una amplia aplicación en el campo de la catálisis al poder actuar como soportes de metales y óxidos metálicos. Labulo et al. [35] revisaron

varias técnicas de funcionalización de la superficie de los NTCs para mejorar sus propiedades como soportes catalíticos. Los grupos funcionales de oxígeno generados en la superficie de los NTCs mediante tratamiento con ácido pueden actuar como sitios de anclaje de nanopartículas de diferentes metales, que constituyen la fase activa en distintas reacciones catalíticas [36,37]. Así, se ha descrito la utilización de NTs con metales soportados como catalizadores en reacciones de hidro- y deshidrogenación, oxidación y conversión de biomasa, entre otras [38].

Los NTCs encuentran interesantes aplicaciones en el campo de la catálisis como soportes alternativos a los convencionales debido a múltiples razones [38-40], entre ellas, la alta relación superficie/volumen de los sitios activos, su baja densidad, alta porosidad, estructura hueca y su distribución controlada del tamaño de los poros. Además, la ausencia de microporosidad elimina la difusión y la transferencia de masa interparticular, lo que conduce a una alta accesibilidad a la fase activa. Adicionalmente, en los NTCs multipared (MWCNT), pueden ajustarse su área de superficie específica y su diámetro interno de acuerdo con el requerimiento catalítico.

Para ser utilizados como catalizadores, se ha aplicado una amplia variedad de métodos para depositar la fase activa en los NTCs [38,39]. En este sentido, la deposición de las partículas metálicas sobre los NTCs se ha revisado ampliamente por diferentes grupos de investigación [41], observando que los efectos electrónicos derivados de las interacciones metal-soporte pueden conferir a las partículas metálicas propiedades inusuales. La dispersión de las partículas metálicas es diferente dependiendo de si su deposición se produce en la pared externa de los NTCs o en su interior, lo que tiene consecuencias cuando este tipo de materiales se emplean como catalizadores [42]. De esta forma, se han obtenido NTC decorados con diferentes metales, principalmente metales de transición, que pueden depositarse en su superficie externa [43,44], en su cavidad interna [45-47] o en ambas [48]. La elección del método depende de la aplicación final del material, ya que las moléculas y nanomateriales en las paredes exteriores de los NTC muestran diferentes propiedades y reactividades químicas que aquellas que se encuentran confinadas dentro de los NTC.

La interacción de óxidos metálicos con los NTCs también se ve influenciada por la densidad electrónica de las láminas de grafeno en el interior y exterior de los NTCs; de hecho, es mucho más fácil reducir dichos óxidos en el interior que en el exterior. Es entonces posible funcionalizar los NTCs con metales u óxidos metálicos alojados en la cavidad de sus canales, lo que en algunos casos se traduce en un incremento de su actividad catalítica debido a efectos de nano confinamiento [22].

Con el fin de modificar las propiedades ácidas o básicas de los NTCs a utilizar como catalizadores se pueden introducir diferentes funcionalidades o se pueden incorporar heteroátomos. Así, el carácter básico se puede aumentar mediante la inserción de grupos funcionales de nitrógeno en la superficie de los NTC o sintetizándolos en presencia de una fuente de nitrógeno [49-52], resultando el anclaje de los átomos de nitrógeno a los planos basales de los nanotubos de carbono [53,54]. Otra forma de introducir funcionalidades básicas es mediante la formación de nanohíbridos por mezclado de NTCs con óxidos metálicos de carácter básico, como ZnO, TiO₂, MgO entre otros [55].

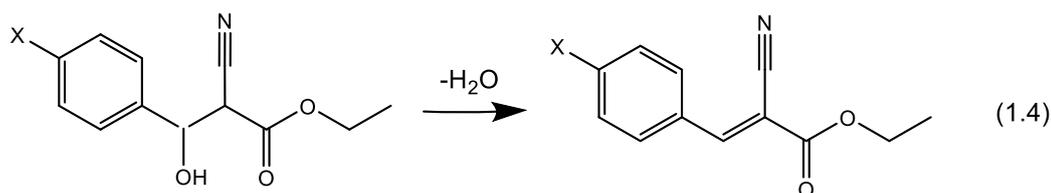
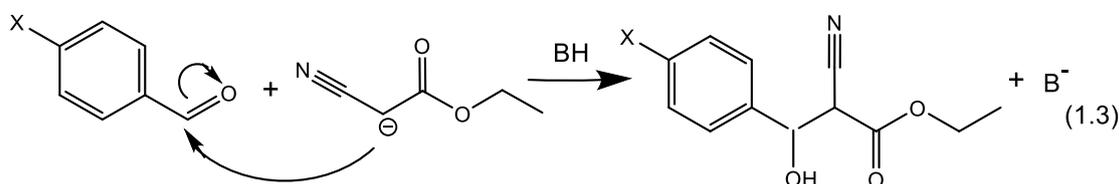
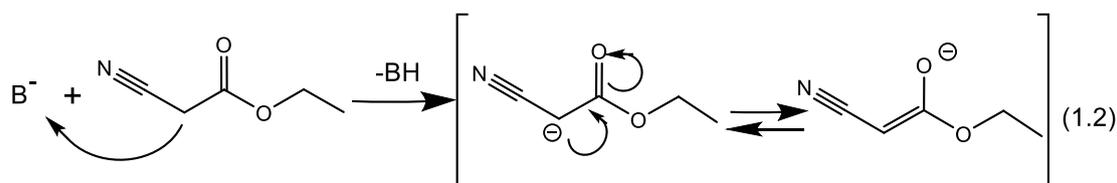
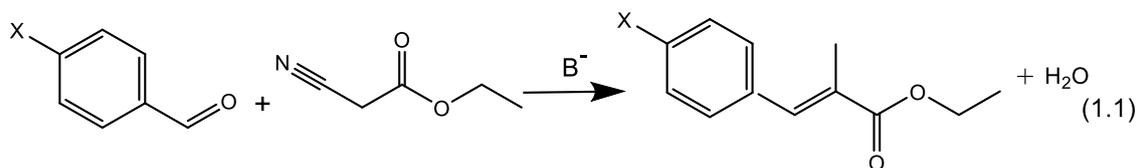
Se ha aplicado el uso de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno como catalizadores básicos en algunas reacciones, como la condensación de Knoevenagel [56,57], la transesterificación de triglicéridos [58] y las condensaciones aldólicas [49,51]. También se han utilizado algunos catalizadores basados en nanopartículas metálicas ancladas a nanotubos de carbono. Estos metales son paladio para la síntesis de heterociclos que contienen N [59], níquel para la síntesis de heterociclos de pirimidona [60] y cobalto para la síntesis de dihidroquinoxalinas [61].

1.2. Reacción de condensación de Knoevenagel

La condensación de Knoevenagel es una reacción esencial en los procesos de condensación en química orgánica sintética, en la cual se forman productos α,β -insaturados mediante la formación de enlaces carbono-carbono. El doble enlace implica una reacción de adición nucleófila entre grupos metilénico activos y compuestos carbonílicos, seguida de una reacción de deshidratación [62-65]. Los productos obtenidos se utilizan ampliamente como productos químicos de valor añadido e intermedios en la síntesis de productos de Química Fina, como compuestos carbocíclicos, alquenos sustituidos, compuestos biológicamente activos, fármacos terapéuticos, antagonistas del calcio, productos naturales, polímeros funcionales, derivados de cumarina derivados, aromas y perfumes.

El mecanismo de la condensación de Knoevenagel sobre sitios ácidos, básicos y ácidos-básicos es conocido [66,67]. En el esquema 1 se representa, a modo de ejemplo, la reacción global (reacción 1.1) y las etapas implicadas en la misma, en la condensación entre un aldehído y cianoacetato de etilo, usando un catalizador de tipo básico. Los centros activos básicos (representados como B⁻) extraen un protón alfa del carbono metilénico del cianoacetato de etilo, formando el carbanión del enolato del cetoéster (reacción 1.2). Después, se produce el ataque nucleófilo del carbanión al carbonilo del aldehído en presencia de BH (reacción 1.3), regenerándose los sitios básicos activos

(B⁻) y formándose un producto, que, por posterior eliminación de una molécula de agua entre el OH y el H del carbono metilénico contiguo, conduce a la formación del producto de condensación de Knoevenagel (reacción 1.4).



Esquema 1. Etapas de la reacción de condensación de Knoevenagel entre un aldehído (X= H, OCH₃, etc.) y cianoacetato de etilo.

Habitualmente la condensación de Knoevenagel se realiza entre cetonas o aldehídos y compuestos con grupos metileno activos, en presencia de varios catalizadores, tanto homogéneos como heterogéneos, como piperidina [68], líquidos iónicos [69], catalizadores ácidos de Lewis [70], zeolitas [71], óxidos metálicos modificados con álcalis [72] y materiales mesoporosos [67], entre otros. Sin embargo, el conocimiento y la comprensión del comportamiento del catalizador en esta reacción aún sigue mostrando carencias. Muy recientemente, se ha publicado un artículo de revisión [73] que aporta información sobre los mecanismos y las condiciones de reacción que tienen lugar cuando se usan catalizadores heterogéneos como las zeolitas [74,75], sílices mesoporosas [76,77], líquidos iónicos [78,79], óxidos metálicos [80,81] y nitruros de carbono gráficos [82,83]. No obstante, la investigación para encontrar nuevos

catalizadores para la formación de enlaces C–C mediante la reacción de Knoevenagel sigue despertando un gran interés en el campo de la síntesis orgánica.

1.3. Procesos de tipo Fenton heterogéneo en la descontaminación de aguas

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) se basan en la generación de radicales intermedios, principalmente radicales hidroxilo (HO^\bullet), en cantidad suficiente para poder atacar y oxidar parcial o totalmente la mayoría de los productos químicos recalcitrantes presentes en el agua efluente, como pesticidas, colorantes, productos farmacéuticos y otros [84]. Los procesos basados en los radicales libres ocurren a velocidades de degradación más altas que los basados en otras tecnologías de oxidación química y no son altamente selectivos [85,86].

Debido al alto valor del potencial de oxidación de los radicales hidroxilo (2,80 v), estos son capaces de atacar a los compuestos orgánicos, mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno o por adición a los dobles enlaces, efectuando su mineralización, por transformación en intermedios más oxidados, dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas. Estas reacciones de los radicales hidroxilos con compuestos orgánicos se pueden escribir de la siguiente manera:



Los AOPs se pueden clasificar en varias categorías, dependiendo de los diferentes sistemas de reactivos utilizados para la generación de radicales hidroxilo. Atendiendo al medio de reacción, los procesos de oxidación se pueden clasificar como homogéneos o heterogéneos [87]. Los primeros se pueden subdividir a su vez en aquellos que utilizan energía (radiación ultravioleta o visible, energía ultrasónica, energía eléctrica) y no energéticos (ozono (O_3) en medio alcalino, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y H_2O_2 /catalizador homogéneo, generalmente Fe^{2+} , conocido como proceso Fenton). Los procesos heterogéneos se pueden clasificar en cuatro grupos principales:

- (i) Ozonización catalítica, que utiliza la combinación de O_3 y un catalizador sólido.
- (ii) Ozonización fotocatalítica, bajo la acción de O_3 /luz (UV o visible)/catalizador sólido.

- (iii) Procesos de tipo Fenton, que se producen por la acción de H_2O_2 /catalizador sólido, que contienen principalmente el par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pero también otros iones de metales de transición con múltiples estados de oxidación; Cuando se combinan con la acción de la luz se denominan procesos Foto-Fenton.
- (iv) Oxidación fotocatalítica, por combinación de luz (UV o visible) y un catalizador sólido.

En los últimos veinte años algunas revisiones en la literatura se han dedicado a mostrar el estado del arte de los AOPs en el tratamiento de aguas residuales [87-90] y, en particular, los procesos Fenton y foto-Fenton [91,92]. La mayoría de estas tecnologías de oxidación suelen ser costosas y, además, no pueden degradar completamente los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales reales y no pueden procesar los grandes volúmenes de residuos generados. Sin embargo, los AOPs pueden degradar el residuo hasta cierto nivel de toxicidad y luego el intermedio puede degradarse aún más por los métodos convencionales. Además, la combinación de los AOPs (como etapa de pretratamiento o postratamiento) con un tratamiento biológico contribuye a reducir costos operativos del proceso global [93].

Como se mencionó anteriormente, los procesos heterogéneos de oxidación avanzada generalmente usan catalizadores sólidos en combinación con otros sistemas (O_3 , H_2O_2 , luz) para llevar a cabo la degradación de los compuestos orgánicos. La principal ventaja de los catalizadores heterogéneos con respecto a los homogéneos es la facilidad de la separación del producto y de la recuperación del catalizador. Sin embargo, para poder ser aplicados en la industria, los catalizadores heterogéneos deben satisfacer algunas especificaciones, como alta actividad, térmica, mecánica, estabilidad física y química y resistencia a la desactivación.

Se han aplicado diferentes catalizadores heterogéneos en distintos AOPs, pudiéndose clasificar los catalizadores utilizados en las tecnologías de oxidación de la siguiente manera:

- (i) Catalizadores metálicos, generalmente soportados sobre una superficie de óxido metálico (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2) o sobre carbón activo.
- (ii) Óxidos metálicos.
- (iii) Catalizadores organometálicos.

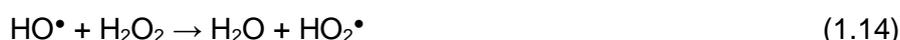
El sistema Fenton homogéneo implica la reacción de Fe^{2+} con H_2O_2 para generar radicales hidroxilo (reacción 1.8), de alta reactividad y alto poder oxidante, capaces de oxidar compuestos orgánicos según las reacciones 1.5-1.7.



Los radicales HO^\bullet generados se pueden recombinar con Fe^{2+} :



Los iones férricos formados pueden descomponer el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, siguiendo las reacciones 1.10-1.14, en las que también se generan iones ferrosos y radicales. La reacción de H_2O_2 con Fe^{3+} se conoce en la literatura como reacción tipo Fenton [94].



Otras reacciones que involucran radicales en el proceso Fenton son:



Hay que hacer notar que en la reacción 1.15 el H_2O_2 actúa como una fuente de captación de los radicales HO^\bullet , disminuyendo el poder oxidante de los reactivos Fenton.

El sistema Fenton homogéneo, que implica la reacción de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en solución con H_2O_2 , tiene varios inconvenientes. Por un lado, la reactividad química del hierro depende estrictamente del pH, y solo a $\text{pH} \approx 3$, las tres especies Fenton-activas de Fe^{2+} , Fe^{3+} y $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ coexisten juntas. Por otro lado, el efluente final contiene altas concentraciones de metales, que deben recuperarse mediante un tratamiento adicional. En los sistemas heterogéneos, el Fe^{2+} y el Fe^{3+} forman parte de un sólido, lo que se traduce en diferentes ventajas, especialmente relacionadas con la recuperación del catalizador y la baja lixiviación de iones.

En este sentido, varios sistemas heterogéneos que contienen especies de hierro estabilizadas en una matriz huésped, como óxidos [95-98], arcillas [95,99-102], zeolitas

[101,103,104], materiales de carbono [105-109] y perovskitas [110-113] han sido utilizados en procesos Fenton y Fenton-like.

1.4. Síntesis de gamma-lactamas

Existen numerosos compuestos orgánicos que contienen enlaces carbono-nitrógeno, que despiertan gran interés debido a su actividad biológica o farmacológica. Entre ellos, los anillos gamma-lactámicos son heterociclos nitrogenados constituyentes de muchos compuestos naturales y no naturales (Figura 1.4), que son muy útiles como intermediarios sintéticos versátiles de productos que cubren una gama muy amplia de aplicaciones biológicas [114,115] y farmacológicas [116] relacionadas con el área de los neurotransmisores, como psicotrópicos, antihipertensivos y compuestos con actividad antimuscarínica [117,118].

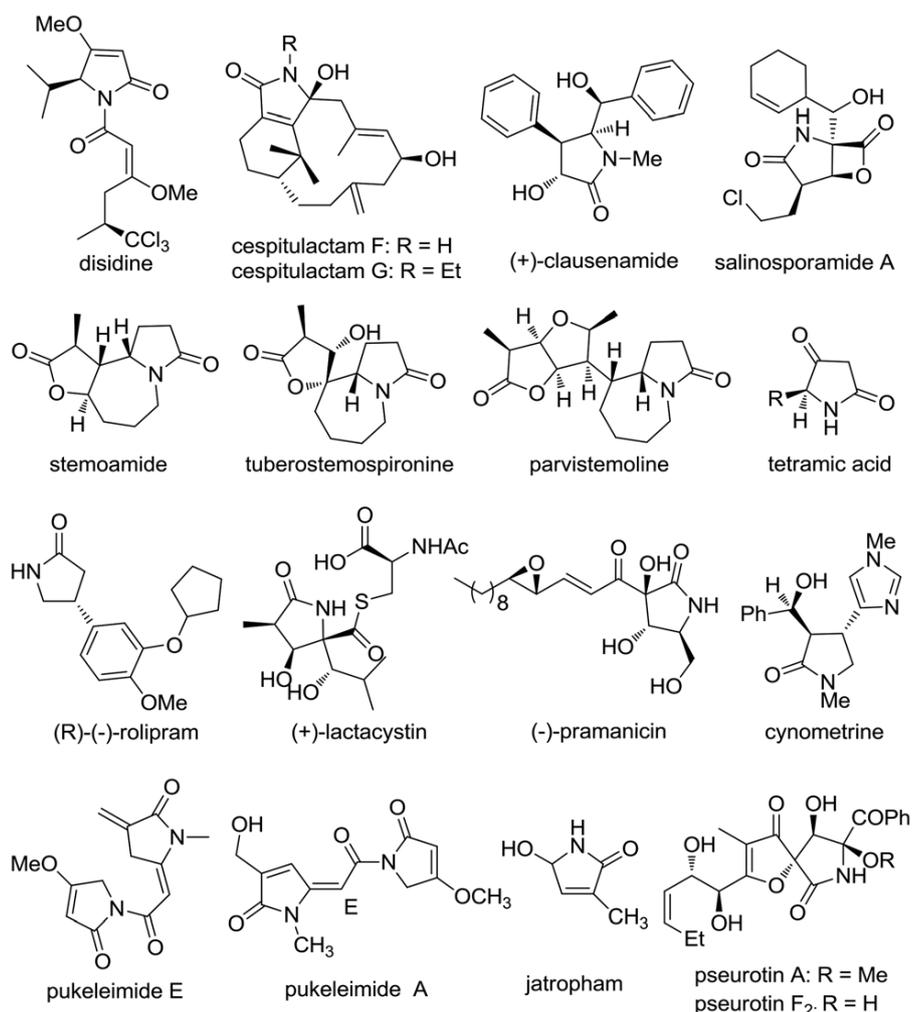


Figura 1.4. Algunos ejemplos de γ -lactamas presentes en productos naturales [119].

Más en concreto, las γ -lactamas que contienen pirrolidinonas funcionalizadas son de gran interés porque, además de tener propiedades antibacterianas, pueden usarse como promotores para controlar la conformación de péptidos [120,121], y como intermedios en la síntesis de productos agroquímicos, polímeros, tintes y precursores del nylon [122].

La síntesis de las lactamas se lleva a cabo bien a través de varias reacciones orgánicas a partir de precursores acíclicos o cíclicos [123] o bien por transformación de lactamas preexistentes mediante la formación de enlaces C-C o C-heteroátomo [124]. Las reacciones multicomponente basadas en isocianuros son otra ruta ampliamente reportada para la síntesis de lactamas [125]. Sin embargo, estas síntesis suelen constar de múltiples pasos de reacción en presencia de disolventes orgánicos, a veces en condiciones de reacción estrictas [118,126], o bien están catalizadas por compuestos caros de metales de transición, como Ru, Rh, Pd, Au [119]. Por lo tanto, es necesario desarrollar enfoques sintéticos alternativos más eficientes y amigables con el medio ambiente para la preparación de estructuras de γ -lactamas.

1.5. Estudios de dinámica molecular de la adsorción de cationes sobre nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, NTCs, muestran unas propiedades de adsorción específicas en comparación con las del grafito o los carbones activados, que son debidas a su peculiar morfología, al papel de los defectos en su superficie, a la apertura o cierre de los tubos, a la purificación de estos por métodos químicos o a la presencia de impurezas metálicas. Los nanotubos de carbono han mostrado alta capacidad para adsorber una amplia variedad de metales pesados contaminantes en las aguas [127], como plomo, cadmio, cromo, cobre y níquel. Existen numerosos estudios experimentales dedicados a estudiar la adsorción de iones metálicos sobre nanotubos de carbón sin modificar y funcionalizados con grupos carboxílico, carbonilo e hidroxilo [128,129]. El mecanismo de interacción entre los iones metálicos y los nanotubos de carbono se puede atribuir a atracción electrostática, adsorción-precipitación e interacción química entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la superficie del nanotubo, pudiendo influir diferentes parámetros como el pH de la disolución, la temperatura y la carga superficial de los nanotubos en el proceso de adsorción [130]. En este sentido existen estudios de simulación que sugieren que la adsorción del zinc y el cadmio se ven influenciadas de modo diferente por la carga neta de la superficie de los nanotubos [131]. Estudios más recientes de dinámica molecular han demostrado que los nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con grupos carboxílicos son mejores absorbentes de

cationes divalentes de metales pesados que la funcionalizados con otros grupos funcionales [132,133].

En relación con otros metales distintos a los metales pesados, se han publicado estudios de adsorción, tanto de metales alcalinos como de cationes de metales alcalinos en superficies de NTCs, utilizando métodos mecano-cuánticos [134-140]. Sin embargo, sólo unos pocos autores han realizado simulaciones de dinámica molecular para abordar este tema [134-136]. Además, la mayoría de estos estudios se centran en NTC no funcionalizados o en la adsorción de cationes localizados en el interior de los NTC [137-139], pero no sobre su superficie, siendo, por tanto, necesario profundizar el estudio sobre ambos aspectos.

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Nuestro grupo de investigación tiene amplia experiencia en la preparación y caracterización de numerosos materiales de carbón, como carbones activados, negros de carbón, grafitos, óxidos grafiticos, que presentan diferentes propiedades ácido-base dependientes de las condiciones de síntesis empleadas. Se han descrito carbones activados como catalizadores básicos en la síntesis de nitrilos α,β -insaturados [141]; se ha llevado a cabo la N-alkilación de imidazol, empleando distintos agentes alquilantes, catalizada por carbones dopados con metales alcalinos [142,143] y carbones ácidos, promovida tanto por irradiación microondas [144] como por activación ultrasónica [145,146]. Estos materiales se han utilizado también en las síntesis de chalconas, preparadas mediante la condensación de Claisen-Schmidt [147] y en reacciones de alcoholisis y aminolisis de epóxidos [148]. Otras de las reacciones en las que se han aplicado carbones impregnados con cationes alcalinos han sido la síntesis de γ -lactamas N-sustituidas [149], demostrando los resultados que esta reacción puede ser catalizada por sólidos básicos. En nuestro grupo también se ha trabajado activamente en la preparación de aerogeles y xerogeles de carbón, materiales nanoestructurados que han sido aplicados como soportes y catalizadores [150-153]. Una de las reacciones en la que han sido aplicados estos xerogeles es la eliminación Fenton-like de paracetamol, que fue llevada a cabo en presencia de xerogeles de Fe, preparados con diferentes precursores [109], y que también se ha realizado usando perovskitas como catalizadores [154], que contenían Cu, Mn, Ti, Cu-Mn o Cu-Ti en la posición B de la red. Se encontró un efecto sinérgico en la actividad catalítica en las perovskitas que contenían mezcla de dos cationes, respecto a las que solo contenían uno de ellos.

Considerando la versatilidad de los nanotubos de carbono como soportes catalíticos, reflejada en la introducción y la experiencia anteriormente relatada de nuestro grupo de investigación en la preparación de diferentes materiales de carbono y su aplicación en reacciones tanto de síntesis de productos de Química Fina, como de eliminación de paracetamol en disolución acuosa, mediante reacción Fenton-like, hemos considerado de interés extender nuestro conocimiento a la preparación de nanotubos de carbono, bien impregnados o dopados con distintos metales, bien funcionalizados con grupos amino básicos, con el objetivo de aplicarlos como catalizadores en distintas reacciones.

Por otra parte, más recientemente, en nuestro grupo de investigación [155] se han impregnado nanotubos de carbono multipared con metales alcalinos (Li, Na, K, Cs), con carga metálica del 6% en peso. Estos materiales resultaron ser muy activos en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y compuestos con grupos metileno activos. Estudiando las muestras por diferentes técnicas de caracterización, se había

concluido que la impregnación con la sal de cesio se había producido en menor medida que la impregnación con el resto de las sales alcalinas. En este sentido, el contenido de metal determinado por la medición del residuo de las muestras mediante análisis termogravimétrico (ATG) en aire fue muy similar en todos los casos al teórico (6%) con la excepción del Cs, que se incorporó sólo en aproximadamente la mitad de la cantidad teórica. La menor incorporación del Cs respecto a los otros metales alcalinos también se corroboró mediante otras técnicas de caracterización, como la adsorción de nitrógeno, la difracción de Rayos X y la espectroscopia FTIR-ATR.

Considerando el hecho de la menor impregnación de los NTC con la sal de cesio en comparación con las de los otros tres metales alcalinos, decidimos llevar a cabo en la presente tesis simulaciones de modelización molecular destinadas a investigar y explicar el diferente comportamiento de adsorción de este catión. Aunque la caracterización se había realizado con las muestras pirolizadas, pensamos que el primer paso del proceso de impregnación es la adsorción de los cationes en la superficie de los NTC, por lo que el grado en que se produjera este proceso debería influir, sin duda, en la cantidad de cationes alcalinos incorporados en las muestras finales.

Por todo lo anteriormente expuesto, los objetivos a conseguir en la presente tesis son los siguientes:

- Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono dopados con cationes alcalinotérreos y su aplicación como catalizadores en la reacción de condensación de Knoevenagel entre cianoacetato de etilo y dos aldehídos diferentes.
- Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono impregnados con Fe, Cu, Fe-Cu, en distintas proporciones y su aplicación como catalizadores en la reacción Fenton-like de descomposición de paracetamol con H_2O_2 en disolución acuosa. Se han seleccionado los cationes de hierro y cobre por tener ambos, pares redox activos en dicha reacción, con el objetivo de comprobar si existe un efecto sinérgico entre ellos. Se estudiarán diferentes parámetros de reacción, como la dosis de H_2O_2 y el pH de la disolución, así como la reciclabilidad de los catalizadores.
- Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono funcionalizados con diferentes grupos amino y su aplicación como catalizadores básicos en la síntesis de una γ -lactama.
- Estudios de dinámica molecular de los procesos de adsorción de los cuatro cationes de los metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+) en la superficie de un NTC (6,6), funcionalizado con grupos carboxilato.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, nombrados de aquí en lo adelante como NTC) utilizados como material de partida para la síntesis de los catalizadores fueron proporcionados por Sigma-Aldrich, con las siguientes características: OD x L 6–9 nm x 5 μ m y pureza > 95%.

3.1. Reactivos y gases

3.1.1. Reactivos

3.1.1.1. Oxidación de los nanotubos de carbono

- Ácido nítrico, HNO₃, 65%, Panreac

3.1.1.2. Síntesis de los nanotubos dopados con alcalinotérreos

- Cloruro de magnesio, MgCl₂, Panreac
- Cloruro de calcio, CaCl₂, Panreac
- Cloruro de estroncio, SrCl₂, Panreac
- Cloruro de bario, BaCl₂, Panreac
- Hidróxido de amonio, NH₄OH, 30,0%, Panreac

3.1.1.3. Síntesis de los nanotubos dopados con Fe-Cu

- Acetato de hierro, Fe(CH₃-COO)₂, Sigma-Aldrich
- Acetato de cobre, Cu(CH₃-COO)₂, Sigma-Aldrich

3.1.1.4. Síntesis de los nanotubos funcionalizados con aminas.

- Cloruro de tionilo, SOCl₂, 99,5%, Thermo Scientific™
- N,N-dimetilformamida, (CH₃)₂N-CHO, 99,8%, Aldrich
- Tetrahidrofurano, C₄H₈O, 99,8%, Panreac
- Butilamina, CH₃-(CH₂)₃-NH₂, 99,5%, Aldrich
- N,N-dimetiletilendiamina, (CH₃)₂N-(CH₂)₂-NH₂, 99%, Alfa Aesar
- Etilendiamina, NH₂-(CH₂)₂-NH₂, 99%, Panreac
- Etanol absoluto, CH₃CH₂OH, 99,9%, Panreac

3.1.1.5. Síntesis de los nanotubos impregnados con alcalinos.

- Acetato de litio, Li(CH₃-COO), Sigma-Aldrich

- Acetato de sodio, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{-COO})$, Aldrich
- Acetato de potasio, $\text{K}(\text{CH}_3\text{-COO})$, Sigma-Aldrich
- Acetato de cesio, $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{-COO})$, Aldrich

3.1.1.6. Reacción de condensación de Knoevenagel

- Benzaldehído, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, 99%, Sigma-Aldrich
- 4 metoxi-benzaldehido, $4\text{-(CH}_3\text{O)-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, Merck
- Cianoacetato de etilo, $\text{NC-CH}_2\text{-COO-C}_2\text{H}_5$, Sigma-Aldrich
- Acetoacetato de etilo, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO(C}_2\text{H}_5)$, Fluka™
- Acetona, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, 99,9% Fluka™

3.1.1.7. Reacción de descomposición de paracetamol via Fenton heterogéneo

- Paracetamol, paraacetoaminofenol, Fluka™
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30%, Sigma-Aldrich
- Oxisulfato de titanio, O_5STi , Sigma-Aldrich
- Sulfito sódico, Na_2SO_3 , Sigma-Aldrich
- 2-propanol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$, Fluka™
- Acetonitrilo, CH_3CN , Carlo Erba
- Ácido fórmico, HCOOH , 98% Fluka™

3.1.1.8. Reacción de síntesis de gamma-lactamas

- 2-pirrolidona, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$, Sigma-Aldrich
- 1-heptanal, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-CHO}$, 95% Sigma-Aldrich
- Acetona, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, 99,9% Fluka™

3.1.2. Gases

- Nitrógeno, N_2 PREMIER X50S, Carburos metálicos
- Aire sintético, PREMIER X50S, Carburos metálicos
- Helio, He PREMIER X50S, Carburos metálicos
- Hidrógeno, H_2 , PREMIER (H2 5.2) X50, Carburos metálicos

3.2. Síntesis de los catalizadores

3.2.1. Oxidación de los nanotubos comerciales

Los NTC se sometieron a un procedimiento de oxidación con ácido nítrico. Para ello se dispersaron 3 g de NTC en 250 mL de ácido nítrico (65% en peso) en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador magnético y la dispersión se calentó a reflujo a 120 °C durante 16 h. La dispersión resultante se diluyó con 300 mL de agua y se filtró. El sólido así obtenido se lavó y centrifugó varias veces hasta pH neutro y finalmente se secó a temperatura ambiente durante 72 h. Se repitió el proceso varias veces para obtener una cantidad suficiente de muestra para poder realizar todos los análisis. Los nanotubos de carbono oxidados se denominaron NTCO.

3.2.2. Síntesis de los nanotubos dopados con metales alcalinotérreos

El procedimiento de preparación de los NTC dopados con alcalinotérreos se basa en el intercambio iónico entre los protones de los grupos carboxílicos de los NTCO y los cationes metálicos de los correspondientes cloruros, y la posterior precipitación de los hidróxidos en las paredes de los nanotubos de carbono (Figura 3.1). El procedimiento seguido fue el que se explica a continuación.

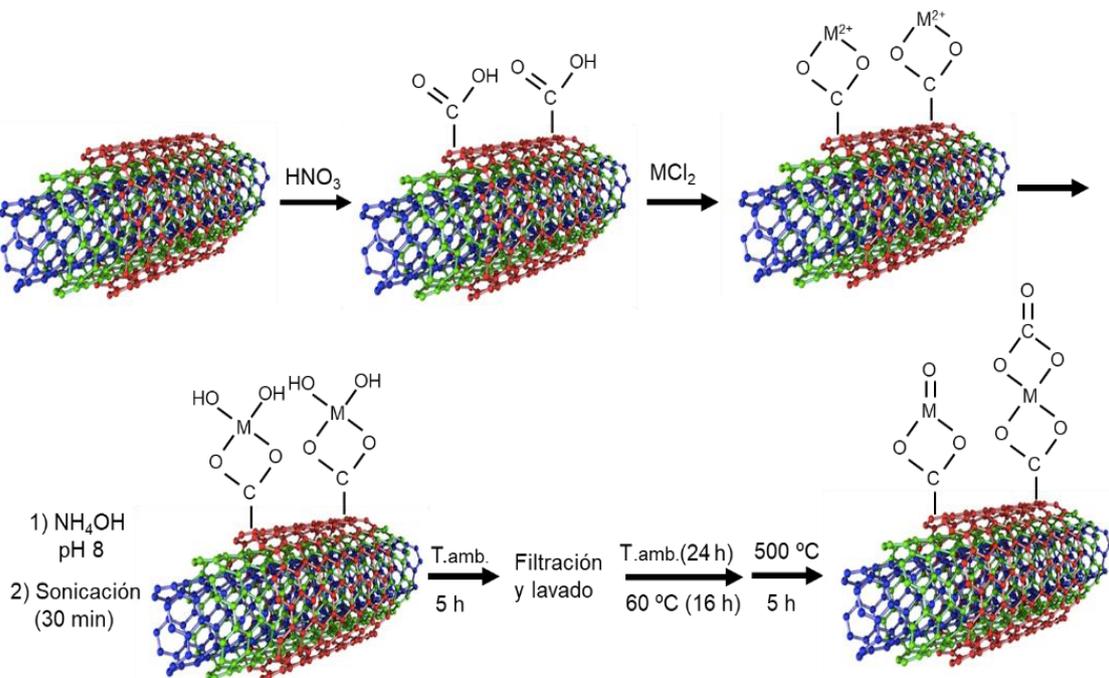


Figura 3.1. Procedimiento para la preparación de las muestras M-NTC ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

A 50 mL de una disolución 0,15 M de MCl_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) se le añadió 1 g de NTCO y se puso en agitación. La suspensión se introdujo en un baño de hielo y se le añadió hidróxido amónico gota a gota hasta alcanzar un valor de $pH = 8$. Luego se colocó en un baño de ultrasonidos durante 30 min y se dejó reposar durante 5 h. Posteriormente, el sólido se filtró a presión reducible, se lavó con agua desionizada (5x50mL) hasta ausencia de cloruros valorándose con $AgNO_3$ en las aguas de lavado. Se secó a temperatura ambiente durante 24 h y a $60^\circ C$ durante 16 h. Finalmente, se pirolizó en nitrógeno con un flujo de 100 mL/min a $500^\circ C$ durante 5 h.

Los catalizadores así obtenidos, recibieron el nombre M-NTC (donde $M = Mg, Ca, Sr, Ba$). Para realizar un estudio comparativo, los nanotubos oxidados sin dopar también fueron pirolizados en las mismas condiciones, obteniéndose la muestra denominada como NTCOp.

3.2.3. Síntesis de los nanotubos impregnados con hierro y cobre

Los NTCO se trituraron y tamizaron hasta lograr un tamaño de partícula con un diámetro (d) comprendido entre $0,5\text{ mm} < d < 0,10\text{ mm}$, y luego se trataron con acetatos de hierro y/o cobre mediante el método de impregnación a humedad incipiente. A 0,40 g de NTCO se le añadió gota a gota una disolución que contenía las correspondientes mezclas de acetatos en la concentración apropiada para obtener una carga de metal del 7% en peso (con respecto al NTCO). El sólido obtenido se secó durante 24 h a temperatura ambiente y a $60^\circ C$ durante 16 h y finalmente se pirolizó en flujo de nitrógeno de 100 mL/min a $400^\circ C$ durante 30 min. Se sintetizaron cinco catalizadores, con la composición nominal de $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$, donde la variable $x = 0; 25; 50; 75; 100$.

3.2.4. Síntesis de los nanotubos funcionalizados con grupos amino

Se agitaron 500 mg de NTCO en una mezcla de 120 mL de cloruro de tionilo ($SOCl_2$) y 3 mL de dimetilformamida (DMF) a $75^\circ C$ durante 24 h. Después de la cloración de dicho tratamiento, los nanotubos se filtraron y lavaron con tetrahidrofurano anhidro (THF) varias veces y se secaron a temperatura ambiente durante 24 h. Esta muestra se denominó NTC-OCI. A continuación, 300 mg de NTC-OCI fueron tratados a reflujo con 10 mL de disolución de amina y 150 mL de DMF a $100^\circ C$ durante 24 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la muestra se filtró, se lavó con varias cantidades de DMF (150 mL) y con etanol (150 mL) para eliminar el exceso de amina. Finalmente, el sólido se secó a $70^\circ C$ durante la noche. Las aminas utilizadas en la funcionalización fueron butilamina (amina primaria), N,N-dimetil etilendiamina (diamina primaria y terciaria) y etilendiamina (diamina primaria). Las muestras así preparadas se

denominaron NTC-But, NTC-N,N y NTC-Et, respectivamente. Y como nombre genérico, a la serie de las muestras funcionalizadas con aminas se la denominó NTC-A.

3.2.5. Síntesis de los nanotubos impregnados con metales alcalinos

Los nanotubos de carbono oxidados (NTCO) se trituraron y tamizaron a un tamaño de partícula de $0,5 < d < 0,10$ mm, y luego se trataron con los acetatos de los metales alcalinos mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello, a 0,85 g de NTCO se le añadió una disolución del correspondiente acetato, en la concentración molar adecuada para obtener una carga de metal del 6% en peso (con respecto a NTCO). El sólido obtenido se secó a temperatura ambiente durante 24 h y a 60°C durante 16 h y finalmente se pirolizó en flujo de nitrógeno de 100 mL/min a 500°C durante 5 h, para producir la descomposición de los acetatos.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Adsorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de las muestras se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010 (Micromeritics, Méringac, France). Las muestras se desgasificaron previamente a 150°C durante 8 h hasta alcanzar un vacío de 200 μ m Hg. El área superficial y el volumen de microporos se determinaron mediante el método BET y el método de t-plot, respectivamente [156] y las características de mesoporosidad de las muestras se obtuvieron mediante el método BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) [156].

3.3.2. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X de las muestras en polvo se registraron utilizando un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical (Malvern Panalytical, BV, San Sebastián de los Reyes, Madrid, España), con radiación Cu K α (1,5406 Å, 40 kV y 40 mA). Las muestras fueron barridas en un ángulo de 2 θ entre 10° y 80°, con un tiempo de acumulación de 20 s. El tamaño de cristalito se calculó por la ecuación de Scherrer [157].

3.3.3. Espectroscopia FTIR-ATR

Los espectros infrarrojos de las muestras se registraron en el rango de 4000-700 cm⁻¹ en el modo de log(1/R), con una acumulación de 32 barridos, con un instrumento Nicolet

iS50 (Thermo Fisher Scientific, Madrid, Spain) FTIR, equipado con un analizador ATR de germanio.

3.3.4. Análisis termogravimétrico y por espectrometría de masas

El análisis termogravimétrico (ATG) se utilizó para determinar el contenido de fase metálica de algunas de las muestras. Para ello, tanto en el caso de los nanotubos dopados con alcalinotérreos como en el de los impregnados con Fe-Cu, se calentaron aproximadamente 20 mg de muestra en un flujo de aire de 100 mL/min desde 30 hasta 1000°C (velocidad de calentamiento de 10 °C/min).

En otros casos, como en el de los NTC funcionalizados con aminas, se estudió el comportamiento térmico de las muestras en atmósfera inerte, acoplando la salida del equipo de ATG a un espectrómetro de masas para seguir la evolución de los gases implicados en la descomposición. En este caso, se trabajó en atmósfera de helio, purgando previamente unos 20 mg de muestra con un flujo de 100 mL/min durante un tiempo de 20 min, y posteriormente calentando desde 30 °C a 900 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

El equipo de análisis térmico utilizado fue TGA-DTA-DSC Q600 (Waters Cromatografía, TA Instruments, Barcelona, Spain), y el espectrómetro de masas fue un equipo ThermoStar Balzers. Las masas se registraron en el modo Scan Bargraph, en el rango de masas m/z 4-74.

3.3.5. Microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido.

La dispersión y la naturaleza del metal fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un equipo Oxford Instrument, modelo X-Max (Oxford Instruments Nanoanalysis &Asylum) de 80 mm² con una resolución de 0,127 KeV a 5,9 KeV. Para realizar las medidas, se añadió una gota de la dispersión acuosa preparada con una concentración de 0,005 mg/mL de sólido, sonicada durante 15-30 min, sobre una rejilla de cobre y se deja secar durante un tiempo, antes de la observación en el microscopio.

La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en un microscopio JEOL JSM 6335F (JEOL, Austin, TX, USA) operando a 200 kV, que también llevaba a cabo el análisis elemental cualitativo por dispersión de energía (EDS). La muestra en polvo se deposita en un portaobjeto de aluminio al que

previamente se le ha adherido una cinta de carbono. Posteriormente, se suele realizar un revestimiento de oro para la mejor visualización de la muestra.

3.3.6. Determinación del punto cero de carga

El punto de carga cero (PZC) se determinó siguiendo un procedimiento similar al descrito en [158], con algunas modificaciones. Se prepararon doce disoluciones en el rango de pH 1,0-12,0, usando disoluciones acuosas diluidas de NaOH, HCl y NaNO₃ como electrólito. Se pipeteó una alícuota de 4,5 mL de cada disolución, que se colocó en viales de polietileno y se dejó equilibrar durante 1 h, registrándose a continuación el pH inicial de cada disolución. Se añadió una cantidad de 5,0 mg de las muestras de nanotubos de carbono a cada vial, el cual se tapó, se selló y se agitó durante 24 h. Posteriormente, el sólido se eliminó por filtración y se midió el pH final de la disolución. La meseta de la representación de los valores de pH inicial frente a pH final indica el valor de PZC para cada muestra.

3.3.7. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La composición química de la superficie se analizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro SPECS GmmH con sistema UHV, equipado con un analizador hemisférico multicanal de electrones SPECS PHOIBOS 150 9MCD. La presión en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 8×10^{-10} mbar y la fuente de excitación fue la línea Al K α ($h\nu=1487,74$ eV; 12 kV; 200 W). La energía de enlace se calculó usando como referencia la línea del C1s a 284,6 eV.

3.3.8. Análisis elemental

El análisis elemental de las muestras de los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino se llevó a cabo en un Analizador Elemental LECO CHNS-932 (Leco Instrumentos S.L., Madrid, Spain).

3.3.9. Determinación de hierro y cobre

El contenido metálico de las muestras de nanotubos impregnados con hierro y/o cobre se determinó mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en un instrumento ICP-OES PlasmaQuant® PQ 9000 (Analytic Jena, Upland, California, EE. UU.)

La lixiviación del hierro y/o cobre, ocurrida en la reacción Fenton heterogénea, se evaluó midiendo la concentración de dichos metales en la disolución final, después de filtrarla a través de filtros de membrana Durapore de 0,45 mm. Dicha concentración metálica se determinó mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en un instrumento Nexion 300D Perkin-Elmer (PerkinElmer INC, Waltham, Massachusetts, EE. UU.)

3.3.10. Determinación del carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) en las disoluciones resultantes de la reacción de descomposición tipo Fenton heterogéneo del paracetamol se determinó usando un espectrofotómetro Shimadzu TOC-V SCH (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germany). El TOC se calculó como la diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC) en las muestras líquidas a los tiempos de reacción seleccionados.

3.4. Evaluación de la actividad catalítica

3.4.1. Condensación de Knoevenagel catalizada por los nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos

3.4.1.1. Condensación de Knoevenagel entre un aldehído (benzaldehído o 4-metoxibenzaldehído) y cianoacetato de etilo

El carácter básico de los nanotubos dopados con alcalinotérreos se evaluó mediante la condensación de Knoevenagel entre un aldehído (benzaldehído o 4-metoxibenzaldehído) y cianoacetato de etilo. Se realizó en atmósfera inerte en ausencia de disolvente, mezclando cantidades equimolares de ambos reactivos (14 mmol de cada uno) en un matraz de tres bocas, con agitación magnética y acoplado a un reflujo, en una estación de trabajo multiplaca StarFish, equipada con termómetro. Después de equilibrar los reactivos a 90 °C, se añadió el catalizador. La cantidad de catalizador utilizado fue del 1% en peso respecto a los reactivos cuando se condensó el benzaldehído y del 1% y 2% en peso en el caso del 4-metoxibenzaldehído. Se extrajeron muestras periódicamente del reactor a los tiempos de reacción seleccionados, se filtraron para eliminar el catalizador y se analizaron mediante cromatografía de gases en un equipo Agilent 6890 GC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).

3.4.1.2. Estudio de reciclabilidad

Una vez terminada la reacción, se llevaron a cabo pruebas de reciclabilidad de los catalizadores. Para ello, el catalizador se filtró, se lavó con acetona varias veces y se secó a 100°C durante 24 h antes de reutilizarlo en un nuevo ciclo de reacción. Como resultado de la ligera pérdida de la cantidad de catalizador producida entre ciclos consecutivos, fue necesario reescalar la cantidad de reactivos para mantener constante la relación catalizador/reactivos.

3.4.2. Proceso tipo Fenton heterogéneo para la eliminación de paracetamol en disolución acuosa, catalizado por los nanotubos impregnados con Fe-Cu

3.4.2.1. Adsorción de paracetamol

Las reacciones de adsorción de paracetamol (PCM) se llevaron a cabo en un reactor Batch poniendo en contacto 10 mg de catalizador con 25 mL de una disolución de paracetamol, de concentración 50 mg/L (0,33 mM) con agitación a 700 rpm y 25°C. Se extrajeron alícuotas de 0,5 mL a cada tiempo seleccionado y el líquido se separó por filtración a través de una jeringa con filtro de membrana Durapore de 0,45 µm y se diluyó hasta 10 mL. La concentración de paracetamol en la disolución a los tiempos seleccionados se determinó midiendo la absorción en el UV-vis a 243 nm mediante un espectrofotómetro Cary-1-UV-VIS (Varian Analytical instruments, Madrid, España). La cantidad adsorbida de PCM (C_{ads}) se calculó según la ecuación 3.1:

$$C_{ads} = C_0 - C_t \quad (e. 3.1)$$

donde C_0 es la concentración inicial de PCM y C_t es la concentración de PCM en disolución en el tiempo t . Previamente a las medidas de la absorbancia se obtuvo una curva de calibración que mostraba buena relación lineal entre la absorbancia a 243 nm y la concentración (hasta 4×10^{-4} M) (Anexo 1).

3.4.2.2. Descomposición catalítica del H₂O₂

Para estudiar el proceso de descomposición del H₂O₂ por los catalizadores, se llevaron a cabo experimentos en ausencia de paracetamol. Estas curvas de descomposición del H₂O₂ se determinaron poniendo en contacto 10 mg de catalizador con 25 mL de agua Milli-Q y 39,3 µl de H₂O₂ (Sigma-Aldrich al 30%, Madrid, España). Se tomaron alícuotas de 0,5 mL periódicamente y tras su filtración, se calculó la concentración de H₂O₂ midiendo la absorbancia a 405 nm del complejo amarillo formado con sulfato de titanilo [159] en un espectrofotómetro Varian modelo Cary 1 UV-vis. Para ello, cada alícuota se

filtró y se añadieron sobre ella 0,5 mL de agua MiliQ, 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M y 200 µL de oxisulfato de titanilo comercial. Se obtuvo un volumen total de 3,2 mL; de éstos se extrajeron 2 mL y se diluyeron hasta 10 mL con agua MiliQ.

La cantidad de H₂O₂ descompuesta (C_{dec}) se calculó por la ecuación:

$$C_{dec} = \frac{C_t}{C_0} \quad (e. 3.2)$$

donde C_0 es la concentración inicial de H₂O₂ y C_t es la concentración de H₂O₂ en el tiempo t . Antes de realizar los experimentos de descomposición del peróxido de hidrogeno se obtuvo una recta de calibrado (Anexo 2). Se observó linealidad entre las concentraciones de peróxido de hidrogeno y las absorbancias a 405 nm.

3.4.2.3. Descomposición catalítica del paracetamol

Para realizar los experimentos de descomposición del paracetamol por H₂O₂, se pusieron en contacto 125 mL de la disolución de paracetamol con 50 mg de catalizador. Se agitó la suspensión durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción y se agregaron entonces 196 µL de H₂O₂ (30%; 13,8 x 10⁻³ M). Durante las cinco horas de reacción, se extrajeron 2 alícuotas de 0,5 mL cada una a los intervalos de tiempo seleccionados y se filtraron a través de una jeringa equipada con filtro de membrana Durapore de 0,45 µm. Una de las alícuotas se trató con un exceso de Na₂SO₃ (125 µL de una disolución 0,2 M) para consumir el H₂O₂ remanente y así detener la reacción de descomposición del paracetamol. Luego se diluyó hasta 10 mL y se midió la concentración de paracetamol mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El equipo utilizado fue un cromatógrafo Agilent Technologies 6120 Quadrupole LC/MS (Agilent Technologies España, Las Rozas, Madrid, España), equipado con bombas BIN y un detector cuadrupolo LC/MS 6120. La separación se realizó en una columna de fase inversa C18 (Zorbax RP, Agilent, Agilent Technologies España, Las Rozas, Madrid, España) utilizando un flujo de 0,5 mL/min de una fase móvil isocrática (mezcla 50/50 de acetonitrilo/agua) acidificada a pH 2,0 con ácido fórmico. La longitud de onda se fijó a 243 nm para la detección del paracetamol y la cuantificación se realizó a partir de una recta de calibración obtenida con disoluciones frescas de paracetamol tratadas con exceso de Na₂SO₃ (Anexo 3). La cantidad de paracetamol descompuesto se calculó de acuerdo con la ecuación 3.2, reemplazando las concentraciones de H₂O₂ por concentraciones de PCM. La segunda alícuota extraída a cada tiempo de reacción se usó para determinar la concentración del H₂O₂ de la misma forma explicada anteriormente en los experimentos de descomposición de esta, en ausencia de paracetamol.

El pH de la disolución se midió al inicio y al final de la reacción, pero no se controló durante la misma. La cantidad de H₂O₂ utilizada fue la correspondiente a una concentración de 13,8 mM, el doble de la estequiométrica, según la reacción 3.1:



y se eligió en base a otros resultados obtenidos anteriormente [109,154,160].

El carbono orgánico total (TOC) se midió utilizando un espectrofotómetro Shimadzu TOC-V SCH (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Alemania). El TOC se calculó como la diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC) en las muestras líquidas en tiempos de reacción seleccionados.

3.4.2.4. Estudio de reciclabilidad

Se llevaron a cabo experimentos de reciclabilidad de los catalizadores. Después de cada reacción, los catalizadores se filtraron, se lavaron con agua Milli-Q y se secaron a 110°C en una estufa de vacío durante 7 h. Debido a la pérdida de catalizador producida entre ciclos sucesivos, las cantidades de H₂O₂ y paracetamol se reescalaron de acuerdo con la cantidad de catalizador.

3.4.3. Actividad catalítica de los nanotubos funcionalizados con grupos amino

3.4.3.1. Condensación de Knoevenagel

La condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo se llevó a cabo en atmósfera inerte en ausencia de disolvente, mezclando cantidades equimolares de ambos reactivos (14 mmol de cada uno) en un reactor de tres bocas en una estación de trabajo multiexperimento StarFish, equipada con termómetro. Después de equilibrar los reactivos a 90 °C, se añadió el catalizador (1% en peso). Las muestras tomadas periódicamente del reactor discontinuo, a los tiempos de reacción seleccionados, se filtraron para eliminar el catalizador y se analizaron por cromatografía de gases en un equipo Agilent 6890 GC. La conversión se expresó en términos de la cantidad de benzaldehído (en %) transformado. La condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo se realizó siguiendo el mismo procedimiento, pero utilizando 9 mmol de cada reactivo, 2% en peso de catalizador y 120 °C como temperatura de reacción.

3.4.3.2. Formación de la γ -lactama N-sustituida

Para llevar a cabo la reacción de formación de gamma-lactama N-sustituida, la gamma-lactama 2-pirrolidinona (3 mmol) y el catalizador (50 mg) se mezclaron en un reactor de tres bocas en una estación de trabajo multiplaca StarFish y equilibrado a 120 °C. Luego se agregaron 9 mmol de 1-heptanal en ausencia de disolvente. Las muestras se tomaron y analizaron como se explicó anteriormente. Los espectros de masas de los productos se obtuvieron en un espectrómetro Hewlett-Packard HP5971A. La conversión se expresó en términos de la cantidad de 2-pirrolidinona (% en peso) transformada.

Se llevaron a cabo experimentos de reciclabilidad de los catalizadores. Después de cada reacción, los catalizadores se filtraron, lavaron con agua destilada y secaron a 150 °C durante 3 h en estufa. Debido a la pérdida de catalizador producida entre ciclos sucesivos, las cantidades de reactivos se reajustaron en cada ciclo según la cantidad de catalizador. Además, a partir del segundo ciclo, solo se extrajo y analizó una muestra, al tiempo de reacción de 120 min.

3.5. Simulación de la dinámica de adsorción. Método teórico y modelos del sistema.

Los cálculos se realizaron utilizando el módulo Forcite, tal como se implementa en el software Materials Studio [161]. El comportamiento de adsorción de los cationes alcalinos en la superficie de los NTC se investigó mediante simulaciones de las dinámicas moleculares en el ensamble NVT a 25 °C usando un intervalo de tiempo de 1fs. La temperatura se reguló utilizando un termostato Nosé-Hoover [162]. El campo de fuerza COMPASSII [163] se utilizó para describir las interacciones energéticas, ya que este campo de fuerza es muy adecuado para representar la estructura de los líquidos iónicos.

Las trayectorias de los sistemas se registraron durante 500 ps después de dejar equilibrar el sistema durante 100ps. Se hicieron cinco simulaciones independientes para cada catión alcalino, analizando las configuraciones cada 5ps. Los resultados se presentan como los valores medios obtenidos a partir de estas cinco simulaciones.

Los coeficientes de difusión, D , de los cationes alcalinos se obtuvieron a partir de la pendiente de las gráficas del desplazamiento cuadrático medio (MSD—por sus siglas en inglés *mean squared displacement*) frente al tiempo, asumiendo que la difusión sigue la ley de Fick (ecuación 3.3) [164,165].

$$MSD = \sum_{i=1}^N \langle (r_{i(t)} - r_{i(0)})^2 \rangle = 6 \cdot D \cdot t \quad (e.3.3)$$

Donde r es la posición de los centros de masa de los cationes de los metales alcalinos (en Å) y t es el tiempo.

El modelo utilizado en los cálculos fue el de un NTC (6,6) armchair (longitud=12Å, diámetro=8,1Å), rodeado de 790 moléculas de agua y colocado en el centro de una celda periódica de volumen 30×30×30 Å³. Se ha utilizado un NTC de pared simple por razones de eficiencia computacional. Dado que la interacción entre los cationes alcalinos y el NTC tiene lugar en la superficie externa de los NTC, se ha considerado que un modelo más simple podría ser suficiente para representar la adsorción, ahorrando tiempo de cálculo computacional.

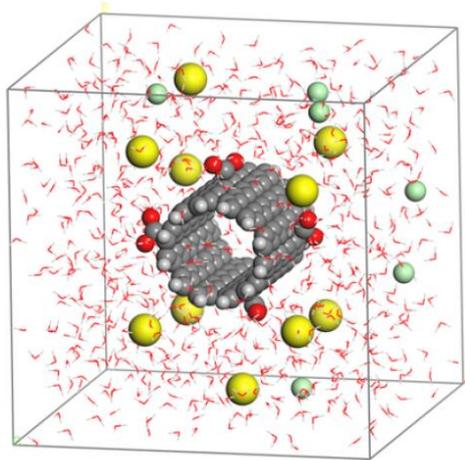


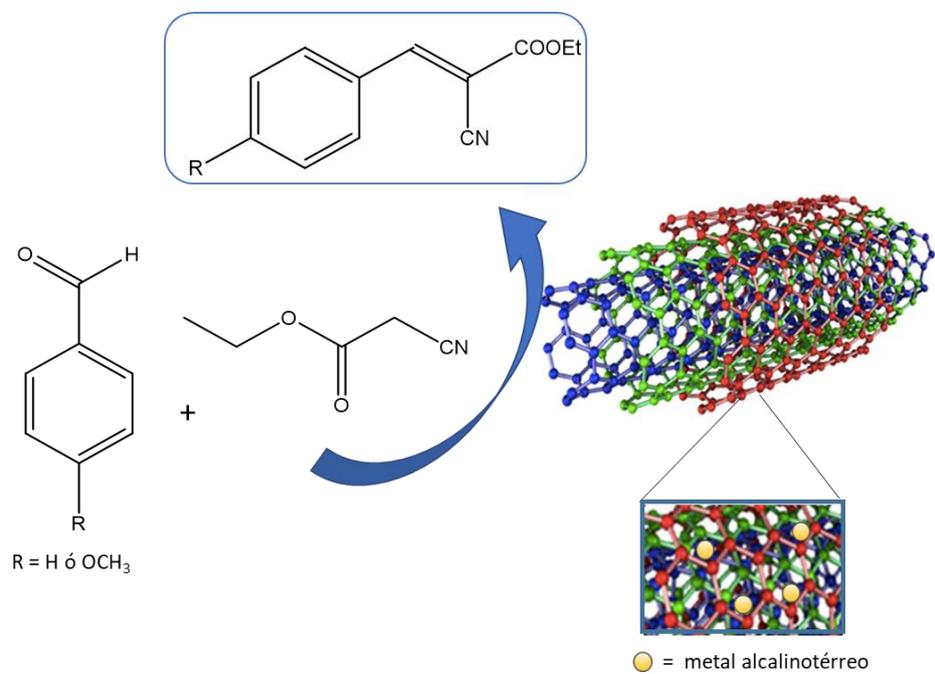
Figura 3.2. Sistema modelo inicial. Las bolas amarillas y verdes representan cationes alcalinos y aniones cloruros, respectivamente, y las bolas rojas los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua. Las moléculas de agua no enlazadas al nanotubo se muestran como líneas rojas delgadas.

La superficie del NTC se modificó mediante la introducción de cuatro grupos carboxilato en posiciones aleatorias. Inicialmente, diez cationes alcalinos, lo que equivale a una concentración de 0,6 M, se colocaron en diferentes puntos de la celda muy alejados de la superficie del NTC (Figura 3.2). La posición del NTC se mantuvo fija durante todo el tiempo de simulación mientras que, a los cationes y a las moléculas de agua, se les permitió moverse libremente.

Se estudiaron las funciones de distribución radial, de los números de coordinación, de la estructura de la primera esfera de hidratación, de los coeficientes de difusión y de las diferencias de energía entre las configuraciones final e inicial, con el objeto de explicar la menor incorporación del cesio durante la impregnación de los nanotubos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Nanotubos de carbono dopados con alcalinotérreos



4.1.1. Caracterización fisicoquímica

La Figura 4.1.(a) muestra los patrones de difracción de las muestras de NTC, NTCO y NTCOp. Los picos observados a $2\theta = 25,8^\circ$ y 43° en el difractograma de NTC comercial (Figura 4.1.(a)) se asignan a grafito hexagonal (JCPDS-ICDD 01-075-1621), y los dos picos de baja intensidad situados a $2\theta = 14,8^\circ$ y 31° están asociados con CoCu_2Sn (JCPDS-ICDD 00-029-0467), presente como impureza metálica derivada del método de preparación de los nanotubos. Esta impureza desaparece después del tratamiento con ácido nítrico, como se observa en los difractogramas correspondientes de las muestras NTCO y NTCOp. El tamaño de cristalito del grafito, calculado de acuerdo con la ecuación de Scherrer fue similar para las tres muestras, alrededor de 3,2 -3,5 nm.

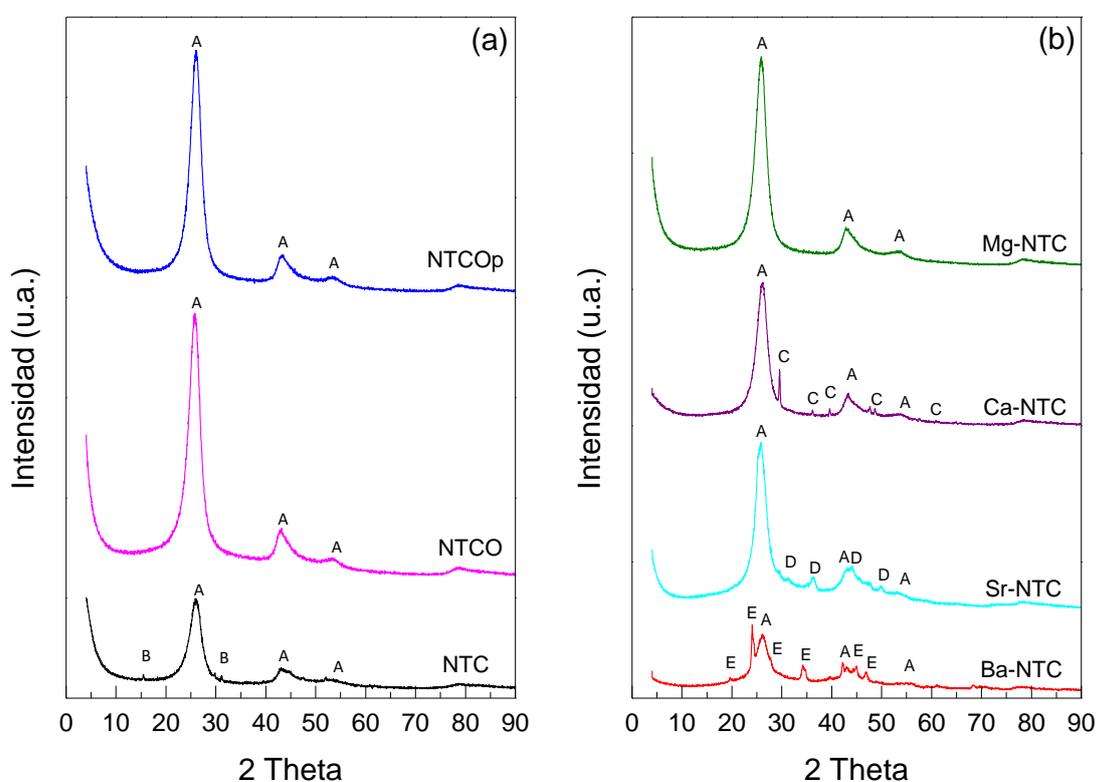


Figura 4.1. Difractogramas de las muestras. (a) NTC, NTCO y NTCOp; (b) M-NTC (M= Mg, Ca, Sr, Ba). A: grafito; B: CoCu_2Sn ; C: CaCO_3 ; D: SrCO_3 ; E: BaCO_3 .

Después de dopar los nanotubos oxidados con los cloruros alcalinotérreos y ser pirolizados, se detecta la presencia de carbonatos metálicos (Figura 4.1.(b)). Aunque es probable que inicialmente se formen los óxidos metálicos (de acuerdo con lo representado en la Figura 3.1), estos deben haberse transformado en los carbonatos correspondientes. A pesar de que la pirólisis se llevó a cabo en atmósfera inerte, es posible que los grupos óxido de la superficie puedan combinarse con el CO_2 de la

atmósfera atrapado en los poros del catalizador, lo que llevaría a la formación de los carbonatos. De hecho, se detectan las fases correspondientes a CaCO_3 (JCPDS-ICDD 00-002-0629, tamaño de cristalito de 28,2 nm), SrCO_3 (JCPDS-ICDD 00-005-0418, tamaño de cristalito de 8,7 nm) y BaCO_3 (JCPDS-ICDD 00-041-0373, tamaño de cristalito de 12,5 nm) en las muestras de Ca-NTC, Sr-NTC y Ba-NTC, respectivamente. Sin embargo, en el difractograma de la muestra Mg-NTC, no se detecta ninguna fase metálica. El porcentaje ligeramente inferior de Mg incorporado (según lo determinado por el análisis TG, ver resultados más adelante) puede ser el responsable de una mayor dispersión y de la formación de un cristalito de tamaño inferior a 4 nm, límite de detección de la técnica de DRX. El dopado con los cationes alcalinotérreos no afecta a la cristalinidad del grafito de los nanotubos, ya que el tamaño del cristalito de esta fase en las muestras de M-NTC no se modificó, siendo su valor de 3,0 a 3,3 nm.

Para cuantificar la cantidad de metal alcalinotérreo incorporado a los nanotubos oxidados y estudiar su influencia en su estabilidad térmica, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico en aire de los nanotubos pirolizados. Para poder hacer un estudio comparativo, las curvas del análisis termogravimétrico y las de sus correspondientes derivadas de los nanotubos comerciales, oxidados y pirolizados, se muestran en la Figura 4.2.

Los nanotubos comerciales se descomponen en un rango de temperatura muy estrecho (400–510°C). Según la literatura [166,167], el carbono amorfo y las nanopartículas de carbono se descomponen en el rango de 150–400°C y la estructura de nanotubos lo hace en la región de 400–600°C. La ausencia de pérdida de masa en la curva TG de la muestra de NTC a baja temperatura parece indicar que la presencia de carbono amorfo en los nanotubos comerciales es muy escasa o casi nula. Cuando los nanotubos se tratan con ácido nítrico, el perfil de la curva TG correspondiente cambia. La pérdida de peso observada en la curva TG de la muestra NTCO, desde temperatura ambiente hasta 150°C, se debe a la eliminación de las moléculas de agua. En el rango entre 150 y 500°C, la pérdida de peso está asociada a la oxidación de diferentes grupos funcionales oxigenados (carboxílico, aldehído, etc.), que se producen en la superficie de las fracciones carbonosas que no forman parte de los nanotubos [168]. En la muestra NTCO, la oxidación de la fracción correspondiente a los nanotubos se produce a mayor temperatura (500-620°C) que, en los nanotubos de partida, lo que evidencia la mayor estabilidad térmica de los nanotubos tras su oxidación con ácido nítrico.

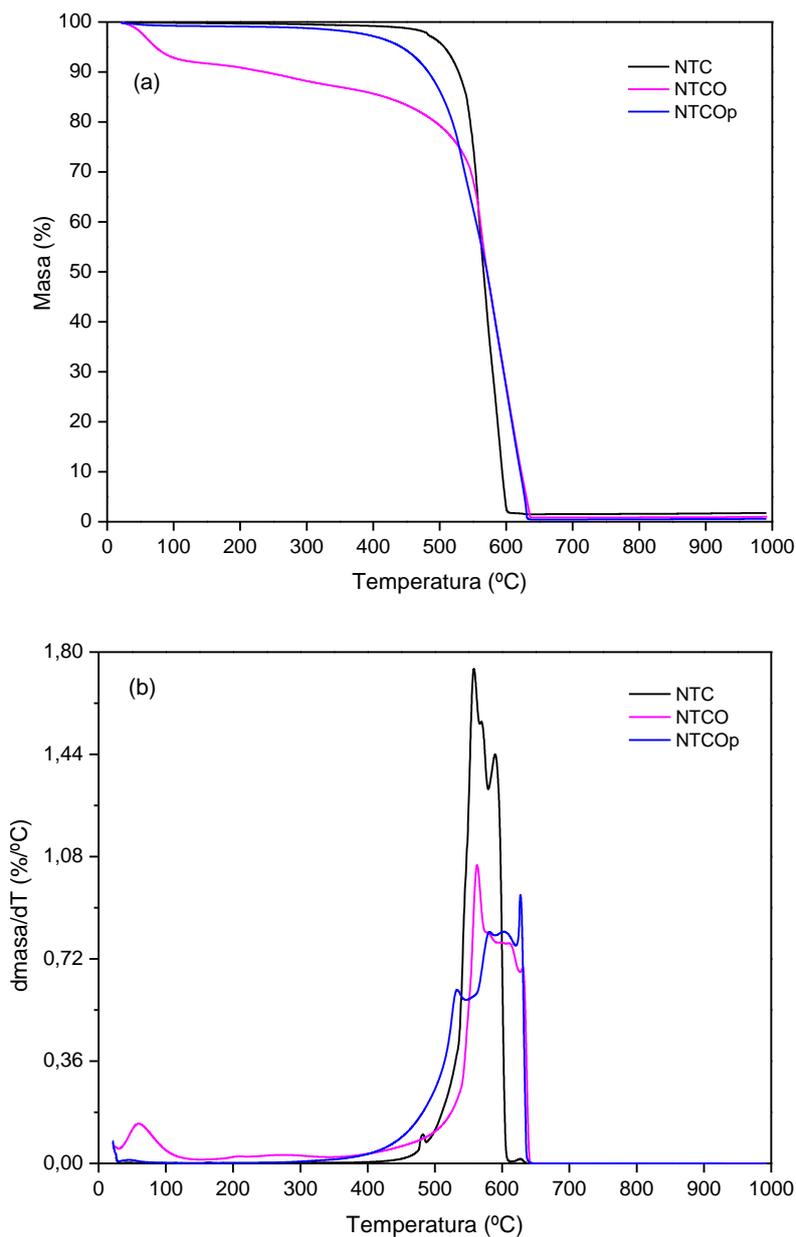


Figura 4.2. Curvas de análisis térmico en aire de las muestras NTC, NTCO y NTCOp. (a): TG; (b): DTG.

La curva TG de NTC conduce a un residuo de 1,4% en peso, debido a las impurezas metálicas resultantes del método utilizado para la preparación de nanotubos comerciales. Según los resultados de DRX (Figura 4.1.(a)) esta fase metálica se corresponde con el compuesto CoCu_2Sn . El tratamiento con ácido nítrico produce la eliminación parcial de las impurezas metálicas, lo que se traduce en un residuo más bajo (0,9% en peso para NTCO). Por último, en la curva de TG de la muestra NTCOp no se detecta la pérdida de peso correspondiente a los grupos oxigenados, ya que estos

han debido eliminarse durante el proceso de pirólisis, ocurriendo una oxidación muy rápida en el rango de 500-620 °C, dando lugar a un residuo de 0,56 % en peso.

De acuerdo con lo observado en la Figura 4.3, el proceso de oxidación de los nanotubos en las muestras M-NTC, dopadas con los óxidos metálicos, ocurre a una temperatura más baja que en el caso de NTCOp, siendo alrededor de 50 °C menor para la muestra Mg-NTC, 100 °C para Ca-NTC y Sr-NTC, y 140 °C para Ba-NTC. Se deduce que la fase metálica contribuye a desestabilizar los nanotubos, promoviendo su oxidación, lo que está de acuerdo con resultados previos de nuestro grupo de investigación [155] y con los de otros autores, que encontraron que, cuanto menor era el contenido metálico en los nanotubos de pared múltiple, más alta era su temperatura de oxidación [169].

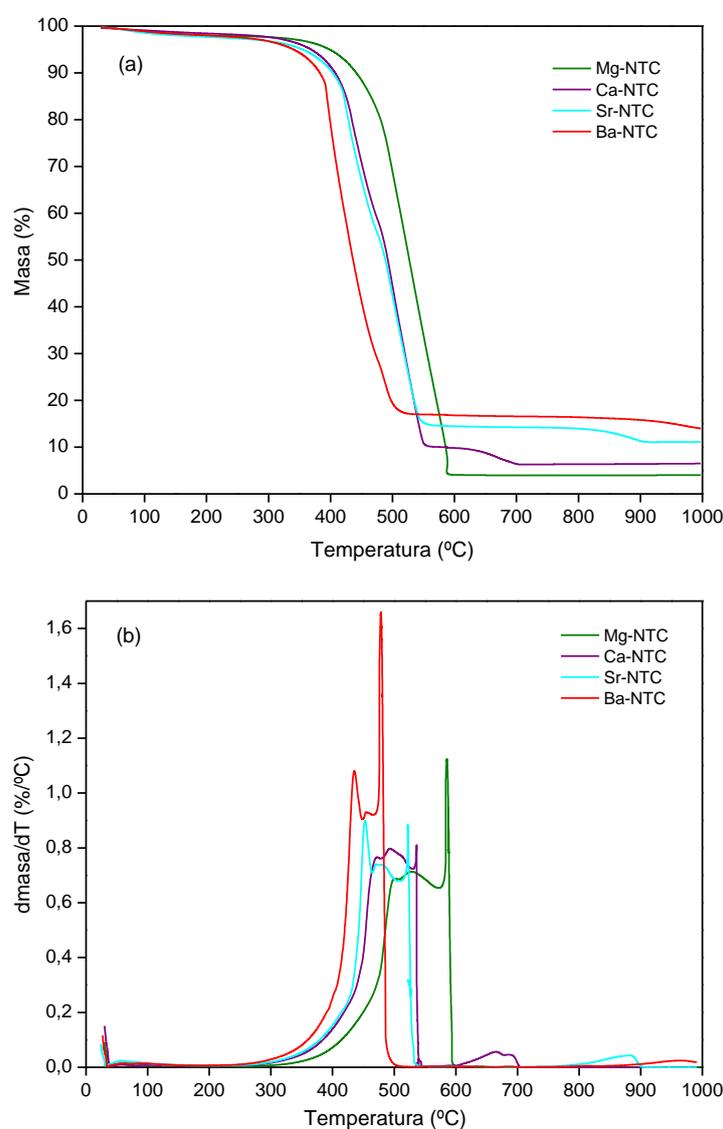


Figura 4.3. Curvas de análisis térmico en aire de las muestras M-NTC (M = Mg; Ca; Sr; Ba). (a): TG; (b): DTG.

A partir de las curvas TG de la Figura 4.3 se ha determinado el residuo final, junto con los rangos de temperatura de descomposición de la estructura de los nanotubos. Dichos valores se presentan en la Tabla 4.1.

Los valores de los residuos obtenidos para las muestras M-NTC, mayores que el de NTCOp (Tabla 4.1), confirman la incorporación del metal alcalinotérreo a los nanotubos. Asumiendo que dicho residuo corresponde al contenido en óxido MO, se calcularon las cantidades de metal incorporado. Aunque se observa que el % en peso de metal aumenta con el tamaño del catión, cuando se transforma en términos de mg/100 g de muestra, resulta que los cationes alcalinotérreos se han intercambiado en una cantidad similar, alrededor de 0,100 at-g/100g, excepto el Mg, que se ha incorporado en menor medida.

Tabla 4.1. Temperaturas de descomposición de los nanotubos de carbono, residuos y cantidad de metal de las muestras, determinados por análisis térmico en aire.

Muestras	T (°C)	Residuo (%)	MO (%)	M (%)	átomos-g M/100 g
NTCOp	400–640	0,56	–	–	–
Mg-NTC	350–590	4,00	3,44	2,10	0,086
Ca-NTC	325–590	6,36	5,80	4,12	0,103
Sr-NTC	315–540	11,10	10,54	12,43	0,102
Ba-NTC	290–500	14,90	14,34	12,80	0,093

Las propiedades texturales de las muestras se presentan en la Tabla 4.2. Claramente se puede ver que los NTC son sólidos mesoporosos, como se deduce de los valores de V_{mes} y V_{mic} y la mayor contribución a la porosidad proviene principalmente del espacio vacío entre los ovillos de los nanotubos, lo que da lugar a áreas superficiales más bajas en comparación con las de otros materiales de carbono. Los NTC comerciales tienen un volumen de mesoporos (2-50 nm) de 0,530 cm³/g y un área BET de 248 m²/g, siendo dicho valor muy similar a los valores reportados por diferentes autores para otros MWCNT comerciales [170-172]. Como se observa en la Tabla 4.2 (por comparación de los valores para NTC y NTCO), se produce un ligero incremento en el área BET y en el volumen de poro después de la oxidación de los NTC, de manera similar a lo encontrado por otros autores [171,172], debido a la eliminación del carbono amorfo y las impurezas de la superficie [173,174] y al acortamiento de los nanotubos [175]. La pirólisis de los

nanotubos oxidados conduce a la eliminación de las funcionalidades de oxígeno ancladas a las paredes de los nanotubos, lo que produce un desarrollo de la mesoporosidad, como se observa comparando los valores de V_{mes} para NTCO y NTCOp.

Tabla 4.2. Características texturales y valores de PZC de las muestras.

Muestras	S_{BET} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	V_{MIC} (cm ³ /g)	V_{MES} (cm ³ /g)	d_{MES} (nm)	PZC
NTC	248,0	24,7	0,799	0,012	0,518	12,9	6,4
NTCO	259,9	15,9	0,964	0,008	0,756	18,6	2,6
NTCOp	313,2	12,6	1,072	0,007	0,859	15,7	4,8
Mg-NTC	240,0	5,6	0,948	0,003	0,772	16,6	9,8
Ca-NTC	215,4	0,4	0,873	0,001	0,699	17,5	9,1
Sr-NTC	214,9	–	0,934	–	0,749	18,5	8,9
Ba-NTC	187,5	9,5	0,906	0,005	0,712	19,5	9,0

S_{BET}: área superficial específica; *S_{mic}*: área superficial de microporos, determinada por t-plot; *V_p*: volumen total de poro a $P/P_0=0,967$; *V_{mic}*: volumen de microporo determinado por t-plot; *V_{mes}*: volumen de mesoporo determinado por BJH (entre 2 y 50 nm); *d_{mes}*: diámetro medio de mesoporo (4V/A) calculado por BJH; PZC: punto de carga cero.

Cuando los NTCO se dopan con los metales alcalinotérreos, los valores de S_{BET} disminuyen, y esta disminución es mayor a medida que aumenta el tamaño del catión. Dicha disminución en los valores de las áreas superficiales se debe principalmente al bloqueo de los mesoporos (como se observa si se comparan los valores de V_{mes} de la serie M-NTC con el de NTCOp) por el carbonato metálico, cuyos tamaños de cristalito, determinados por la ecuación de Scherrer, son del orden del tamaño de los mesoporos. Sin embargo, también se produce un bloqueo de los microporos, según se deduce de los valores de V_{mic} , siendo más acusado para Ca-NTC y Sr-NTC, especialmente para esta última muestra. La disminución de los valores de S_{BET} y V_{mes} es menos significativa en la muestra Mg-NTC, ya que en este caso se ha anclado una menor cantidad de metal a los nanotubos, según los resultados de análisis termogravimétrico.

El análisis del carácter ácido-básico de la superficie se llevó a cabo por determinación del punto de carga cero de las muestras, cuyos valores se presentan en la Tabla 4.2. A partir de dichos valores, se deduce que el carácter prácticamente neutro de la superficie

(PZC= 6,4) de los NTC comerciales, cambia a ácido (PZC= 2,6 para la muestra de NTCO) tras el tratamiento con ácido nítrico, debido a la presencia de algunos grupos oxigenados, principalmente grupos carboxílicos. La eliminación mediante la pirólisis de la mayoría de estos grupos oxigenados produce un incremento en el valor del PZC (4,8 para la muestra NTCOp). En el caso de los nanotubos dopados, M-NTC, los valores de PZC son mucho más altos ($PZC \geq 9$) que para NTCO, lo que demuestra la incorporación de los metales alcalinotérreos a la superficie de los nanotubos, en los que la presencia de especies carbonato confiere un carácter básico a dicha superficie. Con la excepción de Mg, que muestra la mayor basicidad ($PZC = 9,8$), los valores de PZC para las muestras M-NTC son muy similares, alrededor de 9,0.

Los espectros infrarrojos FTIR-ATR para las muestras NTC, NTCO y NTCOp se muestran en la Figura 4.4.(a). En todos los casos se observa una banda centrada en 1550 cm^{-1} , asignada a vibraciones $-\text{C}=\text{C}-$ del esqueleto de los nanotubos [176,177]. La presencia de grupos carboxílicos en las muestras NTCO y NTCOp está corroborada por la banda centrada en 1715 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ [176,178] y por la banda alrededor de 1160 cm^{-1} , asociada con las vibraciones de tensión $\text{C}-\text{O}$ [177,179]. La eliminación parcial de estos grupos después de la pirólisis se confirma por la disminución de la intensidad de ambas bandas en el espectro de la muestra NTCOp, con respecto a la de NTCO. La banda situada a 1850 cm^{-1} en el espectro de NTCO puede deberse a la vibración de tensión simétrica de los grupos carbonilo en estructuras anhídrido [180] y la ubicada a $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ puede asignarse a las vibraciones de tensión en funcionalidades éter $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [177].

En los espectros infrarrojos de los nanotubos dopados con alcalinotérreos (Figura 4.4.(b)), aparecen nuevas bandas y se desplazan las existentes en el espectro de NTCOp, como resultado de la interacción entre los metales alcalinotérreos y la pared de los nanotubos. En este sentido, se observan dos bandas asociadas con grupos carbonato en los espectros de Ba-NTC, Sr-NTC y Ca-NTC, lo que está de acuerdo con el hecho de que, para estas muestras, se detectaron mediante DRX los correspondientes carbonatos alcalinotérreos. En el espectro de la muestra Ba-NTC, la banda muy intensa situada a 1420 cm^{-1} puede asociarse con la tensión antisimétrica de los grupos carbonato y la banda de menor intensidad ubicada a 850 cm^{-1} podría deberse a la vibración de torsión fuera del plano del mismo grupo [180]. Estas bandas también están presentes en los espectros de las muestras Sr-NTC y Ca-NTC, aunque con menor intensidad. La banda situada a 1060 cm^{-1} en el espectro de Ba-NTC podría asociarse, como se explicó anteriormente, con las vibraciones de tensión de funcionalidades de tipo éter $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [177]. Finalmente, las bandas a $1150\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$ y 1375 cm^{-1} en los

espectros de las muestras M-NTC podrían asignarse a la tensión antisimétrica de los grupos O–C–C y a la tensión antisimétrica de los grupos CO–C, respectivamente, presentes en ésteres y lactonas [181].

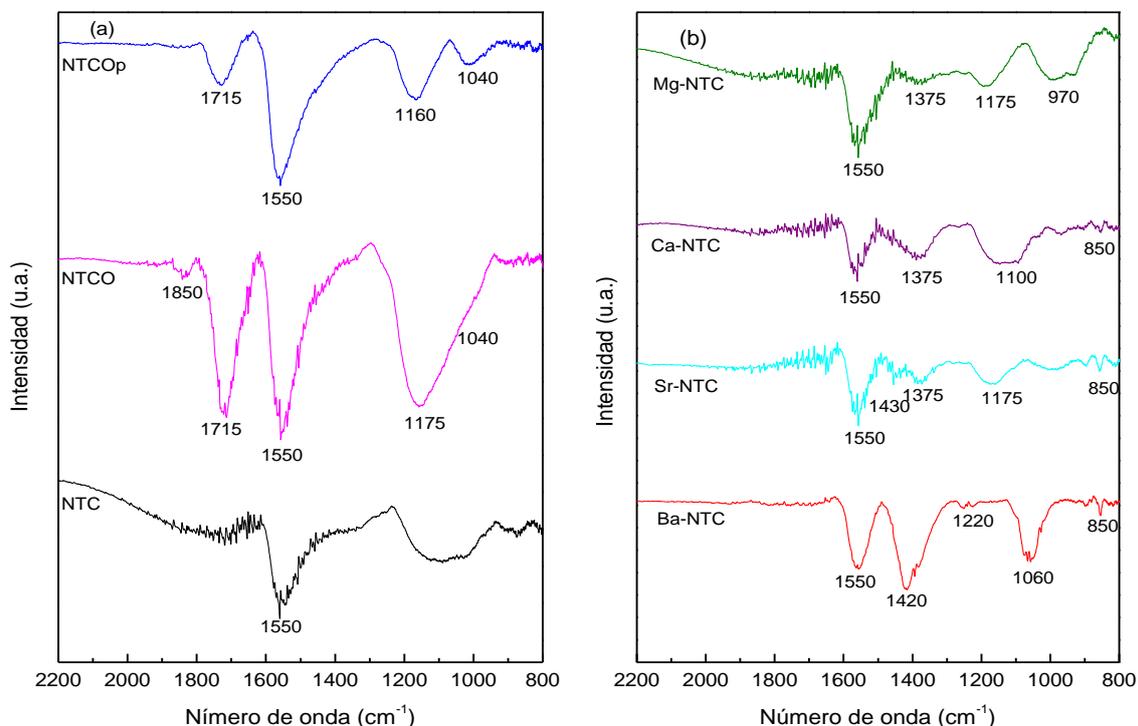


Figura 4.4 Espectros infrarrojos (FTIR-ATR) de las muestras. (a) NTC, NTCO y NTCOp; (b) M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba).

Teniendo en cuenta que las reacciones catalíticas ocurren principalmente en la superficie de los sólidos, se decidió analizar mediante XPS la composición de la superficie de los catalizadores. La composición atómica (%) se muestra en la Tabla 4.3.

Se puede ver que el proceso de oxidación de los NTC comerciales se ha producido con éxito, como se deduce del incremento en el contenido de oxígeno del 2,3% (para NTC) al 22% (para NTCO). Algunos de estos grupos oxigenados incorporados durante la oxidación se eliminan tras la pirólisis, disminuyendo el % atómico de oxígeno en la muestra NTCOp (12,6%) y en las muestras dopadas (6,44-10,91%). Si se comparan los valores de los % atómicos de M de la Tabla 4.3 con los valores de at-g M/100 g de la Tabla 4.1, se puede ver que la superficie está significativamente enriquecida en cationes alcalinotérreos con respecto al bulk. Por otra parte, con la excepción de Mg-NTC, en la superficie de las muestras M-NTC, se detecta la presencia del cloruro correspondiente, que ha debido permanecer como residuo, como resultado del proceso de síntesis, a pesar de que las muestras se lavaron repetidamente.

Tabla 4.3. Concentraciones superficiales (en % atómico) de las muestras, determinadas por XPS.

Muestra	C	O	M	Cl
NTC*	97,3	2,35	–	–
NTCO	78,0	22,0	–	–
NTCOp	87,4	12,6	–	–
Mg-NTC	92,28	6,48	1,24	–
Ca-NTC	86,7	10,91	2,17	0,22
Sr-NTC	92,7	6,44	0,72	0,14
Ba-NTC	91,8	6,8	1,20	0,20

* En esta muestra se detectó un 0,35% de azufre.

Con objeto de estudiar la morfología y la composición elemental superficial se llevaron a cabo análisis por TEM y por SEM-EDX. La Figura 4.5 muestra los espectros de TEM de las muestras y sus análisis EDX correspondientes. La estructura cilíndrica de los nanotubos (con un diámetro de 6 a 9 nm, según los datos del fabricante) se observa claramente en todos los casos. La oxidación provoca la ruptura parcial de algunos nanotubos y la apertura de las cabezas, como se puede ver en las zonas marcadas con círculos rojos en las Figuras 4.5.(b), y 4.5.(i). La incorporación de los metales alcalinotérreos produce la creación de algunos defectos e irregularidades en las paredes de los nanotubos, como se observa en las zonas marcadas con círculos rojos en las Figuras 4.5.(e) y 4.5.(g). Los espectros EDX correspondientes muestran la presencia de los elementos alcalinotérreos, confirmando su incorporación a los NTC. La presencia de estos elementos en los NTC también se corrobora al registrar los espectros EDX en la zona central de las imágenes obtenidas por SEM, que se muestran en la Figura 4.6. En dicha figura se indican también los porcentajes atómicos correspondientes. Dichos valores son similares y del mismo orden de magnitud que los obtenidos por el análisis por XPS (Tabla 4.3), con la excepción de la muestra Ca-NTC, para la cual se obtiene un valor de casi diez veces más alto por el análisis EDX.

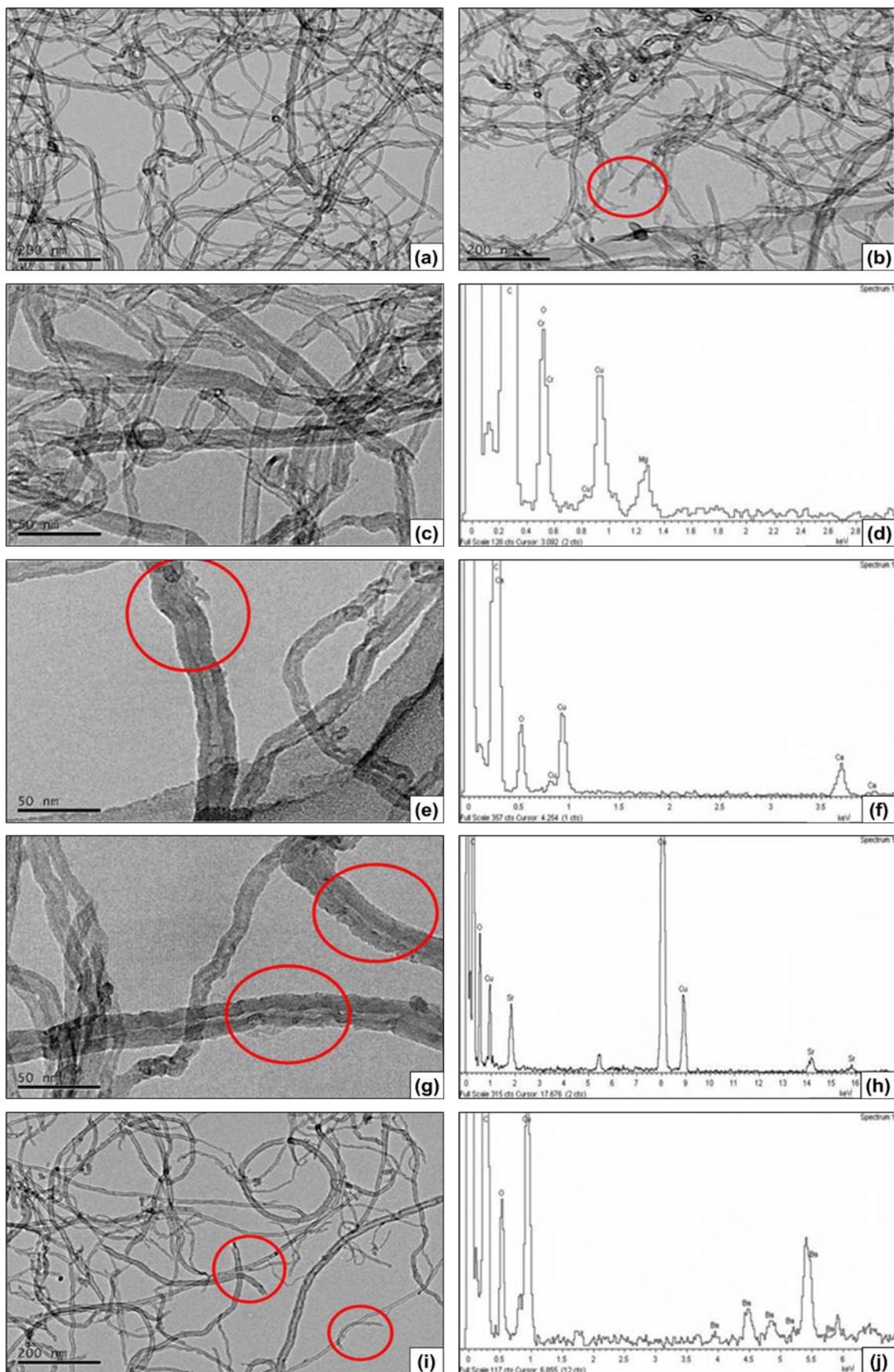


Figura 4.5. Espectros TEM de las muestras y sus correspondientes análisis EDX. (a) NTCO; (b) NTCOp; (c) y (d) Mg-NTC; (e) y (f) Ca-NTC; (g) y (h) Sr-NTC; (i) y (j) Ba-NTC.

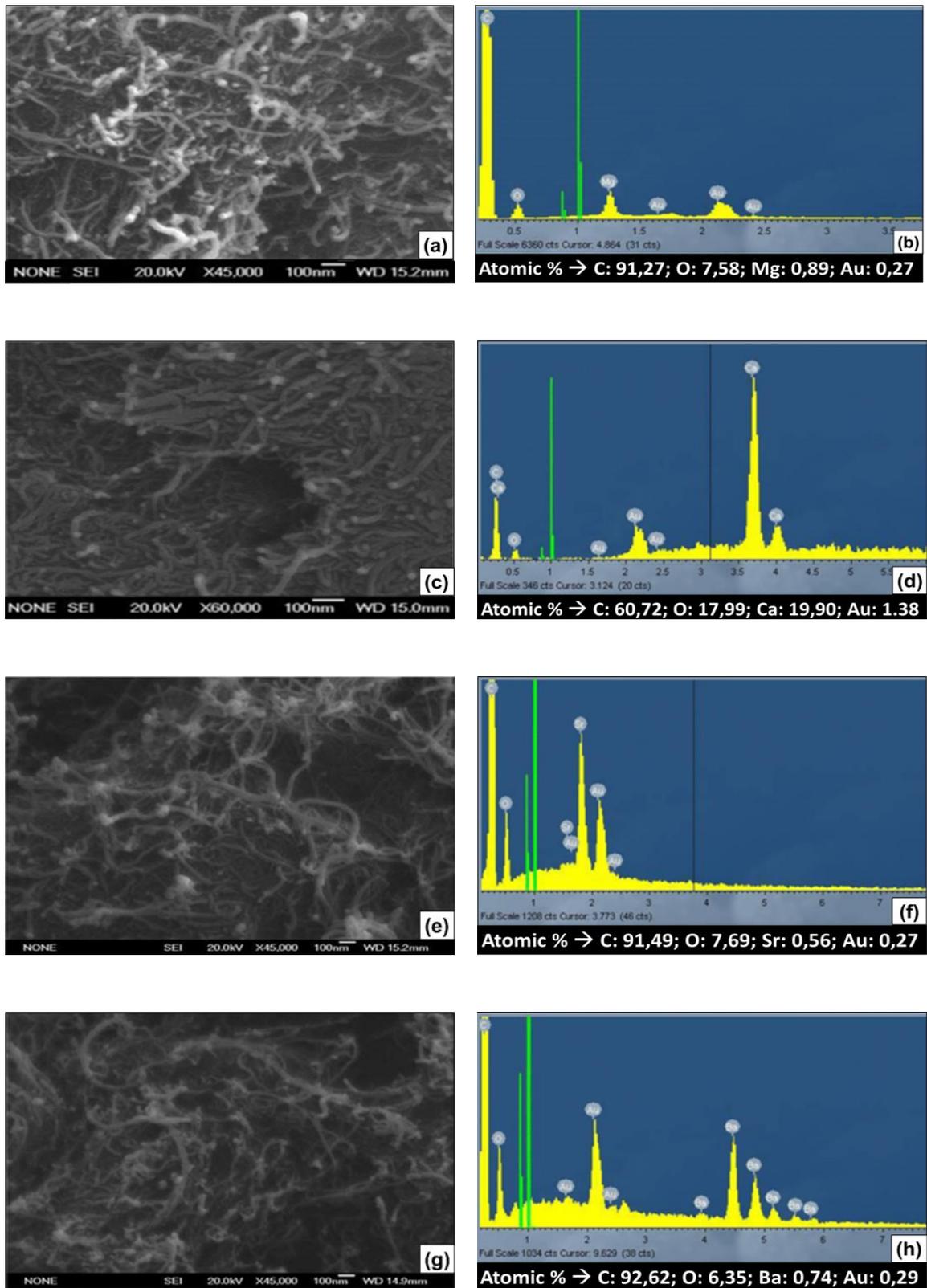
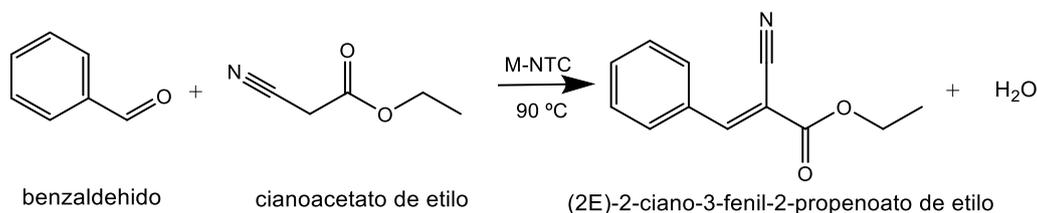


Figura 4.6. Microfotografías SEM de las muestras y sus correspondientes espectros EDX. (a) y (b) Mg-NTC; (c) y (d) Ca-NTC; (e) y (f) Sr-NTC; (g) y (h) Ba-NTC.

4.1.2. Actividad catalítica

4.1.2.1. Condensación entre benzaldehído y cianoacetato de etilo

La reacción entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo catalizada por la serie M-NTC para formar el producto de condensación se muestra en el esquema 2.



Esquema 2. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo.

Los valores de conversión de benzaldehído (%) obtenidos en las condiciones experimentales descritas en el apartado 3.4.1.1 se muestran en la Figura 4.7. Se puede comprobar que los catalizadores de los nanotubos dopados con alcalinotérreos son activos en dicha reacción, al contrario de lo que ocurre con las muestras de NTC y NTCO, que dieron lugar a una actividad insignificante (el valor de conversión, no mostrado en la Figura 4.7, fue próximo a cero).

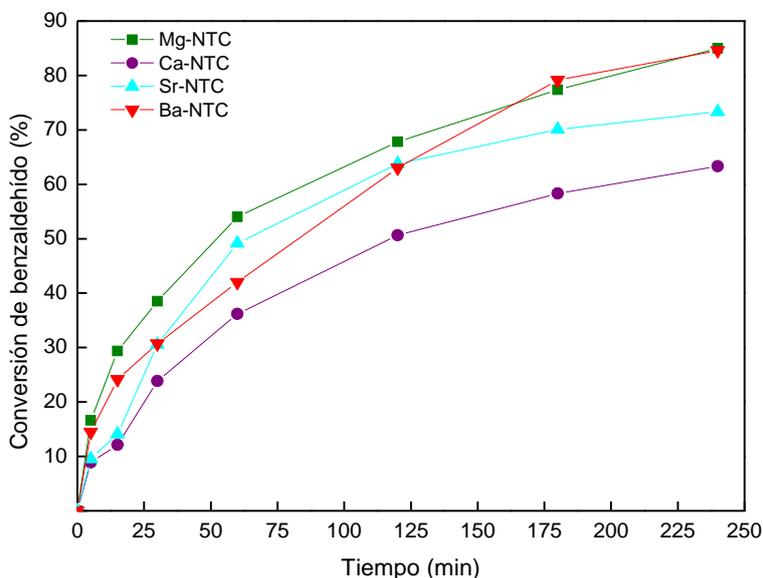


Figura 4.7. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo sobre catalizadores M-NTC (M = Mg, Ca, Sr, Ba) a 90°C y 1% en peso de catalizador.

La conversión de benzaldehído aumentó con el tiempo de reacción, como era de esperar. En todos los casos el único producto de reacción observado fue el producto de

condensación de Knoevenagel, el (2E)-2-ciano-3-fenil-2-propenoato de etilo, siendo, por tanto, la selectividad del 100%. Se alcanzaron valores de conversión comprendidos entre 64 y 85% a los 240 min. Atendiendo a los tiempos de reacción más altos, el orden de actividad catalítica observado fue: $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Mg}$. Teniendo en cuenta que la cantidad de metal incorporada en los tres primeros catalizadores y por tanto, la cantidad de centros básicos, fue similar los tres casos (como se deduce de los valores de número de at-g M/100 g de muestra, Tabla 4.1), el orden de actividad parece estar de acuerdo con el incremento en el carácter básico del carbonato correspondiente (fase detectada por DRX) al descender en el grupo de los metales alcalinotérreos. Sin embargo, la actividad de Mg-NTC, en el cual se ha incorporado menos cantidad de metal (Tabla 4.1), fue muy similar a la de Ba-NTC a las 2 horas, siendo, además, el catalizador más activo a bajos tiempos de reacción. La actividad de Mg-NTC, más alta de lo que cabría esperar según el carácter básico del metal, podría estar causada por una mayor dispersión de la fase activa, conduciendo a la formación de partículas más pequeñas, que no son detectadas por DRX. La inesperada mayor actividad de la muestra Mg-NTC también podría explicarse en base al hecho de que, para este catalizador, no se detectó cloruro en la superficie, al contrario de lo observado para el resto de los catalizadores. Puede ocurrir que estos iones cloruro envenenen o inhiban algunos de los sitios activos de los catalizadores M-NTC ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), dando como resultado una actividad catalítica menor que la del Mg-NTC.

Los catalizadores Ca-NTC y Sr-NTC son menos activos que el resto. Esto podría deberse al hecho de que, en estas muestras, es posible que no todos los centros metálicos activos se localicen en los mesoporos, sino que algunos de ellos podrían estar ubicados en los microporos, bloqueándolos, siendo más difícil para los reactivos acceder a ellos. De hecho, los catalizadores tienen los valores de V_{mic} más bajos (Tabla 4.2).

Por lo tanto, aunque la actividad catalítica parece depender principalmente del carácter básico del catión alcalinotérreo y de la cantidad de estos centros básicos incorporados a los NTC, no puede descartarse la influencia de las propiedades texturales. Esta influencia de la estructura porosa en el comportamiento catalítico en la condensación de Knoevenagel también ha sido reportada para otros materiales [66,67].

Con el objetivo de comparar con datos de la literatura, los valores de la actividad catalítica para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo, se expresaron en términos de rendimiento ($\text{mol/gcat}\cdot\text{h}$). Los valores de rendimiento a los 60 min (Tabla 4.4) están comprendidos entre 0,169 y 0,252 $\text{mol/g}\cdot\text{h}$ y son notablemente más altos que los obtenidos por otros autores que usaron nanotubos de

carbono dopados con nitrógeno en las condiciones de reacción indicadas en la Tabla 4.4. Esto demuestra la eficiencia de nuestros catalizadores en esta reacción.

Tabla 4.4. Valores de rendimiento (mol/g·h) a producto de condensación de Knoevenagel.

90 °C, 1% cat.				80 °C, 4% cat. [18]	150 °C, 30% cat. [19]
Mg-NTC	Ca-NTC	Sr-NTC	Ba-NTC	N-NTC	N-NTC
0,252	0,169	0,230	0,197	0,045	0,017

4.1.2.2. Estudio de reciclabilidad

Se llevaron a cabo experimentos de reciclado de los cuatro catalizadores para determinar su estabilidad. La Figura 4.8 muestra los valores de conversión del benzaldehído a los 240 minutos de reacción para cuatro ciclos consecutivos. Se puede observar que el catalizador más estable es Ca-NTC, para el cual se produce una disminución del 10% en el valor de la conversión después de tres reciclados. Sin embargo, para el resto de los catalizadores, se observó una disminución más acusada en la actividad entre el primer y el cuarto ciclo, comprendida entre el 22% para Mg-NTC y el 30% para Sr-NTC.

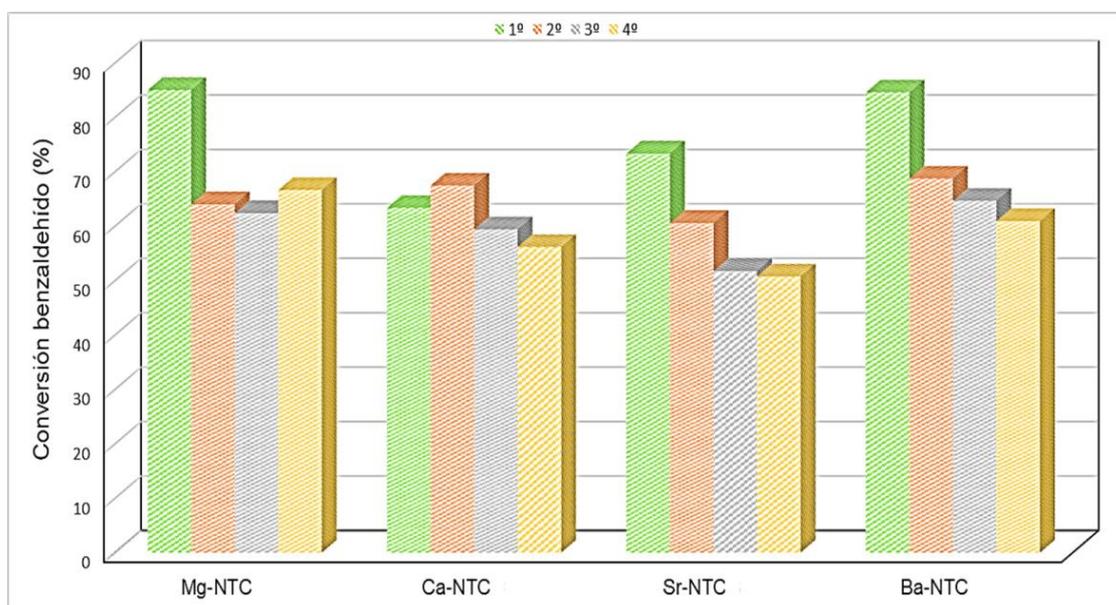
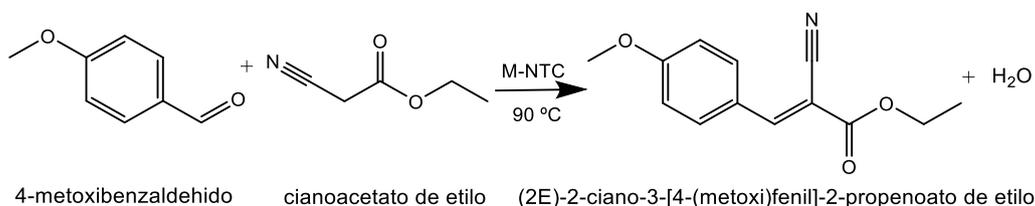


Figura 4.8. Reciclabilidad de los catalizadores en la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo a 90 ° C. Tiempo de reacción: 4 h.

Puede observarse que, en general, la disminución más significativa de la actividad se produce del primer al segundo ciclo, y podría deberse a una lixiviación de los metales alcalinotérreos a la disolución o a una desactivación de los sitios activos debido a la adsorción de los productos orgánicos sobre ellos. Sin embargo, las actividades para los ciclos sucesivos fueron similares, siendo bastante menor la desactivación producida entre el segundo y el cuarto ciclo.

4.1.2.3. Condensación entre 4-metoxibenzaldehído y cianoacetato de etilo

Con el objetivo de estudiar la influencia de un sustituyente en la molécula de aldehído en la reacción de Knoevenagel, se realizó la condensación entre cianoacetato de etilo y un benzaldehído sustituido, el 4-metoxibenzaldehído, que contiene un grupo donador de electrones en la posición 4 (esquema 3). Los valores de conversión, en función del tiempo, para el 4-metoxibenzaldehído se muestran en la Figura 4.9.(a).



Esquema 3. Condensación de Knoevenagel entre 4-metoxibenzaldehído y cianoacetato de etilo.

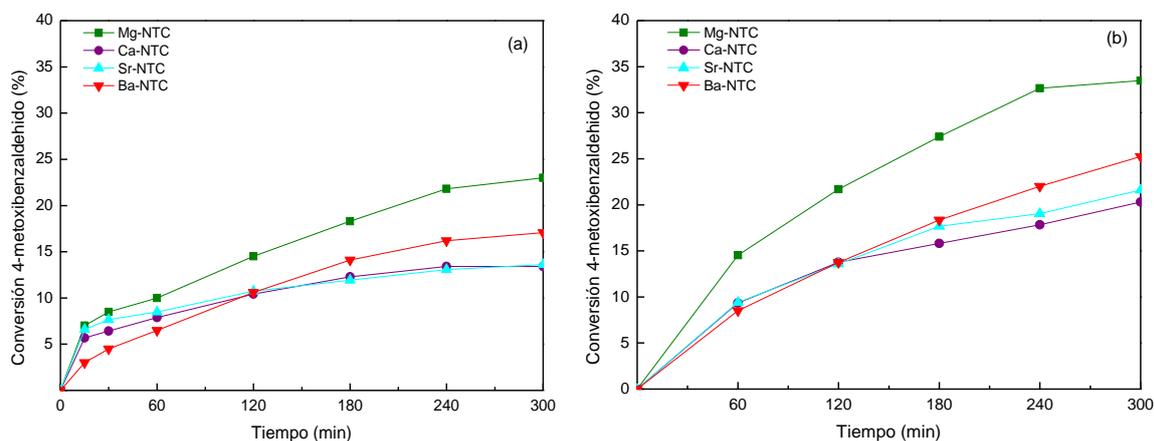


Figura 4.9. Reacción de Knoevenagel entre 4-metoxibenzaldehído y cianoacetato de etilo sobre catalizadores de M-NTC ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) a $90\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 1% en peso de catalizador; (b) 2% en peso de catalizador.

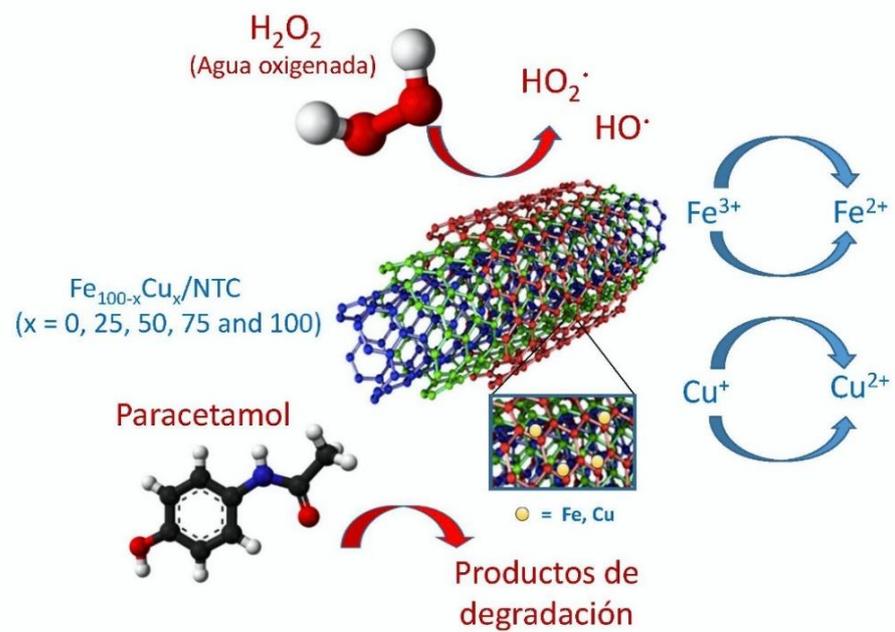
Se puede observar que los valores de conversión del 4-metoxibenzaldehído fueron más bajos que los del benzaldehído. El catalizador Mg-NTC fue otra vez el más activo de los

cuatro, obteniendo una conversión del 22% a los 240 min. La tendencia en la actividad catalítica fue similar a la observada para el benzaldehído, alcanzándose valores de conversión del 13,6% para Ca-NTC y del 17% para Ba-NTC después de 300 min de reacción. De nuevo, la selectividad fue del 100%, detectándose en todos los casos el producto de condensación de Knoevenagel como único producto de reacción. Por otra parte, cuando la reacción se llevó a cabo en ausencia de catalizador, se obtuvo un valor de conversión de solo el 4% después de 300 minutos. Por lo tanto, la incorporación de los metales alcalinotérreos en los NTC produce catalizadores activos para la condensación de Knoevenagel.

Los valores de actividad encontrados pueden explicarse de acuerdo con el esquema 1 de reacción (apartado 1.2). En la molécula de 4-metoxibenzaldehído, al tratarse del grupo metoxi de un sustituyente dador de electrones, el carbono del carbonilo del aldehído va a tener menor carga positiva que en el caso del benzaldehído y el ataque nucleófilo del carbanión se va a realizar con mayor dificultad, lo que se traduce en una actividad más baja. A este efecto se añade, además, el mayor volumen de la molécula de 4-metoxibenzaldehído, lo que puede influir en una menor accesibilidad a los sitios activos del catalizador. Ambos factores podrían explicar la menor actividad en la reacción de condensación Knoevenagel con el cianoacetato de etilo de la molécula de 4-metoxibenzaldehído respecto a la del benzaldehído.

Con el fin de lograr una mayor actividad en la condensación del 4- metoxibenzaldehído se duplicó la cantidad de catalizador. Los resultados de conversión obtenidos se muestran en la Figura 4.9.(b). Se puede observar que cuando la cantidad de catalizador aumentó del 1% a 2% en peso los valores de conversión no se duplicaron, sino que se multiplicaron por un factor de entre 1,3 y 1,6 (comparar las Figuras 4.9.(a) y 4.9.(b)). Nuevamente, el catalizador Mg-NTC fue el más activo, alcanzándose un valor de conversión del 4-metoxibenzaldehído del 34% a los 300 min. Con los otros tres catalizadores se obtuvieron curvas de conversión similares en todos los tiempos de reacción, alcanzándose valores de conversión finales entre el 21 y el 25%.

4.2. Nanotubos de carbono impregnados con hierro y cobre



4.2.1. Caracterización fisicoquímica

La Figura 4.10 muestra los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores y el tamaño de cristalito de las fases detectadas, calculados por la ecuación de Scherrer, se lista en la Tabla 4.5. La naturaleza gráfica de las paredes de los nanotubos de carbono fue claramente observada por los picos de difracción detectados en todos los casos a $2\theta = 26,2^\circ$ y $44,4^\circ$ (JCPDS-ICDD 01-0750-1621), y el tamaño de cristalito del grafito no se alteró por la incorporación de los metales, observándose un valor de aproximadamente 3 nm en todos los casos.

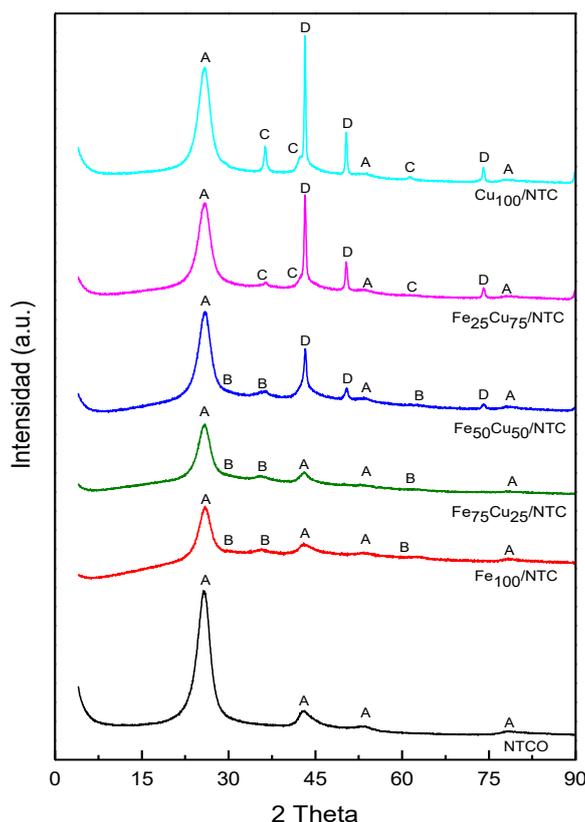


Figura 4.10. Difractogramas de los catalizadores. A: grafito; B: Fe₃O₄; C: Cu₂O; D: Cu.

Para las muestras Fe_{100-x}Cu_x/NTC, con $100 \geq x \geq 50$, se observaron a $2\theta = 30,1^\circ$; $35,4^\circ$; $62,5^\circ$ los picos de difracción de Fe₃O₄ (JCPDS-ICDD 01-079-0418). El tamaño del cristalito de la magnetita aumenta ligeramente en el orden Fe₁₀₀/NTC < Fe₇₅Cu₂₅/NTC < Fe₅₀Cu₅₀/NTC, lo que parece indicar que la incorporación de una cantidad creciente de cobre produce una disminución de la dispersión de la fase Fe₃O₄, y por tanto, del hierro. Por otra parte, cuando el contenido de uno de los metales es del 25% con respecto a la carga total metálica, no se detecta ninguna fase cristalina de esa especie metálica. Es decir, no se observa ninguna fase de cobre en el difractograma de la muestra

Fe₇₅Cu₂₅/NTC y tampoco se detecta ninguna fase de hierro en el del catalizador Fe₂₅Cu₇₅/NTC.

Tabla 4.5. Tamaño de cristalito (nm) de las fases detectadas en los nanotubos de carbono oxidados (NTCO) y en las muestras Fe_{100-x}Cu_x/NTC.

Catalizador	Grafito	Fe ₃ O ₄	Cu	Cu ₂ O
NTCO	2,9	-	-	-
Fe ₁₀₀ /NTC	3,0	2,7	-	-
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	3,3	2,9	-	-
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	2,9	3,5	18,7	-
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	3,3	-	24,9	15,0
Cu ₁₀₀ /NTC	3,3	-	29,0	20,0

Los difractogramas de los catalizadores que contienen cobre con $x \geq 50$ muestran los picos de cobre metálico (JCPDS-ICDD01-085-1326), que se forma probablemente debido al carácter reductor de las láminas de grafito, centrados en $2\theta = 43,3^\circ$; $50,4^\circ$; $75,1^\circ$. Se observa que la intensidad del pico principal de Cu aumenta al hacerlo el contenido de cobre en la muestra. El tamaño de cristalito también lo hace en el mismo sentido, pasando de 18,7 nm para Fe₅₀Cu₅₀/NTC a 29,0 nm para Cu₁₀₀/NTC. Además, en las muestras de Fe₂₅Cu₇₅/NTC y Cu₁₀₀/NTC, se detecta también la formación de Cu₂O (JCPDS-03-065-3288) (picos centrados en $2\theta = 36,5^\circ$; $42,3^\circ$; $61,5^\circ$), con un tamaño de cristalito de 15,0 y 20,0 nm, respectivamente.

El contenido metálico de las muestras se determinó por ICP-OES. De acuerdo con los valores obtenidos, recogidos en la Tabla 4.6 se puede observar que la cantidad de hierro incorporado en cada catalizador es ligeramente inferior a la esperada, aunque en algunos casos, el valor obtenido es muy próximo al teórico. Por el contrario, el cobre se incorporó en mayor medida que el hierro, y sus valores fueron anómalamente superiores a los esperados. Salvo un posible error durante la preparación de muestras, no encontramos una explicación científica para este hecho.

Las isotermas de las muestras se presentan en la Figura 4.11 y sus propiedades texturales se listan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.6. Contenido de metal (% en peso) de las muestras $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$, determinado por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)*.

Catalizador	Fe (% \pm sd)	Cu (% \pm sd)	(Fe + Cu) (% \pm sd)
$\text{Fe}_{100}/\text{NTC}$	$5,87 \pm 0,06$ (7,00)	-	$5,87 \pm 0,06$
$\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$	$4,55 \pm 0,04$ (5,25)	$1,93 \pm 0,01$ (1,75)	$6,48 \pm 0,04$
$\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{NTC}$	$2,91 \pm 0,04$ (3,50)	$3,82 \pm 0,01$ (3,50)	$6,73 \pm 0,04$
$\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$	$1,66 \pm 0,01$ (1,75)	$6,51 \pm 0,09$ (5,25)	$8,17 \pm 0,09$
$\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$	-	$8,07 \pm 0,11$ (7,00)	$8,07 \pm 0,11$

* Entre paréntesis: valores correspondientes a los teóricos.

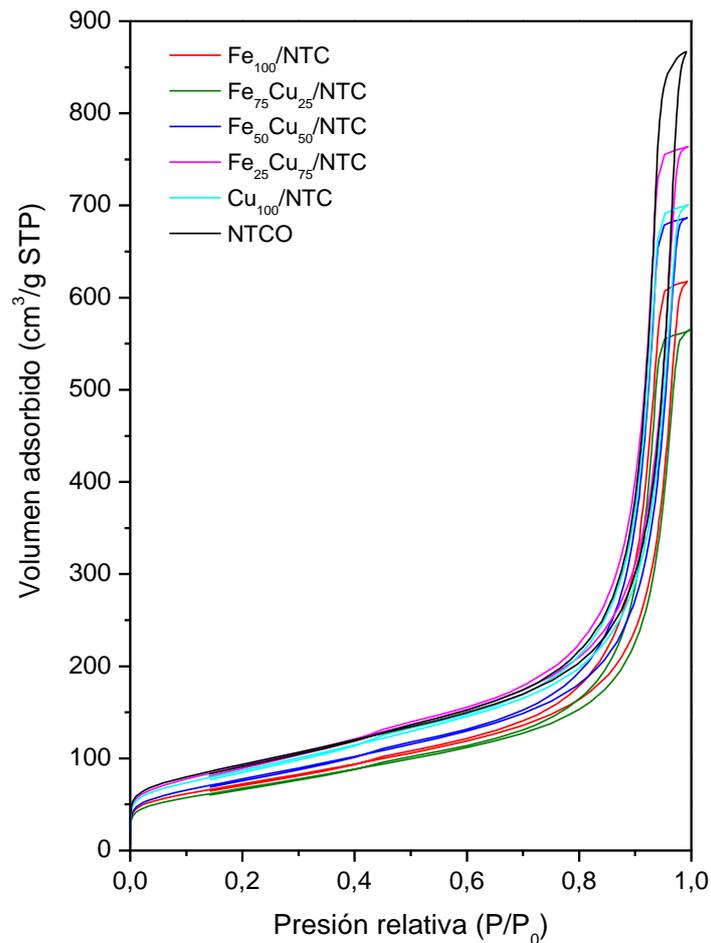


Figura 4.11. Isotermas de adsorción-desorción de las muestras de $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$.

Tabla 4.7. Propiedades texturales de las muestras NTC, NTCO y Fe_{100-x}Cu_x/NTC.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	d _{mes} (nm)
NTC	248,0	24,7	0,799	0,518	12,9
NTCO	329,7	24,2	1,136	0,956	13,8
Fe ₁₀₀ /NTC	254,6	15,4	0,817	0,707	12,8
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	237,8	4,8	0,775	0,674	13,0
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	273,6	-	0,946	0,839	13,8
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	323,5	0,4	1,073	0,923	13,3
Cu ₁₀₀ /NTC	306,3	3,3	0,969	0,865	12,7

* S_{BET} = superficie específica; S_{mic}=área de superficie de microporos determinada por t-plot; V_p=volumen total de poros a P/P₀=0,967; V_{mes}=volumen de mesoporo por BJH entre 2 y 50 nm; d_{mes}=diámetro medio del mesoporo (4V/A) por BJH.

De la forma de las isothermas, así como de la comparación de los valores de V_{mes} y V_p y de la baja contribución de S_{mic} a los valores de S_{BET}, se deduce que las muestras son principalmente mesoporosas.

Si se comparan los valores para NTCO y NTC (Tabla 4.7), se observa que la oxidación de los nanotubos de carbono produce un aumento de S_{BET} y de V_p. Ocurre principalmente un aumento del volumen del mesoporo, porque con la oxidación se produce una desaglomeración de los nanotubos y la eliminación del carbono amorfo y de las impurezas de la superficie. Cuando los NTCO se impregnan con los acetatos, se produce una disminución de S_{BET} y V_p, debido al bloqueo de los micro y mesoporos por las fases metálicas, las cuales tienen tamaños de cristalito, según se ha obtenido por DRX, en este rango. Sin embargo, atendiendo a la forma de las isothermas y a los valores de diámetro medio de mesoporo, la estructura mesoporosa de los nanotubos de carbono no parece verse afectada por la impregnación con las sales metálicas. En las muestras mixtas, que contienen hierro y cobre, se observa que la mesoporosidad aumenta al hacerlo la cantidad de cobre, de forma que, de todos los catalizadores, la muestra Fe₂₅Cu₇₅/NTC es la que tiene los valores más altos de área BET y volumen de mesoporo.

La morfología y la dispersión metálica de las muestras se estudiaron mediante SEM y HRTEM. Las imágenes TEM de los catalizadores se muestran en la Figura 4.12.

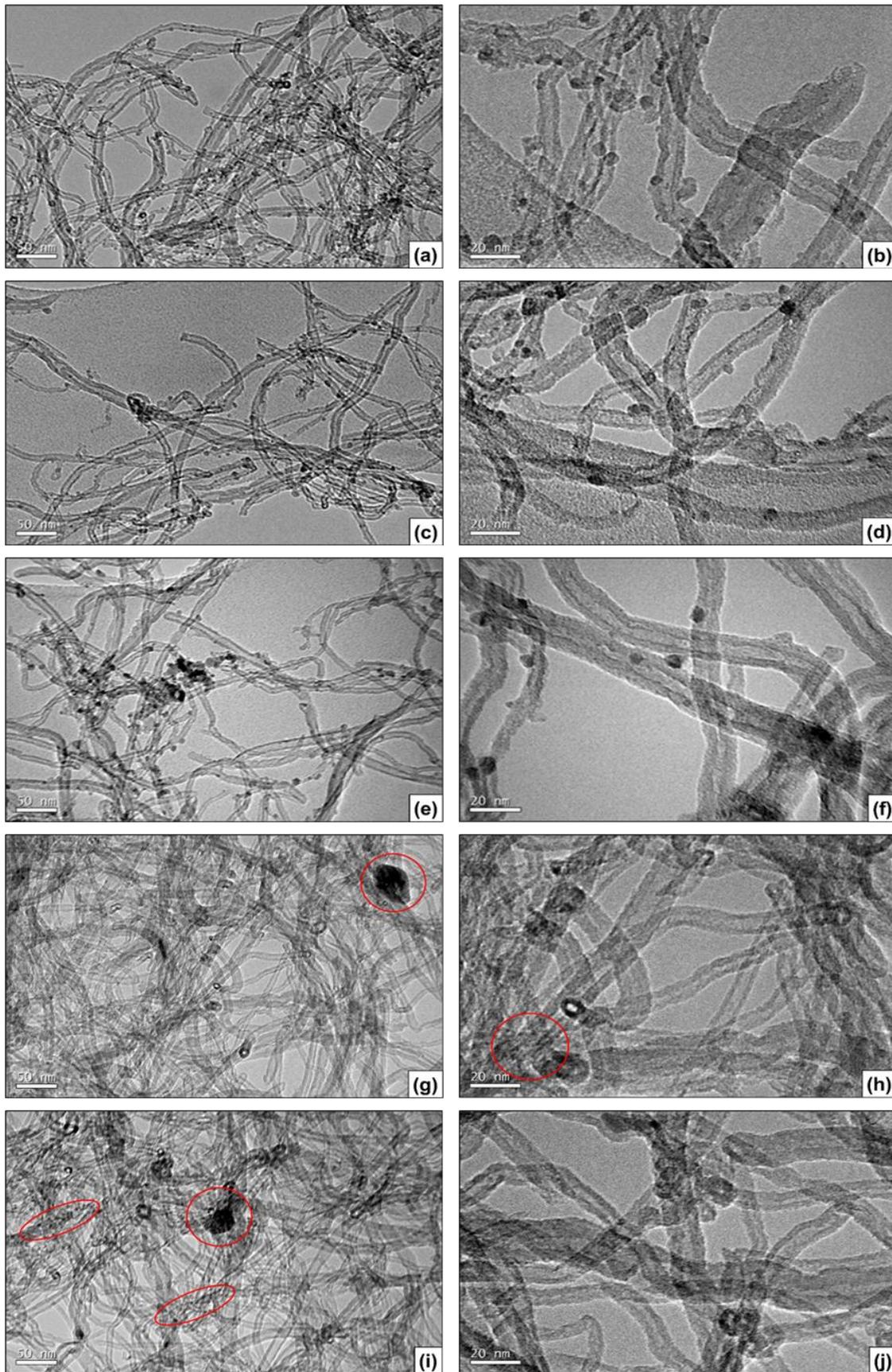


Figura 4.12. Imágenes HRTEM de $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$. (a, b): Fe_{100}/NTC ; (c, d): $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$; (e, f): $Fe_{50}Cu_{50}/NTC$; (g, h): $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$ y (i, j): Cu_{100}/NTC . La presencia de partículas de Cu y/o Cu_2O está marcada con círculos rojos en las Figuras (g – i).

En las imágenes del catalizador $\text{Fe}_{100}/\text{NTC}$ (Figura 4.12 (a, b)) se detectan nanopartículas de Fe_3O_4 , altamente dispersas en los nanotubos, con un tamaño de partícula medio, calculado por el programa *ImageJ*, de 3,4 nm. Estas nanopartículas también se detectan, claramente, con un tamaño similar en las imágenes de las muestras de $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$ (4 nm) y $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{NTC}$ (4,6 nm) (Figuras 4.12 (c - f)). Los tamaños de partícula observados para Fe_3O_4 son muy parecidos a los detectados por la ecuación de Scherrer (Tabla 4.5) y del mismo modo aumentan ligeramente en el orden $\text{Fe}_{100}/\text{NTC} < \text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC} < \text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{NTC}$. Sin embargo, en los catalizadores que contienen mayor cantidad de cobre, es decir, $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$ y $\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$, no se observaron estas partículas más pequeñas asociadas a Fe_3O_4 . Para estos dos catalizadores se observa una combinación de partículas muy pequeñas de fases de cobre (marcadas con círculos rojos en las Figuras 4.12 (h, i)), altamente dispersas y difícilmente detectables, junto con grandes partículas de agregados de cobre, con un tamaño alrededor de 50 – 55 nm (también marcadas con círculos rojos en las Figuras 4.12 (g, i)), lo que indica una dispersión heterogénea del cobre en estas dos muestras.

La incorporación de las fases metálicas a la matriz de los nanotubos de carbono también se corroboró mediante el análisis de los correspondientes espectros EDX, tanto de las imágenes TEM como de las imágenes SEM de los catalizadores (Figuras 4.13 y 4.14, respectivamente).

En el caso de las muestras con mayor cantidad de hierro, es decir, $\text{Fe}_{100}/\text{NTC}$ y $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$, el % en peso de metal medido fue próximo al valor teórico del 7 % (Figuras 4.13 (b) y 4.13 (d)). Sin embargo, en el resto de las muestras los valores determinados por EDX fueron menores que los teóricos. En los espectros EDX de las imágenes TEM y SEM (Figuras 4.13 y 4.14, respectivamente) de las muestras mixtas se observó la presencia de ambos elementos, Fe y Cu, mientras que en los espectros de las muestras monometálicas se detectó solo uno de los elementos, Fe o Cu. Sin embargo, para saber si las nanopartículas detectadas en los espectros de las muestras mixtas son nanocompuestos de Fe-Cu, sería necesario un estudio adicional más profundo.

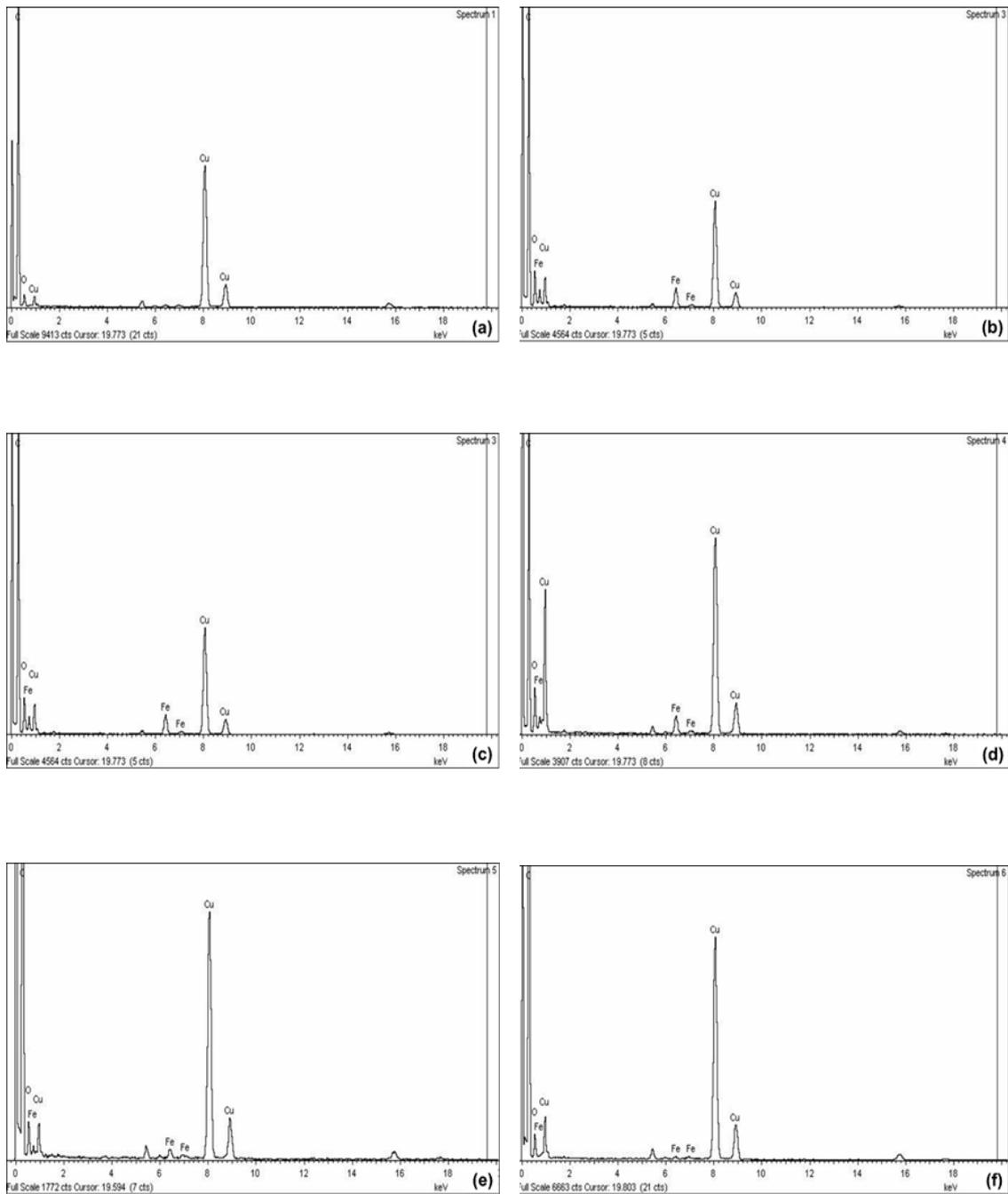


Figura 4.13. Espectros EDX de las imágenes TEM de las muestras NTCO y $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$. **(a):** NTCO; **(b):** Fe_{100}/NTC ; **(c):** $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$; **(d):** $Fe_{50}Cu_{50}/NTC$; **(e):** $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$ y **(f):** Cu_{100}/NTC . Para considerar la contribución de la rejilla de cobre, se incluye el espectro EDX de NTCO, que no contiene cobre.

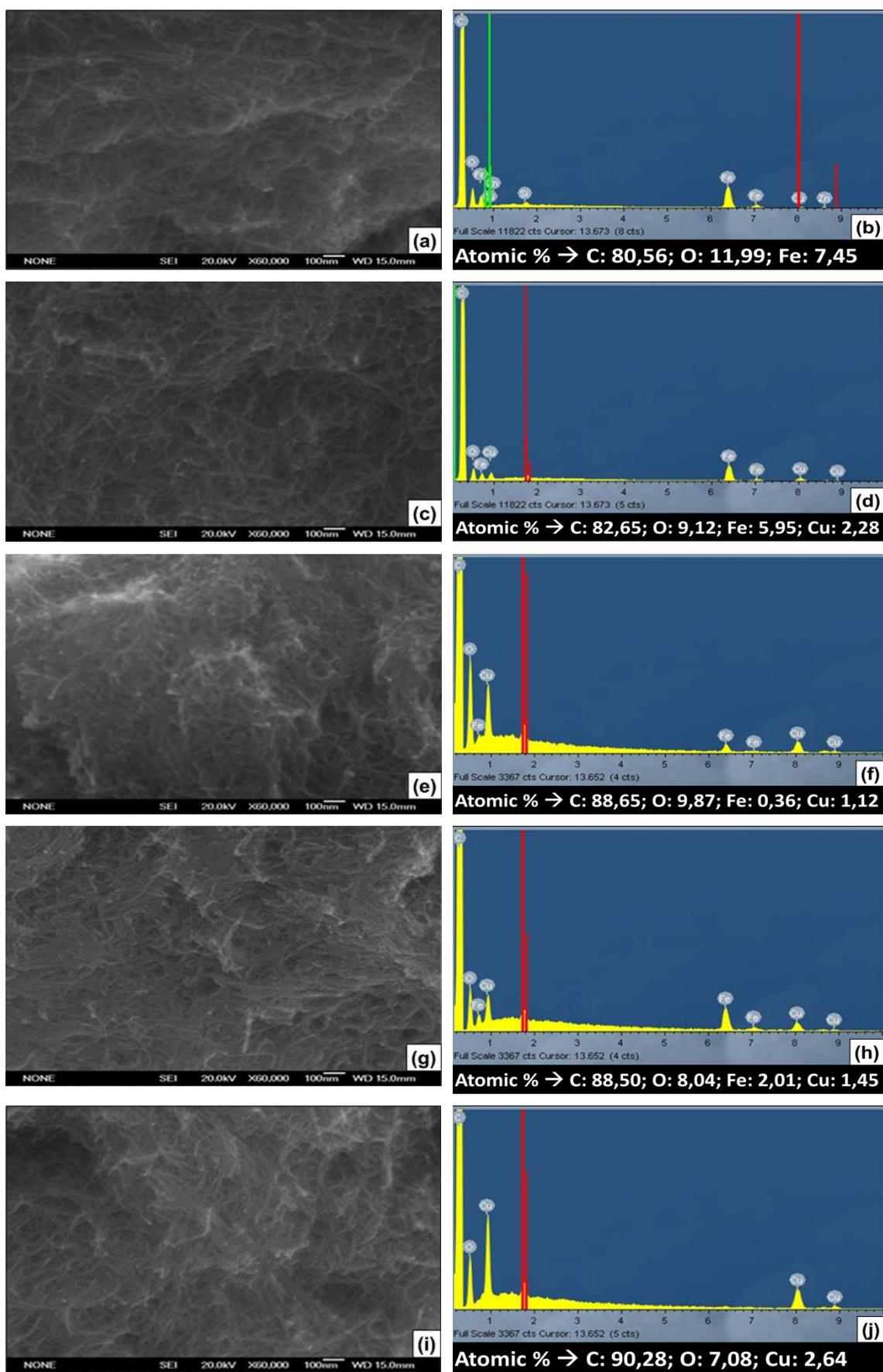


Figura 4.14. Imágenes SEM y espectros EDX de las muestras $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$. (a, b): Fe_{100}/NTC ; (c, d): $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$; (e, f): $Fe_{50}Cu_{50}/NTC$; (g, h): $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$ y (i, j): Cu_{100}/NTC .

4.2.2. Actividad catalítica

4.2.2.1. Adsorción de paracetamol

La cinética de adsorción de paracetamol, para las distintas muestras, se representa en la Figura 4.15. El valor de pH de la disolución de paracetamol fue aproximadamente 6,2-6,6, lo que determina que, en las condiciones en que se realiza la adsorción, el paracetamol se encuentra en su forma molecular. Como resultado, la adsorción del compuesto orgánico se produjo a través de fuerzas de dispersión, que son débiles. Se puede observar que se produce una rápida adsorción en los tiempos iniciales, de tal manera que el equilibrio de adsorción parece alcanzarse a los 30 min, y a partir de este momento la cantidad adsorbida se mantuvo constante o aumentó sólo ligeramente. Las muestras que adsorben menos paracetamol son aquellas que presentaban valores de S_{mic} más bajos, es decir, $Fe_{50}Cu_{50}/NTC$ y $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$. Aunque la microporosidad de estas muestras era muy baja o incluso nula, se adsorbió entre el 11,5% y el 14,6% del contaminante orgánico. Cabe señalar que la superficie de los nanotubos de carbono contiene una proporción de planos basales [182] y, como consecuencia, se pueden producir interacciones de tipo $\pi-\pi$ entre las superficies de los nanotubos de carbono y los anillos aromáticos del paracetamol, que deben contribuir al proceso de adsorción sobre estos materiales.

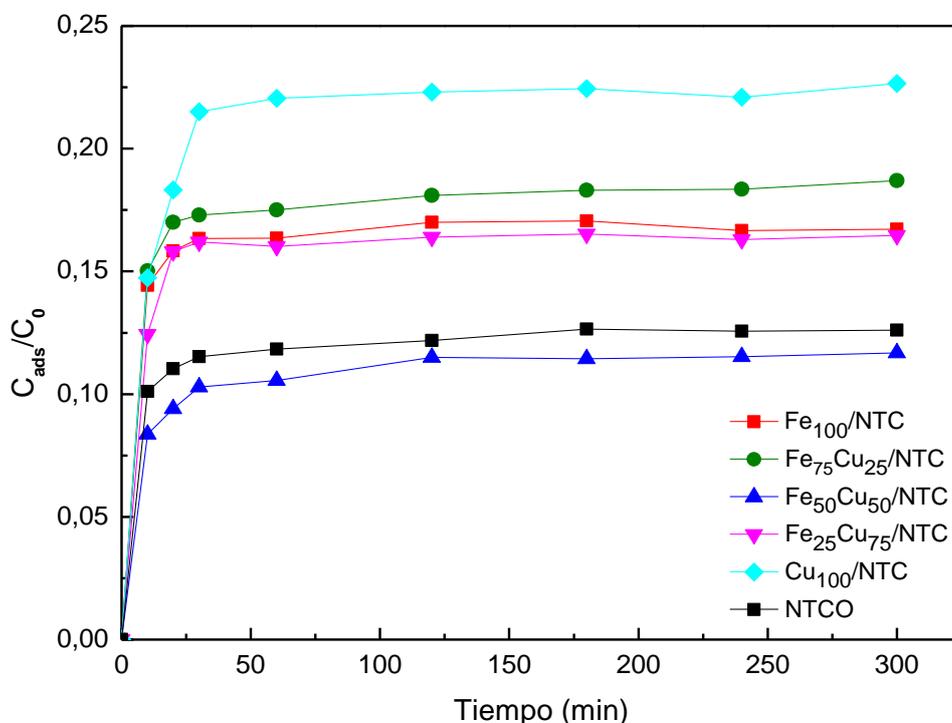


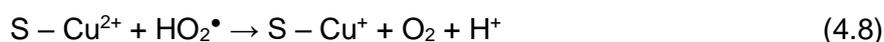
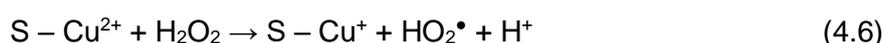
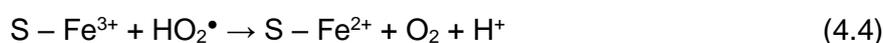
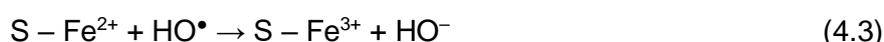
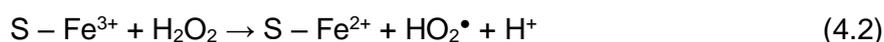
Figura 4.15. Cinéticas de adsorción de paracetamol (PCM; $C_0=50$ mg/L) a 25 °C sobre las muestras $NTCO$ y $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$.

Para los catalizadores que contienen más microporos, la proporción de planos basales sería mayor y las interacciones π - π serían más relevantes. Sin embargo, la tendencia observada en la capacidad de adsorción no es la misma que la seguida por los valores S_{mic} ; por tanto, debe haber otros factores, como la química de la superficie o las diferentes fases cristalinas, cuya contribución al proceso de adsorción, no puede descartarse.

Como se muestra en la Figura 4.15, los catalizadores adsorben entre el 11,8% y el 22,5% de paracetamol a los 300 min. Sin embargo, como se dijo anteriormente, la cantidad adsorbida prácticamente se mantuvo constante a partir de los 30 min. Es por ello por lo que se seleccionó este tiempo como el necesario para equilibrar el proceso de adsorción antes de añadir el H_2O_2 en los experimentos de degradación del paracetamol.

4.2.2.2. Descomposición catalítica del H_2O_2

Se investigó la capacidad de los nanotubos de carbono, para descomponer el H_2O_2 y producir radicales hidroxilo. Las curvas de descomposición del H_2O_2 en ausencia de paracetamol se muestran en la Figura 4.16. Se sabe que ambos pares de especies, Fe^{2+}/Fe^{3+} y Cu^+/Cu^{2+} son activos en reacciones heterogéneas de tipo Fenton de acuerdo con las siguientes reacciones (donde S representa la superficie de los catalizadores) [183,184]:



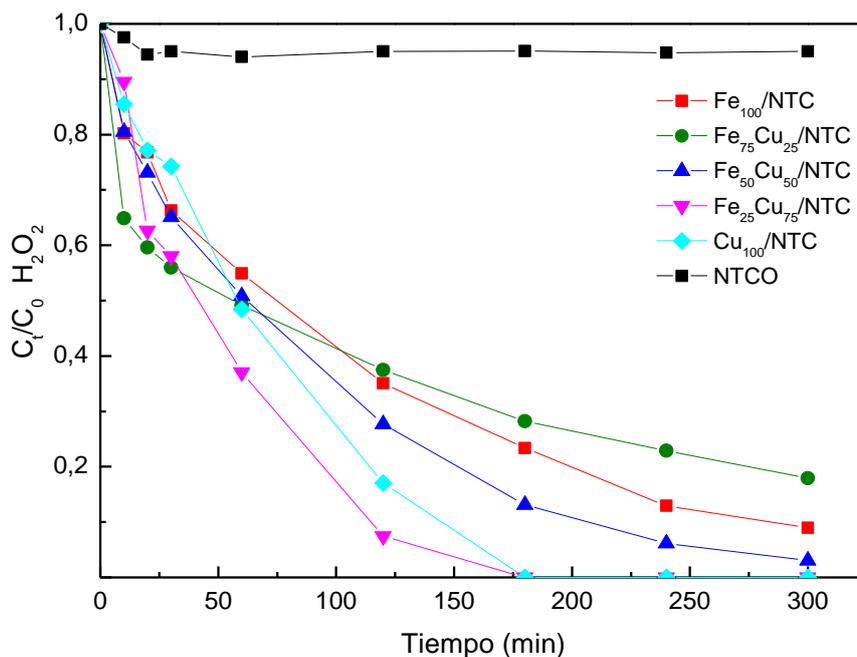


Figura 4.16. Cinéticas de descomposición de H_2O_2 ($C_0 = 13,8 \times 10^{-3}$ mol/L) en ausencia de paracetamol a $25^\circ C$ para las muestras NTCO y $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$.

Como se deduce de la Figura 4.16, el orden seguido en la descomposición de H_2O_2 fue el siguiente: $Fe_{75}Cu_{25}/NTC < Fe_{100}/NTC < Fe_{50}Cu_{50}/NTC < Cu_{100}/NTC < Fe_{25}Cu_{75}/NTC$. Las muestras más activas son las que contienen cantidades altas de cobre, pero entre ellas, el mejor catalizador es el que, además, contiene hierro, lo que indica un efecto sinérgico entre los dos metales. De acuerdo con los resultados, parece que el cobre es más activo que el hierro en esta reacción. Esto podría deberse al hecho de que el sistema $Cu^+/Cu^{2+}/H_2O_2$ puede funcionar en un rango de pH más amplio, en comparación con el sistema $Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2$. Hay que tener en cuenta que la descomposición de H_2O_2 en nuestro trabajo se ha llevado a cabo al pH natural de la disolución de paracetamol, es decir, en condiciones casi neutras y generalmente, el Fe^{2+}/Fe^{3+} es activo en el rango de pH 3–4. En este sentido, el catalizador Cu_{100}/NTC descompone completamente el H_2O_2 en 180 min, lo que contrasta con el 22% del H_2O_2 que aún queda sin descomponerse en el caso del catalizador Fe_{100}/NTC a ese tiempo de reacción. También se puede observar en la Figura 4.16 que los nanotubos oxidados, NTCO, solo descomponen el 5% de H_2O_2 en todo el tiempo de reacción, lo que indica la actividad de los metales incorporados (Fe-Cu) en la reacción de tipo Fenton que estamos estudiando.

Se sabe que la actividad de los catalizadores que contienen hierro en el proceso de tipo Fenton heterogéneo depende de las características de estos óxidos, tales como su cristalinidad y sus áreas superficiales [185,186]. En nuestro caso, el orden observado en los catalizadores $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$ para la descomposición del H_2O_2 no es el mismo que

el orden seguido por la microporosidad de las muestras (ver valores S_{mic} en la Tabla 4.7). Esto significa que la actividad catalítica no se ve afectada significativamente por las propiedades texturales, lo que implica que debe haber otros factores involucrados.

Como ya se ha dicho anteriormente, las muestras más activas son aquellas que contienen una mayor cantidad de cobre, especialmente $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$ y Cu_{100}/NTC , en las cuales se detectaron por DRX las fases Cu_2O y Cu metálico. En el caso del catalizador $Fe_{50}Cu_{50}/NTC$, menos activo que los anteriores, no se detectó la presencia de Cu_2O , sino solo la de cobre metálico (además de Fe_3O_4). Esto sugiere que el Cu^+ , presente en el Cu_2O , que puede oxidarse a Cu^{2+} y generar HO^{\bullet} por la reacción 4.5, es más activo que el cobre metálico en esta reacción.

Con respecto a los catalizadores que contienen hierro, la presencia del par Fe^{2+}/Fe^{3+} en forma de Fe_3O_4 también es responsable de la descomposición de H_2O_2 . Sin embargo, dado que la constante de velocidad de la reacción 4.5 ($k = 1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) es mucho mayor que la de la reacción 4.1 ($k = 76 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [187], las muestras que contienen mayores cantidades de cobre presentan una mayor actividad que las que contienen solo hierro. Adicionalmente, el efecto sinérgico entre Cu y Fe y, en general, el mejor comportamiento de los catalizadores que contienen ambos metales con respecto al que solo contiene hierro se puede explicar también como sigue a continuación. Desde el punto de vista termodinámico, los iones Fe^{3+} pueden ser reducidos por los iones Cu^+ (reacción 4.9). La reacción redox Cu^+/Fe^{3+} que se producirá entre ambos iones acelerará las reacciones redox tanto del par Cu^+/Cu^{2+} como del par Fe^{2+}/Fe^{3+} , promoviendo así el ciclo total de la reacción de tipo Fenton y, como resultado, aumentando la velocidad de descomposición.



Este efecto sinérgico se ha reportado también en la degradación del bisfenol A. Wang et al. [183] encontraron que la actividad catalítica de nanopartículas bimetálicas de hierro-cobre embebidas en un composite mesoporoso ($CuFe-MC$) era mucho mayor que la de $Fe-MC$ y $Cu-MC$.

4.2.2.3. Descomposición catalítica del paracetamol

Las curvas cinéticas de descomposición catalítica del paracetamol se muestran en la Figura 4.17, pudiéndose observar dos etapas en dichas curvas. La primera, hasta 30 min, se debe a la fisorción del paracetamol sobre la superficie de los nanotubos de carbono, y los valores de paracetamol eliminado, entre el 7,5% y 23%, fueron similares a los que se muestran en la Figura 4.15. La segunda etapa, producida después de la

adición de H_2O_2 , se corresponde con la descomposición del paracetamol por el proceso tipo Fenton.

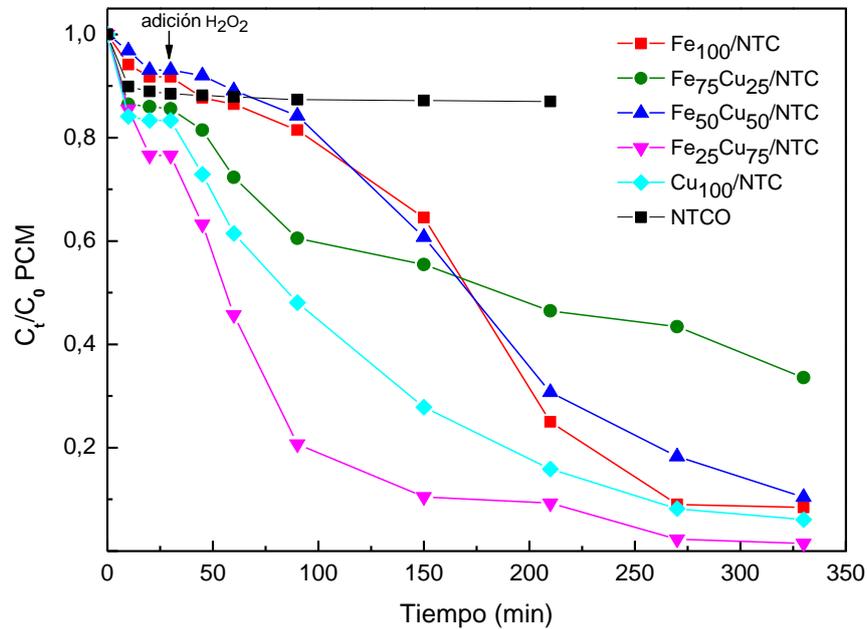


Figura 4.17. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$) a 25 °C para las muestras $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$. C_0 de $\text{H}_2\text{O}_2 = 13,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. pH inicial: 6,3-6,6.

Como se observa en la Figura 4.17, la muestra NTCO no descompone el paracetamol y la eliminación de este se produce solo por adsorción, ya que no se produce una disminución en la concentración de paracetamol tras la adición del H_2O_2 . La cinética de degradación del paracetamol, considerando solo la contribución tipo Fenton, y no la etapa de adsorción, se ajustó a una cinética de reacción de pseudo primer orden, de acuerdo con la ecuación e.4.1:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{obs}t \quad (e.4.1)$$

Donde k_{obs} es la constante de velocidad aparente de pseudo primer orden. Dichas constantes se calcularon a partir de las pendientes de las rectas que resultan de representar el $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ en función del tiempo de reacción, t (Figura 4.18) y se listan en la Tabla 4.8.

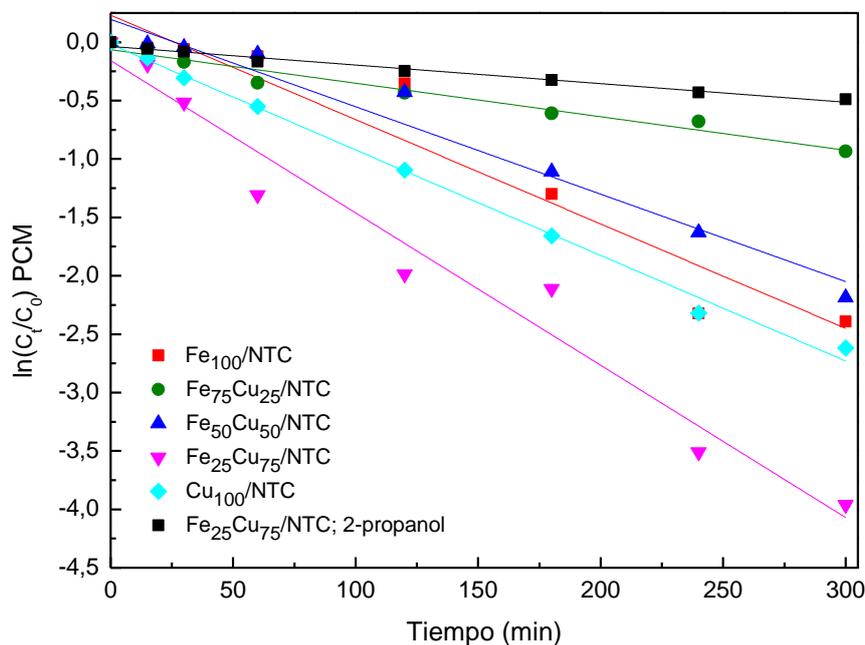


Figura 4.18. Representación de $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ frente al tiempo en la eliminación del paracetamol ($C_0=50$ mg/L) a 25 °C con las muestras $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$. (C_0 de $H_2O_2 = 13,8 \times 10^{-3}$ mol/L).

Tabla 4.8. Valores de las constantes aparentes de las cinéticas de pseudo primer orden de descomposición del paracetamol. C_0 de paracetamol: 50 mg/L.

Catalizador	pH= 6,3–6,6	pH= 3		pH= 6,3 – 6,6
	$C_{0H_2O_2} = 13,8 \times 10^{-3}$ mol/L			$C_{0H_2O_2} = 6,9 \times 10^{-3}$ mol/L
	k (h ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)*	k ₂ (h ⁻¹)*	k (h ⁻¹)
Fe ₁₀₀ /NTC	0,53	7,36	0,34	0,15 (k ₁ *), 1,05 (k ₂ *)
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	0,17	4,20	0,03	0,05
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	0,45	2,15	0,22	0,10
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	0,78	2,29	0,06	0,29
Cu ₁₀₀ /NTC	0,54	0,61	0,005	0,12

*Constantes para las dos etapas observadas en las curvas cinéticas

De los valores de la Tabla 4.8, se deduce que el orden en la cinética de descomposición del paracetamol fue: Fe₇₅Cu₂₅/NTC < Fe₅₀Cu₅₀/NTC < Fe₁₀₀/NTC < Cu₁₀₀/NTC < Fe₂₅Cu₇₅/NTC. Si se compara con la Figura 4.16, se observa que este orden no es el

mismo que el que seguían las muestras en la descomposición del H_2O_2 . Basándonos en resultados nuestros anteriores [154] supusimos que la cantidad de H_2O_2 descompuesto en presencia de paracetamol podría ser diferente a la descompuesta en su ausencia y, por lo tanto, afectaría a la cantidad de paracetamol oxidado.

Para poder comprobar este hecho, durante los experimentos de degradación catalítica del paracetamol, también llevamos a cabo el registro de las curvas de descomposición del H_2O_2 , las cuales están representadas en la Figura 4.19. Además, se realizó un experimento en blanco de degradación del paracetamol por H_2O_2 en ausencia de catalizador, como se ve en la Figura 4.19, su degradación fue despreciable, descartando una reacción directa entre ambos compuestos. Si se comparan las Figura 4.19 y 4.16, se puede deducir que, en todos los casos, el H_2O_2 se descompone en menor cantidad en presencia de contaminante que en su ausencia, siendo las diferencias en las velocidades de descomposición especialmente más significativas a tiempos de reacción más largos. Este hecho se puede explicar considerando que debe ocurrir un efecto competitivo entre el paracetamol y el H_2O_2 por los sitios activos de los catalizadores. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por nuestro grupo de investigación en la descomposición del paracetamol por perovskitas que contienen cobre [154] y por otros autores en la oxidación de otros compuestos orgánicos, como la rodamina B, sobre una perovskita LaTiO_3 dopada con Cu, [184] o la de fenol, hidroquinona y azul de metileno sobre magnetitas sustituidas [188].

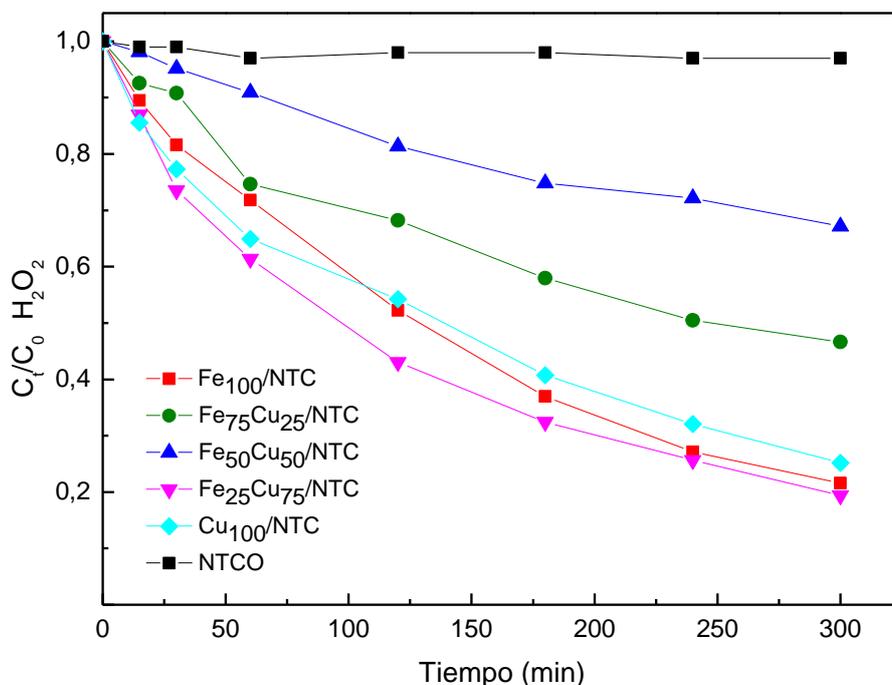
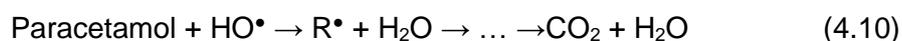


Figura 4.19. Cinéticas de descomposición del H_2O_2 ($C_0 = 13,8 \times 10^{-3}$ mol/L) en presencia de paracetamol ($C_0 = 50$ mg/L) a 25°C para las muestras $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$.

Como se deduce de la Figura 4.17, las muestras de $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$ son catalizadores activos en la descomposición del paracetamol por reacción de tipo Fenton heterogéneo. Se observa que se consiguen valores de eliminación de este compuesto superiores al 90% (entre el 90,2% y el 98,3%) tras 5 h de reacción (330 min, si se incluye la etapa de adsorción) con todos los catalizadores, excepto con $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$, que conduce a una eliminación del 67%. Estos valores fueron incluso más altos que los obtenidos en nuestro grupo usando carbones mesoporosos que contenían hierro (78%–96%, con un porcentaje de adsorción entre el 20% y el 60%) [109]. Además, para las muestras que contienen mayores cantidades de cobre, es decir, $\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$ y $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$, se alcanzan valores de eliminación del contaminante del 73,2% y el 87,8%, respectivamente, en solo 2 h de reacción.

Según la Figura 4.19, las cantidades finales de H_2O_2 descompuestas en presencia de paracetamol en las muestras $\text{Fe}_{100}/\text{NTC}$, $\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$ y $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$ son muy similares entre sí (75%–80%) y las cantidades de paracetamol eliminado con estos tres catalizadores, entre 92,3% y 98,3%, (Figura 4.17) también son muy parecidas. Sin embargo, en el caso del catalizador $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$, con el cual se logró una degradación del paracetamol del 90,3%, la cantidad de H_2O_2 descompuesta (53%) fue considerablemente menor que con los otros dos catalizadores. Es decir, si con una menor descomposición del peróxido de hidrógeno se consiguen valores similares de oxidación del paracetamol, esto puede significar que no todo el peróxido de hidrógeno descompuesto participa en dicha oxidación a través de la reacción 4.10, sino que, parte de los HO^\bullet generados podrían reaccionar con más H_2O_2 mediante la reacción 4.11, produciendo una descomposición adicional de este último.



Se ha propuesto en la literatura que los radicales HO^\bullet se consideran como la especie de oxígeno reactivo dominante (ROS, por sus siglas en inglés) en las reacciones de tipo Fenton. Para comprobar si estos radicales son también los principales ROS en nuestro caso, se llevó a cabo un ensayo con un atrapador de radicales HO^\bullet , el 2-propanol. Se seleccionó como catalizador para dicha prueba el más activo, es decir, $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$.

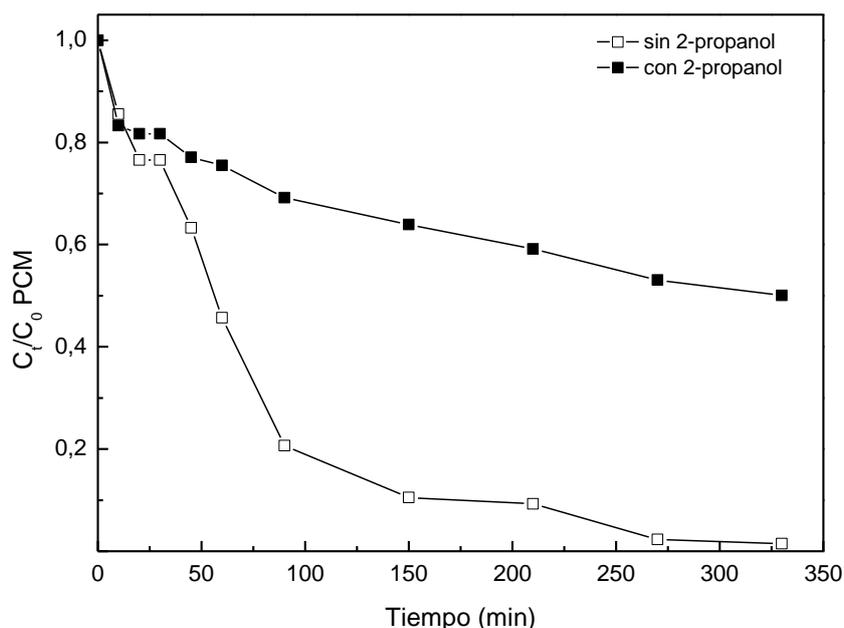


Figura 4.20. Cinéticas de descomposición del paracetamol con el catalizador $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$ en presencia y ausencia del 2-propanol. C_0 de $H_2O_2 = 13,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Como se aprecia en la Figura 4.20, la eliminación de paracetamol se inhibe fuertemente en presencia de la cantidad estequiométrica de 2-propanol ($13,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) con respecto al H_2O_2 . La constante de velocidad aparente calculada se reduce significativamente, de $0,78$ a $0,096 \text{ h}^{-1}$, lo que sugiere que los radicales HO^\bullet son las especies oxigenadas reactivas dominantes en este estudio, en nuestras condiciones de reacción.

4.2.2.4. Lixiviación y grado de mineralización

Con el fin de estudiar la posible contribución de la reacción Fenton homogénea a la degradación del paracetamol, fue necesario determinar el grado de lixiviación del hierro y del cobre. Las cantidades de metales lixiviados en la disolución acuosa después de 5 h de reacción, para una concentración de catalizador $0,4 \text{ g/L}$, que es la que hemos usado en nuestros experimentos, se enumeran en la Tabla 4.9. Cuando la reacción se lleva a cabo a pH natural, en los catalizadores mixtos, la cantidad de hierro lixiviado, comprendida entre $0,1$ y $0,58 \text{ mg/L}$ se encuentra por debajo de las directrices marcadas por la UE ($<2 \text{ mg/L}$) [189]. En el caso del catalizador que contiene solo hierro, Fe_{100}/NTC , la lixiviación de dicho metal fue mayor, $3,99 \text{ mg/L}$; sin embargo, sigue siendo significativamente menor que los valores obtenidos por otros autores cuando usaron $Fe_3O_4/MWNTC$ en la degradación de fenol y p-nitrofenol ($5,25 \text{ mg/L}$) [190] y del tinte Naranja II ($29,3\%$ de hierro lixiviado) [191].

Tabla 4.9. Lixiviación de metales después de 5 h de reacción determinada por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

Catalizador	Hierro lixiviado ($\frac{mg}{L}$)	Hierro lixiviado* (%)	Cobre lixiviado ($\frac{mg}{L}$)	Cobre lixiviado* (%)
Fe ₁₀₀ /NTC	3,99	17	-	-
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	0,10	0,5	2,26	29,2
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	0,58	4,95	10,56	69,1
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	0,10	1,4	10,57	40,6
Cu ₁₀₀ /NTC	-	-	2,17	6,7
Fe ₁₀₀ /NTC, pH=3	9,25	39,4	-	-
Cu ₁₀₀ /NTC, pH=3	-	-	18,61	57,6

*Porcentaje de metal lixiviado con respecto al contenido inicial en los catalizadores.

Respecto a la cantidad de cobre lixiviado en las muestras, los porcentajes fueron mucho más altos que los correspondientes valores de hierro. Si se comparan los catalizadores con un único componente, se ve que la cantidad y porcentaje de cobre lixiviado desde el catalizador Cu₁₀₀/NTC fueron menores que los del hierro lixiviado desde Fe₁₀₀/NTC. Lo contrario ocurre cuando la reacción se realiza a pH 3 (la influencia del pH en la actividad catalítica se estudia en el siguiente apartado). La lixiviación, tanto de hierro como de cobre, aumenta al disminuir el pH, pero la del cobre lo hace en mayor medida (de 2,17 a 18,61 mg/L), lo que se traduce en que, a pH 3, la cantidad de cobre lixiviado es el doble que la de hierro.

Para evaluar el grado de mineralización del paracetamol, se midieron los valores de carbono orgánico total (TOC). De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4.10, el grado de mineralización aumenta con el tiempo de reacción; sin embargo, la reducción que se produce en el TOC es menor que la correspondiente a la eliminación del paracetamol (Figura 4.17). Esto indica que este compuesto no se descompone totalmente en CO₂ y H₂O₂, sino que se transforma en productos de oxidación intermedios. Entre estos productos pueden encontrarse ácidos carboxílicos diferentes, como cetomalónico, maleico, fumárico, oxálico, oxámico y succínico, los cuales han sido reportados por diferentes autores [192,193] como productos de foto-degradación o degradación electroquímica del paracetamol. La presencia de estos ácidos podría explicar la disminución que se observa en los valores de pH de las disoluciones al

transcurrir la reacción (ver valores de pH inicial y final en la Tabla 4.10). Sin embargo, sería necesario realizar experimentos adicionales de monitorización por espectrometría de masas de los productos de descomposición para comprobar esta suposición. Con algunas de las muestras la eliminación de TOC fue mayor que la obtenida (60%) por otros autores en la descomposición de paracetamol usando una zeolita que contenía hierro [194] y que las alcanzadas (35%–50%) en presencia de nanopartículas de hierro a pH = 2,6 [160]. Además, en esos estudios las condiciones de reacción fueron mucho más drásticas que las utilizadas en nuestro trabajo. Otros valores de eliminación de TOC obtenidos previamente por nuestro grupo para la degradación del paracetamol después de 5 h fueron 52% con una perovskita LaCuO_3 [154] y 45%–50% con unos xerogeles de carbón conteniendo hierro [109,154,160], siendo valores también inferiores a los obtenidos en el presente trabajo. Por tanto, se puede considerar que las muestras de $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$ son catalizadores eficientes en este proceso Fenton heterogéneo. De los resultados de la Tabla 4.10, se deduce que el mejor catalizador, en términos tanto de eliminación como de mineralización de paracetamol es $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$, para el cual se logró una descomposición casi completa y una eliminación de TOC del 85,6% a los 300 min.

Tabla 4.10. Valores de carbono orgánico total (TOC) a diferentes tiempos de reacción y valores de pH de las disoluciones de paracetamol antes y después de la reacción. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $13,8 \times 10^{-3}$ mol/L.

Catalizador	TOC (%)				pH	
	15 min	60 min	180 min	300 min	Inicial	Final
$\text{Fe}_{100}/\text{NTC}$	-	88,4	70,1	7,1	6,31	5,12
$\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{NTC}$	-	77,9	54,5	52,5	6,31	4,53
$\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{NTC}$	79,9	73,7	60,3	59,4	6,31	4,92
$\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$	85,6	43,7	31,3	14,4	6,60	4,35
$\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$	80,7	68,1	62,2	54,0	6,60	4,51

4.2.2.5. Influencia del pH y de la dosis de H_2O_2

Para comprobar la influencia del pH de la reacción, se modificó el pH inicial de la disolución hasta pH 3 mediante la adición de una disolución de H_2SO_4 al 10% en peso.

Las curvas cinéticas de descomposición del paracetamol a este valor de pH se muestran en la Figura 4.21.

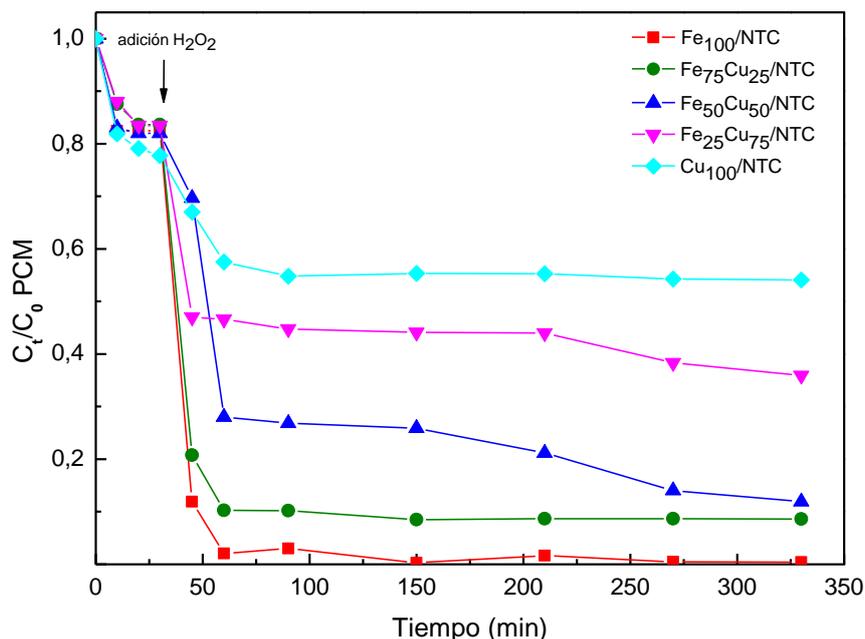


Figura 4.21. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$) a 25°C para las muestras $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{NTC}$. C_0 de $\text{H}_2\text{O}_2 = 13,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. pH inicial: 3.

Si se comparan las Figuras 4.21 y 4.17, se puede comprobar que, los catalizadores que contienen cantidades más altas de hierro son más activos a pH 3 que a pH natural y producen una descomposición más rápida del paracetamol; sin embargo, las diferencias en los valores finales de descomposición del paracetamol a ambos pH no son muy significativas. Por el contrario, el rendimiento de los catalizadores que contienen una mayor cantidad de cobre fue menor a pH 3 que al pH natural de la disolución de paracetamol. En este sentido, a pH ácido, se lograron valores de descomposición significativamente menores, del 64% y el 46% para $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$ y $\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$, respectivamente, que los alcanzados a pH natural (87,8% y 73,2%, respectivamente). Además, cuando la reacción se realiza a pH 3, la actividad catalítica disminuye al aumentar la cantidad de cobre en los catalizadores (Figura 4.21).

En cuanto a las curvas cinéticas, se pueden diferenciar claramente dos etapas, y sus correspondientes constantes aparentes, k_1 y k_2 , se incluyen en la Tabla 4.8.

Se observa que se produce una descomposición muy rápida en los primeros 15-30 min tras la adición del H_2O_2 (los valores de k_1 son mucho más altos que los valores de k obtenidos a pH natural) y luego la reacción se ralentiza significativamente. De los valores de las constantes aparentes (Tabla 4.8) se deduce que la primera etapa de la reacción ocurre mucho más rápidamente cuanto mayor es el contenido de hierro en las muestras.

Por otra parte, si se comparan las actividades de Cu₁₀₀/NTC y Fe₁₀₀/NTC a pH 3 (Figura 4.21), la descomposición de paracetamol lograda con el primer catalizador (45%) es considerablemente menor que la del segundo (100%), probablemente debido a la mayor lixiviación de cobre (18,61 mg/L) con respecto a la del hierro (9,25 mg/L; Tabla 4.9), lo que produce una pérdida alta de los sitios activos de cobre. Sin embargo, como se dijo anteriormente, con el catalizador Fe₁₀₀/NTC se logra una descomposición mayor y más rápida del paracetamol a pH 3 que a pH natural. Esto se puede explicar en términos de que la mayor cantidad de hierro lixiviado (Tabla 4.9) a pH 3 produce un aumento de la contribución de la reacción homogénea a la reacción total. De hecho, cambia también la cinética de reacción, como se deduce de las diferentes formas de las curvas de descomposición a los dos valores de pH.

En cuanto a los valores de TOC (Tabla 4.11), en general, los grados finales de mineralización alcanzados cuando la reacción se realizó a pH 3 fueron menores que los obtenidos a pH 6,2.

Por tanto, de acuerdo con lo expuesto, en conjunto, es mejor realizar la reacción al pH natural, evitando así el coste adicional de modificar el pH por adición de un ácido y, además, disminuyendo la cantidad de metales lixiviados.

Tabla 4.11. Valores de TOC (%) obtenidos a pH 3 en diferentes tiempos de reacción. C₀ de paracetamol = 50 mg/L; C₀ de H₂O₂ = 13,8 x 10⁻³ mol/L.

Catalizador	15 min	60 min	180 min	300 min
Fe ₁₀₀ /NTC	68,7	62,6	59,8	55,2
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	64,5	64,3	63,4	58,7
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	70,9	67,3	59,6	53,7
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	83,7	62,7	46,4	26,4
Cu ₁₀₀ /NTC	86,6	84,4	78,1	73,2

Como se mencionó en el apartado 3.4.2.3, la cantidad de H₂O₂ utilizada en todos los experimentos fue el doble de la necesaria según la estequiometría de la reacción, de acuerdo con otros resultados que habíamos obtenido anteriormente. Sin embargo, decidimos realizar algunos experimentos utilizando la cantidad estequiométrica, con el fin de estudiar la influencia de la dosis de H₂O₂ en la descomposición del paracetamol. Como se deduce de la Figura 4.22, los valores de descomposición fueron significativamente más bajos para la mayoría de los catalizadores cuando se utilizó la

cantidad estequiométrica de H_2O_2 (comparar con los datos de la Figura 4.17) y los valores de las constantes aparentes disminuyen de forma considerable, en un factor de 2,7-4,5 (Tabla 4.8).

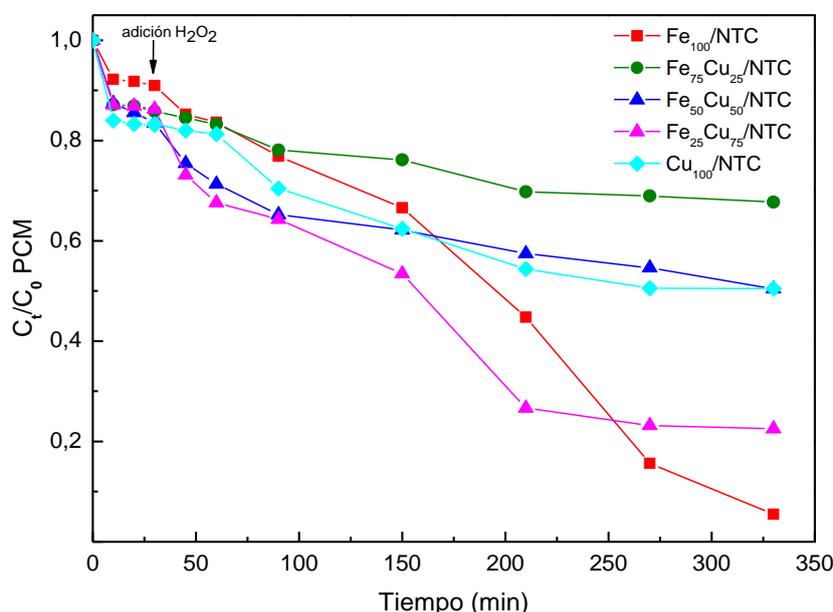


Figura 4.22. Cinéticas de descomposición del paracetamol (PCM; $C_0 = 50$ mg/l) a $25^\circ C$ en las muestras $Fe_{100-x}Cu_x/NTC$. C_0 de $H_2O_2 = 6,9 \times 10^{-3}$ mol/l. pH inicial: 6,3 - 6,6.

Así, la descomposición del paracetamol se redujo entre un 21% (para $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$) y un 52% (para $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$). La excepción fue el catalizador que contenía solo hierro, es decir, Fe_{100}/NTC , para el cual, la cantidad final de paracetamol descompuesto fue casi la misma para ambas dosis de H_2O_2 , aunque la descomposición ocurrió más rápidamente cuando se usó la cantidad de oxidante más alta. En la curva cinética de este catalizador, para la dosis más baja de H_2O_2 pueden observarse dos etapas en la reacción de Fenton heterogénea: un período de inducción y una etapa de degradación rápida, aumentando la velocidad de degradación a partir de transcurridos 60 min desde la adición de H_2O_2 , como se ve claramente por los valores de la constante aparente calculada para ambas etapas (Tabla 4.8).

En relación con los valores de eliminación de TOC (Tabla 4.12), estos fueron, en todos los casos, inferiores a los obtenidos cuando se utilizó el doble de la cantidad de oxidante (Tabla 4.10). A modo de ejemplo, para el catalizador $Fe_{75}Cu_{25}/NTC$ se elimina casi un 30% menos de TOC cuando se usa la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Hay que tener en cuenta que el H_2O_2 puede actuar como un sumidero de radicales HO^\bullet a través de la reacción 4.11, de forma que quedarían menos radicales libres disponibles para oxidar el paracetamol, necesiéndose una cantidad adicional de H_2O_2 para producir más radicales oxidantes a través de las reacciones 4.3, 4.4, 4.7 y 4.8. En consecuencia, la

reacción transcurre mejor cuando la cantidad de H₂O₂ es el doble de la estequiométrica; no solo se produce una mayor eliminación del paracetamol, sino, además, un mayor grado de descomposición de este.

Tabla 4.12. Valores de TOC (%) obtenidos a pH natural en diferentes tiempos de reacción. C₀ de paracetamol = 50 mg/L; C₀ de H₂O₂ = 6,9 x 10⁻³ mol/L.

Catalizador	15 min	60 min	180 min	300 min
Fe ₁₀₀ /NTC	88,3	86,6	76,5	59,6
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /NTC	96,4	94,4	86,7	81,7
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /NTC	72,3	70,1	66,6	65,9
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /NTC	84,0	73,3	70,8	20,3
Cu ₁₀₀ /NTC	85,0	82,4	67,1	55,0

4.2.2.6. Estudio de reciclabilidad

Se realizaron algunos experimentos para estudiar la reciclabilidad de los catalizadores, concretamente, con tres de los catalizadores, Fe₁₀₀/NTC, Cu₁₀₀/NTC y el más activo, Fe₂₅Cu₇₅/NTC. Los resultados de actividad obtenidos en tres ciclos sucesivos se muestran en la Figura 4.23.

Se observa que se produce una disminución en la actividad de alrededor de 5% - 6% en el caso de Fe₁₀₀/NTC y Cu₁₀₀/NTC, y alrededor de 10% para Fe₂₅Cu₇₅/NTC, al pasar del primero al segundo ciclo, probablemente debido a la lixiviación de los metales en la disolución (Tabla 4.9).

La reducción de la actividad después de tres ciclos estuvo comprendida entre el 12% (para Cu₁₀₀/NTC) y el 15% (para Fe₁₀₀/NTC y Fe₂₅Cu₇₅/NTC). Sin embargo, a pesar de la lixiviación de los metales y la disminución de la actividad, los valores de eliminación de TOC siguieron siendo bastante altos y se alcanzaron valores entre 45% y 78% de mineralización de paracetamol con los catalizadores reciclados (Tabla 4.13). Por tanto, la cantidad de sitios activos remanentes en los catalizadores parece ser todavía suficiente para llevar a cabo la reacción en ciclos consecutivos.

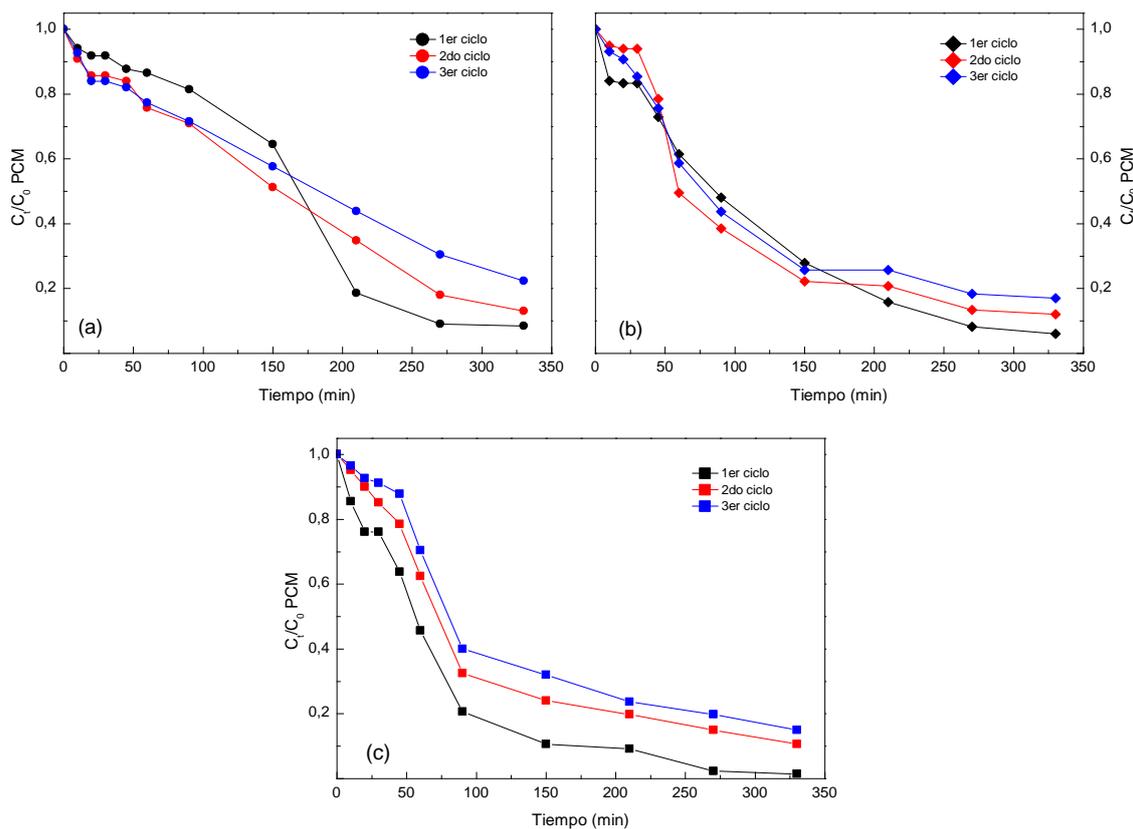
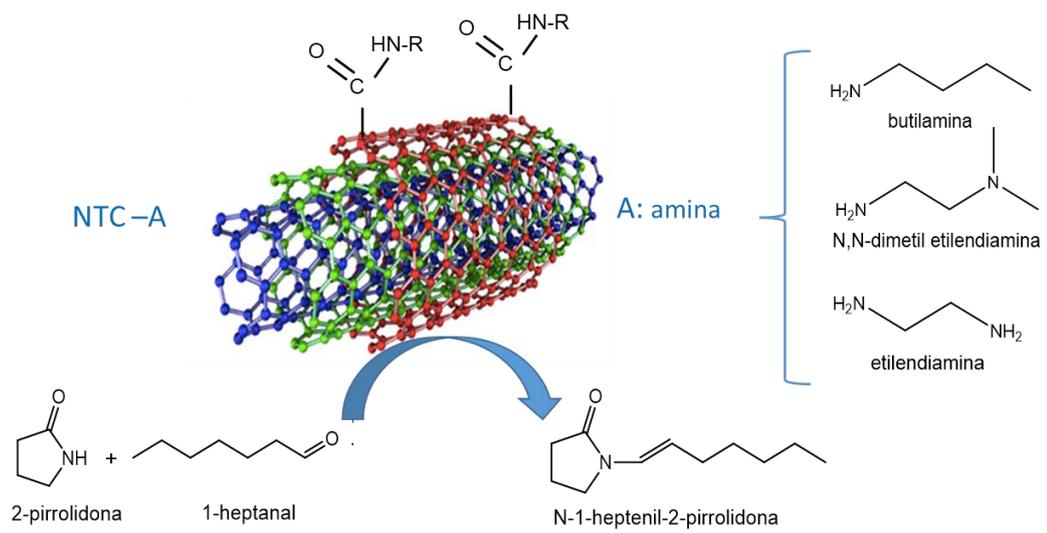


Figura 4.23. Reciclabilidad de los catalizadores en la degradación de paracetamol (PCM). (a): Fe_{100}/NTC ; (b): Cu_{100}/NTC y (c): $Fe_{25}Cu_{75}/NTC$.

Tabla 4.13. Valores de TOC (%) obtenidos a pH natural en diferentes tiempos de reacción durante el segundo ciclo. C_0 de paracetamol = 50 mg/L; C_0 de H_2O_2 = $13,8 \times 10^{-3}$ mol/L.

Catalizador	15 min	60 min	180 min	300 min
Fe_{100}/NTC	92,3	87,5	72,4	54,6
$Fe_{25}Cu_{75}/NTC$	87,1	62,0	43,2	22,0
Cu_{100}/NTC	93,7	80,7	63,1	50,2

4.3. Nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino



4.3.1. Caracterización fisicoquímica

Los resultados del análisis elemental de las muestras se dan en la Tabla 4.14, junto con el contenido de nitrógeno correspondiente expresado en términos de mmol amina/g NTC.

Tabla 4.14. Análisis elemental y grado de funcionalización de muestras de NTC-A.

Muestra	C (% en peso)	H (% en peso)	O (% en peso)	N (% en peso)	N/O*	mmol amina/g NTC
NTC-But	87,78	1,71	8,01	2,2	0,31	1,57
NTC-N,N	84,95	1,41	11,14	2,5	0,26	0,89
NTC-Et	78,47	1,92	14,37	5,24	0,41	1,87

* Relación molar

El contenido de amina sigue el orden: NTC-N,N < NTC-But < NTC-Et. Por tanto, la muestra que contiene la mayor cantidad es la tratada con etilendiamina. Este resultado está de acuerdo con lo que cabría esperar, considerando que, para esta diamina, por cada mol, son dos at-g de nitrógeno los que se pueden incorporar a los nanotubos de carbono, o bien ambos anclados a los grupos C=O, o bien solo uno anclado al grupo, permaneciendo el otro como -NH₂ unido a los grupos -CH₂ de la cadena de la amina. En el caso de la muestra NTC-But se consigue un grado de funcionalización ligeramente inferior, incorporándose una amina primaria con una cadena más larga. Finalmente, en el caso de la N,N-dimetiletilendiamina, solo existe la posibilidad de anclaje a las paredes de los nanotubos de carbono a través del grupo terminal -NH₂, y el impedimento estérico de los grupos metilo conduce a una menor incorporación de la amina. Por tanto, parece que cuanto más larga es la cadena de la amina y más impedido estéricamente está el átomo de nitrógeno, menor es el grado de funcionalización.

Como se deduce de las formas de las isotermas (Figura 4.24 (a)) y los volúmenes de micro y mesoporos (Tabla 4.15), las muestras son sólidos mesoporosos, principalmente debido a los huecos existentes entre los ovillos. Cuando los nanotubos oxidados se tratan con el cloruro de tionilo, ocurre un incremento en los valores de V_{meso} y S_{BET} (Tabla 4.15), así como un desplazamiento de la curva BJH hacia un diámetro mayor (Figura 4.24 (b)). Esto significa que el tratamiento de acilación conduce a una mayor separación entre los ovillos de los nanotubos. La incorporación de las aminas da como resultado una disminución en los valores de S_{BET} y V_{poro} , debido probablemente al bloqueo de los

poros por las cadenas alifáticas de las aminas. Esta disminución es más notable en el caso de la muestra de NTC-Et, para la cual la cantidad de amina que se ha incorporado (determinada por análisis elemental) ha sido mayor. La forma de las curvas BJH de las muestras NTC-A no se altera significativamente con respecto a la de NTC-OCI; sin embargo, en el caso de NTC-But y NTC-N,N el diámetro promedio del mesoporo es mayor (Tabla 4.15 y Figura 4.24 (b)).

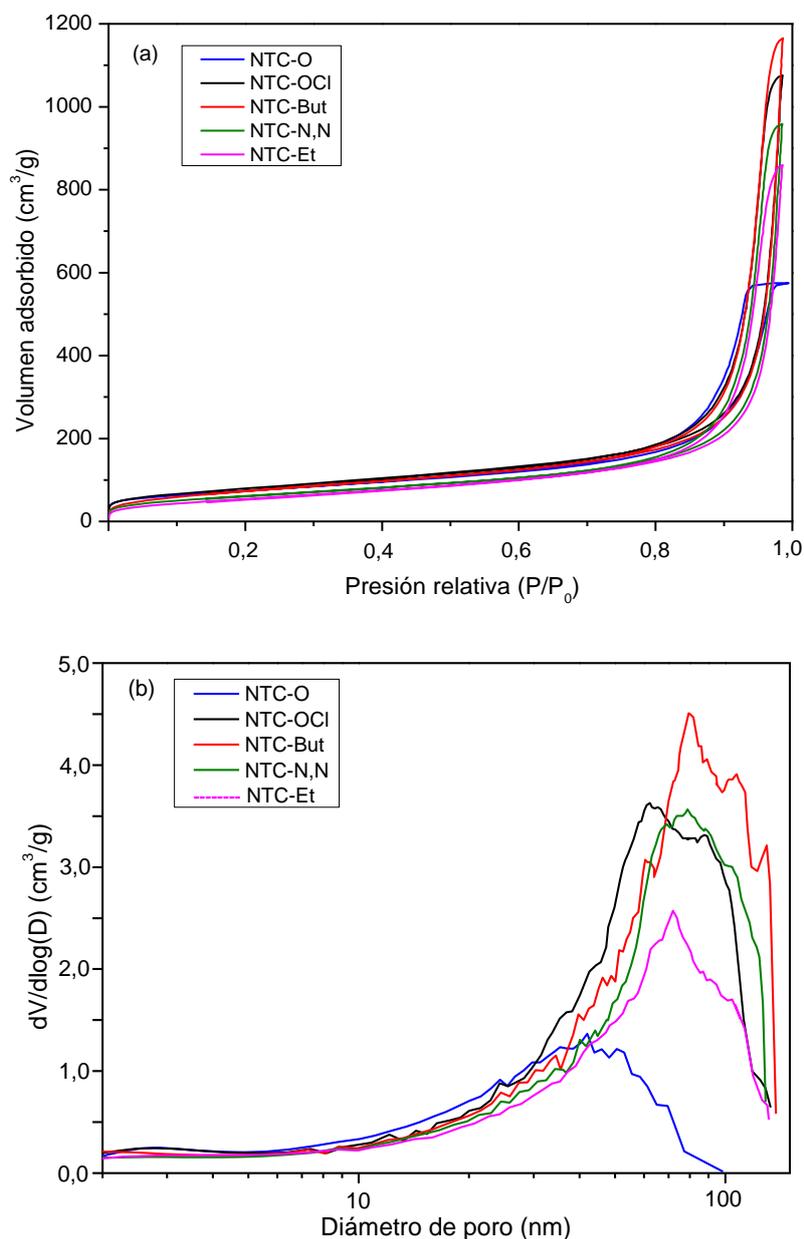


Figura 4.24. (a) Isothermas y (b) curvas de distribución BJH (rama de adsorción) de las muestras NTC-O, NTC-OCI y NTC-A.

Tabla 4.15. Propiedades texturales y valores de PCZ de las muestras NTC, NTC-O, NTC-OCI y NTC-A.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{meso} (nm)	PCZ
NTC-O	259,9	0,832	0,902	0,101	13,4	3,4
NTC-OCI	280,0	1,026	1,675	0,107	21,8	n.d.
NTC-But	260,9	0,992	1,811	0,096	23,8	7,72
NTC-N,N	218,6	0,874	1,490	0,081	23,4	7,90
NTC-Et	192,9	0,801	1,333	0,070	21,5	7,80

S_{BET} : superficie específica; V_{pore} : volumen de poro en el punto en $P/P_0 = 0,967$; V_{meso} : volumen de mesoporo por BJH entre 2 y 50 nm; V_{micro} : volumen de microporos por el método de Hortvath-Kawazoe; D_{meso} : diámetro promedio de mesoporos ($4 V/A$) por BJH; PCZ: valores del punto de carga cero.

El valor PZC de los nanotubos de partida es 6,4. Cuando se produce la oxidación, el carácter de la superficie de los nanotubos de carbono cambia de casi neutro a ácido (PZC de 3,4 para NTC-O, Tabla 4.15). El anclaje de las aminas a la superficie se corrobora por su ligero carácter básico, lo que da como resultado valores de PZC cercanos a 8 para las muestras de la serie NTC-A.

Las curvas TG y DTG de las muestras de NTC-O y NTC-A en helio se muestran en la Figura 4.25. Se observan varias pérdidas en la curva TG de NTC-O. La primera etapa, hasta los 130 °C, se corresponde con la pérdida de agua adsorbida en la superficie hidrofílica de los nanotubos de carbono oxidados [195,196]. La pérdida de masa en el rango de 150-350 °C, con un máximo en velocidad de descomposición en torno a los 275 °C, puede atribuirse a la descarboxilación de los grupos carboxílicos [196]. La eliminación de las funcionalidades hidroxilo ancladas en las paredes de los nanotubos de carbono se produce en el intervalo de 350-550 °C [195]. Finalmente, la pérdida de masa que se produce por encima de los 600 °C se puede atribuir a la oxidación térmica del carbono desordenado remanente [197].

Se puede observar (Figura 4.25.(a)) que la pérdida de masa para las muestras funcionalizadas es mayor que para las oxidadas, lo que indica que se ha producido la incorporación de las aminas a la estructura de los nanotubos de carbono, especialmente en el caso de la etilendiamina, que se ha incorporado en mayor medida (pérdida de peso del 27,6%, frente al 16,6% de las otras dos muestras con amina). Las pérdidas de peso observadas en el rango de 150-600 °C pueden transformarse en mmol/g NTC para

obtener el grado de funcionalización (Tabla 4.16), resultando valores similares a los obtenidos por análisis elemental (Tabla 4.14), excepto para la muestra NTC-Et.

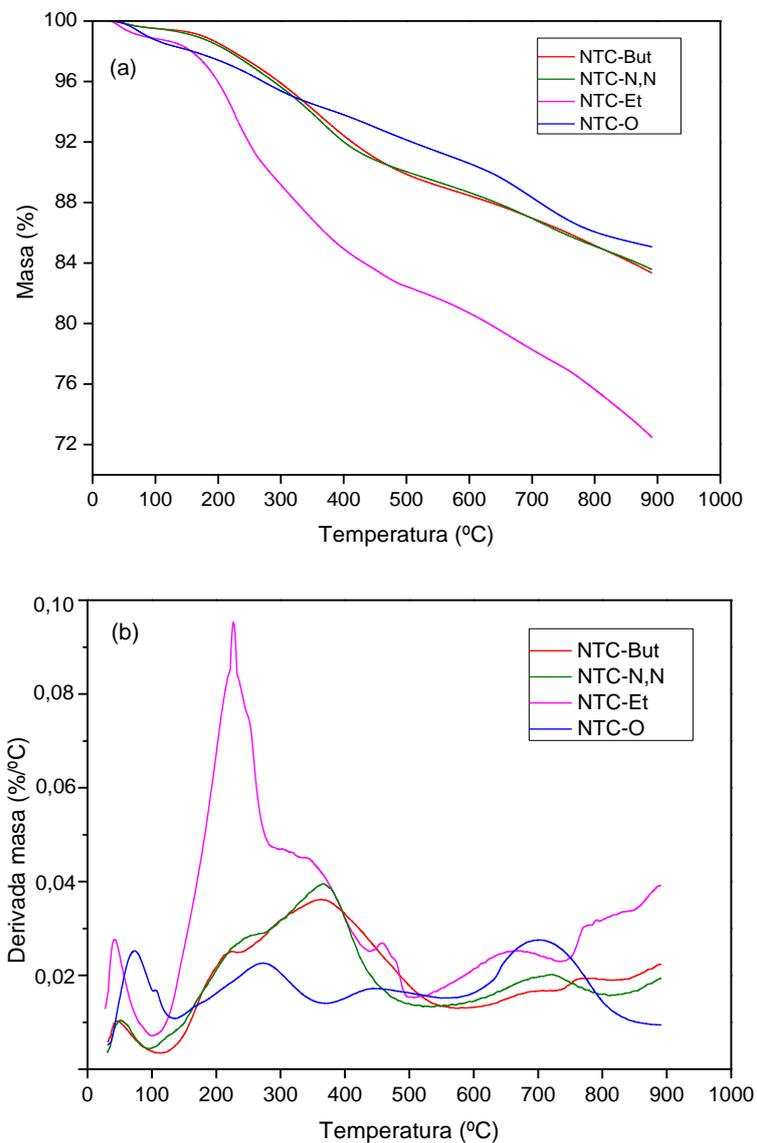


Figura 4.25. Curvas (a) TG y (b) DTG en helio de las muestras NTC-O y NTC-A.

Tabla 4.16. Pérdida de masa determinada por ATG en helio y grado de funcionalización de las muestras NTC-A, determinado por análisis ATG y EDX.

Muestra	Pérdida de masa (%)	mmol amina/g NTC (TG)	mmol amina/g NTC (EDX)
NTC-But	10,84	1,47	0,82
NTC-N,N	10,49	1,19	0,49
NTC-Et	17,5	3,0	1,03

Los análisis térmicos se llevaron a cabo acoplados a un espectrómetro de masas, para conocer los productos de fragmentación producidos durante el calentamiento térmico. En las Figuras 4.26, 4.27 y 4.28 se representan los perfiles de las masas más representativas detectadas en la descomposición de las muestras NTC-But, NTC-N,N y NTC-Et, respectivamente y en la tabla 4.17 se muestran las posibles asignaciones a los fragmentos de masas correspondientes.

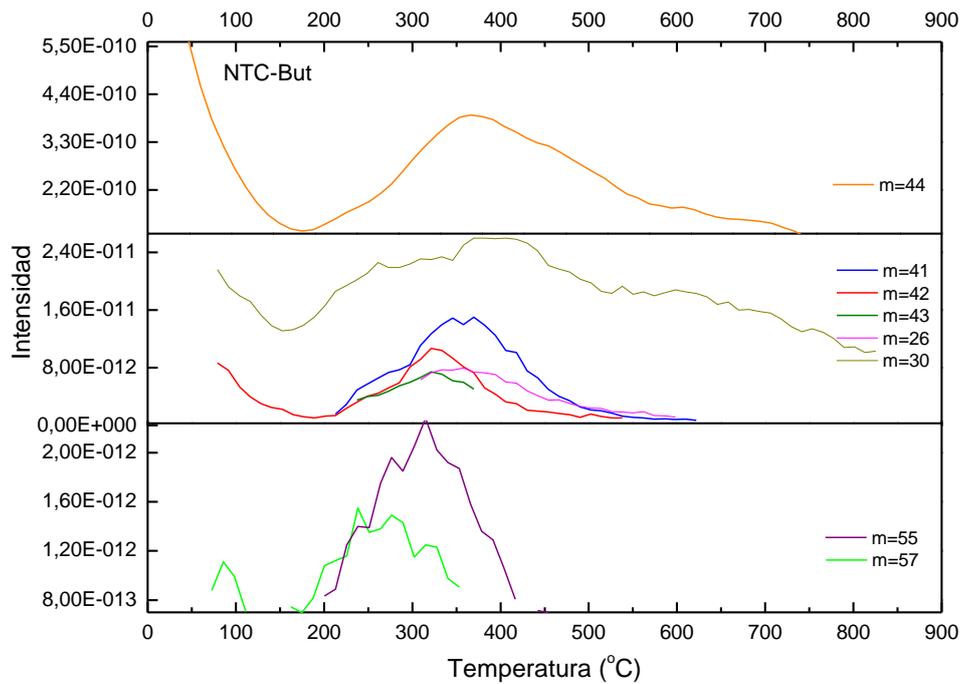


Figura 4.26. Espectros de masas de la descomposición de NTC-But en helio.

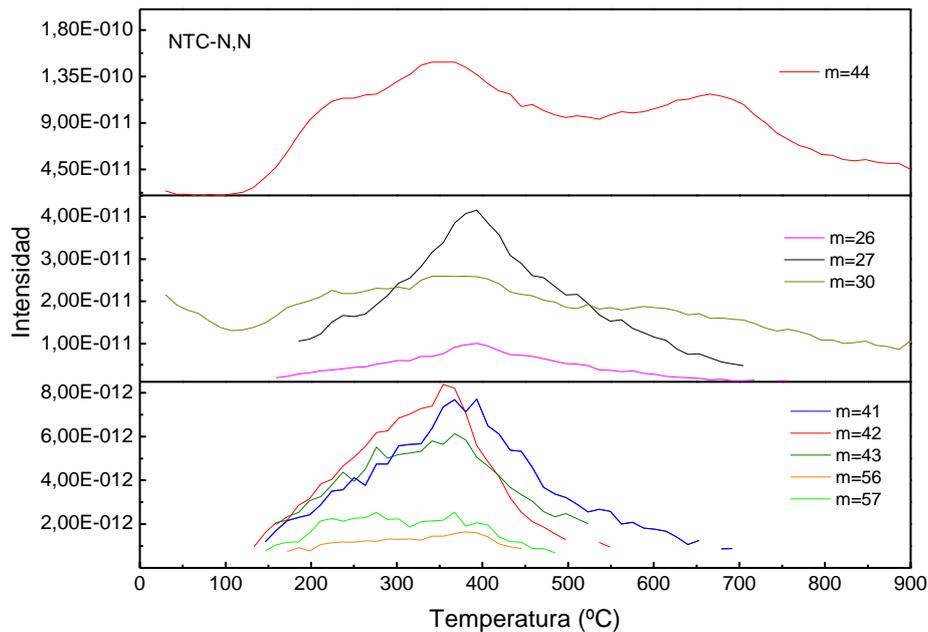


Figura 4.27. Espectros de masas de la descomposición de NTC-N,N en helio.

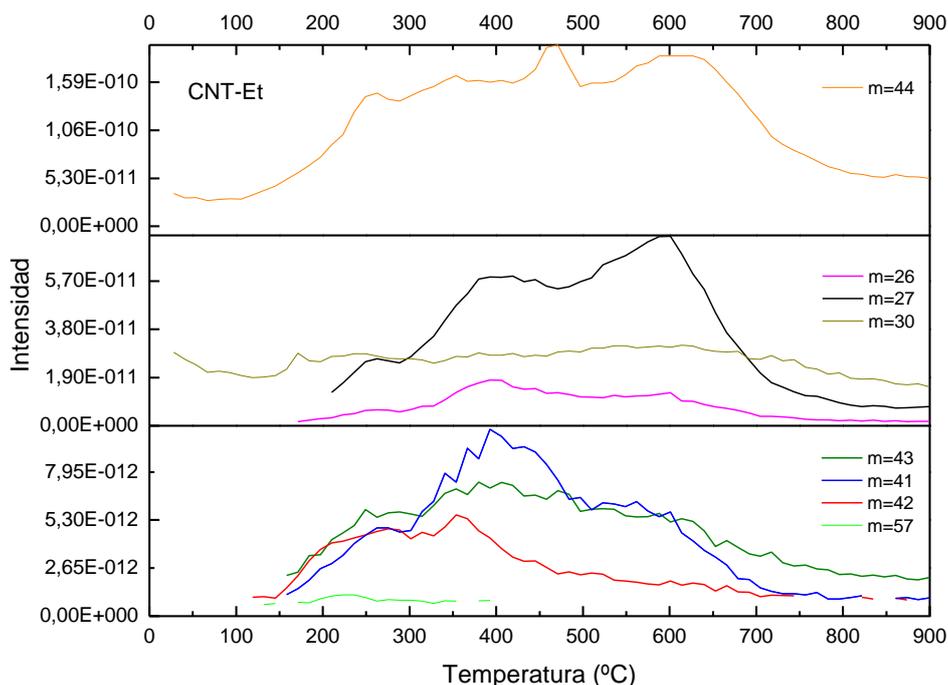


Figura 4.28. Espectros de masas de la descomposición de NTC-Et en helio.

Tabla 4.17. Fragmentos de masa y asignaciones detectadas en la descomposición de las muestras NTC-A en helio.

Muestra	Masas detectadas
NTC-But	26: $[C_2H_2]^+$; 30: $[CH_2NH_2]^+$, NO^+ ; 41: $[C_3H_5]^+$; 42: $[C_3H_6]^+$; 43: $[C_3H_7]^+$, $[CONH]^+$; 44: $[CONH_2]^+$, $[C_2H_4NH_2]^+$, CO_2 ; 55: $[C_4H_7]^+$, $[C_3H_4NH]^+$; 57: $[C_4H_9]^+$; $[C_3H_6NH]^+$;
NTC-N,N	26: $[C_2H_2]^+$; 27: $[C_2H_3]^+$; 30: $[CH_2-NH_2]^+$; 41: $[CH_2NCH]^+$; 42: $[C_2H_4N]^+$; 43: $[C_2H_4NH]^+$, $[CONH]^+$; 44: $[CONH_2]^+$, $[C_2H_4NH_2]^+$, $[C_2H_5NH]^+$, CO_2 ; 56: $[(CH_3)_2N-C]^+$; 57: $[(CH_3)_2N-CH_2]^+$;
NTC-Et	26: $[C_2H_2]^+$; 27: $[C_2H_3]^+$; 30: $[CH_2-NH_2]^+$; 41: $[C_2H_2NH]$, 42: $[C_2H_4N]^+$; 43: $[C_2H_4NH]^+$, $[CONH]^+$; 44: $[CONH_2]^+$, $[C_2H_4NH_2]^+$, $[C_2H_5NH]^+$, CO_2 ; 56: $[NHC_2H_2NH]^+$; 57: $[NH_2C_2H_2NH]^+$;

En las muestras funcionalizadas con aminas se detecta una serie de masas que se corresponden con los fragmentos de la cadena hidrocarbonada de la amina, y otras con fragmentos que contienen además el nitrógeno. También se detecta la masa 30, asociada con el fragmento $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$.

En el caso de la muestra de los nanotubos oxidados, NTC-O, al igual que ocurre en las muestras NTC-A, se detecta también la masa 44 (Figura 4.29). Sin embargo, en este caso se asigna a la descomposición en forma de CO_2 de los grupos oxigenados de la superficie, principalmente los grupos carboxílicos, que se descomponen en el rango 100-400 °C [198-200]. También se observa en el perfil de la masa 44 de los NTC-O un segundo pico en el rango 375-600 °C, que puede asociarse con la descomposición de los grupos lactona [200,201] Por último, el hombro observado entre los 625 y los 750 °C podría deberse a la descomposición de los grupos anhídrido carboxílico [201-203].

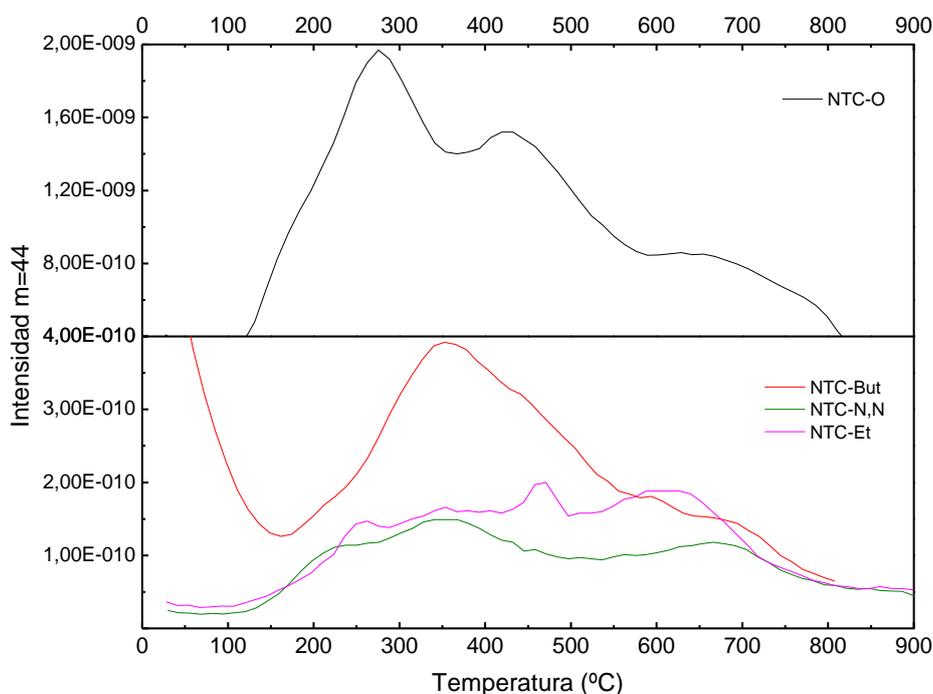


Figura 4.29. Espectros de la masa 44 en la descomposición de NTC-O y NTC-A en helio.

Si se comparan los perfiles de la masa 44 de las muestras funcionalizadas con el de los nanotubos oxidados (Figura 4.29), se observa que la intensidad de los espectros de las primeras es mucho menor que la del espectro de la segunda y además, los perfiles tienen distinta forma. Esto puede deberse al hecho de que la contribución a la masa 44 en la serie NTC-A puede provenir adicionalmente de la descomposición de los grupos $[\text{CONH}_2]^+$, ocurriendo también la detección de la masa 43, que se puede asignar a $[\text{CONH}]^+$, y la masa 42, asignada al $[\text{CON}]^+$. Estas masas, por el contrario, no se detectan en el espectro de masas de los nanotubos oxidados, lo que induce a pensar

que, para esta muestra el perfil de la masa 44 solo se corresponde con la evolución del CO_2 . No obstante, en el caso de las muestras funcionalizadas con grupos amino no se puede descartar la contribución de los grupos carboxílico al perfil de la masa 44, puesto que no todos ellos han sido acilados y transformados posteriormente en grupos $[\text{CONH}_2]^+$ durante el tratamiento de acilación.

Los espectros FTIR-ATR de las muestras se representan en la Figura 4.30.

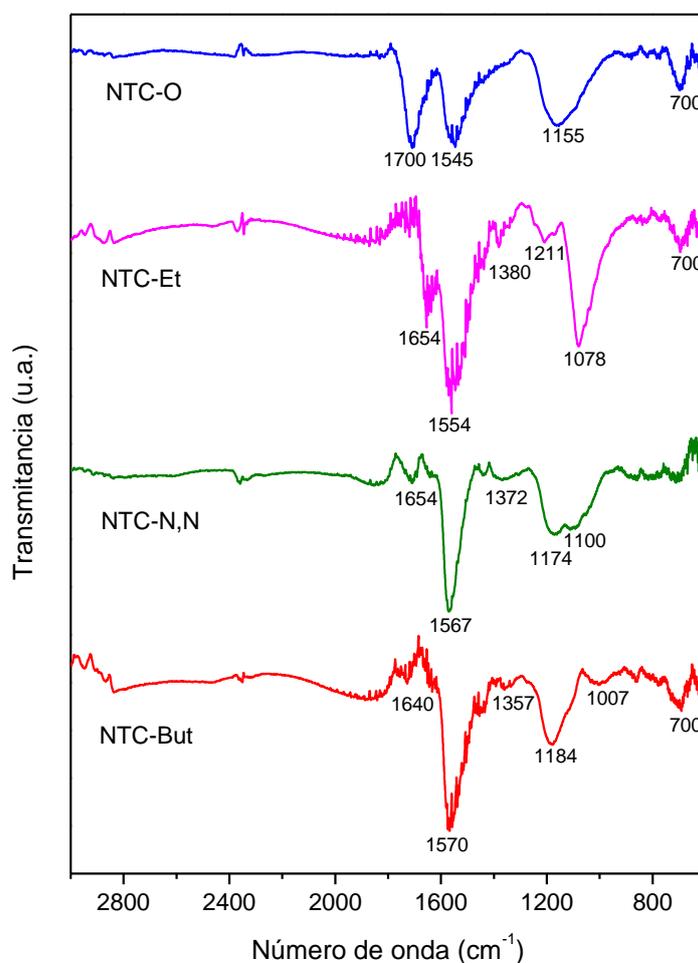


Figura 4.30. Espectros FTIR-ATR de las muestras NTC-O y NTC-A.

La intensidad relativa de la banda situada a 1700 cm^{-1} , asignada a la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxílicos [176,178], con respecto a la de la situada a 1545 cm^{-1} (asociada a las vibraciones $-\text{C}\equiv\text{C}-$ del esqueleto de los nanotubos de carbono) [176,177] disminuye significativamente para las muestras funcionalizadas con amina, en comparación con el espectro de los nanotubos de carbono oxidados. Esto implica una disminución en el número de grupos carboxílicos, que se han transformado en grupos amida, y al mismo tiempo aparece una nueva banda a $1640\text{-}1654 \text{ cm}^{-1}$ asignada a

vibraciones de tensión C=O en grupos amida [204,205]. Esta banda aparece como un hombro en los espectros de NTC-But y NTC-N,N, y con una intensidad alta en el espectro de NTC-Et, indicando la presencia de un mayor número de grupos amida en esta última muestra. Además, la banda de 1545 cm^{-1} se desplaza a números de onda más altos ($1554\text{-}1570\text{ nm}$) en las muestras NTC-A, debido a la vibración de tensión de los enlaces C–N [204]. La banda situada en 1175 cm^{-1} en el espectro de NTC-O, asociada con las vibraciones de tensión del CO de los grupos carboxílicos [177,179] aparece desplazada a 1078 cm^{-1} en el espectro de NTC-Et (se observa también una banda de baja intensidad a 1100 cm^{-1} en los espectros de NTC-But y NTC-N,N). El mayor anclaje de la etilendiamina con respecto a las otras dos aminas también es corroborado por la presencia de la banda situada a 2870 cm^{-1} , debido a las vibraciones de tensión C–H de la unión de los grupos $-\text{CH}_2-$ anclados [178,206]. En resumen, los espectros FTIR-ATR de las muestras confirman que se ha producido la incorporación de las aminas a la estructura de los nanotubos de carbono, y en mayor medida en el caso de la etilendiamina, lo que corrobora lo encontrado en los análisis TG-DTG.

De la Figura 4.31 se deduce que la funcionalización con las aminas no altera la estructura general de los nanotubos, ya que los patrones de DRX de los NTC funcionalizados con aminas son muy similares a los de la muestra NTC-O.

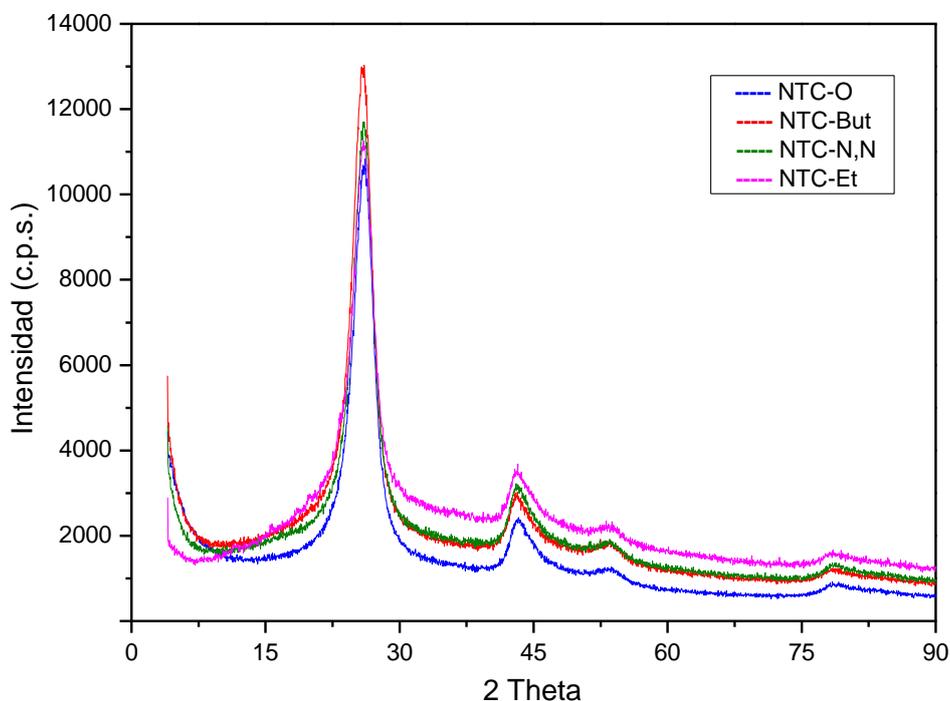


Figura 4.31. Difractogramas de las muestras NTC-O y NTC-A.

Además, el tamaño de cristalito del grafito, determinado por la ecuación de Scherrer, fue parecido en todos los casos, estando comprendido entre 3,2 y 3,4 nm. Esto significa

que la estructura cilíndrica de las paredes y la distancia interplanar permanecen inalterados tras la funcionalización con las aminas.

Las imágenes SEM de los nanotubos de carbono acilados y los funcionalizados con aminas se muestran en la Figura 4.32.

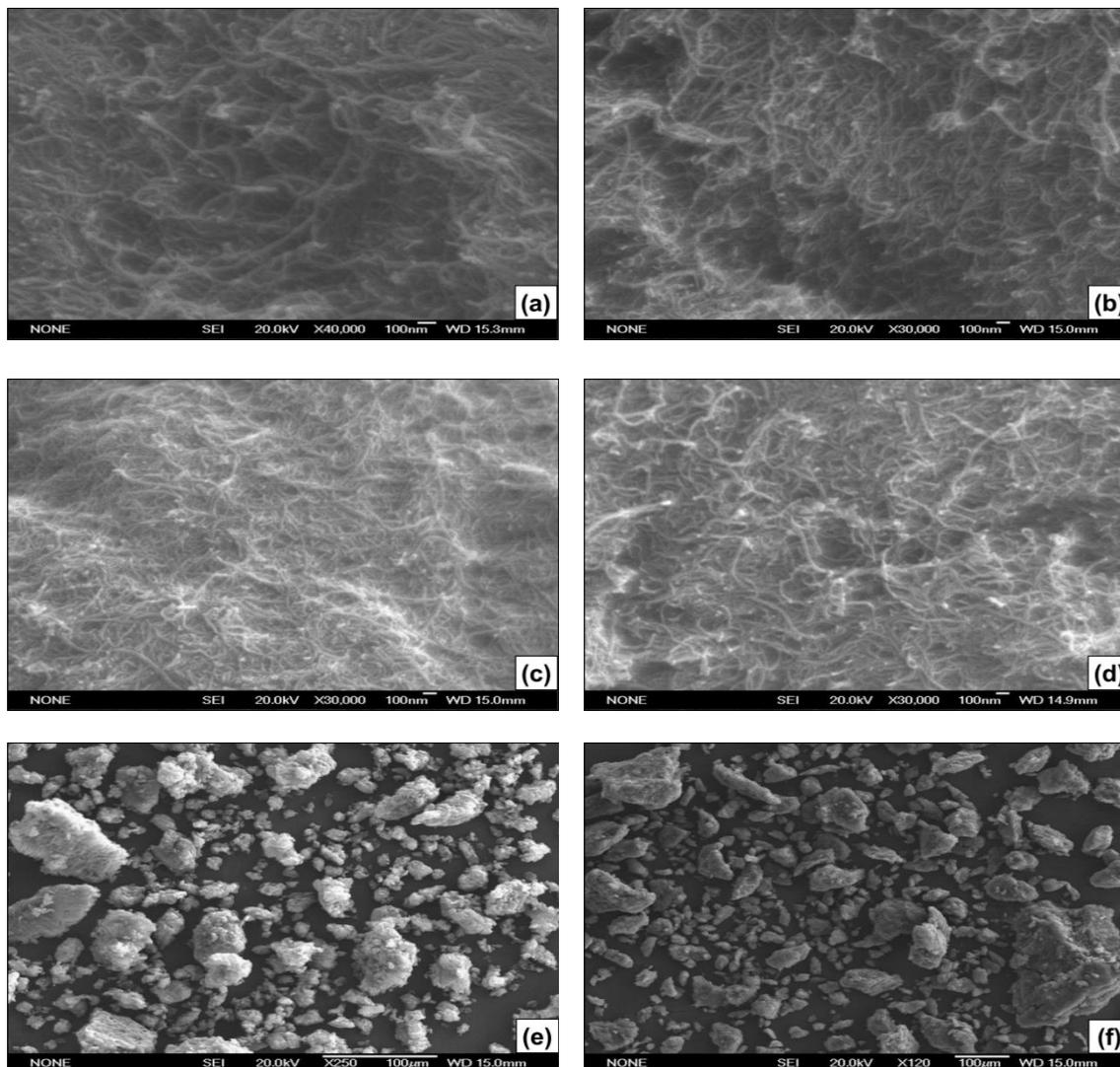


Figura 4.32. Imágenes SEM seleccionadas de (a) NTC-OCI; (b) NTC-But; (c) NTC-N,N; (d) NTC-Et; (e) NTC-OCI; (f) NTC -Et.

La estructura tubular de los NTC y su disposición en forma de ovillos se conserva en las muestras NTC-A. Además, el anclaje de las aminas da como resultado algunas zonas brillantes en los espectros correspondientes, especialmente en el caso de la muestra con etilendiamina, donde se observan puntos blancos con aspecto como de bolas de algodón, que se congregan principalmente en las cabezas de los nanotubos de carbono (Figura 4.32.(d)). Al comparar las Figuras 4.32.(e) y 4.32.(f), se observa que el tamaño de partícula de los agregados de nanotubos de carbono es mayor para NTC-OCI (125-180 μm, algunos de 330 μm) que para NTC-Et (40-80 μm, algunos de 100 μm). Esto

puede deberse al impedimento estérico de las cadenas alquílicas que se han anclado, que impide la agrupación de los ovillos.

Las imágenes TEM de las muestras funcionalizadas (Figura 4.33) muestran zonas más oscuras debido a la presencia de las aminas.

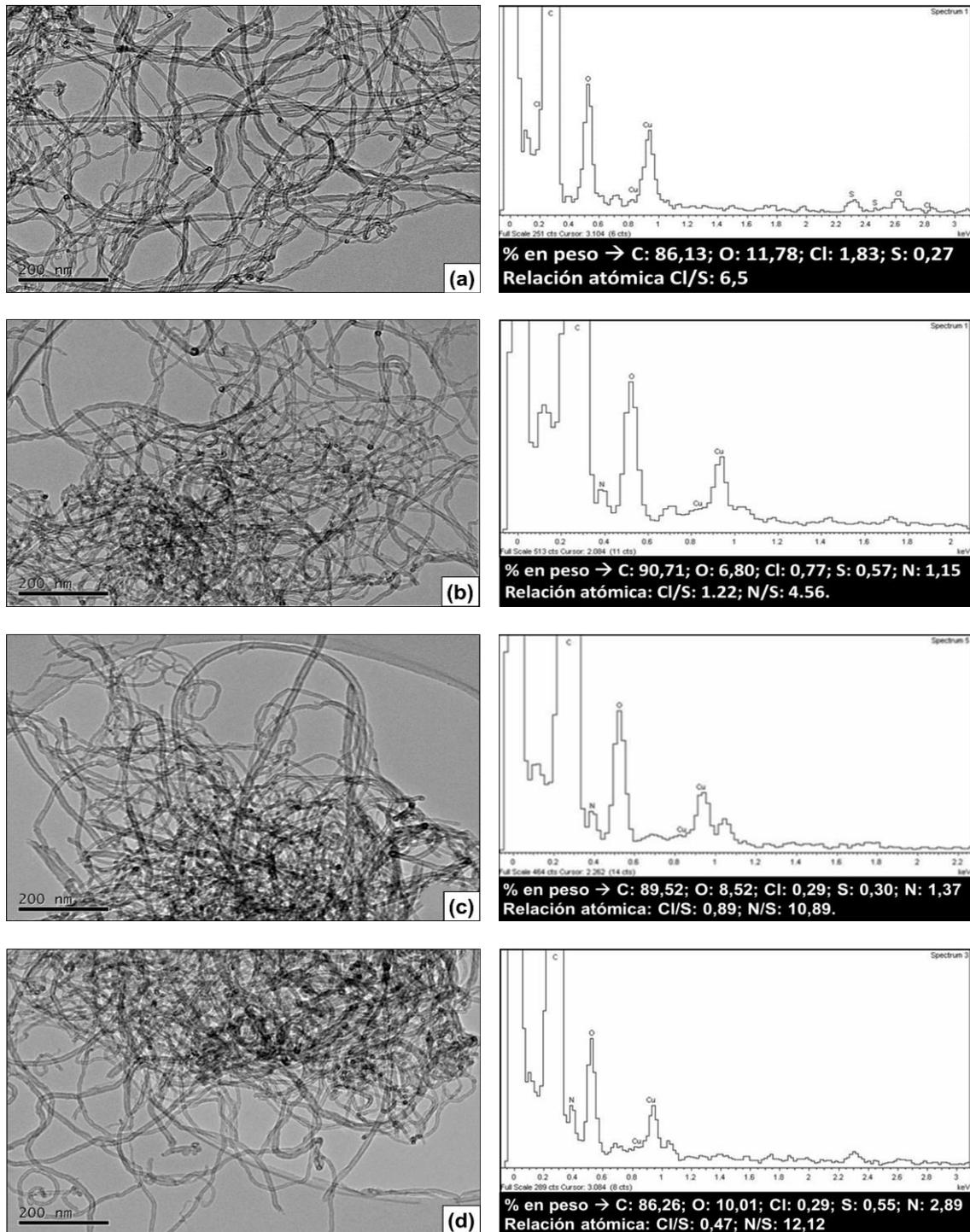


Figura 4.33. Imágenes TEM seleccionadas y espectros EDX correspondientes de (a) NTC-OCI; (b) NTC-But; (c) NTC-N,N; (d) NTC-Et.

En el espectro EDX de la muestra NTC-OCI se detectó, de un modo inesperado, azufre, de manera similar a lo encontrado por Tesonier et al. [58]. Puede ocurrir que durante la etapa de acilación con SOCl_2 se produzcan otras reacciones adicionales que den como resultado la adsorción o el anclaje de grupos que contienen azufre. La presencia de nitrógeno en todas las muestras funcionalizadas fue confirmada por los espectros EDX correspondientes (Figura 4.33), en los que también se indican las cantidades de los elementos en % en peso. Cuando las cantidades de nitrógeno en “% en peso” se transforman en “mmol amina/g NTC”, los valores obtenidos (Tabla 4.16) son inferiores a los obtenidos por análisis elemental (Tabla 4.14). Hay que tener en cuenta que esta última técnica involucra a todo el grueso de la muestra, a diferencia de las medidas EDX, que se realizan en puntos específicos de la superficie de las muestras.

La técnica de absorción en la región UV-vis es útil para estudiar la estabilidad coloidal de los nanotubos en suspensión [207,208] así como la posible disrupción de la estructura de los nanotubos por funcionalización covalente. Con el fin de comprobar el anclaje de las aminas a los nanotubos de carbono, se registraron los espectros de absorción para las muestras de NTC-O y NTC-A.

La Figura 4.34 muestra los espectros de absorción de los nanotubos de carbono oxidados, sonicados a diferentes tiempos.

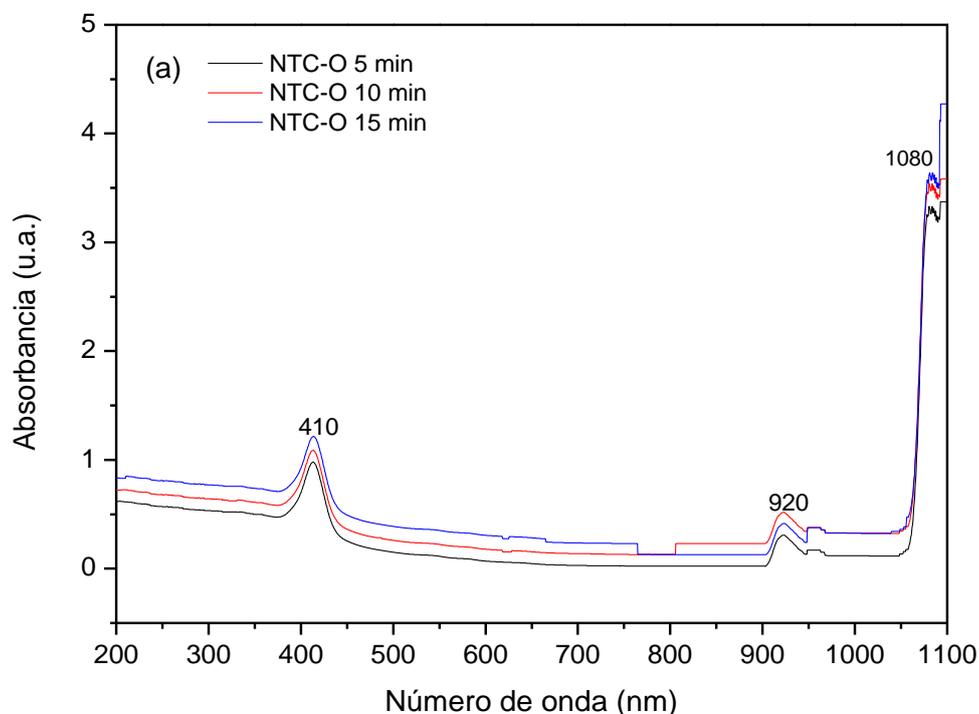


Figura 4.34. Espectros UV-Vis de la muestra NTC-O sonicada durante diferentes tiempos.

Se observa un pico alrededor de los 410 nm, que se atribuye a la presencia de un elevado número de anillos de benceno [209,210], y en particular a la existencia de nanotubos multipared [211], en los que se producen transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Además, se detectan dos picos centrados en 920 nm y 1080 nm. Estos picos se deben a las singularidades de Van Hove en la densidad de estados (DOS) y se corresponden con las transiciones de banda prohibida en nanotubos semiconductores [212,213]. Como se observa en la Figura 4.34, la dispersión de los nanotubos y, por lo tanto, la absorbancia, aumenta con el tiempo de sonicación [214].

Los espectros UV-Vis de la muestra NTC-But, seleccionada como ejemplo de la serie NTC-A, se muestran en la Figura 4.35.

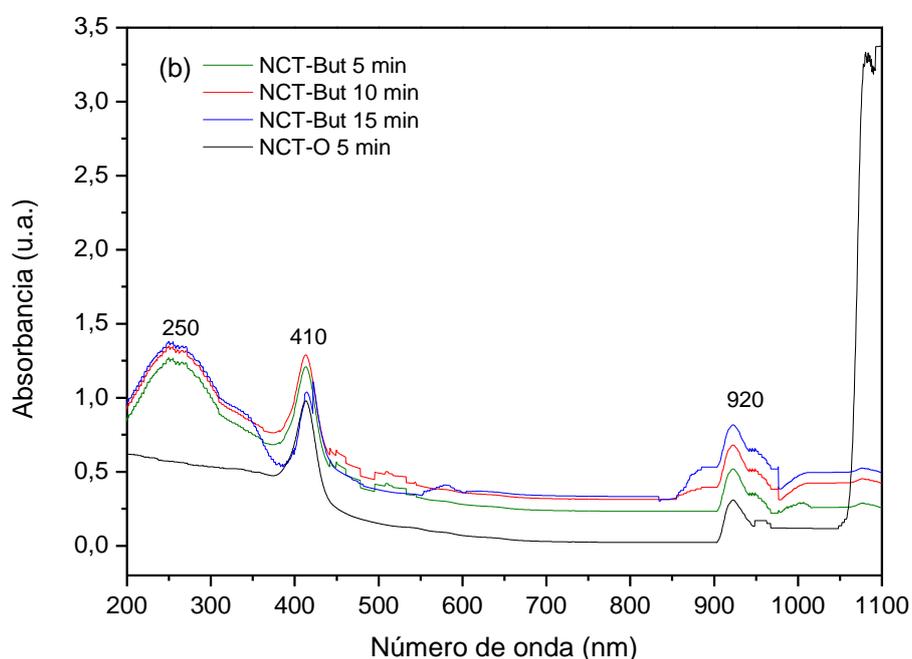


Figura 4.35. Espectros UV-Vis de la muestra NTC-O sonicada 5 min y NTC-But sonicada durante diferentes tiempos.

Si se compara con el espectro de los nanotubos oxidados, se observa la desaparición de la singularidad de Van Hove situada a 1080 nm. Esto puede deberse a una funcionalización covalente parcial de los nanotubos con los grupos amida [215], que provoca la perturbación electrónica de los mismos y una disrupción a lo largo de la red π [215,216], aunque se mantiene la singularidad situada a 920 nm. Se detecta una nueva banda, centrada alrededor de 250 nm, que se puede atribuir a la presencia de los grupos NH de las funcionalidades amida [209]. La funcionalización con la amina aumenta la dispersión de los nanotubos de carbono, como se deduce del incremento en 0,2 unidades de absorbancia en la línea base de la curva de NTC-But 5 min respecto a la de NTC-O 5 min. Los espectros de las otras dos muestras de NTC-A son similares a los

de NTC-But y no se muestran por simplicidad. En resumen, los resultados obtenidos por esta técnica también confirman el anclaje de las aminas a los nanotubos de carbono.

4.3.2. Actividad catalítica

4.3.2.1. Condensación de Knoevenagel

Los valores de conversión de benzaldehído (% en peso) en la condensación con cianoacetato de etilo obtenidos con los catalizadores de la serie NTC-A a 90 °C (Figura 4.36.(a)) revelan que la reacción procede de manera efectiva cuando las aminas están ancladas a las paredes de los nanotubos. Por el contrario, la actividad de NTC-O (no mostrada) fue insignificante. Por tanto, parece que la pequeña cantidad de impurezas metálicas que pudieran permanecer en los nanotubos oxidados no influye en la actividad catalítica.

Por otra parte, como se observa en la Figura 4.33, las muestras funcionalizadas contienen pequeñas cantidades de azufre, porque la muestra de la que se parte para su síntesis, NTC-OCl, ya lo contenía. Sin embargo, la relación atómica Cl/S (6.5) de esta última muestra disminuye significativamente cuando se produce el tratamiento con las aminas (relaciones Cl/S entre 0.47 y 1.22). Además, los valores de las relaciones atómicas N/S de las muestras de la serie NTC-A se encuentran bastante por encima de 1 (Figura 4.33). Por tanto, la influencia del S en la actividad catalítica no parece ser significativa, aunque no pueda descartarse por completo.

La conversión del benzaldehído aumentó con el tiempo de reacción para las tres muestras. La reacción transcurrió selectivamente y el único producto de reacción que se obtuvo, en todos los casos, fue (2E)-2-ciano-3-fenil-2-propenoato de etilo (esquema 2). Se alcanzaron valores de conversión comprendidos entre el 93 y el 97% a los 240 min, siendo el orden de actividad catalítica el siguiente: NTC-N,N < NTC-Et < NTC-But. El mejor catalizador fue NTC-But, que es el que presenta los valores más altos de S_{BET} y V_{poro} (Tabla 4.15). Considerando que el catalizador con mayor cantidad de amina anclada fue NTC-Et, parece que, para esta reacción, no solo es la basicidad del nitrógeno de los grupos amina la que contribuye a la actividad, sino que también lo hacen las propiedades texturales de las muestras. Estos resultados coinciden con otros reportados con nanotubos de carbono [217] y otros materiales [66,67] utilizados como catalizadores en la condensación de Knoevenagel.

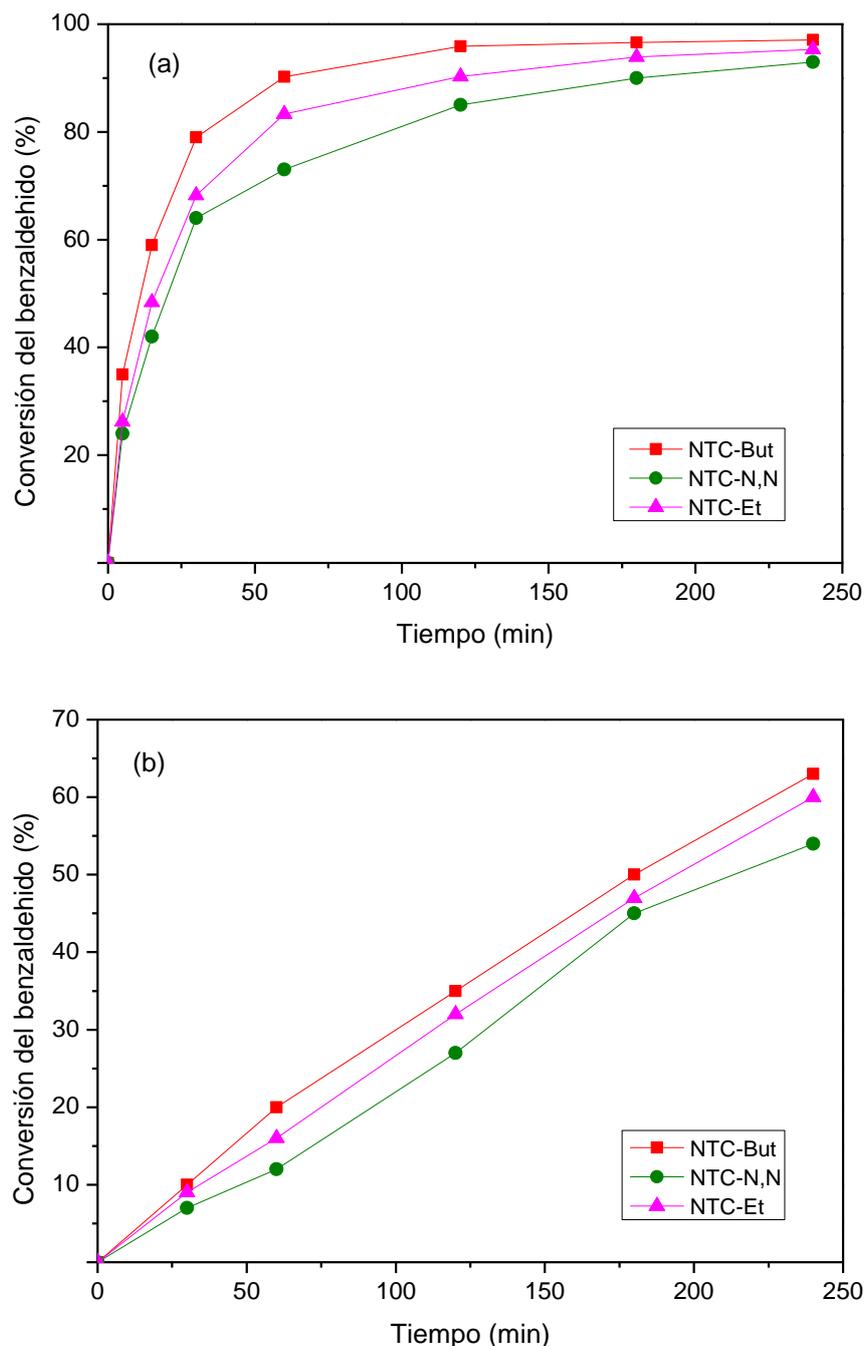


Figura 4.36. Valores de conversión del benzaldehído en la reacción de condensación de Knoevenagel con: (a) cianoacetato de etilo; (b) acetoacetato de etilo sobre los catalizadores NTC-A.

En la condensación del benzaldehído con acetoacetato de etilo ($pK_a = 10,7$) a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.36.(b)) se observa el mismo orden de actividad. Sin embargo, los valores de conversión del benzaldehído fueron más bajos (54-63% a los 240 min) que con el cianoacetato de etilo. Adicionalmente, junto con el producto de condensación, se formaron otros productos secundarios, debido a diferentes reacciones, como la

descarboxilación del producto Knoevenagel, condensaciones aldólicas del éster metilénico y la oxidación del benzaldehído, entre otras.

4.3.2.2. Síntesis de la γ -lactama N-sustituida

Teniendo en cuenta que el valor del pKa de la 2-pirrolidona (pKa = 11,3) es próximo al del acetoacetato de etilo (pKa = 10,7), consideramos que nuestros catalizadores podrían ser capaces de extraer el protón de la 2-pirrolidona y ser activos en la reacción entre 1-heptanal y 2-pirrolidona para obtener la correspondiente γ -lactama N-sustituida (esquema 4).



Esquema 4. N-sustitución de 2-pirrolidona con 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A.

La actividad catalítica se expresó en términos de conversión de la 2-pirrolidinona, que era el reactivo limitante. Como se deduce de la Figura 4.37, la actividad sigue el mismo orden que para las condensaciones de Knoevenagel: NTC-N,N < NTC-Et < NTC-But.

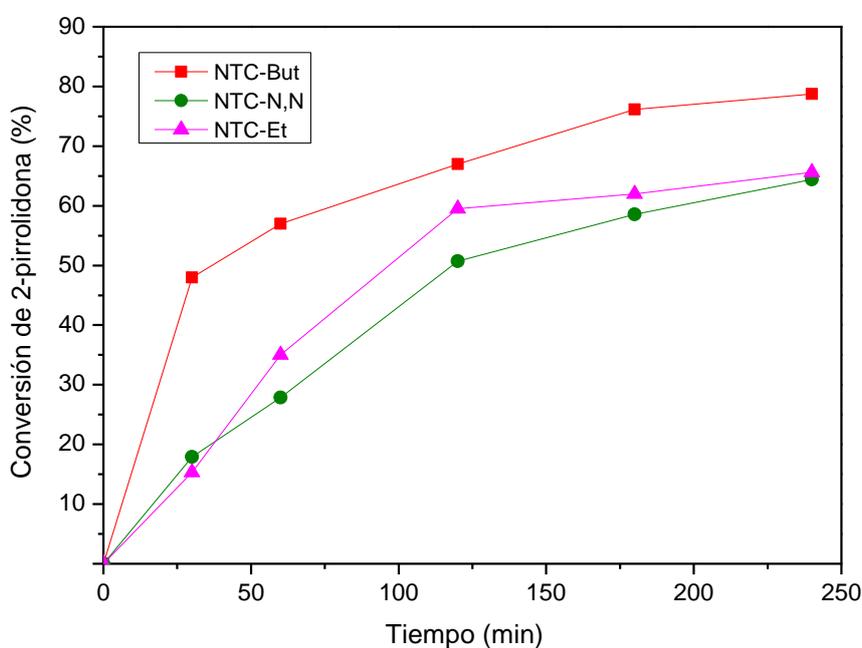


Figura 4.37. Valores de conversión para la reacción entre 2-pirrolidona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A.

Se lograron valores de conversión comprendidos entre el 64,4 y el 78,7% a los 240 min. De nuevo, el mejor catalizador fue NTC-But, teniendo las propiedades texturales una influencia importante sobre la actividad catalítica. Le sigue NTC-Et. A pesar de que este catalizador tiene valores de S_{BET} y V_{poro} más bajos que NTC-N,N, el contenido de mmol amina/g NTC para el primer catalizador es el doble que para el segundo (Tabla 4.15), lo que indica un efecto combinado de la basicidad de los átomos de nitrógeno y las propiedades texturales del catalizador sobre la actividad final.

El espectro de masas de los productos de reacción confirma que se obtuvo una gamma-lactama N-sustituida de tipo B, la N-1-heptenil-2-pirrolidona (MS m/s: 182 (M+), 125, 97, 87, 70, 57, 42) (indicado como γ -lactama), junto con 2-Nonenal, 2-pentil- (indicado como 2-Non) (MS m/s: 210 (M+), 153, 139, 125, 109, 97), resultante de la auto condensación del 1-heptanal. También se obtuvo otro producto minoritario no identificado (denominado como N.I.). La selectividad a los diferentes productos se muestra en la Figura 4.38.

Para la muestra NTC-But, la selectividad hacia la γ -lactama está comprendida entre el 73 y el 81%, observándose el valor más alto a los 30 min. A partir de los 120 min la selectividad hacia los tres productos formados se mantiene constante a lo largo del tiempo. En el caso de la muestra NTC-N,N, los valores de selectividad hacia la γ -lactama (67-77%) son, en general, ligeramente inferiores a los de los otros dos catalizadores. La formación del producto N.I. se detecta a partir de los 120 min, y como resultado, la selectividad hacia la γ -lactama presenta el valor más bajo a ese tiempo de reacción. Para el catalizador NTC-Et, la selectividad hacia la γ -lactama se mantiene entre el 78 y el 82 % y la selectividad hacia el producto 2-Non es de alrededor del 18-20 % a lo largo del tiempo de reacción. La selectividad hacia el producto 2-Non disminuye ligeramente a los 240 min, debido a la formación del producto N.I.

Para la muestra NTC-But, la selectividad hacia la γ -lactama está comprendida entre el 73 y el 81%, observándose el valor más alto a los 30 min. A partir de los 120 min la selectividad hacia los tres productos formados se mantiene constante a lo largo del tiempo. En el caso de la muestra NTC-N,N, los valores de selectividad hacia la γ -lactama (67-77%) son, en general, ligeramente inferiores a los de los otros dos catalizadores. La formación del producto N.I. se detecta a partir de los 120 min, y como resultado, la selectividad hacia la γ -lactama presenta el valor más bajo a ese tiempo de reacción. Para el catalizador NTC-Et, la selectividad hacia la γ -lactama se mantiene entre el 78 y el 82 % y la selectividad hacia el producto 2-Non es de alrededor del 18-20 % a lo largo del tiempo de reacción. La selectividad hacia el producto 2-Non disminuye ligeramente a los 240 min, debido a la formación del producto N.I.

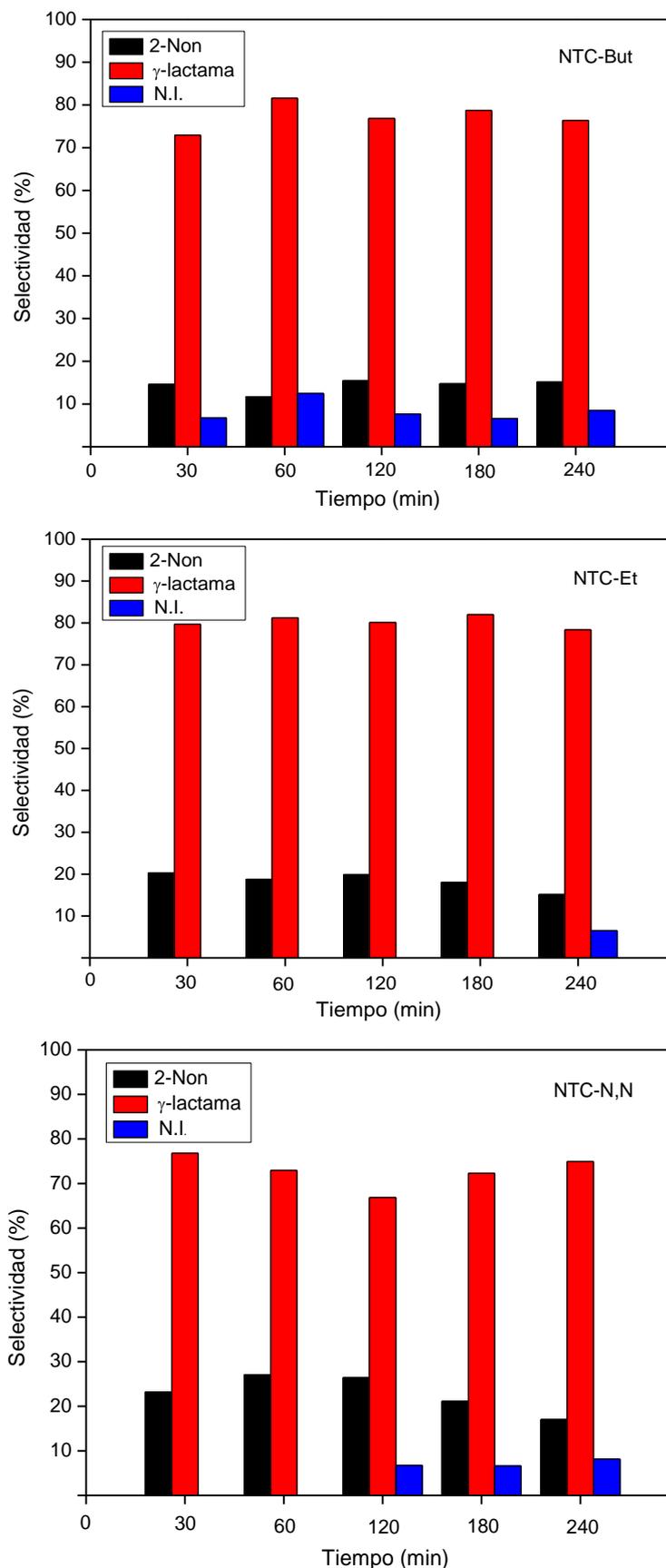


Figura 4.38. Valores de selectividad para la reacción entre 2-pirrolidona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A.

Los rendimientos del producto deseado, la γ -lactama N-sustituida, se representan en la Figura 4.39.(a). Para el mejor catalizador, NTC-But, se alcanza un rendimiento del 60% después de 180 min. Con los otros dos catalizadores, el rendimiento obtenido es del orden del 50% a los 240 min.

El valor de rendimiento hacia la lactama obtenido a los 60 minutos con el catalizador NTC-But (47%) es muy próximo al reportado por otros autores (50%) en la misma reacción [218], utilizando carbones activos impregnados con metales alcalinos como catalizadores. Sin embargo, las condiciones de reacción fueron diferentes, ya que en nuestro trabajo la relación molar 2-pirrolidinona:1-heptanal fue de 1:3, mientras que en su caso fue de 1:3,5, por lo que se utilizó un mayor exceso de aldehído. Además, la cantidad de catalizador utilizada en el presente trabajo (3,8% en peso) fue significativamente menor que la utilizada (10% en peso) en [218]. Por lo tanto, considerando que nuestras condiciones de reacción implican un menor consumo de reactivos y de catalizador, se puede decir que las muestras NTC-A, y particularmente NTC-But, son catalizadores eficientes en la síntesis de la gamma-lactama N-sustituida. Además, como se deduce de la Figura 4.39.(b), este último catalizador se ha utilizado en cuatro ciclos consecutivos, sin una pérdida significativa de actividad, lo que demuestra la reciclabilidad de los sitios activos del mismo.

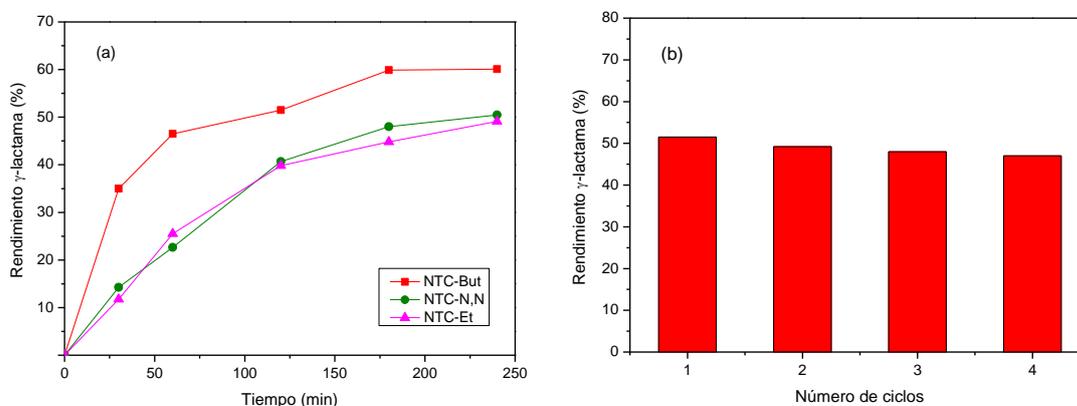
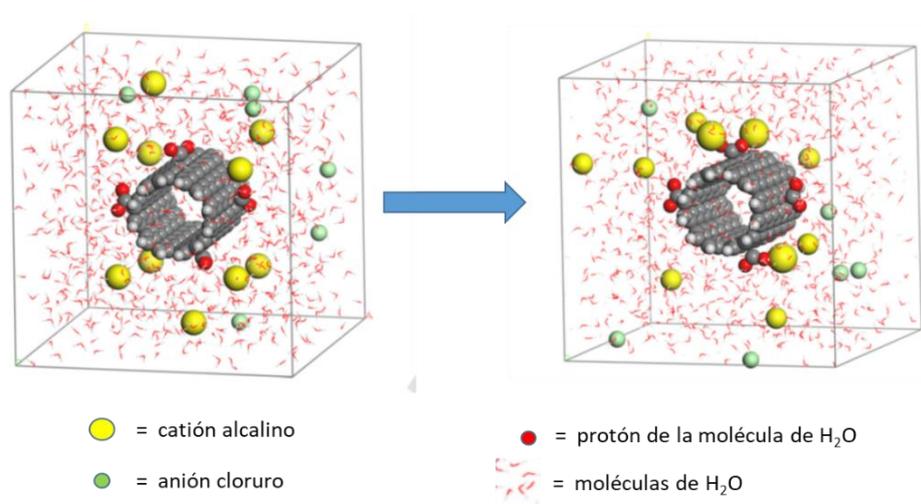


Figura 4.39. (a) Valores de rendimiento hacia la γ -lactama N-sustituida en la reacción entre 2-pirrolidinona y 1-heptanal sobre los catalizadores NTC-A; (b) Valores de rendimiento hacia la γ -lactama N-sustituida obtenidos a los 120 min sobre NTC-But en ciclos consecutivos.

4.4. Estudios de simulación de la dinámica molecular de la adsorción de los cationes de metales alcalinos sobre la superficie de los nanotubos de carbono



A continuación, se presenta la información obtenida a partir de las funciones de distribución radial, de los números de coordinación, de la estructura de la primera esfera de hidratación, de los coeficientes de difusión y de las diferencias de energía entre las configuraciones final e inicial, con el objeto de explicar la menor incorporación del cesio durante la impregnación de los nanotubos.

4.4.1. Distancia entre el catión y el oxígeno del grupo carboxilato

La evolución de la distancia media entre los cationes y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato durante la simulación se siguió a lo largo del tiempo. Los resultados promedio se muestran en la Figura 4.40.

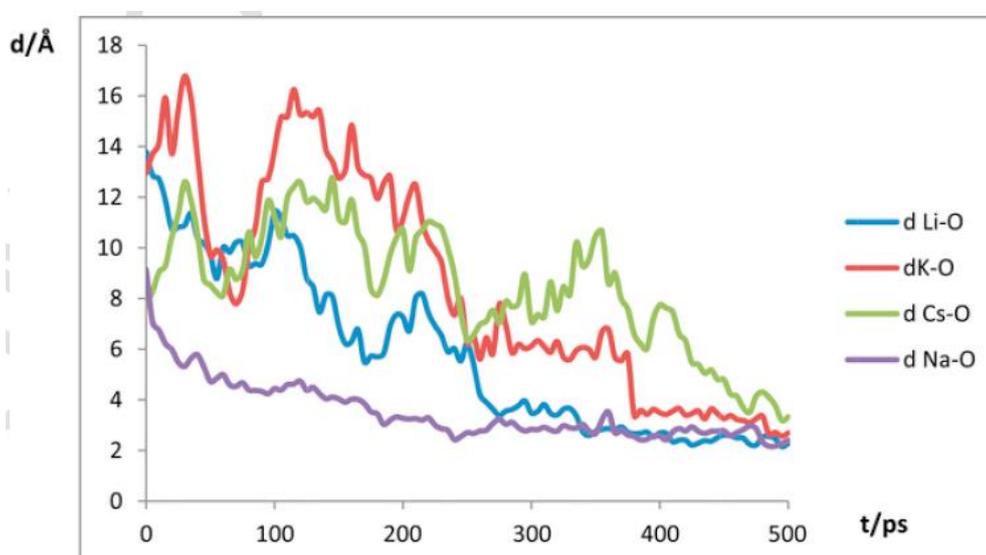


Figura 4.40. Evolución temporal de la distancia media entre los cationes alcalinos y los oxígenos del grupo carboxilato.

En este gráfico sólo se tuvieron en cuenta las configuraciones finales que contenían cationes alcalinos a distancias inferiores a 4 Å de los átomos de oxígeno.

Se observa que, como tendencia general, las distancias entre los cationes y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato disminuyen con el tiempo. Es importante destacar que, durante el proceso de simulación, no todos los cationes se acercaron a la superficie del NTC y se adsorbieron sobre ella. La mayor o menor facilidad del proceso de adsorción dependía del catión: los cationes K^+ y Cs^+ parecían tener una mayor movilidad que Li^+ y Na^+ ; estos dos últimos alcanzaron su posición de equilibrio final a los 350 ps y 250 ps, respectivamente. Los cationes K^+ y Cs^+ mostraron un comportamiento mucho

más dinámico, produciéndose acercamientos y alejamientos a la superficie, aunque hubo algunos cationes K^+ que se fijaron a los grupos carboxilato hacia el final de la simulación y permanecieron unidos a ellos (ver Figura 4.40). Los cationes Cs^+ se mantuvieron en constante movimiento, cambiando su posición durante todo el tiempo de simulación, y parecieron ser menos atraídos por los grupos carboxilato que los otros cationes alcalinos. El tiempo en que tardan en unirse a la superficie del NTC aumenta en el orden: Na^+ (250ps) < Li^+ (350ps) < K^+ (380ps) < Cs^+ (>500ps).

En la Figura 4.41, donde se muestra la posición final típica de una de las simulaciones, se pueden observar tres iones Na^+ interactuando con los grupos carboxilato de la superficie del NTC. Cuando se comparan las posiciones finales de los cationes mostrados en esta figura con las mostradas en la Figura 3.2, se deduce claramente que se han movido hacia la superficie del NTC a lo largo del tiempo. Algunos de ellos han sido atraídos por la carga negativa de los grupos carboxilato en la superficie del NTC y permanecen unidos a ellos hasta el final de la simulación.

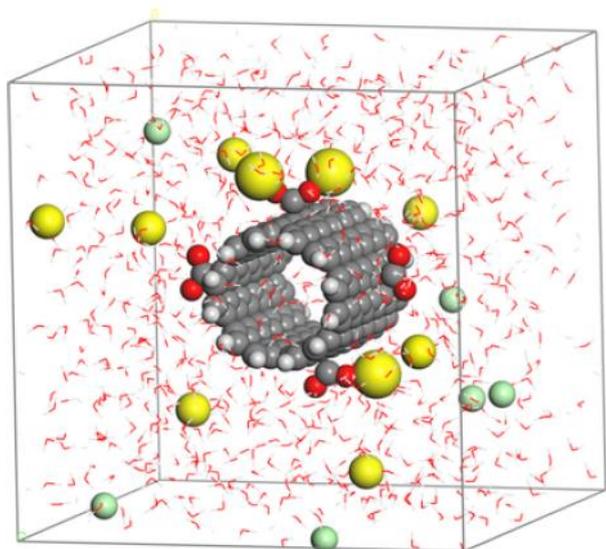


Figura 4.41. Posición final de un sistema que contiene iones Na^+ . Los cationes enlazados al grupo carboxilato se muestran como bolas amarillas más grandes.

4.4.2. Función de distribución radial

Las funciones de distribución radial (FDR) de los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato y los cationes se muestran en la Figura 4.42. Li^+ y Na^+ presenta un primer pico intenso y bien definido a 1,63 y 1,95 Å, respectivamente. Se observa, además, que la intensidad del primer pico es mayor para estos dos cationes que para el K^+ y el Cs^+ , lo que pone de relieve la mayor afinidad de aquellos por los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, y la menor interacción con ellos del K^+ y especialmente, del Cs^+ . Las

intensidades máximas son mayores para las distancias más cortas, porque hay más iones cerca de los grupos carboxilato.

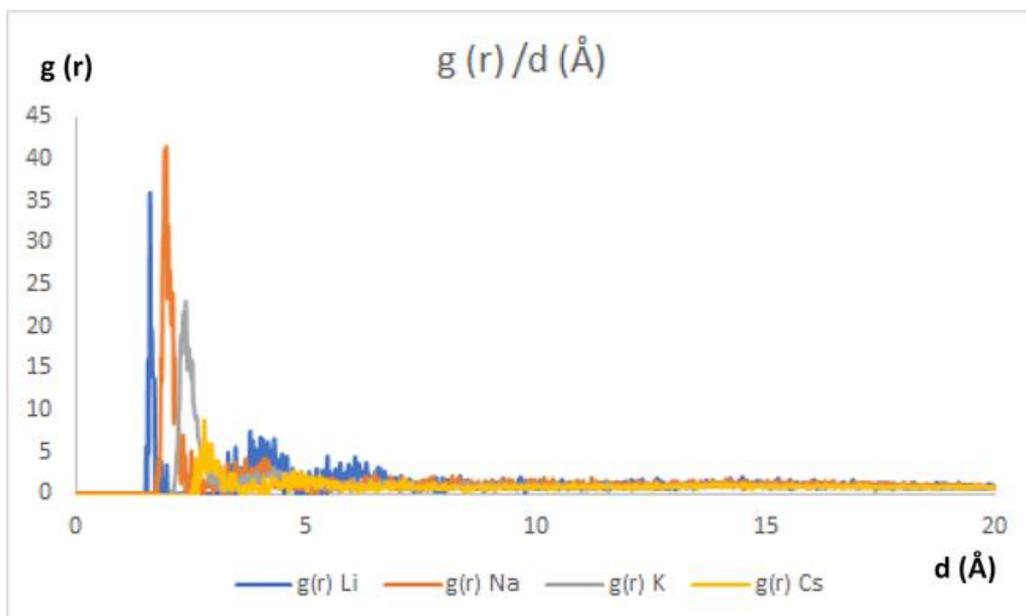


Figura 4.42. FDR de oxígenos del carboxilato-cationes alcalinos. Posición del primer máximo: 1,63Å (Li^+), 1,95 Å (Na^+), 2,41 Å (K^+), 2,81Å (Cs^+).

Adicionalmente, se observa que se produce un aumento en el ancho del pico al aumentar el tamaño de los cationes. Los picos para Li^+ y Na^+ están bien definidos, lo que podría indicar uniones catión-oxígeno más estructuradas. Por el contrario, la ubicación de los máximos para K^+ y especialmente Cs^+ , que se localizan a distancias mayores, así como el ancho de sus picos (se observa una región más poblada entre los primeros y segundos picos en los FDR) de estos dos cationes), indican una interacción menos estructurada con el oxígeno del grupo carboxilato.

Se pueden obtener conclusiones similares del análisis de las FDR de los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y los cationes, que se representan en la Figura 4.43. En ella se observa, la misma tendencia: la altura del primer pico disminuye y su ancho aumenta al aumentar el tamaño de los cationes.

Para comprender mejor las interacciones que ocurren entre los cationes y los átomos de oxígeno, tanto de los grupos carboxilato como de las moléculas de agua, se ha calculado el número de coordinación “N”, en la primera esfera alrededor del catión, integrando la expresión “ $\text{FDR} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$ ” desde $r = 0$ hasta el primer mínimo de la FDR. Los valores medios que se obtuvieron a partir de los datos de la Figura 4.42 se listan en la Tabla 4.18, pudiéndose observar que N aumenta con el tamaño del catión. Dichos

valores se han calculado a partir de las FDR de los átomos de oxígeno de las moléculas de agua, no incluyendo la contribución del oxígeno del carboxilato al número de coordinación. Como cada catión podría unirse a uno o dos átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, se espera que los números de coordinación totales calculados estén cerca de los valores experimentales obtenidos.

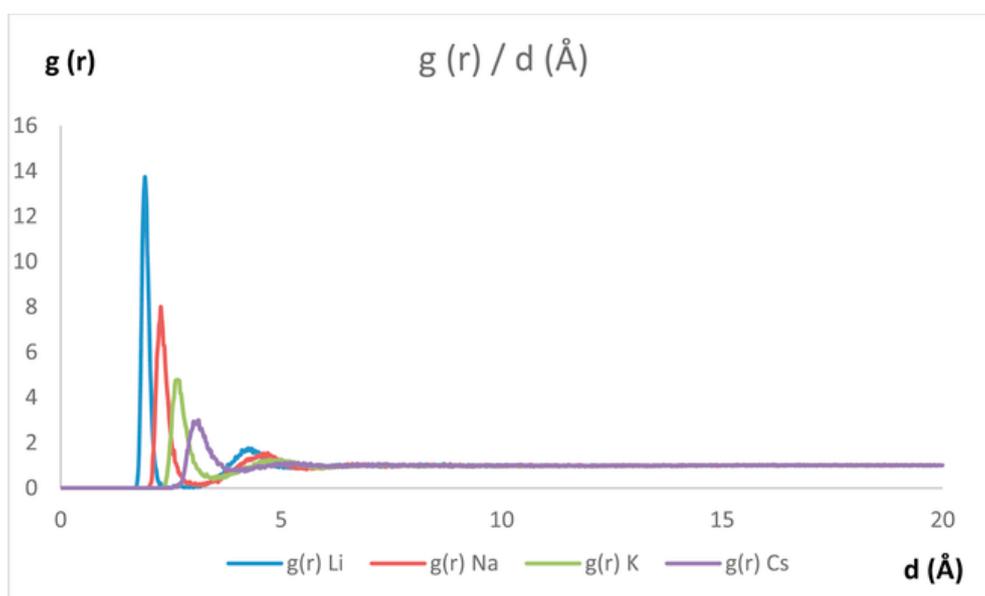


Figura 4.43. FDR de oxígeno de las moléculas de agua y cationes. Posición del primer máximo: 1,91Å (Li^+), 2,27 Å (Na^+), 2,67 Å (K^+), 3,11Å (Cs^+).

Tabla 4.18. Número de coordinación de los cationes alcalinos obtenidos a partir de las simulaciones.

Catión	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
N	2,4	3,2	4,1	5,7

Los números de coordinación experimentales obtenidos en diferentes trabajos son mayores que los calculados en nuestro estudio. Así, se han encontrado valores experimentales de 4 (Li^+) [219,220], 5–6 (Na^+) [220,221], 5–7 (K^+) [220,221] y 7–9 (Cs^+) [222,223] aunque para los cationes más grandes, la primera capa de hidratación parece ser inestable y no estar bien definida [220].

La primera esfera de hidratación de los cationes se representa en la Figura 4.44. Para simplificar, solo se han representado algunas estructuras hidratadas. Los cationes

sumergidos en agua y alejados de la superficie del NTC, se rodean de un mayor número de moléculas de agua en su primera esfera de hidratación que los que están más cerca de la superficie del NTC. Es decir, los cationes se desacoplan parcialmente de las moléculas de agua cuando se sitúan más cerca de la pared del NTC, de acuerdo a lo observado en [224]. Este fenómeno es más acusado en el caso de los cationes de mayor tamaño, que prefieren desolvatarse y coordinarse a más de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato cuando se acercan a la superficie del NTC. Este factor podría explicar, además, los bajos números de coordinación obtenidos de las simulaciones (Tabla 4.18), comparados con aquellos de los iones solvatados en agua.

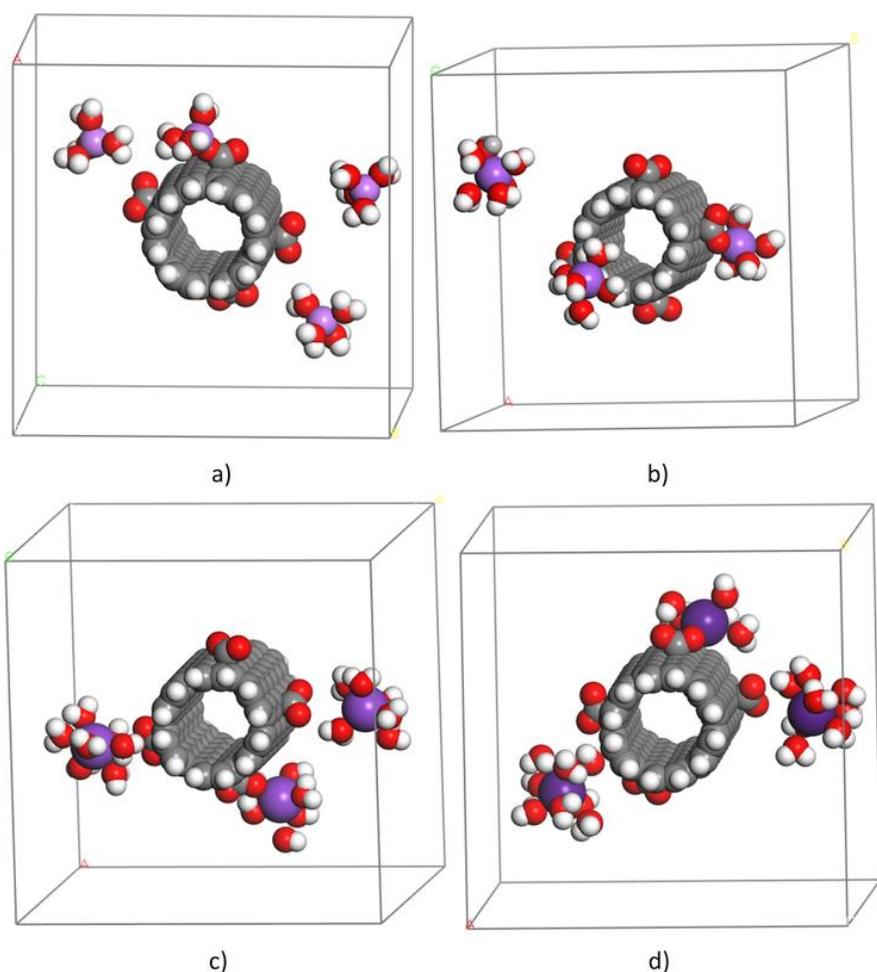


Figura 4.44. Primera esfera de hidratación de: a) Li^+ , b) Na^+ , c) K^+ , d) Cs^+ .

En la Figura 4.44 se puede observar que el Li^+ está claramente coordinado mediante una estructura tetraédrica, mientras que las moléculas de agua alrededor de los otros tres cationes muestran agrupamientos en estructuras más irregulares. Estos resultados coinciden con el concepto de iones que fabrican o rompen estructuras [220,225]. Como el resto de los iones alcalinos son de mayor tamaño y están más débilmente cargados

que el Li^+ , las interacciones electrostáticas que establecen con el agua no son tan fuertes, y la estructura de su esfera de hidratación no está bien definida. El K^+ y el Cs^+ se consideran rompedores de estructuras y el Li^+ es un fabricante de estructuras. El Na^+ ocupa una posición intermedia [225] y puede ser considerado como un fabricante de estructuras débil. Además, los cationes más grandes pierden parte de su agua de coordinación al acercarse a la superficie del NTC.

4.4.3. Coeficientes de difusión (D)

Los coeficientes de difusión de los cationes, calculados utilizando el análisis MSD según la ecuación 3.3 se listan en la Tabla 4.19, junto con los coeficientes de difusión experimentales y efectivos. El MSD se realizó a lo largo de un tiempo de simulación de 500 ps y el valor de D se extrajo de la pendiente de la parte lineal de la gráfica, obteniéndose las relaciones lineales en los primeros 450 ps para todos los cationes.

Tabla 4.19. Coeficientes de difusión de cationes alcalinos calculados, experimentales y efectivos.

Catión	Dcalc (cm^2/s)	Dexp (cm^2/s) [226]	Def (cm^2/s) [227]
Li^+	$1,95 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,53 \times 10^{-5}$
Na^+	$2,05 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$1,68 \times 10^{-5}$
K^+	$2,55 \times 10^{-5}$	$1,98 \times 10^{-5}$	$2,01 \times 10^{-5}$
Cs^+	$2,75 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-5}$

Se observa que los coeficientes de difusión aumentan con el tamaño del catión, aunque parecen estar ligeramente sobreestimados en comparación con los valores experimentales [226,227]. Esta tendencia también ha sido observada por otros autores que utilizan diferentes modelos computacionales [227]. Las limitaciones en el modelo y/o las mediciones experimentales podrían explicar estas discrepancias. Experimentalmente, es casi imposible medir el coeficiente de difusión de los iones aislados en disolución, ya que estos valores se obtienen a partir de mediciones de conductividad, que a su vez dependen de todos los tipos de iones de la disolución. Nuestros resultados muestran una pequeña mejora cuando se comparan con los coeficientes de difusión efectivos [227]. Las estructuras altamente ordenadas de la primera esfera de hidratación de los cationes más pequeños, así como su fuerte

interacción con el agua, hace aumentar su tamaño efectivo, lo que se traduce en una disminución del coeficiente de difusión. En cualquier caso, pensamos que la dinámica más rápida de los cationes más pesados podría ser una de las razones de los resultados presentados en los apartados anteriores. Así, la alta movilidad de los iones Cs^+ dificulta la unión a los grupos carboxilato, pudiendo acercarse a la superficie del NTC durante la simulación, pero alejarse de ella unos picosegundos más tarde.

Como ejemplo, la gráfica de MSD frente al tiempo obtenida para el ion Cs^+ se muestra en la Figura 4.45. A partir de esta figura, se puede concluir que existe una relación lineal entre MSD y el tiempo, lo que significa que la difusión de los cationes sigue la ley de Fick. Se obtienen gráficas similares para los otros metales alcalinos y no se muestran aquí por simplicidad.

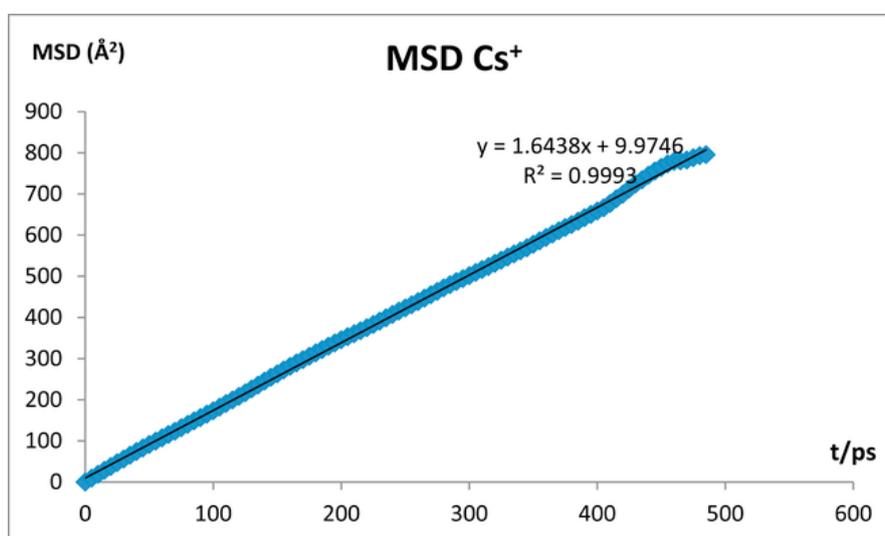


Figura 4.45. MSD frente al tiempo para el catión Cs^+ .

4.4.4. Estudio de la energía potencial

Para obtener una visión más profunda de las diferencias encontradas entre los cationes alcalinos, se calculó la energía potencial asociada a cada configuración. Esta energía incluye términos enlazantes, para describir las interacciones entre átomos que están unidos por enlaces covalentes y términos no enlazantes, que incluyen fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Como durante nuestro estudio no se forman ni destruyen enlaces, nos interesan principalmente los términos no enlazantes, que son los responsables del proceso de adsorción.

La evolución de la energía potencial con el tiempo se muestra en la Figura 4.46. En ella no se representan valores medios, sino que se representa el comportamiento de solo una de las trayectorias de cada tipo de catión. La energía potencial calculada incluyendo todas las trayectorias presenta una tendencia similar y no se muestra aquí por simplicidad.

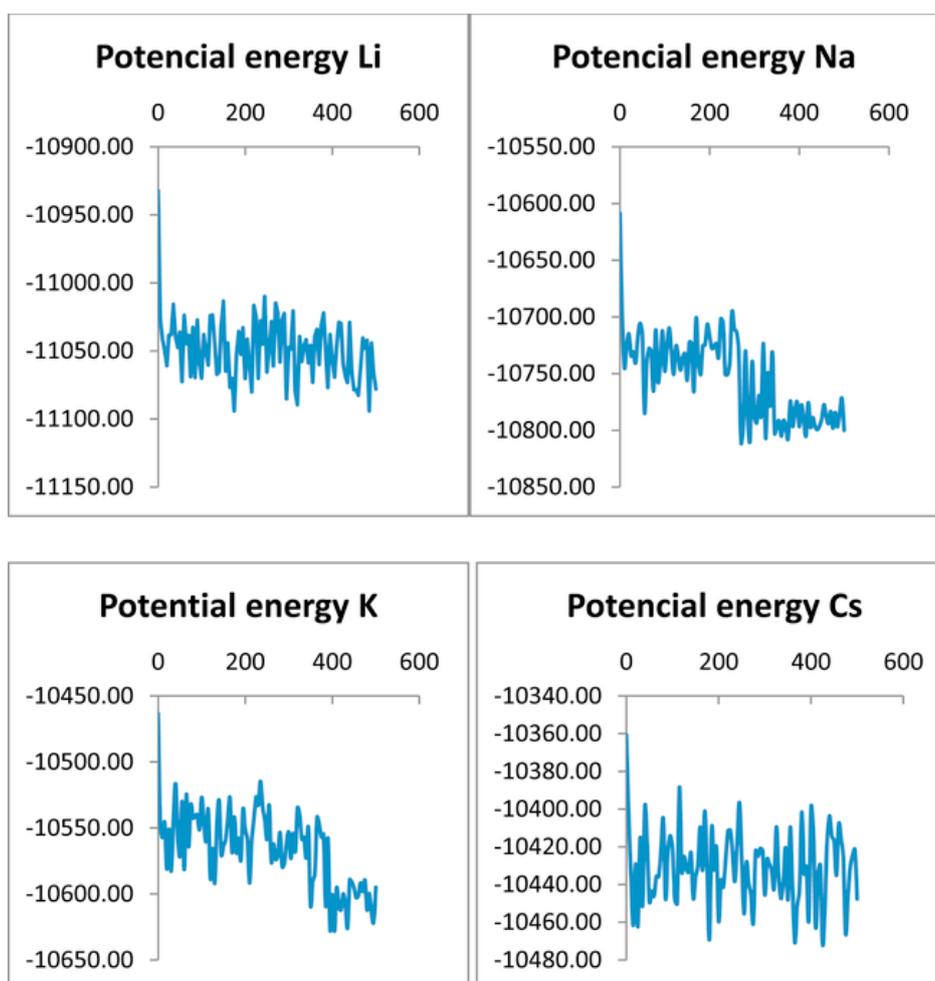


Figura 4.46. Energía potencial (kcal/mol) versus tiempo (ps).

En la Figura 4.47, se representa la evolución temporal de la energía no enlazante para cada catión.

Los valores medios, calculados a partir de todas las trayectorias, de las energías potencial, no enlazante, electrostática y de Van de Waals de las estructuras iniciales y finales se muestran en la Tabla 4.20. También se incluye la diferencia de energía entre las configuraciones final e inicial para cada tipo de energía.

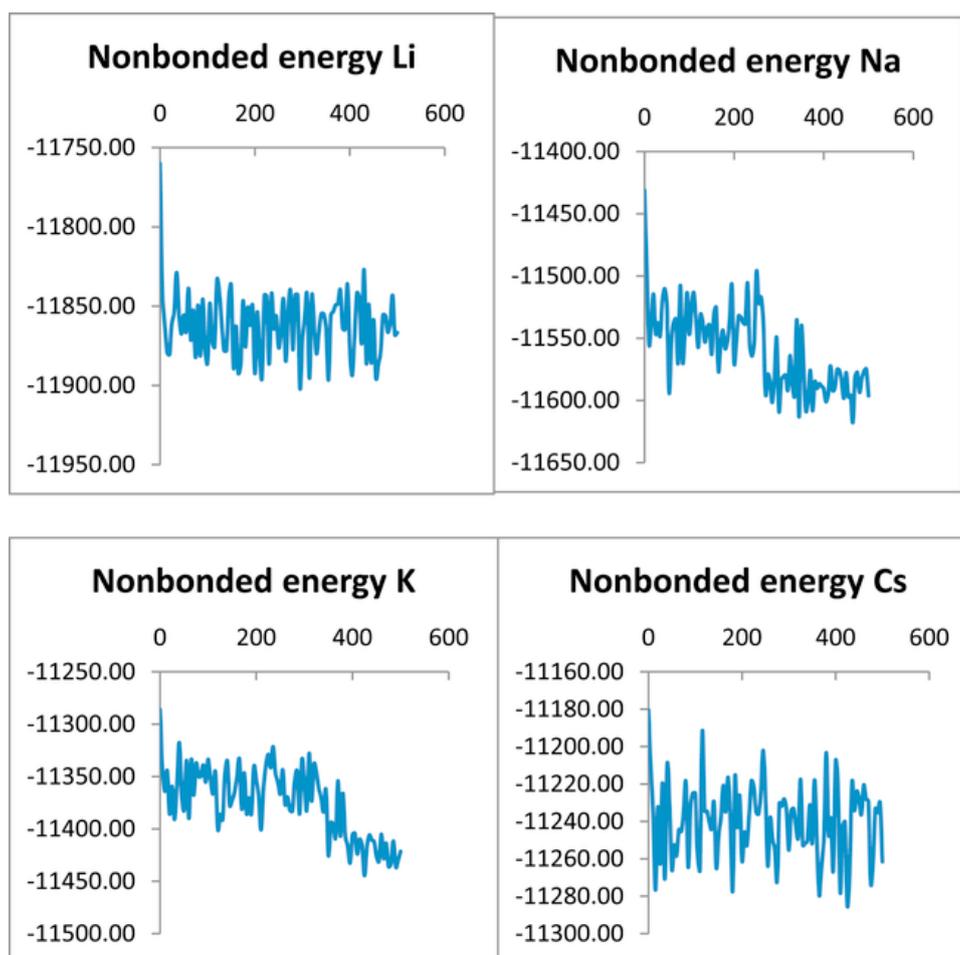


Figura 4.47. Energía no enlazante (kcal/mol) versus tiempo (ps).

Tabla 4.20. Energías potenciales medias y no enlazantes de las configuraciones iniciales y finales. Todos los valores se expresan en kcal/mol.

Catión		Energía Potencial	ΔE (Pot.)	Energía no enlazante	ΔE (N.E)	Energía Van der Waals	ΔE (V.D.W.)	Energía Electrostática	ΔE (Electr.)
Li ⁺	Inicial	-10999,913	-109,32	-11834,134	-102,568	2873,491	-67,991	-14679,787	-34,577
	Final	-11109,645		-11936,702		2805,500		-14714,364	
Na ⁺	Inicial	-10670,826	-139,588	-11495,500	-111,764	2699,629	-35,444	-14167,123	-79,332
	Final	-10810,414		-11623,661		2664,85		-14246,455	
K ⁺	Inicial	-10516,199	-139,600	-11344,610	-135,818	2739,075	-106,648	-14055,196	-29,886
	Final	-10655,799		-11480,428		2632,427		-14085,082	
Cs ⁺	Inicial	-10434,840	-118,869	-11262,220	-112,053	2751,730	-94,766	-13984,531	-17,28E
	Final	-10553,710		-11374,270		2656,964		-14001,818	

Los valores de las energías dependen de la naturaleza química de cada sistema. Sin embargo, de las Figuras 4.46 y 4.47 se deduce que muestran una tendencia similar en todos los casos, ya que tanto la energía potencial como la energía no enlazante disminuyen a medida que avanza la simulación.

La evolución de la energía potencial muestra que las configuraciones finales son más estables que las configuraciones iniciales. El proceso de adsorción parece verse favorecido desde un punto de vista energético. Esto se aplica a todos los casos sin excepción, aunque el alcance de la interacción depende de cada tipo de catión. El análisis de los valores de diferencia de energía también apoya esta conclusión: las configuraciones finales, con los cationes interactuando con los grupos carboxilato, son más estables que las configuraciones iniciales.

A partir de los valores de ΔE (potencial) mostrados en la Tabla 4.20 se puede afirmar que Na^+ y K^+ muestran estados finales que son más estables que los de Li^+ y Cs^+ . Sin embargo, estos valores de diferencia de energía dependen de la elección de las posiciones iniciales, de modo que ligeras diferencias en estas posiciones podrían dar lugar a una estabilidad relativa diferente. Lo mismo ocurre con la energía no enlazante.

De los resultados obtenidos a partir de las DFR y el comportamiento dinámico, se deduce que la adsorción de Li^+ y Na^+ está más favorecida que la de K^+ y Cs^+ . Pensamos que la fuerza electrostática entre el catión cargado positivamente y el oxígeno del grupo carboxilato cargado negativamente, es la principal fuerza impulsora detrás del proceso de adsorción y hemos elegido este parámetro para apoyar nuestra suposición. La última columna de la Tabla 4.20 muestra que, aunque todos los valores de diferencia de energía electrostática son negativos, el Na^+ presenta el término más favorable. Esta diferencia de energía disminuye en el orden: Na^+ (-79,332) > Li^+ (-34,577) > K^+ (-29,886) > Cs^+ (-17,287), lo que apoya el comportamiento mostrado en la Figura 4.40.

En resumen, a partir de nuestros resultados se puede concluir que la afinidad catiónica por los átomos de oxígeno del carboxilato de la superficie de los NTC disminuye en el orden $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, lo que podría explicar la baja cantidad de Cs que se incorporó experimentalmente en los NTCs, cuando se impregnaron con las sales alcalinas [155].

5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE FUTURO

5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE FUTURO

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas en la tesis, organizadas en función de los cuatro estudios realizados.

5.1. Nanotubos de carbono dopados con metales alcalinotérreos

Se han preparado con éxito NTCs dopados con metales alcalinotérreos (M-NTC), mediante un método de intercambio iónico a partir de NTC comerciales oxidados y los correspondientes cloruros metálicos. Tras su caracterización y estudio de la actividad catalítica, se concluye lo siguiente:

- Los cationes alcalinotérreos se han intercambiado en una cantidad similar, alrededor de 0,100 en-g/100 g, aunque la superficie de los catalizadores está significativamente enriquecida en ellos con respecto al volumen.
- Los valores de S_{BET} de las muestras de M-NTC disminuyen con respecto a los de los nanotubos no dopados, principalmente debido al bloqueo de los mesoporos por parte de los carbonatos metálicos (fases detectadas por DRX y FTIR-ATR) formado durante la pirólisis.
- Las muestras, que presentan carácter básico, como se deduce de los valores de PZC, han sido activas como catalizadores en la condensación de Knoevenagel entre cianoacetato de etilo y benzaldehído o 4-metoxibenzaldehído, con valores de conversión en el primer caso entre el 54 y el 85% a las 4 h de reacción.
- Los estudios de reciclabilidad mostraron que la muestra más estable fue Ca-NTC, para la cual se produjo una disminución del 10% en los valores de conversión después de cuatro ciclos.
- La actividad catalítica parece depender principalmente del carácter básico del catión alcalinotérreo y de la cantidad de estos centros básicos incorporados a los NTCs; sin embargo, no se puede descartar la influencia de las propiedades texturales, ya que la presencia de algunos de los metales en los microporos dificulta el acceso de los reactivos a ellos.

5.2. Nanotubos de carbono impregnados con hierro y cobre

Se han sintetizado NTCs dopados con Fe-Cu mediante un método sencillo de impregnación con los correspondientes acetatos metálicos y se han aplicado con éxito como catalizadores en la degradación del paracetamol mediante un proceso combinado

de adsorción y oxidación tipo Fenton. De los resultados de la actividad catalítica se puede concluir lo siguiente:

- Se consiguió eliminar casi completamente el paracetamol (90%–98% en 5 h) en condiciones de reacción suaves, 25°C y pH casi neutro.
- Los catalizadores que contienen cantidades más altas de cobre, en forma de Cu_2O y Cu , son más activos que los que contienen solo hierro, que se encuentra en forma de Fe_3O_4 . Este hecho puede explicarse en base a la mayor constante de velocidad de la reacción $\text{Cu}^+/\text{H}_2\text{O}_2$, con respecto a la del $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, lo que se traduce en una mayor producción de radicales oxidantes HO^\bullet en el caso de catalizadores con más cobre.
- Se observa un efecto sinérgico entre los pares $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y, como resultado, $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{NTC}$ es más activo que el catalizador que contiene solo cobre, es decir, $\text{Cu}_{100}/\text{NTC}$. Aquel catalizador fue el mejor de todos en términos de eliminación y mineralización del paracetamol, ya que logra descomponer el paracetamol casi por completo, con una eliminación de TOC del 85,6% después de 5 h.
- La reacción transcurre mejor en todos los casos cuando la cantidad de H_2O_2 es el doble de la estequiométrica.
- La acidificación de la solución inicial hasta pH 3 ejerce un efecto positivo en la degradación del paracetamol cuando se utilizan los catalizadores que contienen altas cantidades de hierro, probablemente debido al aporte homogéneo del hierro lixiviado y un efecto negativo en el caso de utilizar las muestras impregnadas con mayores cantidades de cobre.
- Como resultado de la lixiviación de los metales, se produce una disminución de la degradación del paracetamol de alrededor del 12% al 15% desde el primer al tercer ciclo de reacción. Sin embargo, los valores de actividad y grado de mineralización continúan siendo altos.

5.3. Nanotubos de carbono funcionalizados con grupos aminos

Se han sintetizado catalizadores de nanotubos de carbono funcionalizados con diferentes grupos amino mediante un proceso de acilación y posterior amidación de los nanotubos de carbono previamente oxidados, confirmándose la incorporación de los átomos de nitrógeno. De los resultados de su caracterización y actividad catalítica, se concluye lo siguiente:

- La naturaleza de los grupos de la molécula de amina es fundamental en el grado de funcionalización, alcanzándose el valor más alto en el caso de la etilendiamina, en la cual los átomos de nitrógeno son más accesibles y no tienen sustituyentes voluminosos.
- El carácter básico de los catalizadores se ha comprobado mediante la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y dos compuestos metilénicos diferentes, siendo el orden de actividad de la reacción el siguiente: NTC-But > NTC-Et > NTC-N,N, fue el mismo que para la síntesis de N-1-heptenil-2-pirrolidona.
- Los catalizadores se han aplicado en la síntesis de la N-1-heptenil-2-pirrolidona, mediante la sustitución en posición N de la 2-pirrolidinona con 1-heptanal, obteniéndose rendimientos del 45-60% hacia el producto deseado en 3 h.
- La actividad catalítica está influenciada por un efecto combinado de la basicidad, que depende de la cantidad de nitrógeno incorporada, y las propiedades texturales de los sólidos.
- Se ha confirmado la reciclabilidad del catalizador NTC-But, disminuyendo muy ligeramente el rendimiento hacia la N-1-heptenil-2-pirrolidona después de cuatro ciclos de reacción.

5.4. Simulación de la dinámica molecular de adsorción de los cationes de metales alcalinos

Se han llevado a cabo predicciones de las propiedades estructurales y dinámicas de los cationes de metales alcalinos en presencia de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxílicos. De los estudios de diferentes parámetros y funciones de distribución, se obtienen las siguientes conclusiones:

- La atracción entre los grupos carboxilatos cargados de la superficie de los NTC y los cationes disminuye en el orden $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$.
- Se comprueba la alta movilidad del catión Cs^+ , mayor que en el caso de los otros cationes, que además se encuentra favorecida por la existencia de una primera capa de hidratación desordenada.
- La energía de atracción electrostática entre el Cs^+ y los grupos carboxilato es mucho menor que para el resto de los cationes.

- La combinación de ambos factores, alta movilidad y baja energía de atracción electrostática pueden explicar razonadamente el hecho de que este catión se adsorbe en la superficie del NTC en menor medida que los demás, como se evidencia por diferentes técnicas de caracterización.

En resumen, en esta tesis se han preparado nanotubos de carbono funcionalizados tanto con óxidos de metales como con grupos amino, que se han aplicado en diferentes reacciones catalíticas y que abren posibles líneas de trabajo futuras.

La aplicabilidad de los nanotubos dopados con alcalinotérreos y de los nanotubos funcionalizados con grupos amino en la reacción de Knoevenagel podría extenderse a otras reacciones de formación de enlaces C-C que requieran carácter básico. También podría combinarse la utilización de distintos aldehídos y diferentes compuestos metilénicos α , β -insaturados para obtener una amplia gama de productos de interés en Química Fina.

Por otra parte, los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino podrían aplicarse en la síntesis de otros compuestos gamma-lactámicos N-sustituídos. Para ello se puede variar la lactama inicial y/o el tipo de aldehído, lo que podría conducir a la obtención de una variedad de productos con interés biológico y aplicaciones farmacológicas. También se podrían preparar nanotubos funcionalizados con otras aminas diferentes a las utilizadas en la tesis y ver su aplicabilidad en dicha reacción.

Respecto a los nanotubos impregnados con hierro-cobre, podrían ser probados como catalizadores en la descomposición de otros compuestos orgánicos recalcitrantes en las aguas, como, por ejemplo, los tintes. La facilidad de preparación de estos nanotubos abre también la puerta a realizar su síntesis impregnándolos con otros óxidos de metales redox activos en la reacción de tipo Fenton heterogéneo, como podrían ser el manganeso, o el titanio. También podrían estudiarse otros parámetros que influyen en la reacción como la cantidad de catalizador y/o la concentración de paracetamol. Otra alternativa podría ser la de sintetizar nanotubos dopados con óxidos de cobalto, metal que puede funcionar muy bien en un proceso de oxidación avanzada similar al Fenton en el que se utiliza peroximonosulfato en lugar de H_2O_2 como fuente de radicales $\bullet OH$.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
2. Ruoff, R.S.; Lorents, D.C. Mechanical and thermal-properties of carbon nanotubes. *Carbon* **1995**, *33*, 925-930, doi:10.1016/0008-6223(95)00021-5.
3. Castaños, E. Estructura de los nanotubos de carbono. Available online: <https://lidiacnlaquimica.wordpress.com/tag/grafeno/> (accessed on 17 agosto 2022).
4. Dubey, R.; Dutta, D.; Sarkar, A.; Chattopadhyay, P. Functionalized carbon nanotubes: Synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *Nanoscale Advances* **2021**, *3*, 5722-5744.
5. Jishi, R.A.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. Symmetry properties of chiral carbon nanotubes. *Physical Review B* **1993**, *47*, 16671-16674, doi:10.1103/PhysRevB.47.16671.
6. Charlier, J.C.; Lambin, P. Electronic structure of carbon nanotubes with chiral symmetry. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 15037-15039, doi:10.1103/PhysRevB.57.R15037.
7. Verma, B.; Sewani, H.; Balomajumder, C. Synthesis of carbon nanotubes via chemical vapor deposition: an advanced application in the management of electroplating effluent. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27*, 14007-14018, doi:10.1007/s11356-020-08002-0.
8. Lofrano, R.; Rosolen, J.; Montoro, L. Synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes by arc-water method. *Carbon* **2005**, *43*, 200-203.
9. Vivekchand, S.; Cele, L.; Deepak, F.; Raju, A.; Govindaraj, A. Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis. *Chemical Physics Letters* **2004**, *386*, 313-318.
10. Tans, S.J.; Verschueren, A.R.; Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **1998**, *393*, 49-52.
11. Wei, B.; Vajtai, R.; Ajayan, P. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1172-1174.
12. Avouris, P. Molecular electronics with carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1026-1034.
13. Hone, J.; Llaguno, M.; Biercuk, M.; Johnson, A.; Batlogg, B.; Benes, Z.; Fischer, J. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied physics A* **2002**, *74*, 339-343.
14. Dillon, A.C.; Jones, K.; Bekkedahl, T.; Kiang, C.; Bethune, D.; Heben, M. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1997**, *386*, 377-379.
15. Ali, S.M.; Rao, K.V.; Rao, J.R.; Himabindu, V.; Rao, M.V.; Viditha, V. Hydrogen storage of carbon materials by physisorption. In Proceedings of the International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET 2011), 2011; pp. 1-4.
16. Chen, J.; Chen, S.; Zhao, X.; Kuznetsova, L.V.; Wong, S.S.; Ojima, I. Functionalized single-walled carbon nanotubes as rationally designed vehicles for tumor-targeted drug delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16778-16785.
17. Moreira, L.; Fulchiron, R.; Seytre, G.; Dubois, P.; Cassagnau, P. Aggregation of Carbon Nanotubes in Semidilute Suspension. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1467-1472, doi:10.1021/ma902433v.
18. Chen, Q.; Saltiel, C.; Manickavasagam, S.; Schadler, L.S.; Siegel, R.W.; Yang, H.C. Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *280*, 91-97, doi:10.1016/j.jcis.2004.07.028.
19. Pichler, T.; Kuzmany, H.; Kataura, H.; Achiba, Y. Metallic polymers of C60 inside single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters* **2001**, *87*, 267401/267401, doi:10.1103/physrevlett.87.267401.

20. Fan, X.; Dickey, E.C.; Eklund, P.C.; Williams, K.A.; Grigorian, L.; Buczko, R.; Pantelides, S.T.; Pennycook, S.J. Atomic Arrangement of Iodine Atoms inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 4621-4624, doi:10.1103/physrevlett.84.4621.
21. Zhou, Y.; Fang, Y.; Ramasamy, R.P. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes for electrochemical biosensor development. *Sensors* **2019**, *19*, 392/391, doi:10.3390/s19020392.
22. Kocharova, N.; Aeaeritalo, T.; Leiro, J.; Kankare, J.; Lukkari, J. Aqueous dispersion, surface thiolation, and direct self-assembly of carbon nanotubes on gold. *Langmuir* **2007**, *23*, 3363-3371, doi:10.1021/la0631522.
23. Zhu, J.; Kim, J.; Peng, H.; Margrave, J.L.; Khabashesku, V.N.; Barrera, E.V. Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization. *Nano Letters*. **2003**, *3*, 1107-1113, doi:10.1021/nl0342489.
24. Kim, S.W.; Kim, T.; Kim, Y.S.; Choi, H.S.; Lim, H.J.; Yang, S.J.; Park, C.R. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* **2012**, *50*, 3-33, doi:10.1016/j.carbon.2011.08.011.
25. Shofner, M.L.; Khabashesku, V.N.; Barrera, E.V. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites. *Chemistry Materials* **2006**, *18*, 906-913, doi:10.1021/cm051475y.
26. Liu, C.; Cheng, H.-M. Carbon nanotubes for clean energy applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38*, R231-R252, doi:10.1088/0022-3727/38/14/r01.
27. Barrejon, M.; Syrgiannis, Z.; Burian, M.; Bosi, S.; Montini, T.; Fornasiero, P.; Amenitsch, H.; Prato, M. Cross-linked carbon nanotube adsorbents for water treatment: tuning the sorption capacity through chemical functionalization. *ACS Applied Materials&Interfaces* **2019**, *11*, 12920-12930, doi:10.1021/acsami.8b20557.
28. Jame, S.A.; Zhou, Z. Electrochemical carbon nanotube filters for water and wastewater treatment. *Nanotechnology Review*. **2016**, *5*, 41-50, doi:10.1515/ntrev-2015-0056.
29. Atiyah, A.A.; Haider, A.J.; Dhahi, R.M. Cytotoxicity properties of functionalised carbon nanotubes on pathogenic bacteria. *IET Nanobiotechnology* **2019**, *13*, 597-601, doi:10.1049/iet-nbt.2018.5394.
30. Balavoine, F.; Schultz, P.; Richard, C.; Mallouh, V.; Ebbesen, T.W.; Mioskowski, C. Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: a first step towards the development of new biosensors. *Angewandte Chemie International Edition*. **1999**, *38*, 1912-1915.
31. Guo, Z.; Sadler, P.J.; Tsang, S.C. Immobilization and visualization of DNA and proteins on carbon nanotubes. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 701-703, doi:10.1002/(sici)1521-4095(199806)10:9<701::aid-adma701>3.0.co;2-4.
32. Hu, H.; Ni, Y.; Montana, V.; Haddon, R.C.; Parpura, V. Chemically functionalized carbon nanotubes as substrates for neuronal growth. *Nano Letters* **2004**, *4*, 507-511, doi:10.1021/nl035193d.
33. Sharma, S.; Mehra, N.K.; Jain, K.; Jain, N.K. Effect of functionalization on drug delivery potential of carbon nanotubes. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. **2016**, *44*, 1851-1860, doi:10.3109/21691401.2015.1111227.
34. Karimi, M.; Solati, N.; Amiri, M.; Mirshekari, H.; Mohamed, E.; Taheri, M.; Hashemkhani, M.; Saeidi, A.; Estiar, M.A.; Kiani, P.; et al. Carbon nanotubes part I: preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle. *Expert Opinion on Drug Delivery* **2015**, *12*, 1071-1087, doi:10.1517/17425247.2015.1003806.
35. Labulo, A.H.; Martincigh, B.S.; Omondi, B.; Nyamori, V.O. Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for palladium-catalysed carbon-carbon cross-coupling reactions. *Journal of Materials Science* **2017**, *52*, CP14-9248, doi:10.1007/s10853-017-1128-0.

36. John, J.; Gravel, E.; Namboothiri, I.N.N.; Doris, E. Advances in carbon nanotube-noble metal catalyzed organic transformations. *Nanotechnology Review* **2012**, *1*, 515-539, doi:10.1515/ntrev-2012-0025.
37. Wu, B.; Kuang, Y.; Zhang, X.; Chen, J. Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids. Synthesis and applications. *Nano Today* **2011**, *6*, 75-90, doi:10.1016/j.nantod.2010.12.008.
38. Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis, A* **2003**, *253*, 337-358, doi:10.1016/S0926-860X(03)00549-0.
39. Serp, P.; Castillejos, E. Catalysis in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41-47, doi:10.1002/cctc.200900283.
40. Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M.; Fornasiero, P. Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage. *Catalysis Science&Technology*. **2015**, *5*, 3859-3875, doi:10.1039/C5CY00651A.
41. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A.B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K.C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K.S. Functionalization of Graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 6156-6214, doi:10.1021/cr3000412.
42. Zhu, J.; Holmen, A.; Chen, D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their catalytic consequences. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 378-401, doi:https://doi.org/10.1002/cctc.201200471.
43. Wu, X.-M.; Guo, Y.-Y.; Zhou, J.-M.; Lin, G.-D.; Dong, X.; Zhang, H.-B. Co-decorated carbon nanotubes as a promoter of Co-Mo-K oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas. *Applied Catalysis, A* **2008**, *340*, 87-97, doi:10.1016/j.apcata.2007.09.051.
44. Zhang, L.; Wen, G.; Liu, H.; Wang, N.; Su, D.S. Preparation of palladium catalysts supported on carbon nanotubes by an electrostatic adsorption method. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2600-2606, doi:10.1002/cctc.201402175.
45. Pan, X.; Bao, X. The Effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis. *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 553-562, doi:10.1021/ar100160t.
46. Grossmann, D.; Dreier, A.; Lehmann, C.W.; Gruenert, W. Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes. *Microporous Mesoporous Materials* **2015**, *202*, 189-197, doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.057.
47. Zhang, H.; Pan, X.; Bao, X. Facile filling of metal particles in small carbon nanotubes for catalysis. *Journal of Energy Chemistry* **2013**, *22*, 251-256, doi:10.1016/S2095-4956(13)60031-5.
48. Wang, X.; Li, N.; Pfefferle, L.D.; Haller, G.L. Metal nanoparticles inside multi-walled carbon nanotubes: A simple method of preparation and of microscopic image analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *176*, 139-144, doi:10.1016/j.micromeso.2013.04.002.
49. Ramirez-Barria, C.; Guerrero-Ruiz, A.; Castillejos-Lopez, E.; Rodriguez-Ramos, I.; Durand, J.; Volkman, J.; Serp, P. Surface properties of amphiphilic carbon nanotubes and study of their applicability as basic catalysts. *RSC Advances* **2016**, *6*, 54293-54298, doi:10.1039/C6RA08032D.
50. Van Dommele, S.; Romero-Izquierdo, A.; Brydson, R.; de Jong, K.P.; Bitter, J.H. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 138-148, doi:10.1016/j.carbon.2007.10.034.
51. Faba, L.; Criado, Y.A.; Gallegos-Suarez, E.; Perez-Cadenas, M.; Diaz, E.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Ordonez, S. Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts. *Applied Catalysis, A* **2013**, *458*, 155-161, doi:10.1016/j.apcata.2013.03.041.
52. Arrigo, R.; Havecker, M.; Wrabetz, S.; Blume, R.; Lerch, M.; McGregor, J.; Parrott, E.P.J.; Zeitler, J.A.; Gladden, L.F.; Knop-Gericke, A.; et al. Tuning the acid/base properties of

- nanocarbons by functionalization via amination. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9616-9630, doi:10.1021/ja910169v.
53. Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Seeger, T.; Ruhle, M. Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes. *Chemical Communications* **2000**, 2335-2336, doi:10.1039/b008253h.
54. Lim, S.H.; Elim, H.I.; Gao, X.Y.; Wee, A.T.S.; Ji, W.; Lee, J.Y.; Lin, J. Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2006**, *73*, 045402/045401-045402/045406, doi:10.1103/PhysRevB.73.045402.
55. Zapata, P.A.; Faria, J.; Pilar Ruiz, M.; Resasco, D.E. Condensation/hydrogenation of biomass-derived oxygenates in water/oil emulsions stabilized by nanohybrid catalysts. *Topics in Catalysis* **2012**, *55*, 38-52, doi:10.1007/s11244-012-9768-4.
56. Van Dommele, S.; De Jong, K.P.; Bitter, J.H. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts. *Chemical Communications* **2006**, 4859-4861, doi:10.1039/b610208e.
57. Fujita, S.-i.; Katagiri, A.; Watanabe, H.; Asano, S.; Yoshida, H.; Arai, M. Preparation of nitrogen-doped carbon from polyacrylonitrile and its application as a solid-base catalyst. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2965-2970, doi:10.1002/cctc.201500337.
58. Tessonnier, J.-P.; Villa, A.; Majoulet, O.; Su, D.S.; Schloegl, R. Defect-mediated functionalization of carbon nanotubes as a route to design single-site basic heterogeneous catalysts for biomass conversion. *Angewandte Chemie International Edition*. **2009**, *48*, 6543-6546, S6543/6541-S6543/6511, doi:10.1002/anie.200901658.
59. Santra, S.; Ranjan, P.; Bera, P.; Ghosh, P.; Mandal, S.K. Anchored palladium nanoparticles onto single walled carbon nanotubes: Efficient recyclable catalyst for N-containing heterocycles. *RSC Advances* **2012**, *2*, 7523-7533, doi:10.1039/c2ra20281f.
60. Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with NiO nanoparticles and investigation on their catalytic activity to synthesize pyrimidinone heterocycles. *Journal of Iranian Chemical Society* **2015**, *12*, 147-154, doi:10.1007/s13738-014-0468-9.
61. Safari, J.; Gandomi-Ravandi, S. Environmentally friendly synthesis of 2-aryl-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones by novel Co-CNTs as recoverable catalysts. *Comptes Rendus Chimie* **2013**, *16*, 1158-1164, doi:10.1016/j.crci.2013.06.007.
62. Li, G.; Xiao, J.; Zhang, W. Efficient and reusable amine-functionalized polyacrylonitrile fiber catalysts for Knoevenagel condensation in water. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 2234-2242, doi:10.1039/c2gc35483g.
63. Elhamifar, D.; Kazempoor, S.; Karimi, B. Amine-functionalized ionic liquid-based mesoporous organosilica as a highly efficient nanocatalyst for the Knoevenagel condensation. *Catalysis Science & Technology* **2016**, *6*, 4318-4326, doi:10.1039/c5cy01666e.
64. Dumbre, D.K.; Mozammel, T.; Selvakannan, P.R.; Hamid, S.B.A.; Choudhary, V.R.; Bhargava, S.K. Thermally decomposed mesoporous Nickel Iron hydrotalcite: An active solid-base catalyst for solvent-free Knoevenagel condensation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *441*, 52-58, doi:10.1016/j.jcis.2014.11.018.
65. Wach, A.; Drozdek, M.; Dudek, B.; Szneler, E.; Kastrowski, P. Control of amine functionality distribution in polyvinylamine/SBA-15 hybrid catalysts for Knoevenagel condensation. *Catalysis Communications* **2015**, *64*, 52-57, doi:10.1016/j.catcom.2015.02.002.
66. Kryszak, D.; Stawicka, K.; Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R.; Ziolk, M. Imidazole immobilization in nanopores of silicas and niobiosilicates SBA-15 and MCF-A new concept towards creation of basicity. *Applied Catalysis, A* **2017**, *531*, 139-150, doi:10.1016/j.apcata.2016.10.028.

67. Calvino-Casilda, V.; Olejniczak, M.; Martin-Aranda, R.M.; Ziolek, M. The role of metallic modifiers of SBA-15 supports for propyl-amines on activity and selectivity in the Knoevenagel reactions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 201-207, doi:10.1016/j.micromeso.2015.11.027.
68. Jones, C. The Knoevenagel condensation. In *Organic reactions*, Sons, J.W., Ed.; New York, 1967; pp. 204-599.
69. Moriel, P.; Garcia-Suarez, E.J.; Martinez, M.; Garcia, A.B.; Montes-Moran, M.A.; Calvino-Casilda, V.; Banares, M.A. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51*, 4877-4881, doi:10.1016/j.tetlet.2010.07.060.
70. Narsaiah, A.V.; Nagaiah, K. An efficient Knoevenagel condensation catalyzed by LaCl₃·7H₂O in heterogeneous medium. *Synthesis Communications* **2003**, *33*, 3825-3832, doi:10.1081/SCC-120025194.
71. Wada, S.; Suzuki, H. Calcite and fluorite as catalysts for the Knoevenagel condensation of malononitrile and methyl cyanoacetate under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 399-401, doi:10.1016/S0040-4039(02)02431-0.
72. Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R.M.; Lopez-Peinado, A.J.; Sobczak, I.; Ziolek, M. Catalytic properties of alkali metal-modified oxide supports for the Knoevenagel condensation: Kinetic aspects. *Catalysis Today* **2009**, *142*, 278-282, doi:10.1016/j.cattod.2008.08.023.
73. Appaturi, J.N.; Ratti, R.; Phoon, B.L.; Batagarawa, S.M.; Din, I.U.; Selvaraj, M.; Ramalingam, R.J. A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation. *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 4445-4469, doi:10.1039/d1dt00456e.
74. Chaves, T.F.; Pastore, H.O.; Hammer, P.; Cardoso, D. As-synthesized TEA-BEA zeolite: Effect of Si/Al ratio on the Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *202*, 198-207, doi:10.1016/j.micromeso.2014.09.058.
75. Kawano, A.; Moteki, T.; Ogura, M. Effect of delamination on active base site formation over nitrated MWW-type zeolite for Knoevenagel condensation. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *299*, doi:10.1016/j.micromeso.2020.110104.
76. Appaturi, J.N.; Selvaraj, M.; Hamid, S.B.A. Synthesis of 3-(2-furylmethylene)-2,4-pentanedione using DL-Alanine functionalized MCM-41 catalyst via Knoevenagel condensation reaction. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *260*, 260-269, doi:10.1016/j.micromeso.2017.03.031.
77. Ikeue, K.; Miyoshi, N.; Tanaka, T.; Machida, M. Ca-containing mesoporous silica as a solid base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Catalysis Letters* **2011**, *141*, 877-881, doi:10.1007/s10562-011-0613-3.
78. Verdia, P.; Santamarta, F.; Tojo, E. Knoevenagel Reaction in [MMIm][MSO₄]: Synthesis of Coumarins. *Molecules* **2011**, *16*, 4379-4388, doi:10.3390/molecules16064379.
79. Priede, E.; Brica, S.; Bakis, E.; Udris, N.; Zicmanis, A. Ionic liquids as solvents for the Knoevenagel condensation: understanding the role of solvent-solute interactions. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 9132-9142, doi:10.1039/c5nj01906k.
80. Lopez-Gonzalez, J.d.D.; Lopez-Peinado, A.; Martin-Aranda, R.M.; Rojas-Cervantes, M.L. Characterization of basic sites of alkaline carbons by Knoevenagel condensation. *Carbon* **1993**, *31*, 1231-1236.
81. Li, J.P.H.; Adesina, A.A.; Kennedy, E.M.; Stockenhuber, M. A mechanistic study of the Knoevenagel condensation reaction: new insights into the influence of acid and base properties of mixed metal oxide catalysts on the catalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 26630-26644, doi:10.1039/c7cp04743f.
82. Talapaneni, S.N.; Ramadass, K.; Ruban, S.J.; Benzigar, M.; Lakhi, K.S.; Yang, J.-H.; Rayon, U.; Albahily, K.; Vinu, A. 3D cubic mesoporous C₃N₄ with tunable pore diameters derived

- from KIT-6 and their application in base catalyzed Knoevenagel reaction. *Catalysis Today* **2019**, 324, 33-38, doi:10.1016/j.cattod.2018.08.003.
83. Deng, Q.; Li, Q. Facile preparation of Mg-doped graphitic carbon nitride composites as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations. *Journal of Materials Science* **2018**, 53, 506-515, doi:10.1007/s10853-017-1534-3.
84. Venkatadri, R.; Peters, R.W. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste & Hazardous materials* **1993**, 10, 107-149, doi:10.1089/hwm.1993.10.107.
85. Skoumal, M.; Cabot, P.-L.; Centellas, F.; Arias, C.; Rodriguez, R.M.; Garrido, J.A.; Brillas, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis, B* **2006**, 66, 228-240, doi:10.1016/j.apcatb.2006.03.016.
86. Rosenfeldt, E.J.; Chen, P.J.; Kullman, S.; Linden, K.G. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of Total Environment* **2007**, 377, 105-113, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.096.
87. Poyatos, J.M.; Munio, M.M.; Almecija, M.C.; Torres, J.C.; Hontoria, E.; Osorio, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air, & Soil Pollution*. **2010**, 205, 187-204, doi:10.1007/s11270-009-0065-1.
88. Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*. **2004**, 8, 553-597, doi:10.1016/S1093-0191(03)00031-5.
89. Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. **2004**, 8, 501-551, doi:10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
90. Marquez, J.J.R.; Levchuk, I.; Sillanpaa, M. Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: a review. *Catalysts* **2018**, 8, 673/671-673/618, doi:10.3390/catal8120673.
91. Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **2003**, 98, 33-50, doi:10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
92. Kumar, S.M. Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton processes: review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. *Research Journal of Chemistry and Environment* **2011**, 15, 96-112.
93. Oller, I.; Malato, S.; Sanchez-Perez, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review. *Science of Total Environment* **2011**, 409, 4141-4166, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
94. De Laat, J.; Gallard, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environmental Science & Technology* **1999**, 33, 2726-2732, doi:10.1021/es981171v.
95. Garrido-Ramirez, E.G.; Theng, B.K.G.; Mora, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Applied Clay Science* **2010**, 47, 182-192, doi:10.1016/j.clay.2009.11.044.
96. Xu, L.; Wang, J. Magnetic Nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ Composite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 10145-10153, doi:10.1021/es300303f.
97. Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A.A.; Wan Daud, W.M.A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of cleaner production*. **2014**, 64, 24-35, doi:10.1016/j.jclepro.2013.09.013.
98. Pereira, M.C.; Oliveira, L.C.A.; Murad, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. *Clay Minerals* **2012**, 47, 285-302
99. Nidheesh, P.V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Advances* **2015**, 5, 40552-40577, doi:10.1039/C5RA02023A.

100. Ramirez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas-Cervantes, M.L.; Lopez-Peinado, A.J.; Martin-Aranda, R.M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis, B* **2007**, *71*, 44-56, doi:10.1016/j.apcatb.2006.08.012.
101. Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis, B* **2010**, *99*, 1-26, doi:10.1016/j.apcatb.2010.07.006.
102. Hassan, H.; Hameed, B.H. Iron-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171*, 912-918, doi:10.1016/j.cej.2011.04.040.
103. Kuznetsova, E.V.; Savinov, E.N.; Vostrikova, L.A.; Parmon, V.N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis, B* **2004**, *51*, 165-170, doi:10.1016/j.apcatb.2004.03.002.
104. Velichkova, F.; Delmas, H.; Julcour, C.; Koumanova, B. Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst. *AIChE Journal* **2017**, *63*, 669-679, doi:10.1002/aic.15369.
105. Ramirez, J.H.; Maldonado-Hodar, F.J.; Perez-Cadenas, A.F.; Moreno-Castilla, C.; Costa, C.A.; Madeira, L.M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. *Applied Catalysis, B* **2007**, *75*, 312-323, doi:10.1016/j.apcatb.2007.05.003.
106. Duarte, F.; Maldonado-Hodar, F.J.; Perez-Cadenas, A.F.; Madeira, L.M. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Applied Catalysis, B* **2009**, *85*, 139-147, doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.006.
107. Sun, L.; Yao, Y.; Wang, L.; Mao, Y.; Huang, Z.; Yao, D.; Lu, W.; Chen, W. Efficient removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8-hydroxyquinoline ferric as a reusable Fenton-like catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *240*, 413-419, doi:10.1016/j.cej.2013.12.009.
108. Wang, L.; Yao, Y.; Zhang, Z.; Sun, L.; Lu, W.; Chen, W.; Chen, H. Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *251*, 348-354, doi:10.1016/j.cej.2014.04.088.
109. Carrasco-Diaz, M.R.; Castillejos-Lopez, E.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *237*, 282-293, doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.035.
110. Eberhardt, M.K.; Ramirez, G.; Ayala, E. Does the reaction of copper(I) with hydrogen peroxide give hydroxyl radicals? A study of aromatic hydroxylation. *Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 5922-5926, doi:10.1021/jo00286a024.
111. Lassmann, G.; Eriksson, L.A.; Himo, F.; Lendzian, F.; Lubitz, W. Electronic Structure of a Transient Histidine Radical in Liquid Aqueous Solution: EPR Continuous-Flow Studies and Density Functional Calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 1283-1290, doi:10.1021/JP9843454.
112. Li, H.; Wan, J.; Ma, Y.; Wang, Y.; Chen, X.; Guan, Z. Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, *318*, 154-163, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.058.
113. Rojas-Cervantes, M.L.; Castillejos, E. Perovskites as catalysts in advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Catalysts* **2019**, *9*, 230/231, doi:10.3390/catal9030230.
114. Watanabe, H.; Okue, M.; Kobayashi, H.; Kitahara, T. The first synthesis of kaitocephalin based on the structure revision. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 861-864, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)02255-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)02255-9).

115. Valls, N.; Vallribera, M.; Carmeli, S.; Bonjoch, J. Syntheses of both the putative and revised structures of aeruginosin ei461 bearing a new bicyclic α -amino acid. *Organic Letters* **2003**, *5*, 447-450, doi:10.1021/ol0273250.
116. Caruano, J.; Muccioli, G.G.; Robiette, R. Biologically active γ -lactams: synthesis and natural sources. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10134-10156, doi:10.1039/c6ob01349j.
117. Yoda, H.; Katoh, H.; Ujihara, Y.; Takabe, K. SmI₂-mediated hetero-coupling reaction of lactams with aldehydes; synthesis of indolizidine alkaloids, (-)- δ -coniceine, (+)-5-epiindolizidine 167B and (+)-lentiginosine. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 2509-2512, doi:https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00214-3.
118. Vergnon, A.L.; Pottorf, R.S.; Winters, M.P.; Player, M.R. Solid-phase synthesis of a 4-substituted γ -Lactam library. *Journal of Combinatory Chemistry* **2004**, *6*, 903-910, doi:10.1021/cc0499035.
119. Ye, L.-W.; Shu, C.; Gagosz, F. Recent progress towards transition metal-catalyzed synthesis of γ -lactams. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2014**, *12*, 1833-1845, doi:10.1039/c3ob42181c.
120. Gante, J. Peptidomimetics—tailored enzyme inhibitors. *Angewandte Chemie International Edition* **1994**, *33*, 1699-1720.
121. Zhang, X.; Schmitt, A.C.; Decicco, C.P. Design and synthesis of 6-amino-5-oxo-1,2,3,5-tetrahydro-3-indolizinecarboxylic acids as β -sheet peptidomimetics. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 9663-9666, doi:https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02447-4.
122. Anderson, L.R.; Liu, K.-C. Pyrrole and Pyrrole Derivatives. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
123. Martelli, G.; Orena, M.; Rinaldi, S. Recent Advances in Chemistry of γ -Lactams: Part I. Synthesis Starting from Acyclic or Cyclic Precursors. *Current Organic Chemistry* **2014**, *18*, 1373-1481, doi:10.2174/1385272819666140407212959.
124. Martelli, G.; Monsignor, A.; Orena, M.; Rinaldi, S. Recent Advances in Chemistry of γ -Lactams: Part II. Functionalization by C-C or C-heteroatom bond formation. *Current Organic Chemistry* **2014**, *18*, 1539-1585, doi:10.2174/1385272819666140407213209.
125. Pharande, S.G. Synthesis of lactams via isocyanide-based multicomponent reactions. *Synthesis* **2021**, *53*, 418-446, doi:10.1055/s-0040-1706297.
126. Rivas, F.; Ling, T. Advances toward the synthesis of functionalized γ -lactams. *Organic Preparations and Procedures International* **2016**, *48*, 254-295, doi:10.1080/00304948.2016.1165059.
127. Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92*, 407-418, doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
128. Lu, C.; Chiu, H.; Liu, C. Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 2850-2855, doi:10.1021/ie051206h.
129. Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon* **2005**, *43*, 3132-3143, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021.
130. Lu, C.; Chiu, H. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 1138-1145, doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.08.007.
131. Dezfoli, A.R.; Mehrabian, M.; Hashemipour, H. Comparative study of Zn(II) and Cd(II) ions adsorption on charged carbon nano tubes: Molecular dynamics approach. *Adsorption* **2013**, *19*, doi:10.1007/s10450-013-9567-7.
132. Ansari, A.; Mehrabian, M.A.; Hashemipour, H. Zinc ion adsorption on carbon nanotubes in an aqueous solution. *Polish Journal of Chemical Technology* **2012**, *14*, 29-37, doi:doi:10.2478/v10026-012-0081-6.

133. Anitha, K.; Namsani, S.; Singh, J.K. Removal of heavy metal ions using a functionalized single-walled carbon nanotube: a molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 8349-8358, doi:10.1021/acs.jpca.5b03352.
134. Jeong, G.H.; Farajian, A.A.; Hatakeyama, R.; Hirata, T.; Yaguchi, T.; Tohji, K.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. Cesium encapsulation in single-walled carbon nanotubes via plasma ion irradiation: Application to junction formation and ab initio investigation. *Physical Review B* **2003**, *68*, doi:10.1103/PhysRevB.68.075410.
135. Khazaei, M.; Farajian, A.A.; Jeong, G.H.; Mizuseki, H.; Hirata, T.; Hatakeyama, R.; Kawazoe, Y. Dynamical criteria for Cs ion insertion and adsorption at cap and stem of carbon nanotubes: Ab initio study and comparison with experiment. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15529-15535, doi:10.1021/jp0481557.
136. Udomvech, A.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T. First principles study of Li and Li⁺ adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length. *Chemical Physics Letters* **2005**, *406*, 161-166, doi:10.1016/j.cplett.2005.02.084.
137. Umadevi, D.; Sastry, G.N. Metal ion binding with carbon nanotubes and graphene: Effect of chirality and curvature. *Chemical Physics Letters* **2012**, *549*, 39-43, doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.016.
138. F. Hajjheidari, S.J.H., B. Khoshnevisan. First-principle study of electronic, structural and magnetic properties of Ca-doped (5,5) single-walled carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics* **2012** 47(4):2317- 2324.
139. Beheshtian, J.; Baei, M.T.; Bagheri, Z.; Peyghan, A.A. Carbon nitride nanotube as a sensor for alkali and alkaline earth cations. *Applied Surface Science* **2013**, *264*, 699-706, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.100.
140. Tuan Anh, P.; Mortuza, S.M.G.; Wood, B.C.; Lau, E.Y.; Ogitsu, T.; Buchsbaum, S.F.; Siwy, Z.S.; Fornasiero, F.; Schwegler, E. Salt solutions in carbon nanotubes: The role of cation-pi interactions. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 7332-7338, doi:10.1021/acs.jpcc.5b12245.
141. Rubio-Gomez, J.; Martin-Aranda, R.M.; Rojas-Cervantes, M.L.; Lopez-Gonzalez, J.d.D.; Fierro, J.L.G. Ultrasound enhanced reactions involving activated carbons as catalysts: synthesis of α,β -unsaturated nitriles. *Carbon* **1999**, *37*, 213-219, doi:10.1016/S0008-6223(98)00164-X.
142. Durán-Valle, C.; Ferrera-Escudero, S.; Calvino-Casilda, V.; Díaz-Terán, J.; Martín-Aranda, R. The effect of ultrasound on the catalytic activity of alkaline carbon: synthesis of N-alkyl imidazoles. *Applied surface science* **2004**, *238*, 97-100.
143. Lopez-Pestana, J.M.; Diaz-Teran, J.; Avila-Rey, M.J.; Rojas-Cervantes, M.L.; Martín-Aranda, R.M. N-alkylation of imidazole by alkaline carbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67*, 87-94, doi:10.1016/j.micromeso.2003.10.008.
144. Calvino-Casilda, V.; Martín-Aranda, R.; López-Peinado, A. Microwave assisted green synthesis of long-chain 1-alkylimidazoles and medium-chain 1-alkyl-2-methylimidazoles with antiviral properties catalyzed by basic carbons. *Catalysis letters* **2009**, *129*, 281-286.
145. Lopez-Pestana, J.; Avila-Rey, M.; Martín-Aranda, R. Ultrasound-promoted N-alkylation of imidazole. Catalysis by solid-base, alkali-metal doped carbons. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 628-630.
146. Costarrosa, L.; Calvino-Casilda, V.; Ferrera-Escudero, S.; Durán-Valle, C.; Martín-Aranda, R. Alkylation of imidazole under ultrasound irradiation over alkaline carbons. *Applied surface science* **2006**, *252*, 6089-6092.
147. Durán-Valle, C.J.; Fonseca, I.M.; Calvino-Casilda, V.; Picallo, M.; López-Peinado, A.J.; Martín-Aranda, R.M. Sonocatalysis and alkaline-doped carbons: An efficient method for the synthesis of chalcones in heterogeneous media. *Catalysis Today* **2005**, *107-108*, 500-506, doi:https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.063.
148. Matos, I.; Neves, P.D.; Castanheiro, J.E.; Perez-Mayoral, E.; Martín-Aranda, R.; Durán-Valle, C.; Vital, J.; do Rego, A.M.B.; Fonseca, I.M. Mesoporous carbon as an efficient

- catalyst for alcoholysis and aminolysis of epoxides. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *439*, 24-30.
149. Calvino-Casilda, V.; Martín-Aranda, R.; López-Peinado, A. Alkaline carbons as effective catalysts for the microwave-assisted synthesis of N-substituted-gamma-lactams. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *398*, 73-81.
150. Rojas-Cervantes, M.; López-Peinado, A.; Martín-Aranda, R.; Gómez-Serrano, V. Synthesis and characterisation of $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ Carbon composites. *Carbon* **2003**, *41*, 79-86.
151. Rojas-Cervantes, M.L.; Alonso, L.; Díaz-Teran, J.; Lopez-Peinado, A.J.; Martín-Aranda, R.M.; Gomez-Serrano, V. Basic metal-carbons catalysts prepared by sol-gel method. *Carbon* **2004**, *42*, 1575-1582, doi:10.1016/j.carbon.2004.02.007.
152. Aguado-Serrano, J.; Rojas-Cervantes, M.; López-Peinado, A.; Gomez-Serrano, V. Silica/C composites prepared by the sol-gel method. Influence of the synthesis parameters on textural characteristics. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *74*, 111-119.
153. Aguado-Serrano, J.; Rojas-Cervantes, M.; Martín-Aranda, R.; López-Peinado, A.; Gómez-Serrano, V. Surface and catalytic properties of acid metal-carbons prepared by the sol-gel method. *Applied surface science* **2006**, *252*, 6075-6079.
154. Carrasco-Díaz, M.R.; Castillejos-Lopez, E.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Efficient removal of paracetamol using $\text{LaCu}_1\text{-xMxO}_3$ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *304*, 408-418, doi:10.1016/j.cej.2016.06.054.
155. Delgado-Gomez, F.J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Alkaline-doped multiwall carbon nanotubes as efficient catalysts for the Knoevenagel condensation. *Molecular Catalysis* **2017**, *443*, 101-109, doi:10.1016/j.mcat.2017.09.016.
156. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. **2015**, *87*, 1051-1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
157. Scherrer, P. *Göttinger Nachrichten Gesell.* **1918**, *2*, 98.
158. McPhail, M.R.; Sells, J.A.; He, Z.; Chusuei, C.C. Charging nanowalls: adjusting the carbon nanotube isoelectric point via surface functionalization. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14102-14109, doi:10.1021/jp901439g.
159. Sendel, E.B. *Colorimetric Determination of trases of metals*; Insterscience Publishers, Inc: New York, 1959.
160. Velichkova, F.; Julcour-Lebigue, C.; Koumanova, B.; Delmas, H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2013**, *1*, 1214-1222, doi:10.1016/j.jece.2013.09.011.
161. Materials Studio. **2018**, Retrieved from <http://accelrys.com> (accessed on 14 abril 2018).
162. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A: General physics* **1985**, *31*, 1695-1697, doi:10.1103/physreva.31.1695.
163. Sun, H.; Jin, Z.; Yang, C.; Akkermans, R.L.C.; Robertson, S.H.; Spenley, N.A.; Miller, S.; Todd, S.M. COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *Journal of Molecular Modeling* **2016**, *22*, doi:10.1007/s00894-016-2909-0.
164. Einstein, A. A new determination of the molecular dimensions (vol 19, pg 289, 1906). *Annalen Der Physik* **1911**, *34*, 591-592, doi:10.1002/andp.19113390313.
165. Alexiadis, A.; Kassinos, S. Molecular simulation of water in carbon nanotubes. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 5014-5034, doi:10.1021/cr078140f.
166. Alvarez, W.E.; Kitiyanan, B.; Borgna, A.; Resasco, D.E. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* **2001**, *39*, 547-558, doi:10.1016/S0008-6223(00)00173-1.

167. Chen, X.H.; Chen, C.S.; Chen, Q.; Cheng, F.Q.; Zhang, G.; Chen, Z.Z. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*. **2002**, *57*, 734-738, doi:10.1016/S0167-577X(02)00863-7.
168. Kinoshita, K. In *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*; New York, 1988.
169. Singh, D.K.; Iyer, P.K.; Giri, P.K. Optical signature of structural defects in single walled and multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 5396-5401, doi:10.1166/jnn.2009.1139.
170. Delidovich, I.; Palkovits, R. Impacts of acidity and textural properties of oxidized carbon materials on their catalytic activity for hydrolysis of cellobiose. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *219*, 317-321, doi:10.1016/j.micromeso.2015.07.011.
171. Dominguez, C.; Perez-Alonso, F.J.; Abdel Salam, M.; Al-Thabaiti, S.A.; Obaid, A.Y.; Alshehri, A.A.; Gomez de la Fuente, J.L.; Fierro, J.L.G.; Rojas, S. On the relationship between N content, textural properties and catalytic performance for the oxygen reduction reaction of N/CNT. *Applied Catalysis B* **2015**, *162*, 420-429, doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.002.
172. Nowicki, P.; Szymanowski, W.; Pietrzak, R. Textural, surface, thermal and sorption properties of the functionalized activated carbons and carbon nanotubes. *Polish Journal of Chemical Technology* **2015**, *17*, 120-127, doi:10.1515/pjct-2015-0078.
173. Ebbesen, T.W.; Hiura, H.; Bisher, M.E.; Treacy, M.M.J.; Shreeve-Keyer, J.L.; Haushalter, R.C. Decoration of carbon nanotubes. *Advanced Materials* **1996**, *8*, 155-157, doi:10.1002/adma.19960080212.
174. Osswald, S.; Havel, M.; Gogotsi, Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38*, 728-736, doi:10.1002/jrs.1686.
175. Ovejero, G.; Sotelo, J.L.; Romero, M.D.; Rodriguez, A.; Ocana, M.A.; Rodriguez, G.; Garcia, J. Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. functionalization, characterization, and catalytic activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2006**, *45*, 2206-2212, doi:10.1021/ie051079p.
176. Zhang, J.; Zou, H.; Quan, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3712-3718, doi:10.1021/jp027500u.
177. Goyanes, S.; Rubiolo, G.R.; Salazar, A.; Jimeno, A.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond and Related Materials*. **2007**, *16*, 412-417, doi:10.1016/j.diamond.2006.08.021.
178. Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M. A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups. *Chemical Physics Letters*. **2005**, *402*, 312-317, doi:10.1016/j.cplett.2004.12.035.
179. Wei, L.; Zhang, Y. Covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes via one-electron reduction of benzophenone by potassium. *Chemical Physics Letters* **2007**, *446*, 142-144, doi:10.1016/j.cplett.2007.08.048.
180. Kennet A. Rubinson, J.F.R. *Análisis Instrumental (Spanish Edition)*, 1st ed.; Pearson Publications Company: 2001.
181. Pretsch E; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure determination of organic compounds, Tables of spectral data, Fourth, Revised and Enlarged Edition*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2009; p. 443.
182. Franz, M.; Arafat, H.A.; Pinto, N.G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* **2000**, *38*, 1807-1819, doi:10.1016/S0008-6223(00)00012-9.
183. Wang, Y.; Zhao, H.; Zhao, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for

- the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *164*, 396-406, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.047.
184. Zhang, L.; Nie, Y.; Hu, C.; Qu, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, *125*, 418-424, doi:10.1016/j.apcatb.2012.06.015.
185. Kong, S.-H.; Watts, R.J.; Choi, J.-H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere* **1998**, *37*, 1473-1482, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00137-4.
186. Huang, H.H.; Lu, M.C.; Chen, J.N. Catalytic Decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research* **2001**, *35*, 2291-2299, doi:10.1016/S0043-1354(00)00496-6.
187. Li, K.; Zhao, Y.; Janik, M.J.; Song, C.; Guo, X. Magnetic mesoporous Fe₃O₄/C/Cu composite as Fenton-like catalysts. *Applied Surface Science* **2017**, *396*, 1383-1392, doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.170.
188. Costa, R.C.C.; Leles, M.d.F.F.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Rios, R.R.V.A.; Silva, C.N.; Lago, R.M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe_{3-x}M_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. *Catalysis Communications*. **2003**, *4*, 525-529, doi:10.1016/j.catcom.2003.08.002.
189. Deng, J.; Jiang, J.; Zhang, Y.; Lin, X.; Du, C.; Xiong, Y. FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 468-473, doi:10.1016/j.apcatb.2008.04.029.
190. Tian, X.; Liu, Y.; Chi, W.; Wang, Y.; Yue, X.; Huang, Q.; Yu, C. Catalytic Degradation of Phenol and p-Nitrophenol Using Fe₃O₄/MWCNT nanocomposites as heterogeneous Fenton-like catalyst. *Water, Air&Soil Pollution* **2017**, *228*, 1-12, doi:10.1007/s11270-17-3485-3.
191. Rodriguez, A.; Ovejero, G.; Sotelo, J.L.; Mestanza, M.; Garcia, J. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 498-505, doi:10.1021/ie901212m.
192. I. Sirés, J.A.G., R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas. Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide. *Journal of Electrochemical Society*. **2006**, *153*, D1-D9.
193. L. Yang, L.E.Y., M.B. Ray. Degradation of paracetamol in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Water Research* **2008**, *42*, 3480-3488.
194. Pereira, M.F.R.; Soares, S.F.; Orfao, J.J.M.; Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon* **2003**, *41*, 811-821, doi:10.1016/S0008-6223(02)00406-2.
195. Yaya, A.; Ewels, C.P.; Wagner, P.; Suarez-Martinez, I.; Tekley, A.G.; Jensen, L.R. Purification of single-walled carbon nanotubes. *The European Physical Journal Applied Physics* **2011**, *54*, 10401/10401-10401/10407, doi:10.1051/epjap/2011100482.
196. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 833-840, doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.
197. Hou, P.; Liu, C.; Tong, Y.; Xu, S.; Liu, M.; Cheng, H. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. *Journal of Materials Research* **2001**, *16*, 2526-2529, doi:10.1557/JMR.2001.0346.
198. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1379-1389, doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9.
199. Szymański, G.S.; Karpiński, Z.; Biniak, S.; Świąłowski, A. The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of

- oxidized activated carbon. *Carbon* **2002**, *40*, 2627-2639, doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00188-4.
200. Guo, J.; Lua, A.C. Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants. *Materials Letters* **2002**, *55*, 334-339, doi:https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00388-9.
201. Otake, Y.; Jenkins, R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon* **1993**, *31*, 109-121, doi:https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90163-5.
202. Hu, Z.; Srinivasan, M.P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *43*, 267-275, doi:https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00355-3.
203. Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A.n.F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Carrasco-Marín, F.; Fierro, J.L.G. Influence of carbon–oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons. *Carbon* **2003**, *41*, 1157-1167, doi:https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00023-X.
204. Amirnasr, M.; Schenk, K.J.; Meghdadi, S. Synthesis and characterization of trans-[Co(III)(bpb)(amine)₂]X (X=NCS, ClO₄). X-ray crystal structure of trans-[Co(III)(bpb)(pyrrolidine)₂]NCS·0.5H₂O containing intermolecular N H···O C hydrogen-bonding. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *338*, 19-26, doi:https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)00906-4.
205. Jubert, C.; Mohamadou, A.; Gerard, C.; Brandes, S.; Tabard, A.; Barbier, J.-P. Copper(II) and nickel(II) complexes of pyridylamido hexadentate ligands: chemical speciation and spectroscopic studies. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 900-907, doi:10.1016/S1387-7003(03)00139-4.
206. Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *A464*, 151-156, doi:10.1016/j.msea.2007.02.091.
207. Jiang, L.; Gao, L.; Sun, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid&Interface Science* **2003**, *260*, 89-94, doi:10.1016/S0021-9797(02)00176-5.
208. Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnouille, C.; Jerome, R. Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes. *Polymer* **2004**, *45*, 6097-6102, doi:10.1016/j.polymer.2004.06.050.
209. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; Herrera Fernández A.; Martínez Álvarez Kretzer, M.n. *Métodos espectroscópicos en química orgánica*, 2^a ed. act. y amp. ed.; Síntesis: Madrid, 2005.
210. Dai, K.; Peng, T.; Ke, D.; Wei, B. Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125603, doi:10.1088/0957-4484/20/12/125603.
211. Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.-K.; Sun, X.; Ding, Z. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 744-745, doi:10.1021/ja0669070.
212. Kim, P.; Odom, T.W.; Huang, J.-L.; Lieber, C.M. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states. *Physical Review Letters* **1999**, *82*, 1225-1228, doi:10.1103/PhysRevLett.82.1225.
213. Chiang, I.W.; Brinson, B.E.; Smalley, R.E.; Margrave, J.L.; Hauge, R.H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 1157-1161, doi:10.1021/jp003453z.

214. Shen, J.; Hu, Y.; Qin, C.; Li, C.; Ye, M. Dispersion behavior of single-walled carbon nanotubes by grafting of amphiphilic block copolymer. *Composites, Part A* **2008**, *39A*, 1679-1683, doi:10.1016/j.compositesa.2008.07.012.
215. Dyke, C.A.; Tour, J.M. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions. *Nano Letters*. **2003**, *3*, 1215-1218, doi:10.1021/nl034537x.
216. Bahr, J.L.; Yang, J.; Kosynkin, D.V.; Bronikowski, M.J.; Smalley, R.E.; Tour, J.M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6536-6542, doi:10.1021/ja010462s.
217. Barrios-Bermudez, N.; Santos-Granados, J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Porous alkaline-earth doped multiwall carbon nanotubes with base catalytic properties. *Catalysis Letters*. **2019**, *149*, 2279-2290, doi:10.1007/s10562-019-02807-6.
218. Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R.M.; Lopez-Peinado, A.J. Alkaline carbons as effective catalysts for the microwave-assisted synthesis of N-substituted-gamma-lactams. *Applied Catalysis, A* **2011**, *398*, 73-81, doi:10.1016/j.apcata.2011.03.017.
219. Varma, S.; Rempe, S.B. Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions. *Biophysical Chemistry* **2006**, *124*, 192-199, doi:10.1016/j.bpc.2006.07.002.
220. Mahler, J.; Persson, I. A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 425-438, doi:10.1021/ic2018693.
221. Azam, S.S.; Hofer, T.S.; Randolf, B.R.; Rode, B.M. Hydration of sodium(i) and potassium(i) revisited: a comparative QM/MM and QMCF MD simulation study of weakly hydrated ions. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 1827-1834, doi:10.1021/jp8093462.
222. Novikov, A.G.; Rodnikova, M.N.; Savostin, V.V.; Sobolev, O.V. The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering. *Journal of Molecular Liquids* **1999**, *82*, 83-104, doi:10.1016/s0167-7322(99)00044-6.
223. Tamura, Y.; Yamaguchi, T.; Okada, I.; Ohtaki, H. An x-ray-diffraction study on the structure of concentrated aqueous cesium iodide and lithium iodide solutions. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **1987**, *42*, 367-376, doi:10.1515/zna-1987-0405.
224. Frolov, A.I.; Rozhin A.G.; Fedorov M.V. Ion interactions with carbon nanomaterial surfaces in aqueous and non-aqueous solutions: understanding the molecular mechanism, *Chemical Physics Letters* **2010**, *11*, 2612-2616.
225. Marcus, Y. Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 1346-1370, doi:10.1021/cr8003828.
226. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed Editor-in-Chief: David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press/Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL. 2006. 2608 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0487-3. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 724-724, doi:10.1021/ja069813z.
227. Yu, H.; Whitfield, T.W.; Harder, E.; Lamoureux, G.; Vorobyov, I.; Anisimov, V.M.; MacKerell, A.D., Jr.; Roux, B. Simulating monovalent and divalent ions in aqueous solution using a drude polarizable force field. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 774-786, doi:10.1021/ct900576a.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO 1. Recta de calibrado de paracetamol determinada por UV-VIS

La recta de calibrado del paracetamol se calculó preparando una disolución madre de paracetamol con una concentración determinada y conocida de 100 mg/L, y a partir de esta haciendo diferentes disoluciones más diluidas, con unas concentraciones también conocidas que se utilizaron como disoluciones patrón. Se midieron las absorbancias de estas disoluciones patrón utilizando un espectrofotómetro UV-Visible. Con los datos obtenidos se hizo la representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración, obteniéndose la ecuación de la recta tipo:

$$y = a + bx$$

Siendo “y” las absorbancias obtenidas en el espectrofotómetro, “a” la ordenada en el origen, “b” la pendiente y “x” las concentraciones de las disoluciones patrón.

Las absorbancias se midieron a una longitud de onda de 243 nm. Los valores de concentración y absorbancia se muestran en la tabla A.1.

Tabla A.1. Valores de concentración de paracetamol y absorbancia medida.

Concentración (M)	Absorbancia
0	0,1062
6,880E-06	0,1739
1,376E-05	0,2393
2,064E-05	0,3128
2,752E-05	0,3788
4,128E-05	0,5040
3,44E-06	0,1413
3,440E-05	0,4268

Con estos datos se obtuvo la recta representada en la Figura A.1.

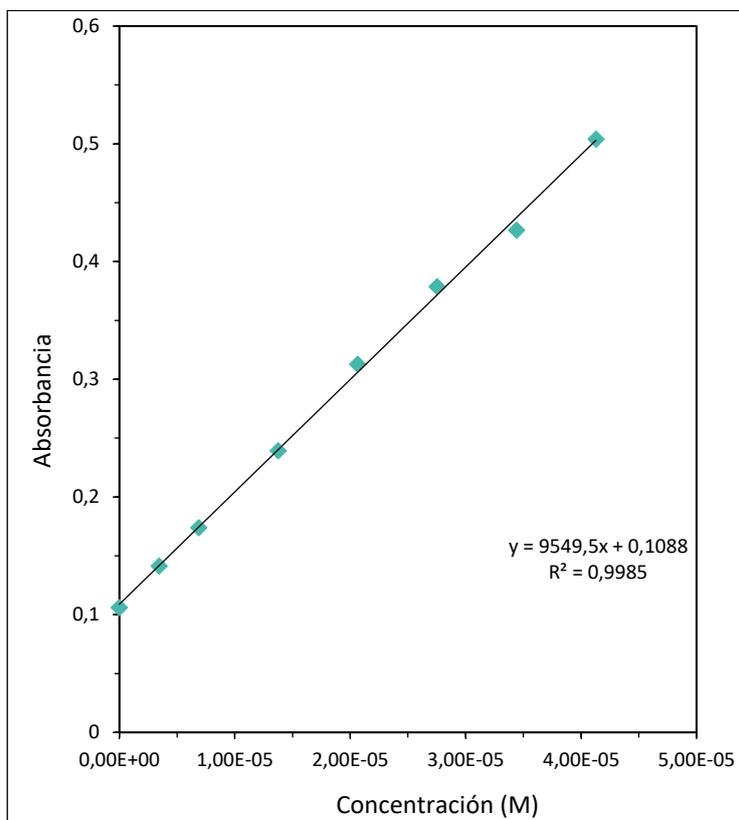


Figura A.1. Recta de calibrado de paracetamol mediante UV-Vis.

ANEXO 2. Recta de calibrado de paracetamol determinada por HPLC

La recta de calibrado del paracetamol se calculó preparando una disolución madre de paracetamol con una concentración determinada y conocida de 100 mg/L, y a partir de esta haciendo diferentes disoluciones más diluidas, con unas concentraciones también conocidas que se utilizaron como disoluciones patrón. Se midieron las concentraciones mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Con los datos obtenidos se hizo la representación gráfica del área frente a la concentración, obteniéndose la ecuación de la recta tipo:

$$y = a + bx$$

Siendo “y” las áreas obtenidas en el HPLC, “a” la ordenada en el origen, “b” la pendiente y “x” las concentraciones de las disoluciones patrón. Los valores de concentración y área se muestran en la tabla A.2.

Tabla A.2. Concentración de paracetamol y área determinada por HPLC.

Concentración (M)	Área
2,64E-05	482,4
1,58E-05	311,0
1,32E-05	254,8
9,80E-06	201,5
6,60E-06	151,8
3,30E-06	99,7
1,65E-06	73,7
1,32E-07	41,0

Con estos datos se obtuvo la recta representada en la Figura A.2.

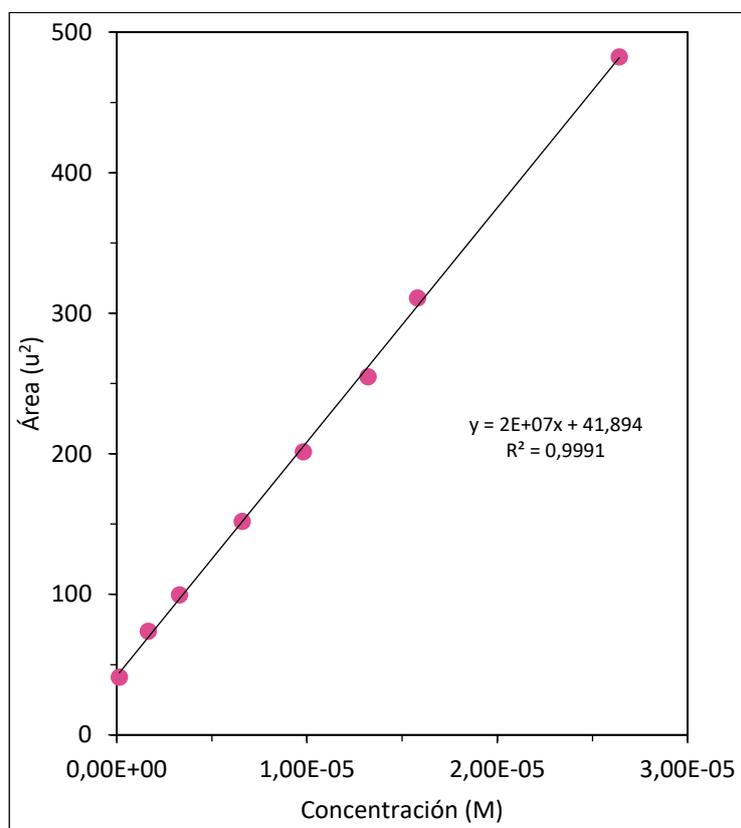


Figura A.2. Recta de calibrado de paracetamol mediante HPLC.

ANEXO 3: Recta de calibrado de H₂O₂ complejada con oxisulfato de titanilo determinada por UV-VIS.

La recta de calibrado del H₂O₂ se calculó preparando una disolución madre de H₂O₂ con una concentración determinada y conocida de 0,1 mol/L, y a partir de esta haciendo diferentes disoluciones más diluidas con unas concentraciones también conocidas, que se utilizaron como disoluciones patrón. Se midieron las absorbancias de estas disoluciones patrón utilizando un método instrumental con un espectrofotómetro UV-Visible. Con los datos obtenidos se hizo la representación gráfica del área frente a la concentración, obteniéndose la ecuación de la recta tipo:

$$y = a + bx$$

Siendo “y” la absorbancia, “a” la ordenada en el origen, “b” la pendiente y “x” las concentraciones de las disoluciones patrón.

Se mezcló 1 mL de cada disolución con 2 mL de una disolución de ácido sulfúrico 0,5 M y 200 µL de oxisulfato de titanilo comercial. Se obtuvo un volumen total de 3,2 mL; de éstos se extrajeron 2 mL y se diluyeron hasta 10 mL con agua MiliQ. Las diferentes concentraciones de agua oxigenada se midieron mediante espectroscopia UV-vis a una longitud de onda $\lambda = 405$ nm. Los valores de concentración y área se muestran en la tabla A.3 y la recta de calibrado se representa en la Figura A.3.

Tabla A.3. Valores de concentración de H₂O₂ y absorbancia medida.

Concentración (M)	Absorbancia
0	0
1,25E-04	0,1405
2,50E-04	0,2409
3,13E-04	0,2683
6,25E-04	0,4801
9,38E-04	0,7007
1,25E-03	0,8996

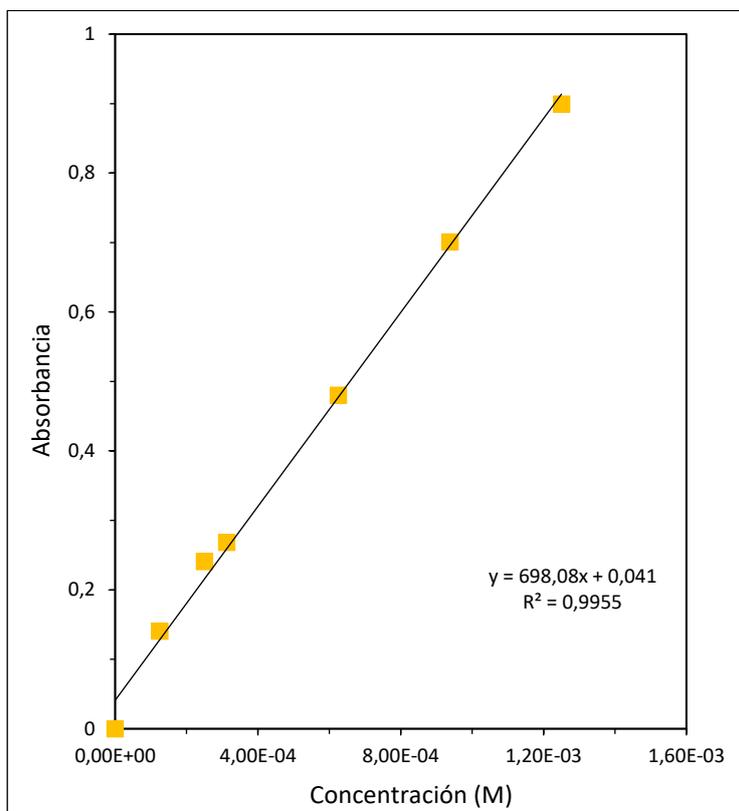


Figura A.3. Recta de calibrado de H_2O_2 mediante UV-Vis.

APÉNDICE DOCUMENTAL

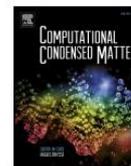
AD 1 Molecular dynamics simulation of the adsorption of alkali metal cations on carbon nanotube surface

Computational Condensed Matter 16 (2018) e00357



Contents lists available at ScienceDirect

Computational Condensed Matter

journal homepage: <http://ees.elsevier.com/cocom/default.asp>

Molecular dynamics simulation of the adsorption of alkali metal cations on carbon nanotubes surfaces

I. Lado Touriño^{a,*}, N. Barrios-Bermúdez^a, A. Cerpa-Naranjo^a, M.L. Rojas-Cervantes^b^a Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670, Madrid, Spain^b Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, Madrid, 28040, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 March 2018
 Received in revised form
 6 December 2018
 Accepted 7 December 2018

Keywords:

Carbon nanotubes
 Molecular dynamics
 Adsorption
 Alkali cation
 Catalysis

ABSTRACT

In a previous work, we prepared multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) impregnated with alkali metals and when characterized by different techniques, we observed that the incorporation of Cs to the MWCNTs by impregnation with Cs acetate was produced to a lesser extent than for the rest of alkali metal (Li, Na and K) acetates. In order to explain these results, in this paper we present classical molecular dynamics (MD) simulations of alkali metal cation (Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+) adsorption on the surface of a (6,6) CNT functionalized with carboxylate groups. We study the time evolution of the distance between the alkali cations and the CNT surface, the oxygen-cation radial distribution functions, the structure of the first hydration shell, the diffusion coefficient of the cations and the interaction energies with the CNT. We conclude that the high mobility of the Cs^+ cation as well as the small electrostatic interaction with the functional groups of the CNT surface could explain its lesser adsorption, when compared with the other three alkali metal cations, agreeing with the results of the lower incorporation of Cs to the MWCNTs observed by the different characterization techniques.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The manufacture and functionalization of carbon nanotubes (CNTs) has aroused a great interest in the last two decades, because their exceptional electronic, chemical, and mechanical properties [1–3] that make them suitable materials for use in different research fields, including catalysis [4,5]. In order to be applied as catalysts or catalytic supports, their surface and physicochemical properties can be tuned by incorporating heteroatoms (mainly N) or functionalities, as well as by doping or impregnation with different metals with acid or basic character.

Recently, our investigation group has synthesized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) impregnated with alkali metals, which have proven to be very active in the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and compounds with active methylene groups, a C-C bond forming reaction of great interest in the field of organic synthesis [6].

The catalysts were prepared by wetness impregnation with alkali acetates (Li, Na, K, Cs) (metal loading of 6 wt%) and subsequent pyrolysis of commercial MWCNTs (denoted as CNTs for the sake of

brevity) previously oxidized with nitric acid. The catalysts were denoted as CNTOM (M = Li, Na, K, Cs). By studying the samples by different characterization techniques, we observed that the impregnation with the Cs salt was produced to a lesser extent than for the rest of alkali metals. In this sense, the metal content determined by measuring the residue of the samples by thermogravimetric analysis (TGA) in air, shown in Table 1, supports this affirmation. Thus, by assuming that the final residue corresponds to the content in M_2O oxide, the measured metal amounts were very close to the theoretical ones (6%), with the exception of Cs, which was incorporated only in approximately half of the theoretical amount. Therefore, the impregnation with the Cs acetate seems to have occurred to a lesser extent.

The crystalline structures of the samples were determined by x-ray diffraction (XRD), and the phases corresponding to the carbonates Li_2CO_3 and Na_2CO_3 , were detected in the CNTOLi and CNTONa samples, respectively. In the case of CNTOK, the bicarbonate phase, KHCO_3 , was formed. However, no metallic phase was detected in the diffractogram of CNTOCs. The lower amount of Cs incorporated (as determined by TGA) may be responsible for a higher dispersion and the formation of crystallite size lower than 4 nm not being detected by the XRD technique.

With respect to the textural properties, the changes produced in

* Corresponding author.

E-mail address: arisbel.cerpa@universidadeuropea.es (I.L. Touriño).

Table 1

Residue and metal amount values determined by TGA in air. The first row shows the values corresponding to the non-impregnated oxidized CNT.

	Residue (wt %)	M ₂ O (%)	M (%)
CNTO	0.56	—	—
CNTOLi	13.5	12.94	6
CNTONa	8.9	8.34	6.1
CNTOK	7.6	7.04	5.8
CNTOCs	4.0	3.44	3.2

the impregnated samples showed that the interaction of the alkali ions with the walls of the CNTs occurred, leading mainly to a blockage of micropores and small mesopores by the metallic phase. Once again, the results showed that the interaction was produced to a lesser extent in the case of Cs. Thus, the peak centered around 3.2 nm in the BJH curve of CNTO (see Fig. 2, reference 6) was not observed in the BJH curves of CNTOM (with M = Li, Na, K), probably because the smaller mesopores were blocked by the metallic carbonate or bicarbonate phases formed after the pyrolysis process. As explained above, these compounds were detected by XRD and their crystallite sizes, determined by Scherrer equation, were of the same order of magnitude than those of the mesopores. On the contrary, the BJH curve for CNTOCs was very similar to that of CNTO, showing the peak centered around 3.2 nm, which seems to indicate a weaker interaction between the Cs cations and the CNTs walls during the impregnation process.

By comparing the ATR-FTIR spectra of the alkaline CNTs with the spectrum of CNTO [6], we observed the appearing of new bands and the shift of the previously existing ones, indicating an interaction between the alkali cations and the walls of the CNTs. However, the FTIR spectrum of CNTOCs was very similar to that of CNTO, which leads to the same conclusion as those derived from the other experimental techniques.

Considering the fact of the lowest impregnation of the CNTs with the Cs salt when compared with the other three alkali metals, we carried out molecular modelling simulations aimed at investigating and explaining the different adsorption behavior of this cation. Although the characterization results were obtained for the samples after wet impregnation and subsequent pyrolysis, we think that the first step of the impregnation process is the adsorption of the cations on the CNT surface. The degree to which this process occurs will certainly influence the amount of alkali metal incorporated into the final samples.

There are numerous studies of both alkali metal and alkali metal cations adsorption on CNTs surfaces using quantum mechanical methods [7–13]; however, only a few authors have reported classical MD simulations to address this subject [14–16]. In addition, most of these studies focused on pristine CNTs or adsorption of cations located inside CNTs [17–19]. In this work, we present classical MD calculations of the adsorption of four alkali metal cations (Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺) on the surface of a (6,6) CNT functionalized with carboxylate groups. We used the information obtained from radial distribution functions, coordination numbers, first hydration shell structure, diffusion coefficients and energy differences between final and initial configurations to explain our previous experimental results.

2. Theoretical methods and model systems

We performed the calculations using the Forcite module as implemented in the Materials Studio software [20]. The adsorption behavior of the alkali cations on the CNT surface was investigated by MD simulations in the NVT ensemble at 298 K using a time step of 1 fs. The temperature was regulated using a Nosé-Hoover

thermostat [21]. The COMPASSII force field [22] was used to describe energy interactions, as this force field is well suited to represent the structure of ionic liquids. The trajectories of the systems were recorded from runs of 500 ps after equilibration periods of 100 ps. Five independent simulations were run on each alkali cation with samples collected for analysis every 5 ps. The results are presented as average values obtained from these five trajectories.

The diffusion coefficients *D* of the alkali cations were derived from the slope of the mean squared displacement (MSD) versus time plots assuming Fickian diffusion (see equation (1)) [23,24].

$$MSD = \sum_{i=1}^N \langle (ri(t) - ri(0))^2 \rangle = 6.D.t \quad (1)$$

The systems used in the calculations consisted of a (6, 6) armchair CNT (length = 12 Å, diameter = 8.1 Å) solvated with 790 water molecules and placed in the center of a periodic cell of 30 × 30 × 30 Å³. We used a single walled CNT for reasons of computational efficiency. The number of water molecules as the interaction between the alkali cations and the CNT takes place on the external surface of the CNTs, we consider that a simpler model could suffice to represent the adsorption process while saving computational time. The CNT surface was modified by introducing four carboxylate groups in random positions. Initially, ten alkali cations, which is equivalent to a concentration of 0.6 M, were placed at different points of the periodic cell far apart from the CNT surface (Fig. 1). The CNT position was kept fixed during the whole simulation time while the cations and water molecules were allowed to move freely.

3. Results

3.1. Cation-carboxylate oxygen distance

The evolution of the mean distance between the cations and the oxygen atoms of the carboxylate groups was followed during the simulation time. The mean results are shown in Fig. 2. Only those final configurations containing alkali cations being less than 4 Å from the oxygen atoms were taken into consideration to make this graph. It is important to highlight that during the simulation

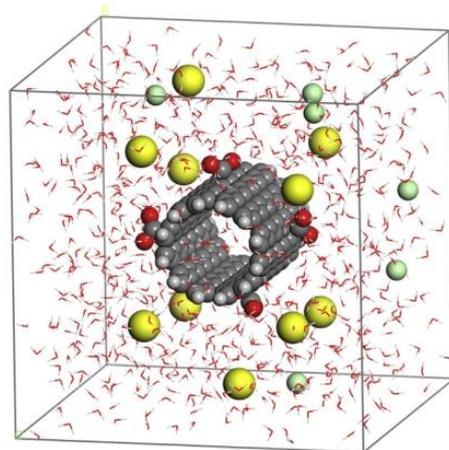


Fig. 1. Initial model system. Yellow and green balls represent alkali cations and chloride anions, respectively. Water molecules are shown as thin lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

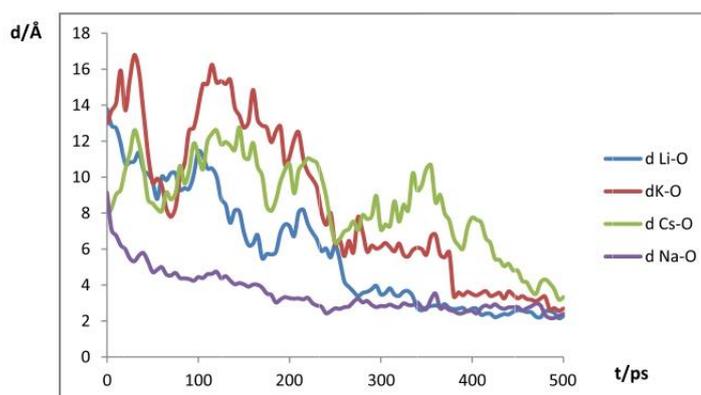


Fig. 2. Time evolution of the mean distance between the alkali cations and the carboxylate oxygen.

process, not all the cations approached the CNT surface and stuck to it. The higher or lesser facility of the adsorption process was dependent on the cation: K^+ and Cs^+ cations seemed to have a greater mobility than Li^+ and Na^+ . Na^+ and Li^+ cations reached their final equilibrium position at about 250 ps and 350 ps, respectively. K^+ and Cs^+ showed a much more dynamical behavior although some K^+ cations fixed to the carboxylate groups towards the end of the simulation and remained bonded to them (see Fig. 2). Cs^+ cations kept constantly moving and changing its position during the whole simulation time and seemed to be less strongly attracted by the carboxylate groups than the other alkali cations considered in this study.

A typical final snapshot of one of the simulations showing three Na^+ ions interacting with the carboxylate groups of the CNT surface is shown in Fig. 3. When one compares the final positions of the cations shown in this figure with those shown in Fig. 1, it is clear that they have moved towards the surface of the CNT over time. Some of them have been attracted by the negative charge of the carboxylate groups on the CNT surface and remain bonded to them until the end of the simulation.

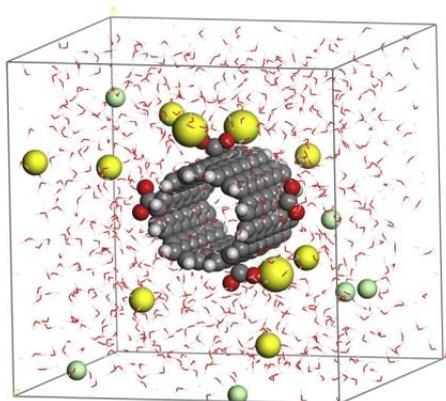


Fig. 3. Final position of a system containing Na^+ ions. The cations bonded to the carboxylate groups are shown as bigger yellow balls. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

3.2. Radial distribution function

The radial distribution functions (RDFs) of the cations-oxygen atoms of the carboxylate groups are shown in Fig. 4. Li^+ and Na^+ show intense and well-defined first peaks at 1.63 and 1.95 Å, respectively. The height of the first peak is smaller for K^+ and much smaller in the Cs^+ case. There is also an increase in the peak width when increasing cation size.

The RDFs of the cations-oxygen atoms of water molecules are shown in Fig. 5. Once again, the height of the first peak diminishes and its width increases when increasing cation size.

To gain a deeper understanding of the interactions between cations and oxygen atoms, the coordination number N in the first shell around the cation, is determined by integrating $g(r) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr$ from $r = 0$ up to the first minimum of $g(r)$ beyond the origin. The average values obtained from the graphs in Fig. 5 (Table 2) show that N increases with the increase of the cation size.

The first hydration shell of the cations is presented in Fig. 6. For simplicity, only some hydrated structures are depicted. The cations immersed in bulk water and far from the CNT surface show a higher number of water molecules in their first hydration shell than those that are closer to the CNT surface. This is especially true for the larger cations, which prefer to desolvate and coordinate to more than one carboxylate oxygen atom when approaching the CNT surface.

3.3. Diffusion coefficients (D)

Diffusion coefficients of the cations are calculated using the MSD analysis according to equation (1) (see above) and they are shown in Table 3, together with their experimental and effective diffusion coefficients. The MSD was calculated over 500 ps of simulation time and D was extracted from the slope of the linear part of the plot (linear relations were got up to 450 ps for all cations). As an example, the MSD versus time plot obtained for the Cs^+ ion is shown in Fig. 7. From this plot, we can conclude that there is a linear relationship between MSD and time, which means that cations diffusion, follows Fick's law. Similar plots are obtained for the other alkali metals and are not shown here for the sake of simplicity.

3.4. Potential energy study

To gain a deeper insight into the differences found for the alkali cations, the potential energy of each configuration was calculated.

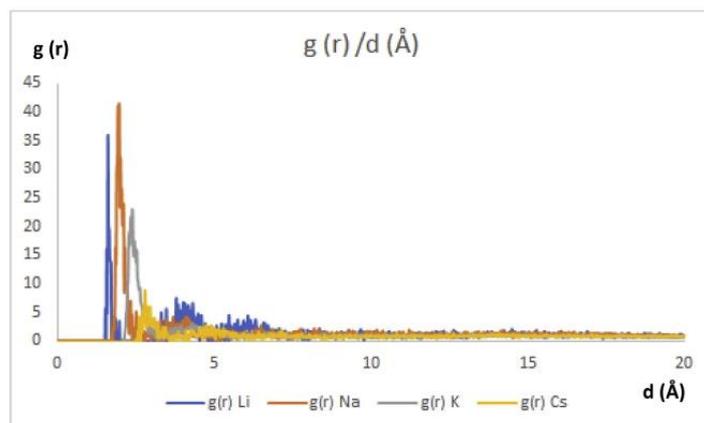


Fig. 4. Cation-carboxylate oxygen RDF. First peak position: 1.63 Å (Li^+), 1.95 Å (Na^+), 2.41 Å (K^+), 2.81 Å (Cs^+).

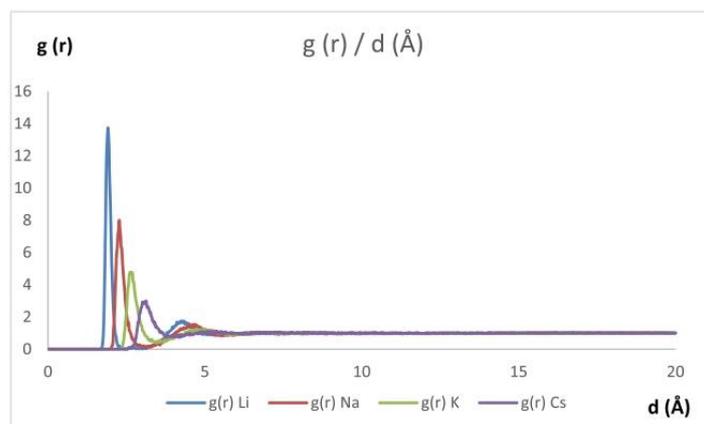


Fig. 5. Cation-water oxygen RDF. First peak position: 1.91 Å (Li^+), 2.27 Å (Na^+), 2.67 Å (K^+), 3.11 Å (Cs^+).

Table 2
Coordination number N of alkali cations obtained from the calculations.

Cation	N
Li^+	2.4
Na^+	3.2
K^+	4.1
Cs^+	5.7

This energy includes bonded terms to describe interactions between atoms that are linked by covalent bonds and non-bonded terms that include electrostatic and Van der Waals forces. As during our study no bonds are formed or destroyed, we are mainly interested in the non-bonded terms, which are responsible for the adsorption process.

The time evolution of the potential energy is shown in Fig. 8. These graphs show the behavior of only one of the trajectories of each type of cation and do not represent mean values. The potential energy for all the trajectories show a similar trend and are not shown here for simplicity.

The time evolution of the nonbonded energy is shown in Fig. 9.

Mean values of potential, nonbonded, electrostatic and Van de Waals energies of initial and final structures are shown in Table 4. These mean energies are calculated from all the trajectories. The energy difference between final and initial configurations for each energy term is also shown.

Although the energy values are dependent on the chemical nature of each system, the plots in Figs. 8 and 9 show a similar trend in all cases: both potential energy and nonbonded energy decrease in passing from the initial state to the final state.

4. Discussion

To understand the cause of our previous experimental results, obtained from the characterization of the samples, we have studied both static and dynamical properties of four hydrated alkali cations in the presence of a CNT functionalized with carboxylate groups. We have found that the evolution over time of the distance between cations and carboxylate oxygen atoms decreases with simulation time and shows that Na^+ is the first ion to reach an equilibrium position close to the carboxylate groups at about

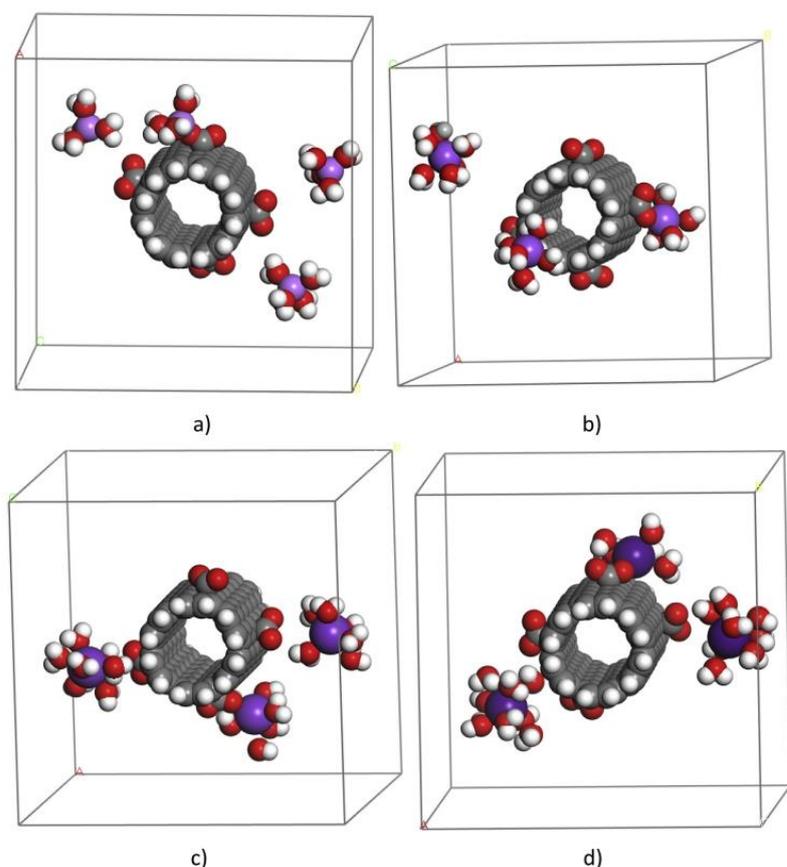


Fig. 6. First hydration shell of: a) Li^+ , b) Na^+ , c) K^+ , d) Cs^+ .

Table 3

Calculated (this work), experimental and effective diffusion coefficients of alkali cations.

Cation	Dcalc (cm^2/s)	Dexp (cm^2/s)	Deff ($\text{cm}10^{-5}/\text{s}$)
Li^+	1.95×10^{-5}	1.03×10^{-5}	1.53×10^{-5}
Na^+	2.05×10^{-5}	1.33×10^{-5}	1.68×10^{-5}
K^+	2.55×10^{-5}	1.98×10^{-5}	2.01×10^{-5}
Cs^+	2.75×10^{-5}	2.07×10^{-5}	2.05×10^{-5}

250 ps A final snapshot for this system obtained after 500 ps shows some of the Na^+ cations firmly bonded to the carboxylate groups of the CNT surface (Fig. 3). The time to bind to the CNT surface increases in the order: Na^+ (250 ps) < Li^+ (350 ps) < K^+ (380 ps) < Cs^+ (>500 ps). K^+ and above all Cs^+ show a higher mobility and the latter keeps constantly moving and changing its position during the whole simulation time. These results indicate that this cation seems to be less strongly attracted by the carboxylate groups than the other alkali cations considered in this study.

The analysis of the RDFs of the cation-carboxylate oxygen atoms show that the intensity of the first peak is higher for Li^+ and Na^+ cations, which highlights the better affinity of these two ions for the carboxylate oxygen atoms. The peak heights are higher at shorter distances because more ions are near the carboxylate groups. The

RDFs for these two cations are characterized by well-defined peaks, which could indicate more structured cation-oxygen arrangements. On the contrary, K^+ and specially Cs^+ cation, present a lower capacity of interaction as shown by the lower intensity of their first peaks. In addition, the location of their maxima, which fall at longer distances, as well as the width of their peaks (a more populated region is observed between the first and second peaks in their RDFs), indicate a less structured interaction with the carboxylate oxygen with respect to those established by the others alkali cations. We can draw similar conclusions from the analysis of the cation-water oxygen RDFs.

The experimental coordination numbers are larger than those calculated in this work. Reported experimental values are 4 (Li^+) [25,26], 5–6 (Na^+) [26,27], 5–7 (K^+) [26,27] and 7–9 (Cs^+) [28,29] although for the larger cations, the first hydration shell seems to be unstable and not well-defined [26]. The values shown in Table 2 are calculated from the RDFs for the oxygen atoms of water molecules and the contribution of the carboxylate oxygen to the coordination number is not included in this table. As each cation could bind to one or two carboxylate oxygen atoms, the total calculated coordination numbers are expected to be close to experimental values. It should also be taken into account that cations may partially desolvate when they reside closer to the CNT wall, and in fact, they do [30] (see Fig. 6). This phenomenon is more pronounced in the case

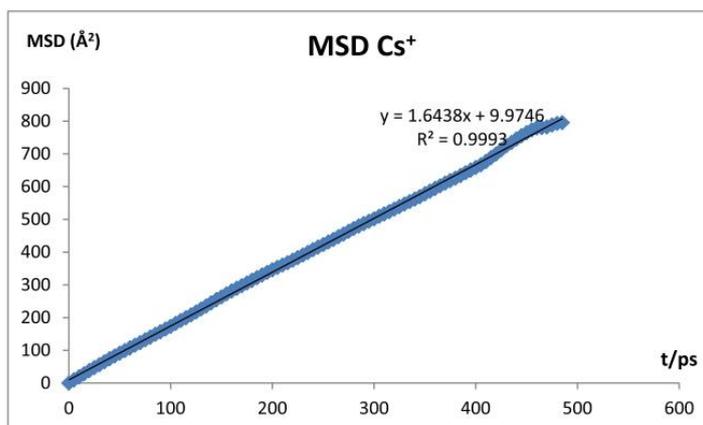


Fig. 7. MSD versus time plot for the Cs⁺ cation.

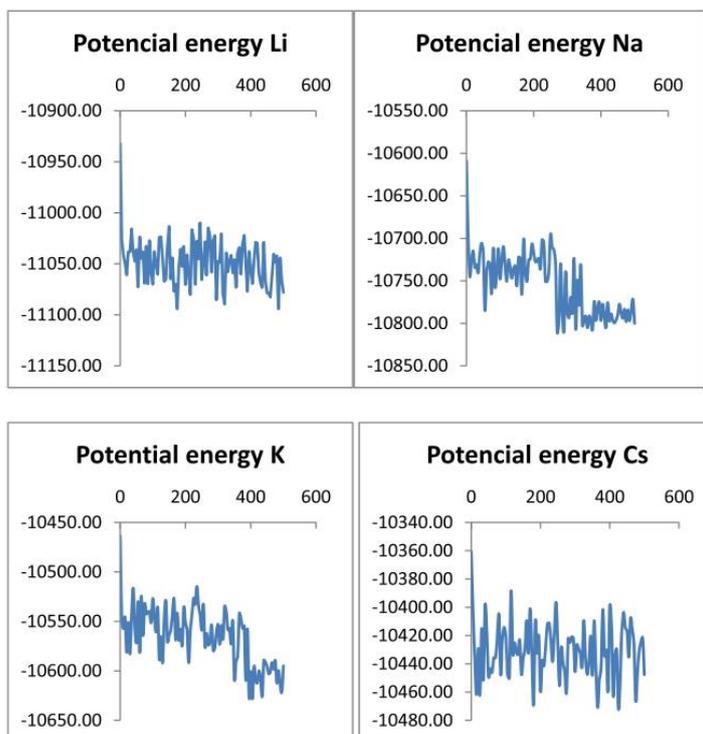


Fig. 8. Potential energy (kcal/mol) versus time (ps).

of the larger cations. This is also a contributing factor to the low coordination numbers obtained from the simulations when compared to those for solvated ions in bulk water. From Fig. 6, we can see that Li⁺ is clearly 4-coordinated with a well-defined tetrahedral structure whereas water molecules around the other three cations show arrangements that are more irregular. These results are in accordance with the concept of structure making and structure breaking ions [26,31]. As the rest of alkali ions are larger

and more weakly charged than Li⁺, the electrostatic interactions they establish with water are not so strong and the structure of their hydration shell is not well-defined. K⁺ and Cs⁺ are considered to be structure breakers and Li⁺ is a structure maker. Na⁺ holds an intermediate position [31] and can be considered as a weak structure maker. Furthermore, the bigger cations lose some of their coordination water when approaching the CNT surface.

The diffusion coefficients increase with increasing cation size

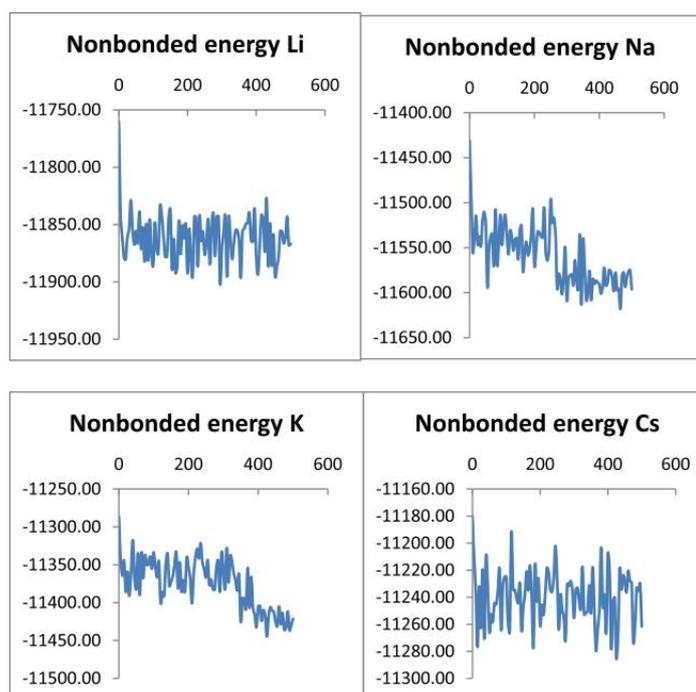


Fig. 9. Nonbonded energy (kcal/mol) versus time (ps).

Table 4

Mean potential and nonbonded energies of initial and final configurations. All values are expressed in kcal/mol.

ation		Potential Energy	ΔE (Potential)	Nonbonded Energy	ΔE (Nonbonded)	VdW Energy	ΔE (VdW)	Electrostatic Energy	ΔE Elect.
Li	initial	-10999.913		-11834.134		2873.491		-14679.787	
	final	-11109.645	-109.32	-11936.702	-102.568	2805.500	-67.991	-14714.364	-34.577
Na	initial	-10670.826		-11495.500		2699.629		-14167.123	
	final	-10810.414	-139.588	-11623.661	-111.764	2664.85	-35.444	-14246.455	-79.332
K	initial	-10516.199		-11344.610		2739.075		-14055.196	
	final	-10655.799	-139.600	-11480.428	-135.818	2632.427	-106.648	-14085.082	-29.886
Cs	initial	-10434.840		-11262.220		2751.730		-13984.531	
	final	-10553.710	-118.869	-11374.270	-112.053	2656.964	-94.766	-14001.818	-17.287

although they appear to be slightly overestimated when compared to experimental values [32,33]. This trend has also been noted by other authors using different computational models [33]. Limitations in the model and/or experimental measurements could explain these discrepancies. Experimentally, it is nearly impossible to measure the diffusion coefficient of isolated ions in solution as these values are obtained from conductivity measurements, which in turn depend on all the ionic species of a solution. Our results show a little improvement when compared to effective diffusion coefficients [33]. The highly ordered structures of the first shell of the smaller cations as well as their strong interaction with water increases their effective size and this leads to a decrease of the diffusion coefficient. In any case, we think that the faster dynamics of the heavier cations could be one of the reasons of the results presented in the sections above. The high mobility of the Cs^+ ions makes it difficult to bind to the carboxylate groups. They can approach the CNT surface during the simulation but move away from it a few picoseconds later.

From the analysis of the energy values, we can say that both potential energy and nonbonded energy decrease as the simulation proceeds. The evolution of the potential energy shows that final configurations are more stable than initial configurations. The adsorption process seems to be favored from an energetic point of view. This applies to all cases without exception although the extent of the interaction is dependent on the cation. The analysis of the energy difference values also supports this conclusion: final configurations, with the cations interacting with the carboxylate groups, are more stable than initial configurations. From the ΔE (potential) values shown in Table 4 we can affirm that Na^+ and K^+ show final states that are more stable than those of Li^+ and K^+ . However, these energy difference values are dependent on the choice of the initial positions. Slight differences in these positions could give rise to a different relative stability. The same holds for the nonbonded energy. Experimental results, radial distribution functions and dynamic behavior favors the adsorption of Li^+ and Na^+ over that of K^+ and Cs^+ . We think that the electrostatic force

between the positively charged cation and the negatively charged oxygen of the carboxylate group is the main driving force behind the adsorption process and we have chosen this parameter to support our conclusions. The last column in Table 3 shows that although all the electrostatic energy difference values are negative, Na⁺ presents the most favorable term. This energy difference decreases in the order: Na⁺ (−79.332) > Li⁺ (−34.577) > K⁺ (−29.886) > Cs⁺ (−17.287), which supports the behavior shown in Fig. 2 as well as the results evidenced by different experimental techniques.

In summary, from our results we can conclude that the cation affinity for the carboxylate oxygen atoms of the CNTs surface decreases in the order Na⁺ > Li⁺ > K⁺ > Cs⁺, especially for this last one, which could explain the low Cs amount incorporated in the CNTs.

5. Conclusions

We have presented predictions of the structural and dynamical properties of alkali metal cations in the presence of CNTs functionalized with carboxylic groups. We have shown that the attraction between the charged carboxylate groups of the CNTs surface and the cations decreases in the order Na⁺ > Li⁺ > K⁺ > Cs⁺. The high mobility of the Cs⁺ cation, reinforced by a disordered first hydration shell, as well as a lesser attractive electrostatic energy, may be the reasons why this cation is adsorbed onto the CNT surface to a lesser extent than the others, as evidenced by different characterization techniques.

Acknowledgements

This work was supported by the Universidad Europea de Madrid [grant number 2017/UEM09].

References

- [1] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon nanotubes: the route toward applications, *Science* 297 (2002) 787–792.
- [2] M. O'Connell, Carbon Nanotubes: Properties and Applications, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [3] P.J.F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [4] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A General* 253 (2003) 337–358.
- [5] P. Serp, E. Castillejos, Catalysis in carbon nanotubes, *ChemCatChem* 2 (2010) 41–47.
- [6] F.J. Delgado-Gómez, V. Calvino-Casilda, A. Cerpa-Naranjo, M.L. Rojas-Cervantes, Alkaline-doped multiwall carbon nanotubes as efficient catalysts for the Knoevenagel condensation, *Mol. Catal.* 443 (2017) 101–109.
- [7] G.H. Jeong, A.A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, Cesium encapsulation in single-walled carbon nanotubes via plasma ion irradiation: application to junction formation and ab initio investigation, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 075410–075416.
- [8] M. Khazaei, A.A. Farajian, G.J.H. Mizuseki, T. Hirata, R. Hatakeyama, Y. Kawazoe, Dynamical criteria for Cs ion insertion and adsorption at cap and stem of carbon nanotubes: ab initio study and comparison with experiment, *J. Phys. Chem. B* 108 (40) (2004) 15529–15535.
- [9] A. Udombach, T. Kercharoen, T. Osotchan, First principles study of Li and Li⁺ adsorbed on carbon nanotube: variation of tubule diameter and length, *Chem. Phys. Lett.* 406 (2005) 161–166.
- [10] D. Umadevi, G.N. Satri, Metal ion binding with carbon nanotubes and graphene: effect of chirality and curvature, *Chem. Phys. Lett.* 549 (2012) 39–43.
- [11] F. Hajiheidari, S.J. Hashemifar, B. Khoshnevisan, First-principle study of electronic, structural and magnetic properties of Ca-doped (5,5) single-walled carbon nanotubes, in: *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures, ICNS4*, 2012.
- [12] J. Beheshtiana, M.T. Baei, Z. Bagheri, A.A. Peyghand, Carbon nitride nanotube as a sensor for alkali and alkaline earth cations, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 699–706.
- [13] T.A. Pham, S.M. Golam Mortuza, B.C. Wood, E.Y. Lau, T. Ogitsu, S.F. Buchsbaum, Z.S. Siwy, F. Fornasiero, E. Schwegler, Salt solutions in carbon nanotubes: the role of cation-π interactions, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 7332–7338.
- [14] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, D. Papanikolaou, G. Froudakis, Theoretical study of alkaline metal cations in carbon nanotubes, *Re. Adv. Mater. Sci.* 11 (2006) 92–97.
- [15] Q. Shao, L. Huang, J. Zhou, L. Lu, L. Zhang, X. Lu, S. Jiang, K.E. Gubbins, W. Shen, Molecular simulation study of temperature effect on ionic hydration in carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1896–1906.
- [16] A. Frolov, A.G. Rozhin, M.V. Fedorov, Ion interactions with the carbon nanotube surface in aqueous solutions: understanding the molecular mechanisms, *ChemPhysChem* 11 (12) (2010) 2612–2616.
- [17] W. Choi, C.Y. Lee, M. Ham, S. Shimizu, M.S. Strano, Michael, Dynamics of simultaneous, single ion transport through two single-walled carbon nanotubes: observation of a three-state system, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2) (2011) 203–205.
- [18] S.H. Lee, Molecular dynamics simulation study for diffusion of Na⁺ ion in water-filled carbon nanotubes at 25°C, *Mol. Simulat.* 40 (2014) 335–340.
- [19] O.N. Samoylova, E.I. Calixte, K.L. Shuford, Molecular dynamics simulations of ion transport in carbon nanotube channels, *J. Phys. Chem. C* 119 (4) (2015) 1659–1666.
- [20] *Materials Studio*, 2018. Retrieved from, <http://accelrys.com>.
- [21] W.G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev.* 31 (1985) 1695–1697.
- [22] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R.L. Akkermans, S.H. Robertson, N.A. Spensley, S. Miller, S.M. Todd, COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, *J. Mol. Model.* 22 (2) (2016) 2047.
- [23] A. Einstein, A new determination of molecular dimensions, *Ann. Phys.* 19 (1906) 289–306.
- [24] A. Alexiadis, S. Kassinos, Molecular simulation of water in carbon nanotubes, *Chem. Rev.* 108 (2008) 5014–5034.
- [25] S. Barma, S.B. Rempe, Coordination numbers of alkali metal ions in aqueous solutions, *Biophys. Chem.* 124 (3) (2006) 192–199.
- [26] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 425–438.
- [27] S.S. Azam, T.S. Hofer, B.R. Randolph, B.M. Rode, Hydration of sodium(I) and potassium(I) revisited: a comparative QM/MM and QMCF MD simulation study of weakly hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 1827–1834.
- [28] A.G. Novikov, m. n: Rodnikova, V.V. Savostin, O.V. Sobolev, The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering, *J. Mol. Liq.* 82 (1999) 83–104.
- [29] Y. Tamura, T. Yamaguchi, I. Okada, H.Z. Ohtaki, An x-ray diffraction study on the structure of concentrated aqueous caesium iodide and lithium iodide solutions, *Naturforsch. Teil A* 42 (1987) 367–376.
- [30] A.I. Frolov, Ion interactions with carbon nanomaterial surfaces in aqueous and non-aqueous solutions, Doctoral dissertation, retrieved from, https://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DocumentServlet/28659/diss_frolov.PDF, 2011.
- [31] Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1346–1370.
- [32] D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., Taylor and Francis, BocaRaton, FL, 2007.
- [33] Y.H. Yu, T.W. Whitfield, E. Harder, G. Lamoureux, I. Vorobyov, V.M. Anisimov, A.D. MacKerell, B. Roux, Simulating monovalent and divalent ions in aqueous solution using a Drude polarizable force field, *J. Chem. Theor. Comput.* 6 (3) (2010) 774–786.

AD 2. Porous Alkaline-Earth Doped Multiwall Carbon Nanotubes with Base Catalytic Properties

Catalysis Letters (2019) 149:2279–2290
<https://doi.org/10.1007/s10562-019-02807-6>



Porous Alkaline-Earth Doped Multiwall Carbon Nanotubes with Base Catalytic Properties

N. Barrios-Bermúdez^{1,2} · J. Santos-Granados³ · V. Calvino-Casilda⁴ · A. Cerpa-Naranjo³ · M. L. Rojas-Cervantes¹

Received: 11 March 2019 / Accepted: 28 April 2019 / Published online: 4 May 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

Alkaline-earth doped multiwall carbon nanotubes, M-CNT (M = Mg, Ca, Sr, Ba) have been prepared by a combined method of ionic exchange and precipitation. The wide characterization of the solids by nitrogen adsorption, ATR–FTIR, thermal analysis, XRD, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, point of zero charge (PZC), and X-ray photoelectron spectroscopy shows that the incorporation of M to the CNTs has been successfully produced. The doping with the alkaline-earth cations causes a decrease in the S_{BET} value of the raw material, mainly due to the blockage of mesopores by the metal carbonate phase formed in most of cases. This metallic phase also contributes to the destabilization of the nanotubes by promoting their oxidation. According to PZC values, the acid character of oxidized CNTs changes to basic for the M-CNT series, Mg-CNT showing the highest PZC value. The basic properties of the catalysts have been tested in the C–C bond forming reaction of Knoevenagel, by carrying out the condensation of ethyl cyanoacetate with benzaldehyde or 4-methoxybenzaldehyde.

✉ M. L. Rojas-Cervantes
mrojas@ccia.uned.es

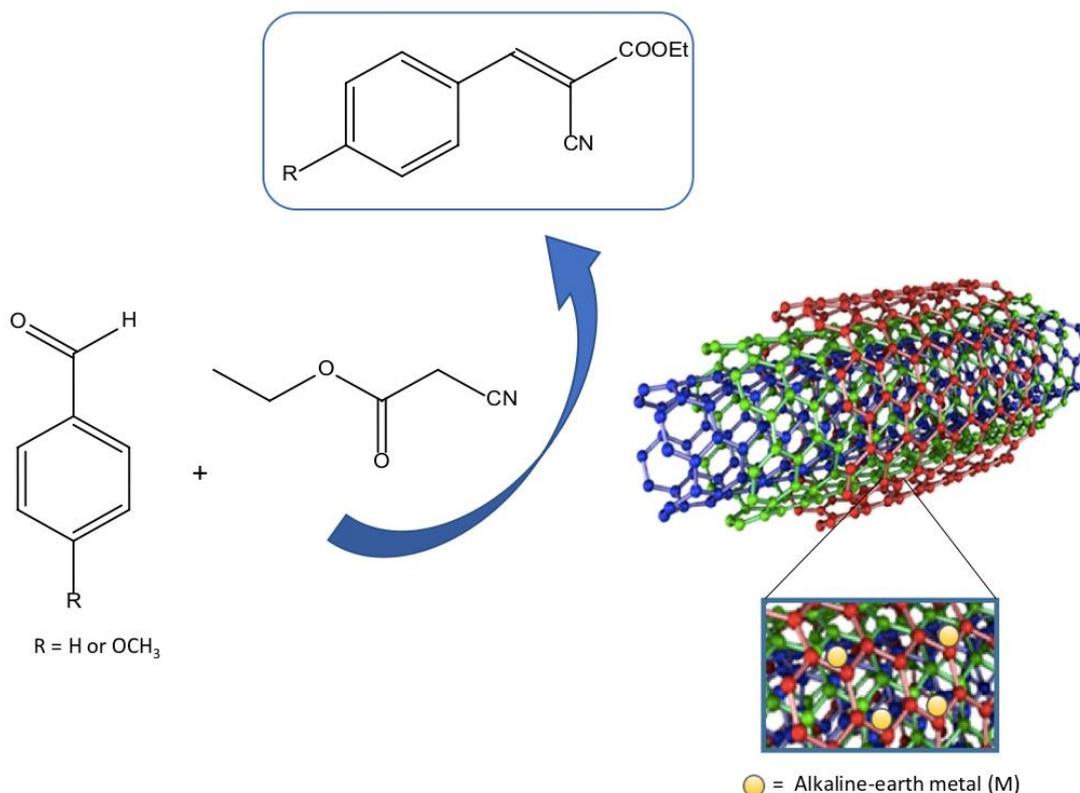
¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey nº 9, 28040 Madrid, Spain

² Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain

³ Departamento de Ingeniería Industrial y Aeroespacial, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain

⁴ Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, Control, Telemática y Química Aplicada a la Ingeniería, ETS de Ingenieros Industriales, UNED, c/ Juan del Rosal 2, 28040 Madrid, Spain

Graphical Abstract



Keywords Alkaline-earth doped carbon nanotubes · Surface and Bulk characterization · Base catalysts

1 Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) are fascinating materials [1], with excellent electronic, physical and chemical properties [2, 3], which find interesting applications in the field of catalysis as alternative supports to the conventional ones due to multiple reasons [4–6], among them their high surface active site to volume ratio, light mass density, high porosity, hollow structure and controlled pore size distribution. Additionally, the absence of microporosity eliminates diffusion and inter-particle mass transfer, leading to a high accessibility to the active phase. Furthermore, for multiwall CNTs (MWCNTs) their specific surface area and their internal diameter can be tuned according to the catalytic requirement.

In order to be used as catalysts, a wide variety of methods have been applied to deposit the active phase on CNTs [4, 5], thus obtaining decorated CNTs with different metals, mainly transition metals, which can be deposited on their

external surface [7, 8], in their inner cavity [9–11], or in both [12]. The choosing of the method depends on the final application of the material, as molecules and nanomaterials on the exterior walls of CNTs display different properties and chemical reactivities from those confined within CNTs.

With the purpose of modifying the acid or basic properties of the CNTs to be used as catalysts different functionalities or heteroatoms can be incorporated. Thus, the basic character can be enhanced by inserting nitrogen functional groups on the CNTs surface or synthesizing them in the presence of a source of nitrogen [13–16]. The blending of CNTs with metal oxides of basic character, such as ZnO, TiO₂, MgO among others [17] also confers basicity to the final material.

Between the reactions catalyzed via basic centres, Knoevenagel condensation has been widely used for the synthesis of key intermediates and final products [18–21]. However, this C–C bond forming reaction and the search for new

materials catalyzing the reaction still arouses great interest in the field of organic synthesis.

In this paper we report by the first time the synthesis of doped alkaline-earth MWCNTs, by ionic exchange between the protons of carboxylic groups of oxidized MWCNTs and the metal chlorides, and subsequent precipitation of the corresponding hydroxides on the walls of CNTs. The characterization of the catalysts by different techniques will allow to identify the influence of the oxidative functionalization, the pyrolysis and the metallic phase incorporated in the nanotubes on their textural and crystalline properties and on their catalytic activity in the Knoevenagel reaction between benzaldehyde (or a substituted benzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde) and ethyl cyanoacetate.

2 Experimental

2.1 Synthesis of the Catalysts

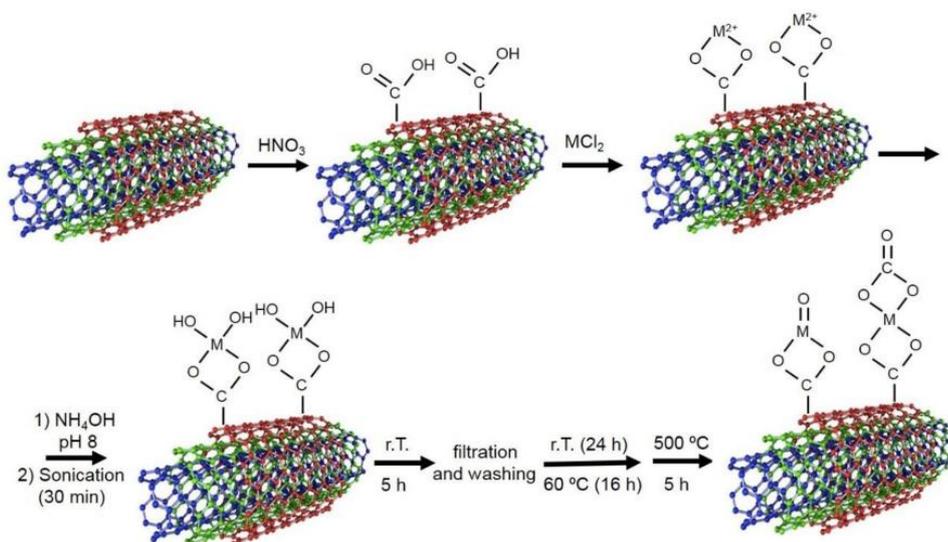
The multiwall carbon nanotubes (named as CNT herein) used as pristine material for the synthesis of the catalysts were provided by Sigma-Aldrich, with the following characteristics: OD \times L 6–9 nm \times 5 μ m and purity > 95%. They were previously functionalized by oxidation with nitric acid, to obtain CNTO sample, according to the procedure described in [22].

The procedure of preparation of alkaline-earth doped CNTs was based on the ionic exchange between the protons of carboxylic groups of CNTO and the metal cations and the

subsequent precipitation of the corresponding hydroxides on the walls of CNTs (Scheme 1), and it is detailed as follows. 1 g of CNTO was dispersed in 50 mL of 0.15 M MCl_2 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$). Ammonium hydroxide was added dropwise until pH 8. The suspension was sonicated for 30 min and then left for 5 h. The solid was filtered, washed until absence of chlorides and dried at room temperature for 24 h and at 60 $^{\circ}C$ for 16 h. Finally it was pyrolyzed under nitrogen flow of 100 mL/min at 500 $^{\circ}C$ for 5 h. According to shown in Scheme 1, the initially formed hydroxides must be transformed into the corresponding oxides; however, the metal carbonate phases are also formed, as it will be seen below by XRD results. It is supposed that some atmospheric CO_2 held in the pores of the catalyst structure could be caught by the surface oxide groups, leading to the formation of carbonates, in spite of the fact that the pyrolysis was carried out under inert atmosphere. The catalysts thus obtained were denoted as M-CNT (with $M = Mg, Ca, Sr, Ba$). For comparison, the oxidized nanotubes without doping treatment were also pyrolyzed in the same conditions, obtaining the CNTOp sample.

2.2 Characterization of the Catalysts

The textural properties of samples were determined from the nitrogen adsorption–desorption isotherms at $-196^{\circ}C$, by using a Micromeritics ASAP 2010 equipment. The samples were previously outgassed at 150 $^{\circ}C$ for 8 h until a vacuum set point of 200 μ m Hg. The surface area and micropore volume were determined by BET method and t -plot method,



Scheme 1 Schematic illustration of the procedure for preparation of M-CNT samples

respectively, and the mesoporosity characteristics of samples were obtained by the BJH method. A Seiko SSC 5200 TG-DTA 320 System was used for the thermal analysis of samples, by heating about 20 mg of sample in air flow of 100 mL/min from 30 up to 1000 °C (heating rate of 10 °C/min). Infrared spectra of CNT, CNTO, CNTOp and M-CNT samples were measured in a FT-IR Nicolet iS50 (Thermo Scientific) instrument, equipped with ATR analyzer of germanium in the 4000–700 cm^{-1} range. Transmission electron microscopy (TEM) images of the samples were recorded by using a JEOL 2100 microscope operating at 200 kV and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements were performed using an Oxford Instrument, model: X-Max of 80 mm^2 and resolution between 127 eV and 5.9 keV. X-ray diffraction patterns were registered using a X'Pert Pro Analytical diffractometer with Cu K α radiation (1.5406 Å), operating at 40 kV and 40 mA.

The surface chemical composition was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The spectra were obtained on a SPECS GmmH spectrometer equipped with a PHOIBOS 150 9MCD hemispherical multichannel electronics analyzer. The pressure in the analysis chamber was kept below 8×10^{-10} mbar and the excitation source was the Al K α line ($h\nu = 1486.74$ eV, 12 kV, 200 W). The binding energy was referenced to the C1s line at 284.6 eV.

The point of zero charge (PZC) was measured following a similar procedure to that described in [23], with some modifications. Twelve solutions in the range of pH 1.0–12.0 were prepared using dilute aqueous solutions of NaOH and HCl and NaNO_3 as electrolyte. A 4.5 mL aliquot of each solution was pipetted into polyethylene vials and allowed to equilibrate for 1 h. The initial pH of each solution was then recorded. A 5.0 mg amount of the CNTs were added to each vial, which was then capped, sealed and stirred for 24 h. Afterwards, the solid was removed by filtration and the final pH of the solution was measured. The plateaus of the plots of initial versus final pH values reveal the PZC value for each sample.

2.3 Catalytic Activity

Knoevenagel condensation between an aldehyde (benzaldehyde or 4-methoxybenzaldehyde) and ethyl cyanoacetate was carried out under inert atmosphere in absence of solvent by mixing equimolar amounts of both reactants (14 mmol of each) in a three-necked reactor on a StarFish multi-experiment work station, equipped with thermometer. After equilibrating the reactants at 90 °C, the catalyst was added. The amount of catalysts used was 1 wt% when benzaldehyde was condensed, and 1 and 2 wt% in the case of 4-methoxybenzaldehyde. The samples taken periodically from the batch reactor at selected reaction times were filtered to remove the

catalyst and analyzed by gas chromatography in an Agilent 6890 GC equipment. Once the reaction was finished, tests of recyclability of the catalysts were carried out. For this, the catalyst was filtered, washed with acetone several times and dried at 100 °C for 24 h before to be reused in a new cycle of reaction. As a result of the slight loss of catalyst amount produced between consecutive cycles, it was necessary to rescale the amount of reactants in order to keep constant the catalyst/reactants ratio.

3 Results and Discussion

3.1 Physicochemical Characterization

Figure 1 shows the diffraction patterns of CNT, CNTO and CNTOp samples. The peaks observed at $2\theta = 25.8^\circ$ and 43° in the diffractogram of commercial CNT (Fig. 1a) can be assigned to hexagonal graphite (JCPDS-ICDD 01-075-1621), and two peaks of low intensity placed at $2\theta = 14.8^\circ$ and 31° are associated with CoCu_2Sn (JCPDS-ICDD 00-029-0467), present as metallic impurities derived from the preparation method. This impurity disappears after the treatment with nitric acid (see the corresponding diffraction patterns of CNTO and CNTOp samples). The crystallite size of graphite calculated determined according to Scherrer equation was similar for the three samples, around 3.2–3.5 nm.

After doping with the alkaline-earth chlorides and pyrolysis of the oxidized nanotubes, the presence of metal carbonates is detected (see Fig. 1b). Although it cannot be discarded that metal oxides are formed initially, they must be transformed into the corresponding carbonates. Thus, the phases corresponding to CaCO_3 (JCPDS-ICDD 00-002-0629, crystallite size of 28.2 nm), SrCO_3 (JCPDS-ICDD 00-005-0418, crystallite size of 8.7 nm), and BaCO_3 (JCPDS-ICDD 00-041-0373, crystallite size of 12.5 nm) are present in the Ca-CNT, Sr-CNT and Ba-CNT samples, respectively. However, in the diffractogram of Mg-CNTO, no metallic phase is detected. The slightly lower percentage of Mg incorporated (as determined by TG analysis, see below) may be responsible for a higher dispersion and the formation of crystallite size lower than 4 nm, not being detected by XRD technique. The doping with the alkaline-earth cations does not affect the crystallinity of graphite from nanotubes, as the crystallite size of this phase in M-CNTO samples was barely modified, being around 3.0–3.3 nm.

In order to quantify the amount of alkaline-earth metal incorporated to the oxidized nanotubes and to study its influence on their thermal stability, thermogravimetric analysis of pyrolyzed nanotubes were carried out in air. The final residue obtained together with the range of decomposition temperature of CNTs are given in Table 1.

Fig. 1 XRD patterns of carbon nanotubes. **a** CNT, CNTO and CNTOp and **b** M-CNT (M=Mg, Ca, Sr, Ba). A graphite, B CaCO₃, C SrCO₃, D BaCO₃

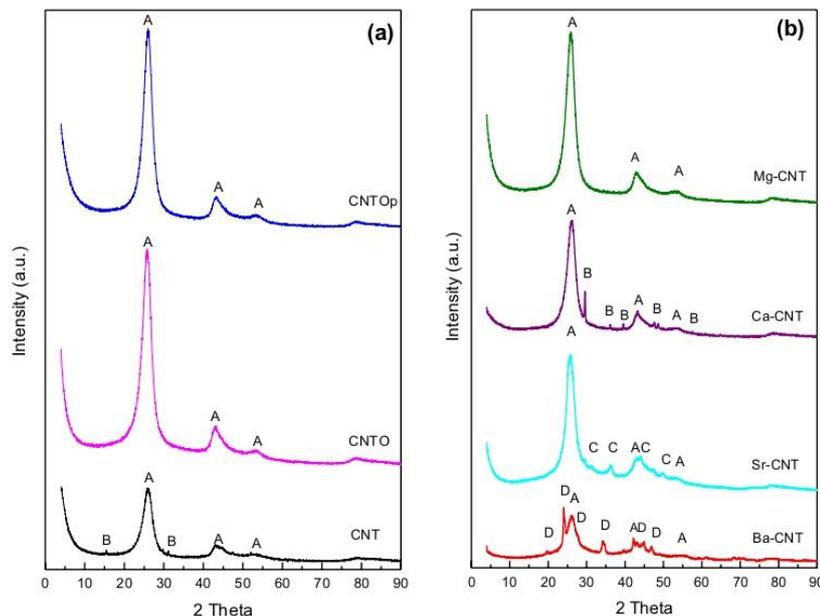


Table 1 Temperatures of decomposition of carbon nanotubes (T_{dec}), residues and metal amount of the samples determined by thermal analysis in air

Samples	T_{dec} (°C)	Residue (wt%)	MO (%)	M (%)	at-g M/100 g
CNTOp	400–640	0.56	–	–	–
Mg-CNT	350–590	4.0	3.44	2.1	0.086
Ca-CNT	325–590	6.36	5.80	4.12	0.103
Sr-CNT	315–540	11.1	10.54	12.43	0.102
Ba-CNT	290–500	14.9	14.34	12.8	0.093

Notice that the oxidation process of the nanotubes occurs in the M-CNT samples at a lower temperature than that of CNTOp, around 50 °C lower in the case of Mg-CNT, 100 °C for Ca-CNT and Sr-CNTO, and 140 °C for Ba-CNT, suggesting that the metallic phase contributes to the destabilization of the nanotubes by promoting their oxidation, according to previous results found by us [22]. Furthermore, in general, these results are in agreement with those reported for MWCNTs by other authors, who found that the lower the metallic content, the higher the oxidation temperature was [24]. The final residue obtained for M-CNT, higher than that for CNTOp (see Table 1), confirms the incorporation of the alkaline-earth metal to the nanotubes. By assuming that the final residue corresponds to the content in oxide MO, the amounts of incorporated metal were calculated. Although the wt% of metal increases with the cation size, when transformed in terms of at-g M/100 g sample, it is observed that

the alkaline-earth cations have been exchanged in a similar amount, around 0.100 at-g/100 g, although the Mg has been incorporated in less extent.

From the textural properties of the samples (Table 2), it can be seen that CNTs under study are mesoporous solids, as deduced from the values of V_{mes} and V_{mic} , and the major contribution to the porosity proceeds mainly from the void space between the bundles, which results in lower surface areas compared to other carbon materials. The commercial CNT shows a mesopore volume (2–50 nm) of 0.530 cm³/g and a specific surface area of 248 m²/g, which is very similar to that reported by other authors for other commercial MWCNTs [25–27]. As observed in Table 2, a slight increment in the BET surface area and pore volume is produced after oxidation of CNT (compare values for CNT and CNTO), similarly to that reported previously [26, 27], due to the removal of amorphous carbon and impurities of the surface [28, 29] and to a shortening of the nanotubes [30]. The pyrolysis of the oxidized nanotubes leads to the removal of the oxygen functionalities anchored to the walls of nanotubes, producing a development of mesoporosity (compare V_{mes} values for CNTO and CNTOp, Table 2).

When the CNTO are doped with the alkaline-earth metals, the S_{BET} values decrease, this decrease being higher as bigger the size of the cation. The diminishment in the surface areas values is mainly due to the blockage of mesopores (compare V_{mes} for the M-CNTO series with that of CNTOp) by the metallic carbonate, whose crystallite sizes, determined by Scherrer equation, are in the order of mesopore

Table 2 Textural characteristics and PZC values of the samples

	S_{BET} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	d_{mes} (nm)	PZC
CNT	248.0	24.7	0.799	0.012	0.518	12.9	6.4
CNTO	259.9	15.9	0.964	0.008	0.756	18.6	2.6
CNTOp	313.2	12.6	1.072	0.007	0.859	15.7	4.8
Mg-CNT	240.0	5.6	0.948	0.003	0.772	16.6	9.8
Ca-CNT	215.4	0.4	0.873	0.001	0.699	17.5	9.1
Sr-CNT	214.9	–	0.934	–	0.749	18.5	8.9
Ba-CNT	187.5	9.5	0.906	0.005	0.712	19.5	9.0

S_{BET} specific surface area, S_{mic} micropore surface area determined by *t*-plot, V_p pore volume at single point at $PP_0=0.967$, V_{mic} micropore volume by *t*-plot method, V_{mes} mesopore volume by BJH between 2 and 50 nm, d_{mes} average mesopore diameter (4V/A) by BJH, PZC point of zero charge values

sizes (see results above). However, a blockage of micropores is also produced, as deduced by the values of V_{mic} , being more accused for Ca-CNT and Sr-CNT, especially for this last sample. The decrease in the S_{BET} and V_{mes} values is less accused in the case of Mg-CNT, for which, according to the TG analysis, a less amount of metal has been anchored to the nanotubes.

The ATR-FTIR spectra for CNT, CNTO and CNTOp samples are displayed in Fig. 2a. A band centred at 1550 cm⁻¹, assigned to –C=C– vibrations of the skeleton of CNT [31, 32] is observed in all cases. The presence of carboxylic groups in the CNTO and CNTOp is corroborated by the band centred at 1715 cm⁻¹, assigned to C=O stretching [31, 33] and the band around 1160 cm⁻¹, associated with C–O stretching vibrations [32, 34]. The partial removal of these groups after pyrolysis is confirmed by the decreasing in the intensity of both bands in the spectrum of CNTOp, with respect to that of CNTO. The band placed at 1850 cm⁻¹ in the spectrum of CNTO can be due to the symmetric stretching of carbonyl groups in anhydride structures [35] and that located at 1050–1060 cm⁻¹ can be assigned to =C–O–C stretching vibrations in ether functionalities [32].

In the infrared spectra of the alkaline-earth doped nanotubes (Fig. 2b), the appearing of new bands and the shift of the existing ones in the spectrum of CNTOp occurs, as a result of the interaction between the alkaline-earth metals and the walls of nanotubes. In this sense, two bands associated with carbonate groups are observed in the spectra of Ba-CNT, Sr-CNT and Ca-CNT (for these samples, the corresponding alkaline-earth carbonates were detected by XRD). For Ba-CNT, a very intense band placed at 1420 cm⁻¹ can be associated with antisymmetric stretching of the carbonate groups and the band of lower intensity located at 850 cm⁻¹ could be due to the out-of-plane bend of the same group [35]. These bands are also present in the spectra of Sr-CNT and Ca-CNT, although with lower intensity. The band placed at 1060 cm⁻¹ in the spectrum of Ba-CNT could be associated, as explained above, with =C–O–C stretching vibrations in ether functionalities [32]. Finally, the bands at

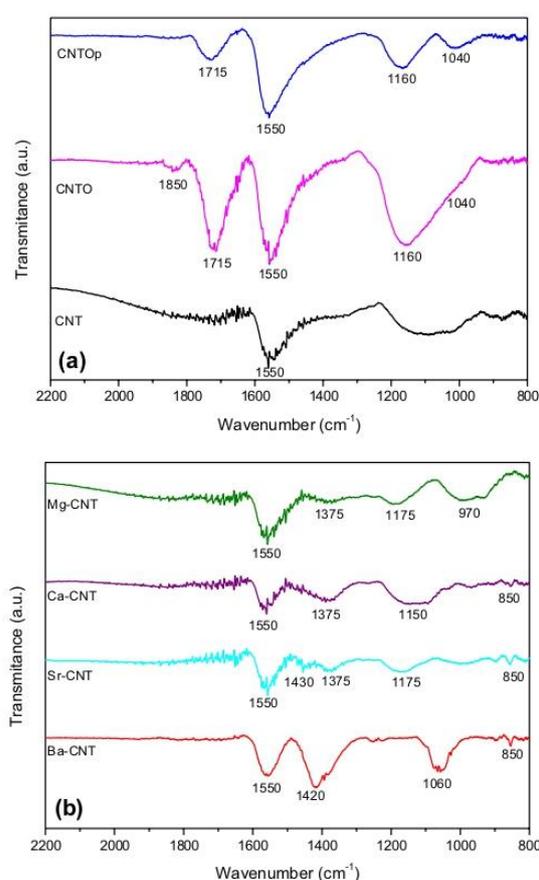


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of **a** CNT, CNTO and CNTOp and **b** M-CNT (M=Mg, Ca, Sr, Ba)

1150–1175 cm⁻¹ and 1375 cm⁻¹ in the spectra of M-CNT samples could be assigned to antisymmetric stretching of O–C–C groups and antisymmetric stretching of CO–O groups, respectively, present in esters and lactones [36].

Considering that catalytic reactions are mostly carried out at the surface of the solids, composition of surface of the catalysts was analysed by XPS. The atomic composition (%) is given in Table 3. It can be seen that the oxidation process of pristine CNTs was successfully produced, as deduced from the increment in oxygen content from 2.3% (for CNT) to 22% (for CNTO). Some of these oxygen groups incorporated during oxidation are removed after pyrolysis (12.6% oxygen for CNTOp) and in the doped samples. Notice that the surface is significantly enriched in alkaline-earth cations with respect to the bulk (compare results of at.% M of Table 3 with those of at-g M/100 g in Table 1). With the exception of Mg-CNT, the presence of chloride is detected at the surface of the doped CNTs, which can remain as a residue, resulting from the synthesis process, even though the samples were washed repeatedly.

The morphology and surface element composition were observed by TEM and SEM-EDX. Figure 3 shows the TEM spectra of samples and their corresponding EDX analysis. The cylindrical structure of nanotubes (with a diameter of 6–9 nm, according to data of manufacturer) is clearly observed in all cases. The oxidation causes the partial rupture of some nanotubes and the opening of the tips, as can be seen in the zones marked with red circles in Fig. 3b, i. The incorporation of alkaline-earth metals produces the creation of some defects and irregularities over the walls of nanotubes (Fig. 3g, e, zones with red circles). The corresponding EDX spectra show the presence of the alkaline-earth elements, indicating that their incorporation to the CNTs has occurred. The presence of these elements in the CNTs is also corroborated by checking the EDX spectra of the SEM images (Fig. 4), obtained from central area of images, where the corresponding atomic percentages are also given. The at.% values are similar and of the same order of magnitude to those obtained by XPS analysis (see Table 3), with the exception of Ca-NTC, for which a value of almost ten times higher is obtained by EDX analysis.

From the PZC values of the samples (Table 2), it is deduced that the almost neutral character of the surface

(PZC = 6.4) of commercial CNT, changes to acid (PZC of 2.6 for CNTO sample) due to the presence of some oxygenated groups, mainly carboxylic groups, after treatment with nitric acid. The removal of most of these oxygenated groups by pyrolysis produces an increment in PZC valued (4.8 for CNTOp). For M-CNT samples, the PZC values are much higher (PZC \geq 9) than for CNTO, which proves the anchoring of the alkaline-earth metals to the surface of nanotubes, the presence of carbonate species conferring basic character to the CNT surface. With the exception of Mg, which shows the highest basicity (PZC = 9.8), the PZC values for the M-CNTO samples are very similar, around 9.0.

3.2 Catalytic Activity

The conversion values of benzaldehyde (%) in the condensation with ethyl cyanoacetate over M-CNT catalysts (Fig. 5) reveal that the reaction proceeds effectively when alkaline-earth cations are anchored to the walls of nanotubes, in contrast to CNT and CNTO samples, which resulted in a negligible activity (not shown in Fig. 5).

The conversion of benzaldehyde for all the M-CNT samples increased with the reaction time, as expected. Ethyl(2E)-2-cyano-3-phenyl-2-propenoate was the only reaction product obtained in all cases. Conversion values comprised between 64 and 85% were reached after 240 min. The order of catalytic activity observed at higher reaction times was: Ca < Sr < Ba \cong Mg. Considering that the amount of metal incorporated for the first three catalysts, and therefore, the amount of basic centres, was similar in all cases (see values of number of at-g M/100 g sample, Table 1), the activity order seems to be in agreement with the increment in the basic character of the corresponding carbonate (phase detected by XRD) when descending in the group of alkaline-earth metals. However, the activity of Mg-CNT, for which less amount of metal was incorporated, was very similar to that of Ba-CNT after 120 min of reaction, being the most active catalyst at low reaction times. The activity of Mg-CNT, higher than the expected according to the basic character of the metal, could be caused by a higher dispersion of the active phase, resulting in smaller particles, not being detected by XRD. The unexpected higher activity of Mg-CNT could also be explained by the fact that for this catalyst no chloride was detected at the surface, in contrast to the observed for the rest of samples. May be these chloride ions can poison or inhibit some of the active sites of the M-CNT (M = Ca, Sr, Ba) catalysts, which should result in a higher activity of Mg-CNT.

Ca-NTC and Sr-NTC are less active than the rest of catalysts. This could be due to the fact that, for these samples, not all of the metallic active centres are placed in the mesopores, but some of them could be located in the micropores, blocking them (these two samples have the lowest V_{mic} values,

Table 3 Surface concentrations (at.%) of the samples determined by XPS

	C	O	M	Cl
CNT ^a	97.3	2.35	–	–
CNTO	78.0	22.0	–	–
CNTOp	87.4	12.6	–	–
Mg-CNT	92.28	6.48	1.24	–
Ca-CNT	86.7	10.91	2.17	0.22
Sr-CNT	92.7	6.44	0.72	0.14
Ba-CNT	91.8	6.8	1.20	0.20

^aFor this sample, 0.35% of sulphur was detected

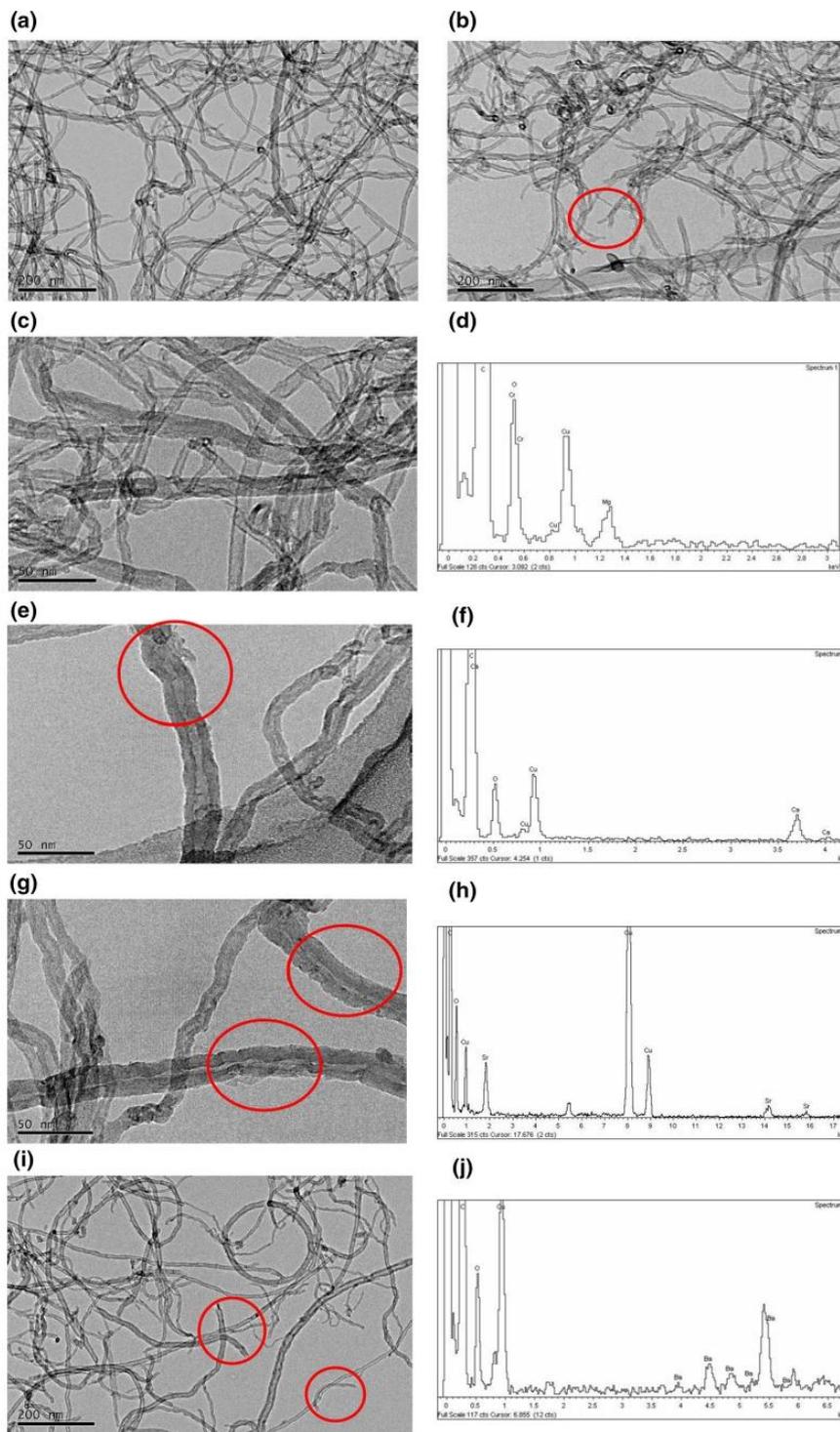


Fig. 3 TEM spectra of samples and their corresponding EDX analysis. **a** CNTO, **b** CNTOP, **c** and **d** Mg-CNT, **e** and **f** Ca-CNT, **g** and **h** Sr-CNT, **i** and **j** Ba-CNT

Fig. 4 SEM microphotographs and their corresponding EDX spectra. **a** and **b** Mg-CNT, **c** and **d** Ca-CNT, **e** and **f** Sr-CNT, **g** and **h** Ba-CNT

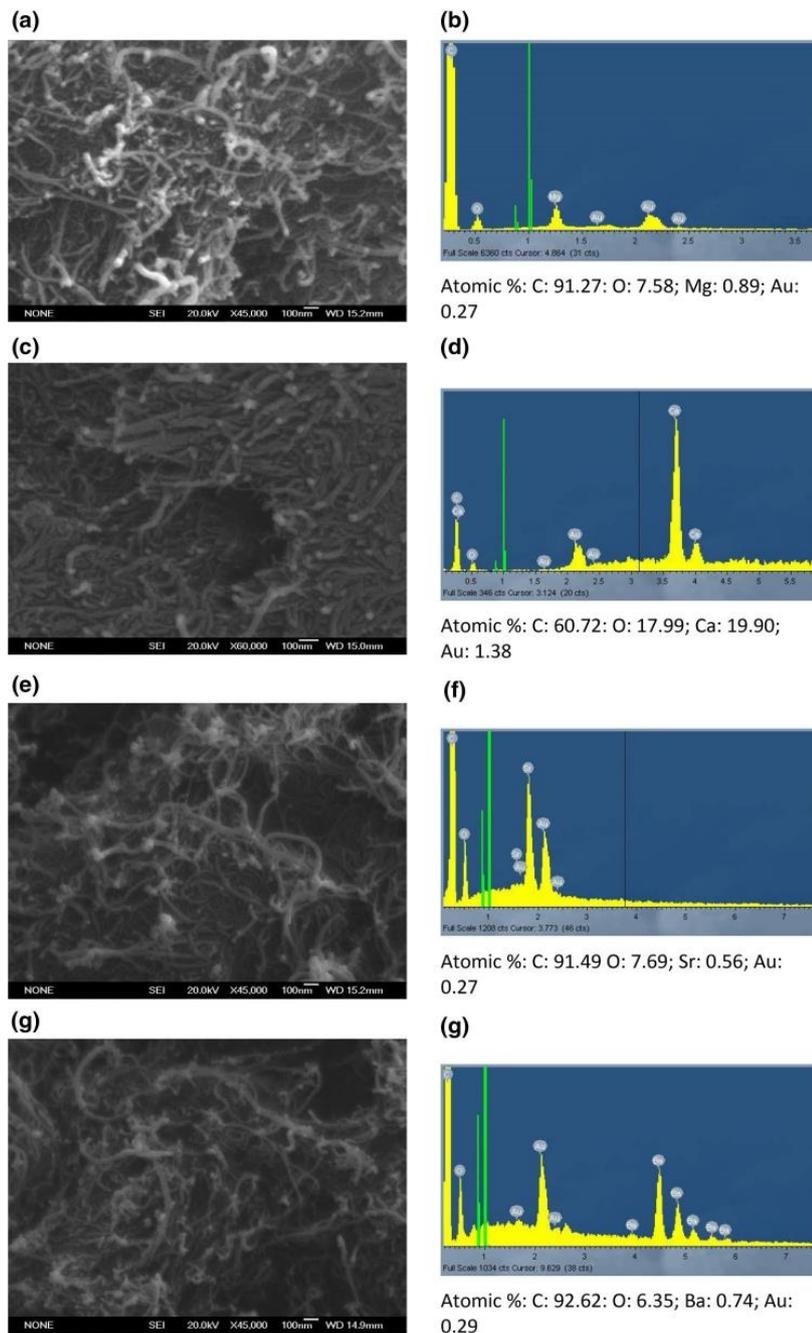


Table 2), being more difficult for the Knoevenagel reactants to access to them. Therefore, although the catalytic activity seems to depend mainly on the basic character of the alkaline-earth cation and the amount of these basic centres

incorporated to the CNTs, the influence of the textural properties cannot be discarded. This influence of the porous structure on the catalytic behaviour in Knoevenagel condensation has been also reported for other materials [37, 38].

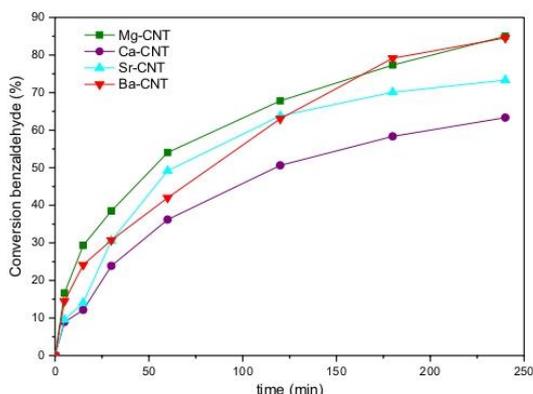


Fig. 5 Knoevenagel reaction between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate over M-CNTOM (M=Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts at 90 °C

With the aim of comparing with other data from literature, the values of catalytic activity for the Knoevenagel condensation ($pK_a=9$) were expressed in terms of yields ($\text{mol/g}_{\text{cat}} \text{ h}$). The values of yields obtained at 60 min, were 0.252 mol/g h for Mg-NTC, 0.169 mol/g h for Ca-NTC, 0.230 mol/g h for Sr-NTC, and 0.197 mol/g h for Ba-NTC. These values are remarkably higher than those obtained by other authors, 0.045 mol/g h in [39] and 0.017 mol/g h in [40], when using nitrogen-doped CNTs at 80 °C at the same reaction time and similar reaction conditions, which proves the efficiency of our catalysts for this reaction.

Some experiments of recycling of the catalysts were carried out in order to determine their stability. Figure 6 shows the conversion values after 240 min of reaction for four consecutive cycles. Notice that the most stable catalyst was Ca-CNT, for which a decrease of 10% in the conversion values is produced after four cycles. However, for the rest

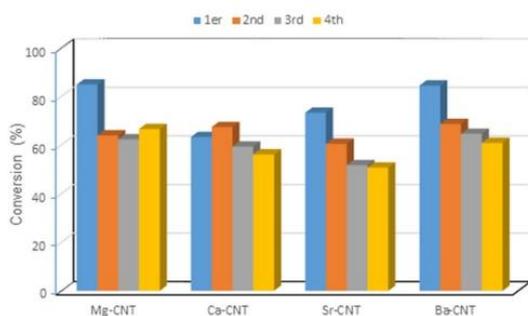


Fig. 6 Recyclability of the catalysts in the Knoevenagel reaction between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate at 90 °C. Reaction time 4 h

of samples, a more accused diminishment in the activity was observed, being comprised between the 22% for Mg-CNT and the 30% for Sr-CNT. It has to be remarked that in general the most significant decrease in the activity occurs from the first to the second cycle, which could be due to a leaching of the alkaline-earth metals to the solution or by a deactivation of the active sites due to the adsorption of the organic products on them. However, the activities for the successive cycles were similar, the deactivation for the second to fourth runs being quite lower.

In order to study the influence of a substituent in the aldehyde molecule in the Knoevenagel reaction, this was carried out by condensation between ethyl cyanoacetate and a substituted benzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde. The conversion values of 4-methoxybenzaldehyde, which contains an electron donor group in 4-position, are shown in Fig. 7a.

It can be noticed that the conversion values of 4-methoxybenzaldehyde were lower than those of benzaldehyde. Mg-CNT was again the most active of the catalysts (conversion

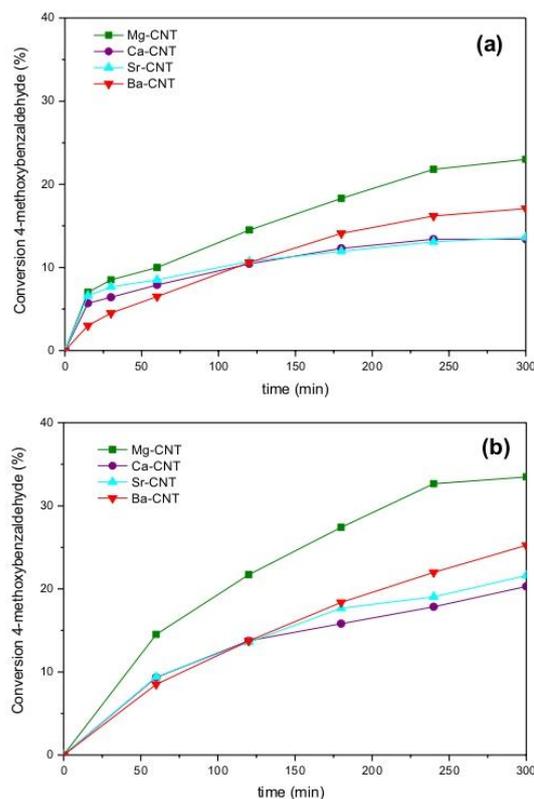


Fig. 7 Knoevenagel reaction between 4-methoxybenzaldehyde and ethyl cyanoacetate over M-CNTOM (M=Mg, Ca, Sr, Ba) catalysts at 90 °C. **a** 1 wt% catalyst and **b** 2 wt% catalyst

of 22% at 240 min), and the trend of catalytic activity was similar to that observed for benzaldehyde, leading to conversion values comprised between 13.6% for Ca-CNT and 17% for Ba-CNT after 300 min of reaction. The Knoevenagel condensation product was the only one detected in all cases, resulting in a total selectivity. The non-catalyzed reaction led to conversion values of only 4% after 300 min, therefore the introduction of alkaline-earth metals into the CNTs results in active catalysts for the Knoevenagel condensation. The mechanism for the Knoevenagel condensation over acid, basic, and acid–base sites is very well reported [37, 38]. In the M-CNT catalysts, the basic active centres abstract an alpha proton from the methylene carbon in ethyl cyanoacetate forming a carbanion. The basic centres also form a carbocation on the benzaldehyde carbon. Then, the carbanion interacts with the carbocation towards the Knoevenagel product. The attack of the carbanion on benzaldehyde carbon atom (carbocation) requires the accessibility to this carbon atom. In case of benzaldehyde, this carbon atom is more accessible than in 4-methoxybenzaldehyde and therefore M-CNT catalysts were more active. In case of the 4-methoxybenzaldehyde molecule the access to this carbon atom can be sterically congested and influenced in the neighborhood by the 4-methoxy substituent resulting in a lower activity. In order to achieve higher activities the amount of catalyst was duplicated. The results (Fig. 7b) show that the conversion values were not duplicated but multiplied by a factor between 1.3 and 1.6 when the amount of catalyst increased from 1 to 2 wt%. Again, Mg-CNT was the most active catalyst, leading to a conversion value of 34% at 300 min, while the other three catalysts showed similar conversion curves at all the reaction times, reaching final conversion values between 21 and 25%.

4 Conclusions

CNTs doped with alkaline-earth metals have been successfully prepared, as determined by different characterization techniques, by an ionic exchange–precipitation method starting from commercial CNTs oxidized and the corresponding metal chlorides. The alkaline-earth cations have been exchanged in a similar amount, around 0.100 at-g/100 g, although the surface of catalysts is significantly enriched in them with respect to the bulk. The S_{BET} values of M-CNT samples decrease with respect to that of non-doped nanotubes, mainly due to the blockage of mesopores by the metal carbonate (phase detected by XRD and FTIR–ATR) formed after pyrolysis in most of cases. The basic character of the samples (as deduced from PZC values) has been tested in the Knoevenagel condensation between ethyl cyanoacetate and benzaldehyde or 4-methoxybenzaldehyde. Conversion values comprised between 64 and 85% were obtained after

240 min when the reaction was carried out with benzaldehyde, Mg-CNT being the most active catalyst. Studies of recyclability showed that Ca-CNT was the most stable sample, for which a decrease of 10% in the conversion values was produced after four cycles. The catalytic activity seems to depend mainly on the basic character of the alkaline-earth cation and the amount of these basic centres incorporated to the CNTs; however, the influence of the textural properties cannot be discarded, as the presence of some of the metals into the micropores makes more difficult the access of the reactants to them. These alkaline-earth CNTs could be applied as catalysts in other C–C bond forming reactions requiring basic character.

Acknowledgements This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (CTM2014-56668-R) and by 2017/UEM09.

Compliance with Ethical Standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Harris PJF (2009) Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications. Cambridge University Press, New York
- Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA (2002) *Science* 297:787
- O'Connell M (2006) Carbon nanotubes: properties and applications. Taylor and Francis, Boca Raton
- Serp P, Corrias M, Kalck P (2003) *Appl Catal A* 253:337
- Serp P, Castillejos E (2010) *ChemCatChem* 2:41
- Melchionna M, Marchesan S, Prato M, Fornasiero P (2015) *Catal Sci Technol* 5:3859
- Wu X-M, Guo Y-Y, Zhou J-M, Lin G-D, Dong X, Zhang H-B (2008) *Appl Catal A* 340:87
- Zhang L, Wen G, Liu H, Wang N, Su DS (2014) *ChemCatChem* 6:2600
- Zhang H, Pan X, Bao X (2013) *J Energy Chem* 22:251
- Pan X, Bao X (2011) *Acc Chem Res* 44:553
- Grossmann D, Dreier A, Lehmann CW, Gruenert W (2015) *Microporous Mesoporous Mater* 202:189
- Wang X, Li N, Pfefferle LD, Haller GL (2013) *Microporous Mesoporous Mater* 176:139
- Ramirez-Barria C, Guerrero-Ruiz A, Castillejos-Lopez E, Rodriguez-Ramos I, Durand J, Volkman J, Serp P (2016) *RSC Adv* 6:54293
- Van Dommele S, Romero-Izquierdo A, Brydson R, de Jong KP, Bitter JH (2008) *Carbon* 46:138
- Faba L, Criado YA, Gallegos-Suarez E, Perez-Cadenas M, Diaz E, Rodriguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A, Ordonez S (2013) *Appl Catal A* 458:155
- Arrigo R, Havecker M, Wrabetz S, Blume R, Lerch M, McGregor J et al (2010) *J Am Chem Soc* 132:9616
- Zapata PA, Faria J, Pilar Ruiz M, Resasco DE (2012) *Top Catal* 55:38
- Chaudhari BR (2016) *World J Pharm Res* 5:1644
- Ebitani K (2014) *Comprehensive organic synthesis*, 2nd edn. Elsevier B.V., Oxford, pp 571–605

20. Hu X-M, Zhao Y, Gao Y-F, Xiao Y-B, Zhang B-X (2012) *Adv Mater Res* 554–556:557
21. Bigi F, Quarantelli C (2012) *Curr Org Synth* 9:31
22. Delgado-Gomez FJ, Calvino-Casilda V, Cerpa-Naranjo A, Rojas-Cervantes ML (2017) *Mol Catal* 2017(443):101
23. McPhail MR, Sells JA, He Z, Chusuei CC (2009) *J Phys Chem C* 113:14102
24. Singh DK, Iyer PK, Giri PK (2009) *J Nanosci Nanotechnol* 9:5396
25. Delidovich I, Palkovits R (2016) *Microporous Mesoporous Mater* 219:317
26. Dominguez C, Perez-Alonso FJ, Abdel Salam M, Al-Thabaiti SA, Obaid AY, Alshehri AA et al (2015) *Appl Catal B* 162:420
27. Nowicki P, Szymanowski W, Pietrzak R (2015) *Pol J Chem Technol* 17:120
28. Ebbesen TW, Hiura H, Bisher ME, Treacy MMJ, Shreeve-Keyer JL, Haushalter RC (1996) *Adv Mater* 8:155
29. Osswald S, Havel M, Gogotsi Y (2007) *J Raman Spectrosc* 38:728
30. Ovejero G, Sotelo JL, Romero MD, Rodriguez A, Ocana MA, Rodriguez G et al (2006) *Ind Eng Chem Res* 45:2206
31. Zhang J, Zou H, Quan Q, Yang Y, Li Q, Liu Z et al (2003) *J Phys Chem B* 107:3712
32. Goyanes S, Rubiolo GR, Salazar A, Jimeno A, Corcuera MA, Mondragon I (2007) *Diam Relat Mater* 16:412
33. Chen S, Shen W, Wu G, Chen D, Jiang M (2005) *Chem Phys Lett* 402:312
34. Wei L, Zhang Y (2007) *Chem Phys Lett* 446:142
35. Kennet A, Rubinson JFR (2001) *Análisis Instrumental Spanish edition, 1st edn*. Pearson Publications Company, London
36. Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M (2009) *Structure determination of organic compounds, tables of spectral data, 4th revised and enlarged edition*. Springer, Berlin
37. Kryszak D, Stawicka K, Calvino-Casilda V, Martin-Aranda R, Ziolk M (2017) *Appl Catal A* 531:139
38. Calvino-Casilda V, Olejniczak M, Martin-Aranda RM, Ziolk M (2016) *Microporous Mesoporous Mater* 224:201
39. Wang L, Wang L, Jin H, Bing N (2011) *Catal Commun* 15:78
40. Van Dommele S, De Jong KP, Bitter JH (2006) *Chem Commun*. <https://doi.org/10.1039/B610208E>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

AD 3. Fe-Cu Doped Multiwalled Carbon Nanotubes for Fenton-like Degradation of Paracetamol Under Mild Conditions



nanomaterials



Article

Fe-Cu Doped Multiwalled Carbon Nanotubes for Fenton-like Degradation of Paracetamol Under Mild Conditions

Niurka Barrios-Bermúdez ^{1,2} , Marta González-Avendaño ¹, Isabel Lado-Touriño ³ ,
Arisbel Cerpa-Naranjo ³ and María Luisa Rojas-Cervantes ^{1,*}

¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey n° 9, 28040 Madrid, Spain; niurka.barrios@universidadeuropea.es (N.B.-B.); martagonzalezavendano@gmail.com (M.G.-A.)

² Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain

³ Departamento de Ingeniería Industrial y Aeroespacial, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain; misabel.lado@universidadeuropea.es (I.L.-T.); arisbel.cerpa@universidadeuropea.es (A.C.-N.)

* Correspondence: mrojas@ccia.uned.es

Received: 16 March 2020; Accepted: 13 April 2020; Published: 14 April 2020



Abstract: A series of carbon nanotubes doped with Fe and/or Cu, Fe_{100-x}Cu_x/CNT ($x = 0, 25, 50, 75$ and 100) has been prepared by an easy method of wetness impregnation of commercial multiwalled carbon nanotubes previously oxidized with nitric acid. The wide characterization of the solids by different techniques demonstrates that the incorporation of Fe and Cu to the CNTs has been successfully produced. Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples were tested as catalysts in the removal of paracetamol from aqueous solution by a combined process of adsorption and Fenton-like oxidation. Under mild conditions, 25 °C and natural pH of solution, i.e., nearly neutral, values of oxidation of paracetamol between 90.2% and 98.3% were achieved after 5 h of reaction in most of cases. Furthermore, with the samples containing higher amounts of copper, i.e., Cu₁₀₀/CNT and Fe₂₅Cu₇₅/CNT, only 2 h were necessary to produce depletion values of 73.2% and 87.8%, respectively. The influence of pH and dosage of H₂O₂ on the performance has also been studied. A synergic effect between both Cu⁺/Cu²⁺ and Fe²⁺/Fe³⁺ in Fenton-like reaction was observed. These results demonstrate that Fe_{100-x}Cu_x/CNT are powerful Fenton-like catalyst for degradation of paracetamol from aqueous solution and they could be extended to the removal of other organic pollutants.

Keywords: Fe-Cu doped carbon nanotubes; paracetamol; Fenton-like reaction

1. Introduction

Advanced oxidation processes (AOPs) are based on the formation of highly reactive radicals capable to degrade recalcitrant organic wastewater contaminants with high efficiency [1–4]. Among them, heterogeneous processes based on the production of hydroxyl radicals from the decomposition of H₂O₂ by the action of catalysts containing the Fe³⁺/Fe²⁺ couple [5–9] or other elements with multiple redox state [10] have been broadly used. They are known as heterogeneous Fenton-like processes and overcome the drawbacks of homogenous counterparts of the limited narrow working pH (3–4) and the necessity of recovering the leached iron from the wastewater. In this sense heterogeneous catalysts containing active species stabilized on oxides [6,11–13] zeolites [14–16], clays [15,17,18] or carbon materials [19–23] have been widely applied for the degradation of dyes, pesticides, pharmaceuticals

and so on. Moreover, magnetite-based catalysts are the most used in the heterogeneous Fenton oxidation, being recently revised [8].

The pharmaceutical compounds are products widely employed throughout the world and their presence in water resources is a worrying environmental issue. Paracetamol (acetaminophen) is one of these pharmaceutical products commonly used for humans as mild analgesics and anti-inflammatories, which is present in waste water treatment plant or even in natural waters [24,25], being necessary to develop efficient treatment processes for reducing its presence in aquatic environments.

Among carbon materials, carbon nanotubes (CNTs) are very interesting as catalysts or alternative supports to the conventional ones due to their excellent properties, such as the high mesoporosity and controlled pore size distribution, hollow and layered structures [26,27]. Furthermore, due to the hydrophobic character of their surface, CNTs exhibit more active sites to interact with organic pollutants. In this regard, different articles have reported the use of iron oxides supported over CNTs as heterogeneous Fenton catalysts for the degradation of phenolic compounds [28–31], herbicides [32], antibiotics [33] and dyes [34]. However, to the best of our knowledge, there are no studies of Fenton-like degradation of paracetamol using iron catalysts supported on carbon nanotubes. On the other hand, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ pairs have been proven by other authors [10,35] and by us [13] as efficient catalysts for Fenton-like processes. All above considered, we have thought that the combination of both $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ pairs together with the good surface properties of carbon nanotubes could lead to a synergic effect in the performance of this kind of processes. Hence, in this work, we report the facile synthesis of Fe-Cu/CNTs samples prepared by wet impregnation and their use as catalysts in the Fenton-like degradation of paracetamol. The influence of different variables such as the pH of reaction and H_2O_2 dosage on the catalytic activity has been investigated. The stability and recyclability of the catalysts, as well as the leaching and mineralization degree have been also studied.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of the Fe-Cu Doped Carbon Nanotubes

The commercial pristine multiwalled carbon nanotubes were provided by Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich-Merck, Madrid, Spain) (OD \times L 6–9 mm \times 5 μm and purity > 95%). They were previously functionalized by oxidation with nitric acid, according to the procedure described in [36]. The commercial carbon nanotubes used as raw material showed CoCu_2Sn as impurity. However, it was removed after treatment with nitric acid in [36]. The oxidized carbon nanotubes (CNTO) were crushed and sieved to a $0.05 < d < 0.10$ mm particle size, and then they were treated with iron and/or copper acetates by the incipient wetness impregnation method. A solution containing the corresponding mix of acetates in the appropriate concentration to obtain a metal loading of 7 wt % (with respect to CNTO) was added drop to drop to 0.40 g of CNTO. The obtained solid was dried at room temperature for 24 h and at 60 °C for 16 h and finally pyrolyzed under nitrogen flow at 400 °C for 30 min. Five catalysts were prepared, with the nominal composition of $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$, with $x = 0, 25, 50, 75$ and 100.

2.2. Characterization of Samples

The textural properties of samples were determined from the nitrogen adsorption–desorption isotherms at -196 °C, by using a Micromeritics ASAP 2010 equipment (Micromeritics, Meringac, France). The samples were previously outgassed at 150 °C for 8 h until a vacuum set point of 200 μm Hg. The surface area and micropore surface were determined by the BET method and t -plot method, respectively, and the mesoporosity characteristics of samples were obtained by the BJH method. The morphology of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$ samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Experiments were carried out with a JEOL JSM 6335F microscope (JEOL, Austin, TX, USA) operating at 200 kV. Metal dispersion and nature were followed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) using an Oxford Instrument, model: X-Max (Oxford Instruments Nanoanalysis & Asylum Research, High Wycombe, UK) of 80 mm^2 and resolution between 0.127 and 5.9 KeV and by X-Ray

diffraction using a X'Pert Pro Panalytical (Malvern Panalytical, B.V., San Sebastián de los Reyes, Madrid, Spain) diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.5406 \AA), operating at 40 kV and 40 mA.

The content of iron and copper of the samples was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) on an ICP-OES PlasmaQuant[®] PQ 9000 instrument (Analytic Jena, Upland, CA, USA). The metal leaching after reaction procedure was evaluated by measuring the concentration of metal in the final solution, after filtration through 0.45 mm Durapore membrane syringe filters, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on a Nexion 300D Perkin-Elmer instrument (PerkinElmer INC, Waltham, MA, USA).

2.3. Catalytic Activity

The adsorption experiments of paracetamol (PCM) were carried out in a Batch reactor by contacting 10 mg of catalyst with 25 mL of paracetamol solution (50 mg/L, 0.33 mM) under stirring at 700 rpm and 25 °C. The concentration of paracetamol in the solution at selected times was determined by measurements the UV-vis absorption at 243 nm in a Cary-1-UV-VIS (Varian Analytical instruments, Madrid, Spain) spectrophotometer. The adsorbed amount of PCM (C_{ads}) was calculated as:

$$C_{\text{ads}} = C_0 - C_t \quad (1)$$

where C_0 is the initial concentration of PCM and C_t is the concentration of PCM in solution at each selected time, t .

The decomposition curves of H_2O_2 in absence of paracetamol were determined by contacting 10 mg of catalyst with 25 mL of Milli-Q water and 39.3 μL of H_2O_2 (30% Sigma-Aldrich) (Sigma-Aldrich-Merck, Madrid, Spain). Samples were taken periodically and the concentration of H_2O_2 was calculated by measuring the absorbance at 405 nm of the yellow complex formed with titanil sulphate [37]. The amount of decomposed H_2O_2 (C_{dec}) was calculated as:

$$C_{\text{dec}} = C_t/C_0 \quad (2)$$

where C_0 is the initial concentration of H_2O_2 and C_t is the concentration at each selected time, t .

In order to carry out the experiments of paracetamol decomposition by H_2O_2 , 125 mL of paracetamol solution were contacted with 50 mg of catalyst and after adsorption equilibrium (in 30 min) 196 μL of H_2O_2 (30%; 13.8 mM) were added. The paracetamol concentration was measured by a high-performance liquid phase chromatograph (HPLC) Agilent Technologies 6120 Quadrupole LC/MS (Agilent Technologies Spain, Las Rozas, Madrid, Spain), equipped with BIN pumps and 6120 Quadrupole LC/MS detection. The separation was achieved on a C18 reverse phase column (Zorbax RP, Agilent, Agilent Technologies Spain, Las Rozas, Madrid, Spain) using an isocratic mobile phase (50/50 mixture of acetonitrile/water) acidified at pH 2.0 with formic acid, fed at 0.5 mL/min. The amount of decomposed paracetamol was calculated according to Equation (2), by replacing concentrations of H_2O_2 by PCM concentrations.

Some experiments of recyclability of catalysts were carried out. After each reaction, the catalysts were filtered off, washed with Milli-Q water and dried at 110 °C in a vacuum oven for 7 h. Due to the loss of catalyst produced between successive cycles, the amounts of H_2O_2 and paracetamol were rescaled according to the amount of catalyst.

The pH of the solution was measured at the beginning and at the end of the reaction, but it was not controlled during the same. The amount of H_2O_2 used was the corresponding to a concentration of 13.8 mM, twice the stoichiometric one, according to Equation (3):



and it was chosen based on previous results [13,21,38]. For a more detailed explanation of the three former procedures see reference [13].

The total organic carbon (TOC) was measured using a Shimadzu TOC-V SCH spectrophotometer (Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germany). TOC was calculated as the difference between the total carbon (TC) and inorganic carbon (IC) in the liquid samples at selected reaction times.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Samples

Figure 1 displays the X-Ray diffraction patterns of the catalysts and the crystallite size of the detected phases, calculated by the Debye–Scherrer equation, are given in Table 1. The graphitic nature of the walls of carbon nanotubes was clearly observed by the diffraction peaks detected in all cases at $2\theta = 26.2$ and 44.4° (JCPDS-ICDD 01-0750-1621), and it was not significantly altered by the incorporation of metals to the nanotubes. For $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$ samples, with $100 \leq x \leq 50$, the diffraction peaks of Fe_3O_4 (JCPDS-ICDD 01-079-0418) were observed at $2\theta = 30.1, 35.4$ and 62.5° .

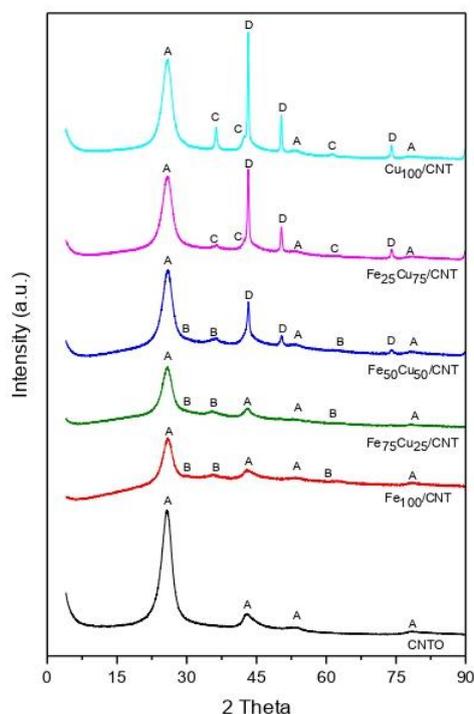


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the catalysts. A: graphite; B: Fe_3O_4 ; C: Cu_2O ; D: Cu.

Table 1. Crystallite size (nm) of phases detected in oxidized carbon nanotubes (CNTO) and $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$.

Catalyst	Fe_3O_4	Cu	Cu_2O
CNTO	-	-	-
$\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$	2.7	-	-
$\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{CNT}$	2.9	-	-
$\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT}$	3.5	18.7	-
$\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$	-	24.9	15.0
$\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$	-	29.0	20.0

The crystallite size of magnetite increases slightly in the order $\text{Fe}_{100}/\text{CNT} < \text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{CNT} < \text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT}$, which seem to indicate that the incorporation of increasing amount of copper diminishes the dispersion of Fe_3O_4 . When the content of one of the metals was 25% with respect to the total metal

load, no crystalline phase of that metal species was observed. Thus, any copper phase was detected in Fe₇₅Cu₂₅/CNT and any iron phase was detected for Fe₂₅Cu₇₅/CNT. The diffractograms of catalysts containing copper with $x \geq 50$ displayed the peaks of metallic copper (JCPDS-ICDD01-085-1326) centered at $2\theta = 43.3, 50.4$ and 74.1 , probably formed due to the reducing character of graphite sheets. The intensity of the main peak of Cu increased when increasing the content of copper in the sample, and the crystallite size also did it, from 18.7 nm for Fe₅₀Cu₅₀/CNT to 29.0 nm for Cu₁₀₀/CNT. Additionally, Cu₂O (JCPDS- 03-065-3288) was formed in Fe₂₅Cu₇₅/CNT and Cu₁₀₀/CNT samples (peaks centered at $2\theta = 36.5, 42.3$ and 61.5°), with a crystallite size of 15.0 and 20.0 nm, respectively.

From the values of metal content, determined by ICP-OES (Table 2) it can be seen that the total amount was close to the theoretical ones; however, the copper was incorporated in a higher extent than the iron, and their measured values were anomalously higher than the expected. Unfortunately, we did not have an explanation for this fact, except that of a possible error during the preparation of samples.

Table 2. Content of metal (wt %) of Fe_(100-x)Cu_x/CNT determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) *.

Catalyst	Fe (wt % ± sd)	Cu (wt % ± sd)	(Fe + Cu) (wt % ± sd)
Fe ₁₀₀ /CNT	5.87 ± 0.06 (7)	-	5.87 ± 0.06
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /CNT	4.55 ± 0.04 (5.25)	1.93 ± 0.01 (1.75)	6.48 ± 0.04
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /CNT	2.91 ± 0.04 (3.5)	3.82 ± 0.01 (3.5)	6.73 ± 0.04
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /CNT	1.66 ± 0.01 (1.75)	6.51 ± 0.09 (5.25)	8.17 ± 0.09
Cu ₁₀₀ /CNT	-	8.07 ± 0.11 (7)	8.07 ± 0.11

* Between brackets: values corresponding to the theoretical ones.

The textural properties of samples are given in Table 3. Samples are mainly mesoporous, as deduced from the comparison of values of V_{mes} and V_p and from the low contribution of S_{mic} to S_{BET} values. The oxidation of carbon nanotubes produces an increment of S_{BET} and pore volume (compare with the values for commercial carbon nanotubes, CNT), mainly of the mesopore volume, because a deagglomeration of nanotubes occurs and a removal of amorphous carbon and impurities from surface is produced. When CNTs are impregnated with the acetates, a decrease in the S_{BET} and V_p is produced, due to the blockage of micro- and mesopores by the metallic phases, which have crystallite sizes in this range. However, a clear trend between the content of metal and the S_{BET} values is not observed. As deduced from the shape of the isotherms (see Figure S1) and the average mesopore diameter values, the mesoporous structure of carbon nanotubes seems not to be affected by the impregnation with the metallic salts.

Table 3. Textural properties of CNT, CNTO and Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples.

Catalyst	S_{BET} (m ² /g)	S_{mic} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	d_{mes} (nm)
CNT	248.0	24.7	0.799	0.518	12.9
CNTO	329.7	24.2	1.136	0.956	13.8
Fe ₁₀₀ /CNT	254.6	15.4	0.817	0.707	12.8
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /CNT	237.8	4.8	0.775	0.674	13.0
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /CNT	273.6	-	0.946	0.839	13.8
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /CNT	323.5	0.4	1.073	0.923	13.3
Cu ₁₀₀ /CNT	306.3	3.3	0.969	0.865	12.7

S_{BET} = specific surface area; S_{mic} = micropore surface area determined by *t*-plot; V_p = pore volume at single point at $P/P_0=0.967$; V_{mes} = mesopore volume by BJH between 2 and 50 nm; d_{mes} = average mesopore diameter (4V/A) by BJH.

The morphology and metal dispersion of samples were studied by SEM and HRTEM. The TEM images of catalysts are shown in Figure 2. Fe₃O₄ nanoparticles of consistent shape were highly dispersed on the nanotubes in the Fe₁₀₀/CNT catalyst (Figure 2A,B), with a mean particle size (calculated by

ImageJ program) of 3.4 nm. These nanoparticles with similar size are also clearly detected in the images of Fe₇₅Cu₂₅/CNT (4 nm) and Fe₅₀Cu₅₀/CNT (4.6 nm) samples (Figure 2C–F). The particle sizes observed for Fe₃O₄ were very close to those detected by the Scherrer equation (Table 1) and similarly increased slightly in the order Fe₁₀₀/CNT < Fe₇₅Cu₂₅/CNT < Fe₅₀Cu₅₀/CNT. However, in the catalysts containing higher amount of copper, i.e., Fe₂₅Cu₇₅/CNT and Cu₁₀₀/CNT, these smaller particles associated to Fe₃O₄ were not observed. For these two catalysts, a combination of very small particles of copper phases (marked with red circles in Figure 2H,I), highly dispersed and hardly detected, together with big particles of aggregates of copper with size around 50–55 nm (also marked with red circles in Figure 2G,I) seems to exist, which indicates a heterogeneous dispersion of particles in these two samples. The incorporation of the metallic phases to the matrix of carbon nanotubes was also corroborated by analyzing the corresponding EDX spectra of TEM images and the EDX spectra of SEM images of the catalysts (Figures S2 and S3, respectively), although the wt % of metal measured was lower than the theoretical one, with the exception of Fe₁₀₀/CNT and Fe₇₅Cu₂₅/CNT samples, for which it was close to the 7 wt %. The presence of both elements, Fe and Cu, was observed in the EDX spectra of TEM and SEM images (Figures S2 and S3, respectively) of the mixed samples and only one of the elements, Fe or Cu, in the corresponding spectra of monometallic samples. However, in order to know if nanoparticles detected in the spectra of mixed samples are nanocomposites of Fe-Cu, an additional study should be required.

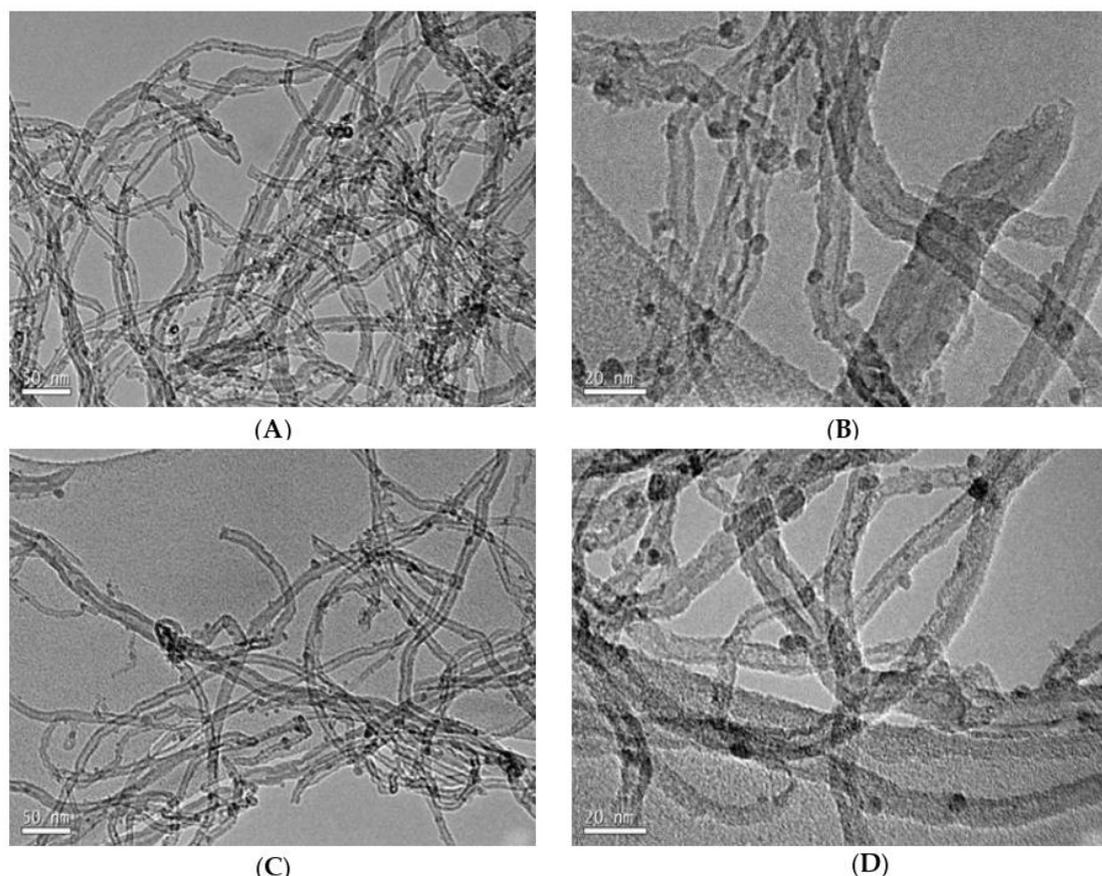


Figure 2. Cont.

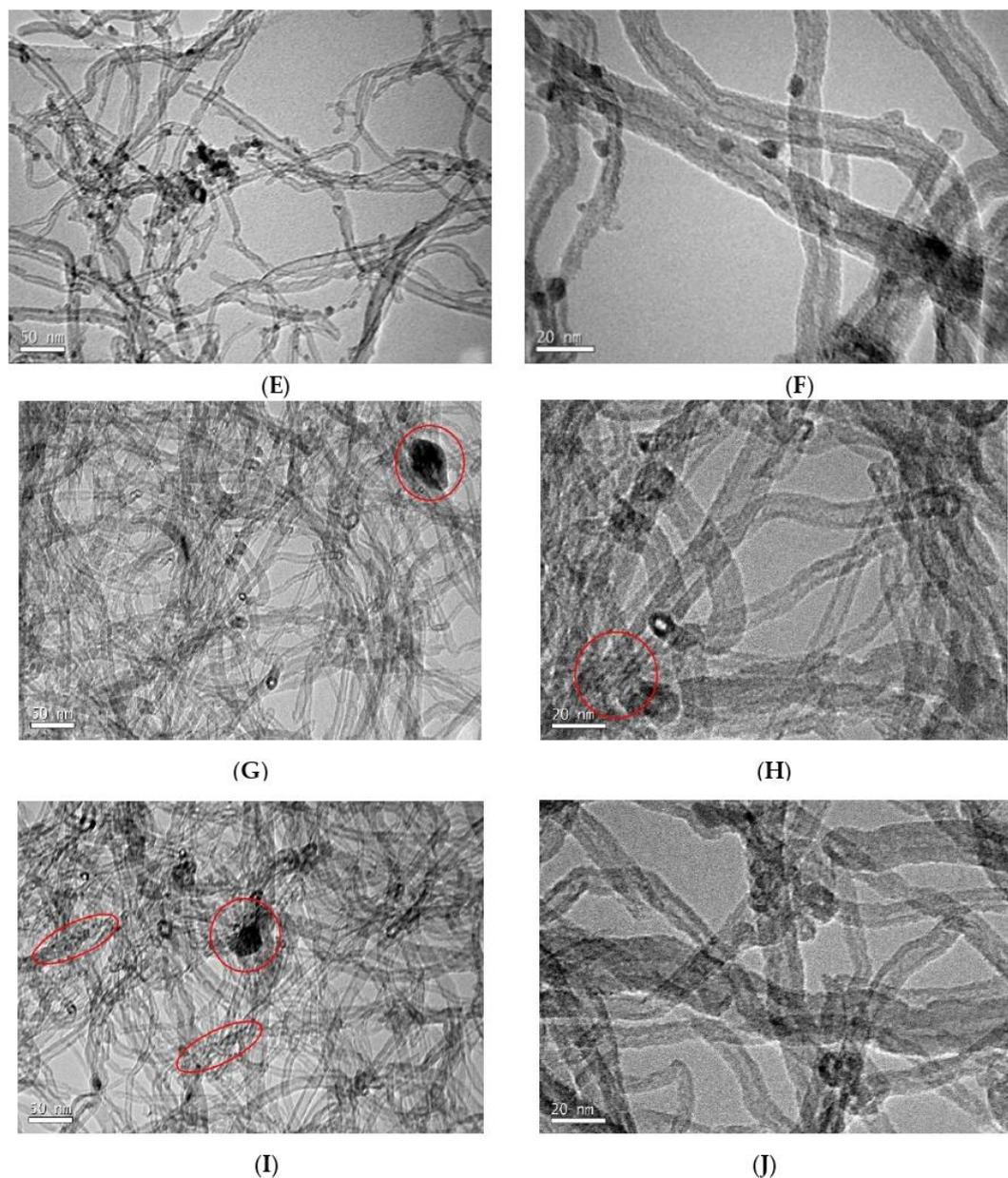


Figure 2. HRTEM images of $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$. (A,B): $\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$; (C,D): $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{CNT}$; (E,F): $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT}$; (G,H): $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$ and (I,J): $\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$. The presence of Cu and/or Cu_2O particles is marked with red circles in Figures (G–I).

3.2. Adsorption of Paracetamol

The kinetics of adsorption of paracetamol for the samples is displayed in Figure 3. The pH of paracetamol solution was about 6.2–6.6, which determines that under these conditions, the paracetamol is in its molecular form. As a result, the adsorption of the organic was produced through weak dispersed forces. Notice that a rapid adsorption occurred in the initial times, in such way that the adsorption equilibrium seemed to be reached at 30 min, and from this time the adsorbed amount kept constant or increased only slightly. The samples that adsorb less paracetamol were those showing the lowest S_{mic} values, that is, $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT}$ and $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$. Although the microporosity of these samples was very low or even null, between 11.5% and 14.6% of organic was adsorbed. It should be noticed

that the surface of carbon nanotubes had a proportion of basal planes [39] and as a consequence, π - π interactions between carbon nanotubes surfaces and paracetamol aromatic rings must be important in the adsorption process on these materials. For the catalysts containing more micropores, the proportion of basal planes was higher and the π - π interactions would be more relevant. However, the trend observed in the adsorption capacity was not the same that the followed by S_{mic} values; therefore, other factors such as the surface chemistry or the different crystalline phases cannot be discarded in the adsorption process.

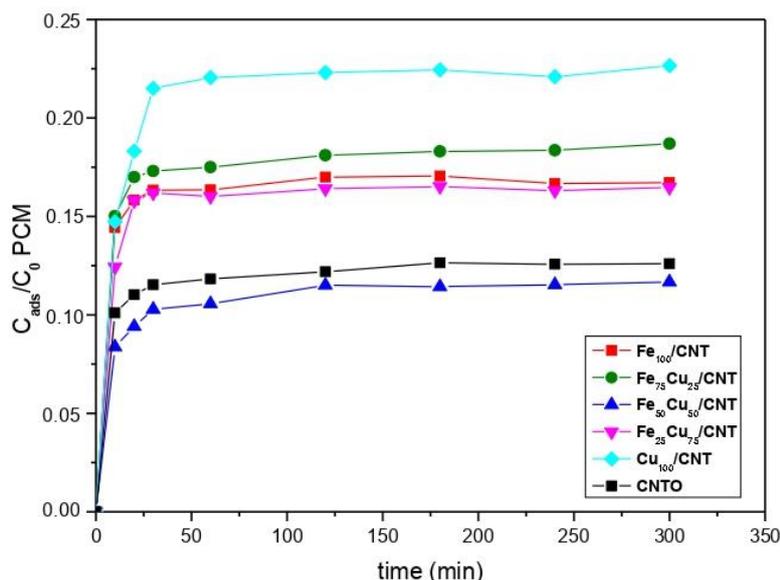
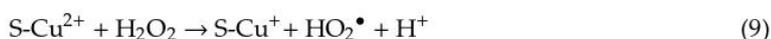
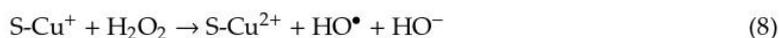
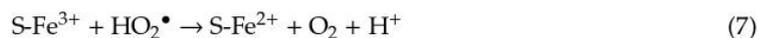
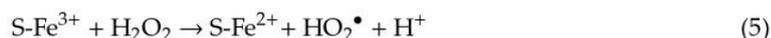
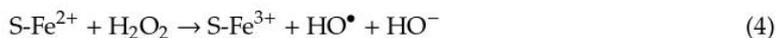


Figure 3. Adsorption kinetics of paracetamol (PCM; $C_0 = 50$ mg/L) at 25 °C on CNTO and Fe₁₀₀-Cu_x/CNT samples.

As shown in Figure 3, catalysts adsorb between 11.8% and 22.5% of paracetamol at 300 min. However, as said above, the adsorbed amount practically kept constant from 30 min. For that reason, 30 min was selected as the time for equilibrating adsorption process before adding the H₂O₂ in the experiments of degradation of paracetamol.

3.3. Decomposition of H₂O₂

The capacity of the carbon nanotubes for the decomposition of H₂O₂ to produce hydroxyl radicals was investigated (Figure 4). It is known that both couples of species, Fe³⁺/Fe²⁺ and Cu²⁺/Cu⁺ are active in heterogeneous Fenton reactions as follows (where S represents the surface of the catalysts) [22,35]:



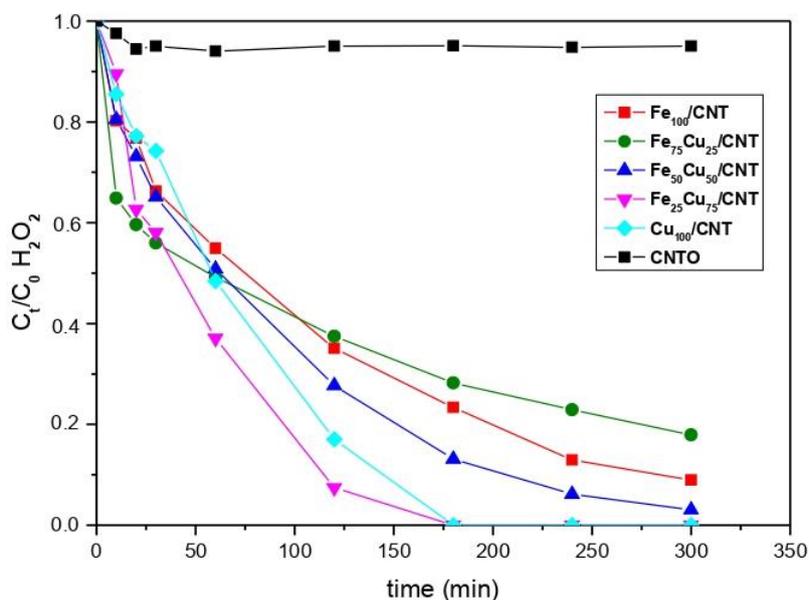


Figure 4. Decomposition kinetics of H_2O_2 ($C_0 = 13.8 \times 10^{-3}$ mol/L) in absence of paracetamol at 25°C on CNTO and $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$ samples.

As deduced from Figure 4, the followed order in the decomposition of H_2O_2 was $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{CNT} < \text{Fe}_{100}/\text{CNT} < \text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT} < \text{Cu}_{100}/\text{CNT} < \text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$. The most active samples were those containing higher amounts of copper, but among them, the best catalyst was that containing also iron, indicating a synergetic effect between the two metals. Copper seems to result in being more active than iron in this reaction. This could be due to the fact that the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system can work over a broader pH range, as compared to the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Notice that the decomposition of H_2O_2 in our work was carried out at the natural pH of paracetamol solution, i.e., near neutral conditions and the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ usually works in the 3–4 pH range. In this sense, $\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$ decomposed completely the H_2O_2 in 180 min, in contrast to the 22% of remaining H_2O_2 observed for $\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$ at that time. Notice also that CNTO only decomposed a 5% of H_2O_2 in all the reaction time, which indicates the activity of the incorporated metals (Fe-Cu) in the Fenton-like reaction under study.

It has been reported that the activity of the catalysts containing iron in the heterogeneous Fenton process depends on characteristics of these oxides, such as crystallinity and surface areas [40,41]. The order observed in the decomposition of H_2O_2 for our catalysts was not the followed by the microporosity of samples (see S_{mic} values in Table 3). This means that the catalytic activity was not significantly affected by textural properties and other different factors seem to be involved in it.

As said above, the most active samples were those containing a higher amount of copper, especially $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$ and $\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$, for which Cu_2O and Cu^0 were detected by XRD. In the case of $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT}$, less active than the former catalysts, Cu_2O was not detected, but only metallic copper (in addition of Fe_3O_4), which suggests that Cu_2O , with the presence of Cu^+ , which can be oxidized to Cu^{2+} and generate HO^\bullet by Equation (8), was more active than Cu^0 in this reaction. With respect to the catalysts containing iron the presence of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ couple in form of Fe_3O_4 was also responsible for the decomposition of H_2O_2 . Since the rate constant of Equation (8) ($k = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) was much higher than that of Equation (4) ($k = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [42], samples containing higher amounts of copper showed higher Fenton-like activity than those containing only iron. Furthermore, the synergic effect between Cu and Fe and in general, the better performance of catalysts containing both metals with respect to that of $\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$ can also be explained as follows. Fe^{3+} ions were thermodynamically susceptible to be reduced by Cu^+ ions (Equation (12)). The redox reaction of $\text{Cu}^+/\text{Fe}^{3+}$ will accelerate

the redox reactions of both $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, thus promoting the overall Fenton reaction cycle, and as a result, improving the catalytic rate.



This synergic effect was also reported in the degradation of bisphenol A by Wang et al. [22] who found that the catalytic activity of iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon composite (CuFe-MC) was much higher than that of Fe-MC and Cu-MC.

3.4. Fenton-like Decomposition of Paracetamol

The kinetics of catalytic decomposition of paracetamol is depicted in Figure 5. A blank experiment of degradation of paracetamol by H_2O_2 in the absence of catalyst was also carried out, and as seen in Figure S4 its degradation was negligible, in this way discarding a direct reaction between both compounds. Two stages were observed in the kinetics of Figure 5. The first one, until 30 min, was due to the physisorption of paracetamol on carbon nanotubes surface, and the values of removed paracetamol (between 7.5% and 23%) were similar to those reported in Figure 3. The second stage produced after the addition of H_2O_2 corresponded to the paracetamol decomposition by the Fenton-like process.

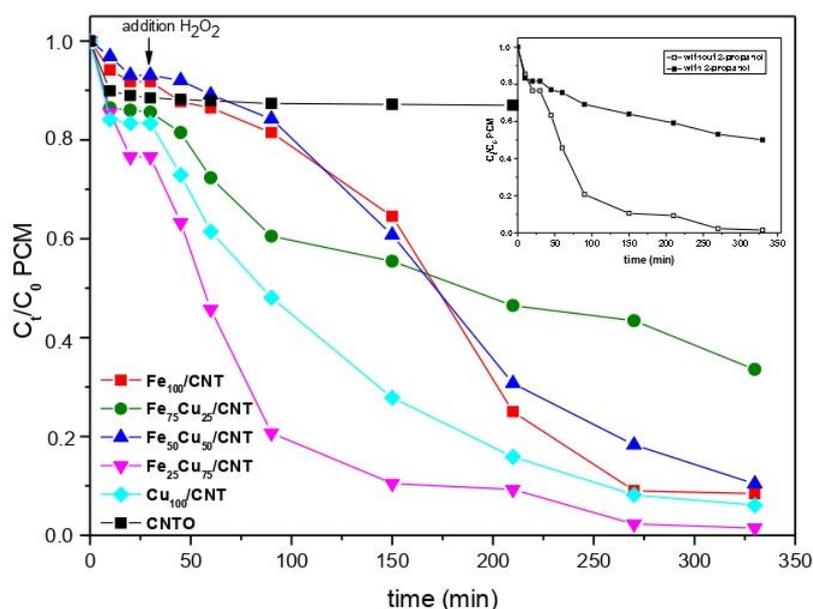


Figure 5. Decomposition kinetics of paracetamol (PCM; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$) at 25°C on $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$ samples. C_0 of H_2O_2 : $13.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Initial pH: 6.3–6.6. Inset: Decomposition kinetics of PCM for $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$ catalyst in the presence and absence of 2-propanol.

As seen in Figure 5, the CNTO did not decompose the PCM and its removal was produced only by adsorption, and a decrease in the paracetamol concentration was not produced after adding H_2O_2 . The degradation kinetics of paracetamol, considering only the Fenton-like contribution, and not the adsorption step, were adjusted to pseudo-first-order reaction kinetics, according to Equation (13):

$$\ln (C_t/C_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (13)$$

where k_{obs} is the pseudo-first-order apparent rate constant, and the constants were calculated from the slopes of the straight lines by plotting $\ln (C_t/C_0)$ as a function of removal time (t ; Figure 6). As deduced from the values of the constants (Table 4), the order in the kinetics decomposition of paracetamol was $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}/\text{CNT} < \text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}/\text{CNT} < \text{Fe}_{100}/\text{CNT} < \text{Cu}_{100}/\text{CNT} < \text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$. This order was not the

same than the followed in the decomposition of H₂O₂ in Figure 4. Based on our previous results [13], we thought that the amount of decomposed H₂O₂ in the presence of paracetamol could be different than in its absence, and therefore, it would affect to the amount of oxidized paracetamol. In order to check it, during the experiments of degradation of the organic we also registered the decomposition curves of H₂O₂, which are represented in Figure S4. By comparison of Figure S4 and Figure 4, it was deduced that in all cases the H₂O₂ was decomposed in a less extent in the presence of contaminant than if its absence, and the differences in the rates of decomposition were especially more significant at longer reaction times. It can be explained considering that a competitive effect between paracetamol and H₂O₂ by the active species of the catalysts must occur. Similar results were found by us for the decomposition of paracetamol by some perovskites containing copper [13] and by other authors for the decomposition of other organics [35,43].

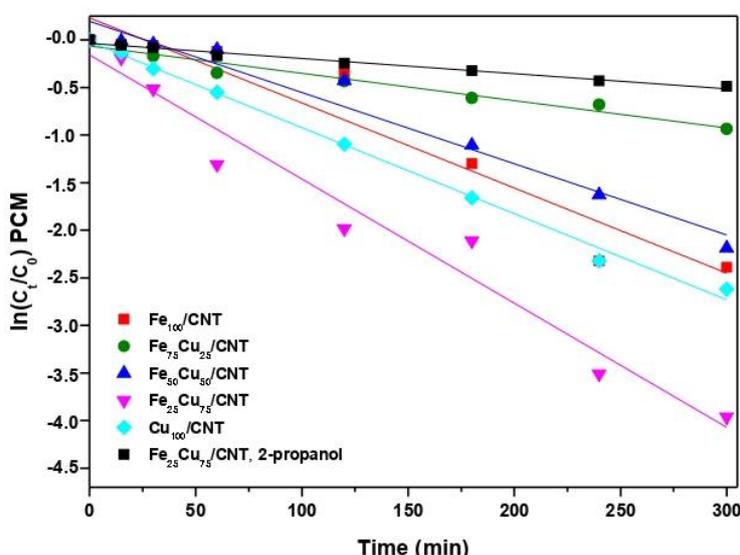


Figure 6. Plots of $\ln(C_t/C_0)$ versus time for the paracetamol ($C_0 = 50$ mg/L) at 25 °C on $Fe_{100-x}Cu_x/CNT$ samples. C_0 of H_2O_2 : 13.8×10^{-3} mol/L.

Table 4. Values of apparent constants for pseudo-first-order kinetics of paracetamol decomposition. C_0 of paracetamol: 50 mg/L.

Catalyst	pH = 6.3–6.6 $C_0 H_2O_2 = 13.8 \times 10^{-3}$ mol/L		pH = 3 $C_0 H_2O_2 = 13.8 \times 10^{-3}$ mol/L		pH = 6.3–6.6 $C_0 H_2O_2 = 6.9 \times 10^{-3}$ mol/L	
	k (h ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹) *	k ₂ (h ⁻¹) *	k (h ⁻¹)		
Fe ₁₀₀ /CNT	0.53	7.36	0.34	0.15 (k ₁ *), 1.05 (k ₂ *)		
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /CNT	0.17	4.20	0.03	0.05		
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /CNT	0.45	2.15	0.22	0.10		
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /CNT	0.78	2.29	0.06	0.29		
Cu ₁₀₀ /CNT	0.54	0.61	0.005	0.12		

* Constants for the two stages observed in the kinetic curves.

As deduced from Figure 5, $Fe_{100-x}Cu_x/CNT$ samples were efficient catalysts for the Fenton-like decomposition of paracetamol. Removal of this compound between 90.2% and 98.3% were achieved after 5 h of reaction (330 min including the adsorption step) for all the catalysts, except for $Fe_{75}Cu_{25}/CNT$ (67% of paracetamol removal). These values were even higher than those obtained previously by us using mesoporous carbons containing iron (78–96%, with a percentage removed by adsorption between 20% and 60%) [21]. Furthermore, for the samples containing higher amounts of copper, that is, Cu_{100}/CNT and $Fe_{25}Cu_{75}/CNT$, depletion values of 73.2% and 87.8%, respectively, were achieved in only 2 h of reaction.

According to Figure S4, the final amounts of decomposed H₂O₂ in presence of paracetamol for Fe₁₀₀/CNT, Cu₁₀₀/CNT and Fe₂₅Cu₇₅/CNT samples were very similar (between 75% and 80%) and the amounts or removed paracetamol for these three catalysts (between 92.3% and 98.3%) were also very close between them. However, in the case of Fe₇₅Cu₂₅/CNT, for which a degradation of paracetamol of 90.3% was achieved, the amount of decomposed H₂O₂ (53%) was significantly lower than for the former catalysts. It means that not all the decomposed hydrogen peroxide participated in the oxidation of paracetamol by Equation (14), but some of the generated HO• could react with more H₂O₂ by Equation (15), producing an additional decomposition of H₂O₂.



It has been proposed that HO• radicals are considered as the dominant reactive oxygen species (ROS) in Fenton-like systems. In order to check if these radicals are also the main ROS in our case, a radical scavenger assay was carried out, by testing Fe₂₅Cu₇₅/CNT in the presence of 2-propanol. As shown in the inset of Figure 5, the removal of paracetamol was strongly inhibited with the presence of the stoichiometric amount of 2-propanol (13.8 × 10⁻³ M) with respect to H₂O₂, and the calculated apparent rate constant was significantly reduced from 0.78 to 0.096 h⁻¹, suggesting that HO• was the dominant ROS in this study.

3.4.1. Leaching and Mineralization Degree

Determination of leaching of iron and copper was carried out in order to study the possible contribution of homogeneous Fenton to the degradation of paracetamol. The amounts of metals leached off into the aqueous solution after 5 h of reaction, expressed in mg/L, are listed in Table 5. Notice that the concentration of catalyst used in the reaction was 0.4 g/L. When the reaction was carried out at natural pH, for the mixed catalysts, the amount of leached iron, comprised between 0.1 and 0.58 mg/L were below EU guidelines (<2 ppm) [44]. In the case of Fe₁₀₀/CNT the leaching of iron was higher, 3.99 mg/L; however, it was significantly lower than the values obtained by other authors using Fe₃O₄/MWCNT in the degradation of phenol and *p*-nitrophenol (5.25 mg/L) [28] and acid Orange II (29.3% of leached iron) [5]. As a contrast, the amount and percentage of leached copper in the mixed samples were much higher than those values for iron. When comparing catalysts containing only one component, the amount of lixiviated copper in Cu₁₀₀/CNT was lower than that of leached iron in Fe₁₀₀/CNT. The opposite occurs if reaction was carried out at pH 3. The leaching of both iron and copper increased when decreasing pH, but that for copper did it to a greater extent (from 2.17 to 18.61 mg/L), resulting in approximately the double of leached copper with respect to iron.

Table 5. Leaching of metals after 5 h of reaction determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Catalyst	Leaching of Iron (mg/L)	Leaching of Iron * (%)	Leaching of Copper (mg/L)	Leaching of Copper * (%)
Fe ₁₀₀ /CNT	3.99	17	-	-
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /CNT	0.10	0.5	2.26	29.2
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /CNT	0.58	4.95	10.56	69.1
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /CNT	0.10	1.4	10.57	40.6
Cu ₁₀₀ /CNT	-	-	2.17	6.7
Fe ₁₀₀ /CNT, pH 3	9.25	39.4	-	-
Cu ₁₀₀ /CNT, pH 3	-	-	18.61	57.6

* Percentage of metal leached off with respect to the initial content in the carbon nanotubes catalysts.

In order to evaluate the mineralization degree of paracetamol, the TOC values were measured. From the results of Table 6, mineralization degree increased with reaction time; however, the TOC

reduction was lower than the corresponding to the paracetamol removal (Figure 5), indicating that this compound was transformed upon oxidation to intermediate products. These products could be some different carboxylic acids, such as ketomalonic, maleic, fumaric, oxalic, oxamic and succinic, which have been reported by different authors [45,46] as products of photo- or electrochemical degradation of the paracetamol. The presence of these acids could explain the decrease in the pH values of solutions along reaction time (Table 5). However, some additional experiments of monitoring of the decomposition products by mass spectrometry should be addressed in future works in order to check this assumption. For some of samples the TOC removal was higher than the obtained (60%) when paracetamol was decomposed by using a zeolite containing iron [47] and those reached (35–50%) in the presence of nanoparticles of iron at pH = 2.6 [38]. Furthermore, in those studies the reaction conditions were much more drastic than that used in our work. Other TOC removal values obtained previously by us for the degradation of paracetamol after 5 h were 52% with a LaCuO₃ perovskite reference [13] and 45–50% with some Fe-carbon xerogels [13,21,38], which are also lower than the reported in the present work. Therefore, the Fe_xCu_{100-x}/CNT samples used are efficient catalysts in this Fenton-like process. From the results of Table 6, the best catalyst in terms of both removal and mineralization of paracetamol was Fe₂₅Cu₇₅/CNT, for which almost all the paracetamol was decomposed and a TOC removal of 85.6% after 300 min was achieved.

Table 6. Values of total organic carbon (TOC) at different reaction times and values of pH of the paracetamol solutions before and after reaction. C₀ of paracetamol: 50 mg/L; C₀ of H₂O₂: 13.8 × 10⁻³ mol/L.

Catalyst	TOC (%)				pH	
	15 min	60 min	180 min	300 min	Initial	Final
Fe ₁₀₀ /CNT	-	88.4	70.1	7.1	6.31	5.12
Fe ₇₅ Cu ₂₅ /CNT	-	77.9	54.5	52.5	6.31	4.53
Fe ₅₀ Cu ₅₀ /CNT	79.9	73.7	60.3	59.4	6.31	4.92
Fe ₂₅ Cu ₇₅ /CNT	85.6	43.7	31.3	14.4	6.60	4.35
Cu ₁₀₀ /CNT	80.7	68.1	62.2	54.0	6.60	4.51

3.4.2. Influence of pH and Dosage of H₂O₂

In order to check the influence of the pH of reaction, the initial pH of solution was modified until pH 3 by addition of 10 wt % H₂SO₄. The kinetics of the decomposition of paracetamol for all the catalysts under this pH condition is displayed in Figure 7.

Notice that the reaction proceeds better at pH 3 than at natural pH with the catalysts containing higher amounts of iron and faster decompositions of paracetamol were produced (compare Figures 5 and 7); however, the differences in the final decomposition values of paracetamol at both pH were not very significant. On the contrary, the performance of catalysts containing higher amount of copper was worse at pH 3 than at the natural pH of paracetamol solution. In this sense, significantly lower values of decomposition were achieved at acid pH, 64% and 46% for Fe₂₅Cu₇₅/CNT and Cu₁₀₀/CNT, respectively, in contrast to 87.8% and 73.2% values obtained for those catalysts at natural pH. Furthermore, at pH 3, the catalytic activity decreased with the increment of the amount of copper in the catalysts. As regarding the kinetic curves, two stages could be clearly differentiated, and their corresponding apparent constants, k₁ and k₂, are included in Table 4. A very fast decomposition occurred in the first 15–30 min after the addition of H₂O₂, and then the reaction was significantly slowed down. From calculated apparent constants (Table 4) it is seen that the first step of the reaction occurred much faster the higher the iron content in samples was.

Additionally, when compared the performance of Cu₁₀₀/CNT and Fe₁₀₀/CNT at pH 3 (Figure 7), the decomposition of paracetamol achieved with the first catalyst was significantly lower (45%) than that for the second (100%), probably due to the higher leaching of copper (18.61 mg/L) with respect to iron (9.25 mg/L; see Table 4), which led to a loss of heterogeneous copper active sites. However, as

said above, for Fe₁₀₀/CNT, a faster and higher decomposition of paracetamol occurred at pH 3 with respect to that at natural pH. For this catalyst, the higher amount of leached iron (Table 4) at pH 3 seemed to increase the homogenous contribution to the performance of reaction, also changing the kinetics of reactions, as deduced from the different shape of decomposition curves at the two pH values. Regarding the TOC values (Table S1), in general the final mineralization degrees achieved when the reaction was carried out at pH 3 were lower than the obtained at pH 6.2. Therefore, as a whole, it is better to carry out the reaction at the natural pH, in this way avoiding the additional cost of modifying the pH by adding any acid and decreasing the leached metals.

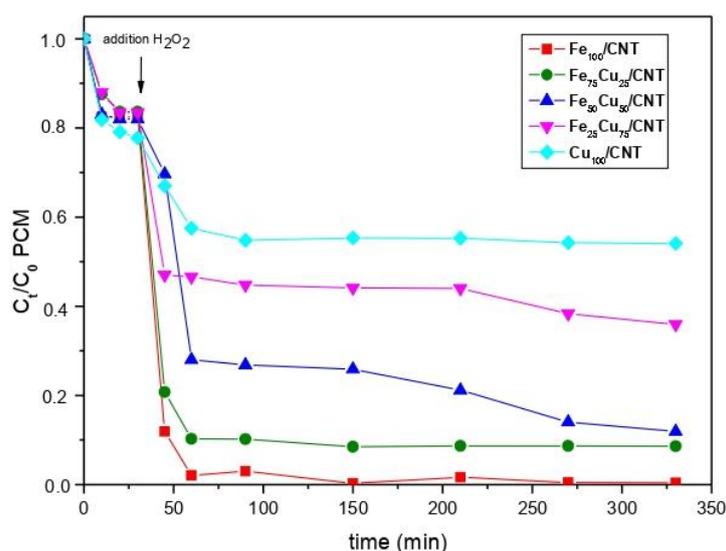


Figure 7. Decomposition kinetics of paracetamol (PCM; C₀ = 50 mg/L) at 25 °C on Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples. C₀ of H₂O₂: 13.8 × 10⁻³ mol/L. Initial pH: 3.

As mentioned in the “Materials and Methods” section, the amount of H₂O₂ used in all the experiments was twice the stoichiometric one, according to the previous results. However, we decided to carry out some experiments using the stoichiometric amount, in order to study the influence of the dosage of H₂O₂ on the paracetamol decomposition. As deduced from Figure 8, the decomposition values were significantly lower for most of the catalysts when the stoichiometric amount of H₂O₂ was used (compare with data from Figure 5) and the apparent constant rate values decreased significantly by a factor of 2.7–4.5 (see Table 4).

Thus, the paracetamol decomposition was reduced between a 21% (for Fe₂₅Cu₇₅/CNT) and 52% (for Fe₇₅Cu₂₅/CNT). The exception was the catalyst containing only iron, i.e., Fe₁₀₀/CNT, for which, the final depletion of paracetamol was almost the same for both H₂O₂ dosages, although the decomposition occurred faster when the higher amount of oxidant was used. For this catalyst two stages seemed to exist in the heterogeneous Fenton reaction: the induction period and rapid degradation stage, the degradation rates were accelerated after about 90 min after the adding of H₂O₂, as clearly seen by the values of the apparent constant rate calculated for both stages (Table 4).

Furthermore, the values of TOC removal were, in general, lower than those obtained when the double of amount of oxidant was used (see Table S2 in Supplementary Materials). Therefore, as a rule, the use of the stoichiometric amount of H₂O₂ decreased significantly the decomposition of paracetamol. Notice that H₂O₂ acted as a sink for HO• radicals through Equation (15), decreasing the paracetamol oxidation, and additional H₂O₂ amount must be necessary to produce more oxidant radicals through Equations (4), (5), (8) and (9). Consequently, the reaction proceeded better when the H₂O₂ amount was the double of the stoichiometric.

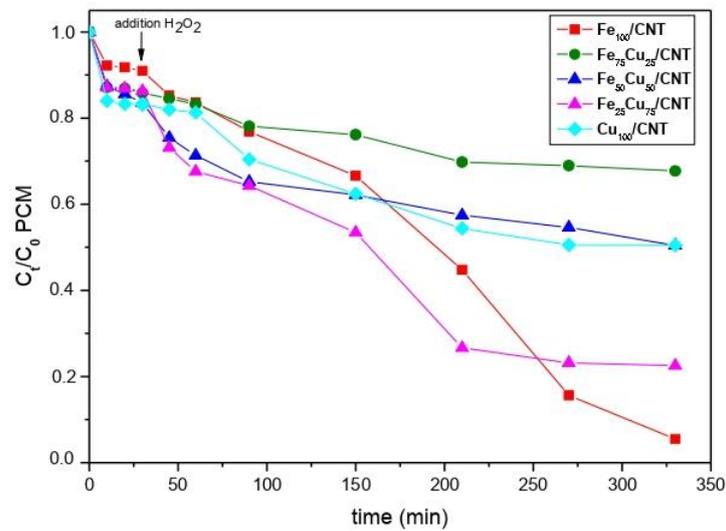


Figure 8. Decomposition kinetics of paracetamol (PCM; $C_0 = 50 \text{ mg/L}$) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ on $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x/\text{CNT}$ samples. C_0 of H_2O_2 : $6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Initial pH: 6.3–6.6.

3.4.3. Recyclability of Catalysts

Some experiments for studying the recyclability of the catalysts were carried out, more concretely, with three of the catalysts, $\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$, $\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$ and the most active one, $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$. The results of reusability are shown in Figure 9.

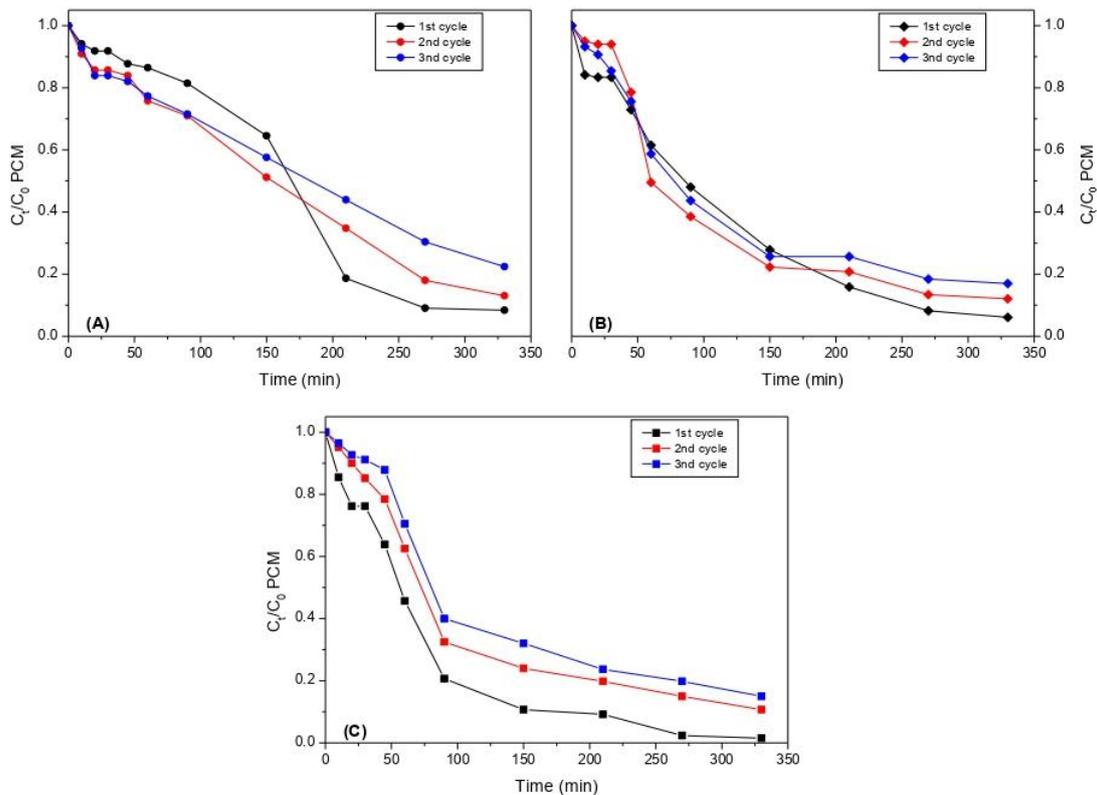


Figure 9. Recyclability of catalysts for the degradation of paracetamol (PCM). (A): $\text{Fe}_{100}/\text{CNT}$; (B): $\text{Cu}_{100}/\text{CNT}$ and (C): $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}/\text{CNT}$.

Notice that a decrease in the activity around 5–6% in the case of Fe₁₀₀/CNT and Cu₁₀₀/CNT, and about 10% for Fe₂₅Cu₇₅/CNT was produced for the first to the second cycle, probably due to the leaching of metals into solution (Table 4). The reduction of activity after three runs was comprised between 12% (for Cu₁₀₀/CNT) and 15% (for Fe₁₀₀/CNT and Fe₂₅Cu₇₅/CNT). However, despite the leaching of metals and the decrease in the activity, the TOC removal values were still significant and values between 45% and 78% of mineralization of paracetamol were achieved with recycled catalysts (Table S2). Therefore, the amount of remaining active sites in the catalysts was still enough to carry out the reaction in consecutive cycles.

4. Conclusions

In this work, we reported for the first time the preparation of Fe-Cu doped carbon nanotubes by an easy method and their application as efficient catalysts for the degradation of paracetamol (90–98% in 5 h) by a combined process of adsorption and Fenton-like oxidation under mild reaction conditions, 25 °C and pH nearly neutral. The catalysts containing higher amounts of copper, present as Cu₂O and Cu, showed higher Fenton-like activity than those containing only iron, as Fe₃O₄. It could be explained by the higher rate constant of reaction Cu⁺/H₂O₂, with respect to that of Fe²⁺/H₂O₂, which should produce more HO• oxidant radicals in the case of catalyst with more copper. Additionally, a synergic effect between both Cu⁺/Cu²⁺ and Fe²⁺/Fe³⁺ was produced, and as a result, Fe₂₅Cu₇₅/CNT was more active than the catalyst with only copper, i.e., Cu₁₀₀/CNT. That catalyst was the best in terms of both removal and mineralization of paracetamol, for which the paracetamol was almost completely decomposed and a TOC removal of 85.6% after 5 h was achieved. The reaction proceeds in all cases better when the H₂O₂ amount was double that of the stoichiometric one. The acidification of initial solution until pH 3 exerted a positive effect on the paracetamol degradation when the catalysts containing high amounts of iron were used (probably due to the homogeneous contribution of leached iron) and a negative effect for the samples doped with higher amounts of copper. As a result of the leaching of metals, a decrease of paracetamol degradation around 12–15% occurred from the first to the third reaction cycle. However, the activity and the mineralization degree remained high. These catalysts could be extended to the Fenton-like removal of other contaminants present in waters.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2079-4991/10/4/749/s1>, Figure S1: Isotherms of adsorption-desorption of Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples. Figure S2: EDX spectra from TEM images of CNTO and Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples. Figure S3: SEM images of Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples and corresponding EDX spectra. Figure S4: Decomposition kinetics of H₂O₂ (C₀ = 13.8 × 10⁻³ mol/L) in the presence of paracetamol (C₀ = 50 mg/L) at 25 °C on Fe_{100-x}Cu_x/CNT samples. Table S1: Values of TOC (%) obtained at pH 3 at different reaction times. C₀ of paracetamol: 50 mg/L; C₀ H₂O₂: 13.8 × 10⁻³ mol/L. Table S2: Values of TOC (%) obtained at natural pH at different reaction times. C₀ of paracetamol: 50 mg/L.

Author Contributions: M.L.R.-C. conceived and designed the experiments. N.B.-B. and I.L.-T. performed the synthesis and characterization of catalysts. M.G.-A. carried out the adsorption and catalytic experiments. A.C.-N. performed the analysis by TEM and SEM of nanomaterials. M.L.R.-C. supervised the experiments, wrote the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (CTM2014-56668-R) and by European University of Madrid project (2017/UEM09 and 2018/UEM21).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Comninellis, C.; Kapalka, A.; Malato, S.; Parsons, S.A.; Poullos, I.; Mantzavinos, D. Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 769–776.
2. Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 501–551. [CrossRef]
3. Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. II: Hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 553–597. [CrossRef]

4. Poyatos, J.M.; Munio, M.M.; Almecija, M.C.; Torres, J.C.; Hontoria, E.; Osorio, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water Air Soil Pollut.* **2010**, *205*, 187–204. [[CrossRef](#)]
5. Rodriguez, A.; Ovejero, G.; Sotelo, J.L.; Mestanza, M.; Garcia, J. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 498–505. [[CrossRef](#)]
6. Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A.A.; Wan Daud, W.M.A. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J. Cleaner Prod.* **2014**, *64*, 24–35. [[CrossRef](#)]
7. Nidheesh, P.V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 40552–40577. [[CrossRef](#)]
8. Munoz, M.; de Pedro, Z.M.; Casas, J.A.; Rodriguez, J.J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation – A review. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 249–265. [[CrossRef](#)]
9. He, J.; Yang, X.; Men, B.; Wang, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *J. Environ. Sci.* **2016**, *39*, 97–109. [[CrossRef](#)]
10. Bokare, A.D.; Choi, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *275*, 121–135. [[CrossRef](#)]
11. Garrido-Ramirez, E.G.; Theng, B.K.G.; Mora, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—A review. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *47*, 182–192. [[CrossRef](#)]
12. Pereira, M.C.; Oliveira, L.C.A.; Murad, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions—A review. *Clay Miner.* **2012**, *47*, 285–302. [[CrossRef](#)]
13. Carrasco-Diaz, M.R.; Castillejos-Lopez, E.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Efficient removal of paracetamol using LaCu_{1-x}M_xO₃ (M = Mn, Ti) perovskites as heterogeneous Fenton-like catalysts. *Chem. Eng. J.* **2016**, *304*, 408–418. [[CrossRef](#)]
14. Kuznetsova, E.V.; Savinov, E.N.; Vostrikova, L.A.; Parmon, V.N. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *51*, 165–170. [[CrossRef](#)]
15. Navalon, S.; Alvaro, M.; Garcia, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 1–26. [[CrossRef](#)]
16. Velichkova, F.; Delmas, H.; Julcour, C.; Koumanova, B. Heterogeneous fenton and photo-fenton oxidation for paracetamol removal using iron containing ZSM-5 zeolite as catalyst. *AIChE J.* **2017**, *63*, 669–679. [[CrossRef](#)]
17. Ramirez, J.H.; Costa, C.A.; Madeira, L.M.; Mata, G.; Vicente, M.A.; Rojas-Cervantes, M.L.; Lopez-Peinado, A.J.; Martin-Aranda, R.M. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *71*, 44–56. [[CrossRef](#)]
18. Hassan, H.; Hameed, B.H. Iron-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 912–918. [[CrossRef](#)]
19. Duarte, F.; Maldonado-Hodar, F.J.; Perez-Cadenas, A.F.; Madeira, L.M. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, *85*, 139–147. [[CrossRef](#)]
20. Wang, L.; Yao, Y.; Zhang, Z.; Sun, L.; Lu, W.; Chen, W.; Chen, H. Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chem. Eng. J.* **2014**, *251*, 348–354. [[CrossRef](#)]
21. Carrasco-Diaz, M.R.; Castillejos-Lopez, E.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. On the textural and crystalline properties of Fe-carbon xerogels. Application as Fenton-like catalysts in the oxidation of paracetamol by H₂O₂. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *237*, 282–293. [[CrossRef](#)]
22. Wang, Y.; Zhao, H.; Zhao, G. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 396–406. [[CrossRef](#)]
23. Gholami, P.; Dinpazhoh, L.; Khataee, A.; Hassani, A.; Bhatnagar, A. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *381*, 120742. [[CrossRef](#)]
24. Kolpin, D.W.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Thurman, E.M.; Zaugg, S.D.; Barber, L.B.; Buxton, H.T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202–1211. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

25. Gomez, M.J.; Martinez Bueno, M.J.; Lacorte, S.; Fernandez-Alba, A.R.; Agueera, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* **2007**, *66*, 993–1002. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Serp, P.; Castillejos, E. Catalysis in Carbon Nanotubes. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 41–47. [[CrossRef](#)]
27. Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M.; Fornasiero, P. Carbon nanotubes and catalysis: The many facets of a successful marriage. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3859–3875. [[CrossRef](#)]
28. Tian, X.; Liu, Y.; Chi, W.; Wang, Y.; Yue, X.; Huang, Q.; Yu, C. Catalytic Degradation of Phenol and p-Nitrophenol Using Fe₃O₄/MWCNT Nanocomposites as Heterogeneous Fenton-Like Catalyst. *Water Air Soil Pollut.* **2017**, *228*, 1–12. [[CrossRef](#)]
29. Liao, Q.; Sun, J.; Gao, L. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe₂O₃ catalysts. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *345*, 95–100. [[CrossRef](#)]
30. Zhou, L.; Zhang, H.; Ji, L.; Shao, Y.; Li, Y. Fe₃O₄/MWCNT as a heterogeneous Fenton catalyst: Degradation pathways of tetrabromobisphenol A. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24900–24908. [[CrossRef](#)]
31. Cleveland, V.; Bingham, J.-P.; Kan, E. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *133*, 388–395. [[CrossRef](#)]
32. Yu, L.; Yang, X.; Ye, Y.; Wang, D. Efficient removal of atrazine in water with a Fe₃O₄/MWCNTs nanocomposite as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 46059–46066. [[CrossRef](#)]
33. Tang, J.; Wang, J. Fe₃O₄-MWCNT Magnetic Nanocomposites as Efficient Fenton-Like Catalysts for Degradation of Sulfamethazine in Aqueous Solution. *Chem. Sel.* **2017**, *2*, 10727–10735.
34. Deng, J.; Wen, X.; Li, J. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe₃O₄/carbon nanotube composites. *Acta Sci. Circumstantiae* **2014**, *34*, 1436–1442.
35. Zhang, L.; Nie, Y.; Hu, C.; Qu, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 418–424. [[CrossRef](#)]
36. Delgado-Gomez, F.J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Alkaline-doped multiwall carbon nanotubes as efficient catalysts for the Knoevenagel condensation. *Mol. Catal.* **2017**, *443*, 101–109. [[CrossRef](#)]
37. Sendel, E.B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*; Interscience Publishers, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1959.
38. Velichkova, F.; Julcour-Lebigue, C.; Koumanova, B.; Delmas, H. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1214–1222. [[CrossRef](#)]
39. Franz, M.; Arafat, H.A.; Pinto, N.G. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* **2000**, *38*, 1807–1819. [[CrossRef](#)]
40. Kong, S.-H.; Watts, R.J.; Choi, J.-H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron-mineral-catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere* **1998**, *37*, 1473–1482. [[CrossRef](#)]
41. Huang, H.H.; Lu, M.C.; Chen, J.N. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Res.* **2001**, *35*, 2291–2299. [[CrossRef](#)]
42. Li, K.; Zhao, Y.; Janik, M.J.; Song, C.; Guo, X. Magnetic mesoporous Fe₃O₄/C/Cu composite as Fenton-like catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 1383–1392. [[CrossRef](#)]
43. Costa, R.C.C.; Lelis, M.d.F.F.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Rios, R.R.V.A.; Silva, C.N.; Lago, R.M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe_{3-x}M_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 525–529. [[CrossRef](#)]
44. Deng, J.; Jiang, J.; Zhang, Y.; Lin, X.; Du, C.; Xiong, Y. FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 468–473. [[CrossRef](#)]
45. Sires, I.; Garrido, J.A.; Rodriguez, R.M.; Cabot, P.I.I.; Centellas, F.; Arias, C.; Brillas, E. Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D1–D9. [[CrossRef](#)]
46. Yang, L.; Yu, L.E.; Ray, M.B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* **2008**, *42*, 3480–3488. [[CrossRef](#)]
47. Pereira, M.F.R.; Soares, S.F.; Orfao, J.J.M.; Figueiredo, J.L. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon* **2003**, *41*, 811–821. [[CrossRef](#)]



AD 4. Amino-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes as Efficient Basic Catalysts for the Formation of γ -Lactams: Synthesis of N-1-Heptenyl-2-pyrrolidinone



nanomaterials



Article

Amino-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes as Efficient Basic Catalysts for the Formation of γ -Lactams: Synthesis of N-1-Heptenyl-2-pyrrolidinone

Niurka Barrios-Bermúdez ^{1,2}, Arisbel Cerpa-Naranjo ³ and María Luisa Rojas-Cervantes ^{1,*}

- ¹ Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Urbanización Monterozas, Las Rozas, 28232 Madrid, Spain; niurka.barrios@universidadeuropea.es
- ² Departamento de Ciencias, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain
- ³ Departamento de Ingeniería Industrial y Aeroespacial, Escuela de Ingeniería, Arquitectura y Diseño, Universidad Europea de Madrid, c/ Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid, Spain; arisbel.cerpa@universidadeuropea.es
- * Correspondence: mrojas@ccia.uned.es

Abstract: In this work, we prepared a series of N-functionalized carbon nanotubes by means of a process of acylation-amidation of commercial multiwall carbon nanotubes that were previously pre-oxidized with nitric acid. Three different amines, butylamine, N,N-dimethyl ethylenediamine, and ethylenediamine, were used in the process. The characterization of samples by several techniques probed the incorporation of nitrogen atoms to the carbon nanotubes, especially in the case of ethylenediamine. The solids were tested as catalysts in the synthesis of N-1-heptenyl-2-pyrrolidinone, included in the group of a γ -lactams, compounds that show important biological properties. The most active catalyst was that prepared with butylamine, which exhibited the highest S_{BET} and V_{pore} values and contained an amount of nitrogen that was intermediate between that of the other two catalysts. A yield of 60% to N-1-heptenyl-2-pyrrolidinone was achieved after 3 h at 120 °C under free-solvent conditions. This catalyst could be used in four consecutive cycles without significant activity loss.

Keywords: amino-functionalized carbon nanotubes; basic catalysts; γ -lactams



Citation: Barrios-Bermúdez, N.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Amino-Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes as Efficient Basic Catalysts for the Formation of γ -Lactams: Synthesis of N-1-Heptenyl-2-pyrrolidinone. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 684. <https://doi.org/10.3390/nano12040684>

Academic Editor: Montserrat Gómez

Received: 31 January 2022
Accepted: 14 February 2022
Published: 18 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) are exceptional materials showing excellent electronic, physical, and chemical properties [1–3], which find interesting applications in the field of catalysis [4–6] as alternative supports to the conventional ones due to their special characteristics, including high mesoporosity, controlled pore size distribution, and high surface-active-site-to-volume ratio.

The acidic/basic character of the surface of CNTs can be modified by the incorporation of different heteroatoms or functionalities. One of these heteroatoms is nitrogen, which can be introduced by synthesis of the carbon nanotubes in the presence of a source of nitrogen [7–9] or incorporated to the carbon nanotubes by the insertion of functional groups [10–12]. The nitrogen atoms behave as electron donors [13,14], conferring basic character to the surface of carbon nanotubes.

The carbon–carbon or carbon–nitrogen bond formation reactions are of great interest in the field of high-added-value product synthesis. Among the first of these approaches, Knoevenagel condensation leading to the formation of interesting products in the field of fine chemicals, has been widely used for testing the surface basicity of solid base catalysts [15,16]. Regarding these basic catalysts, metal-free carbon materials are experiencing a continuous growth due to their advantages over heterogeneous metal-based systems, such as the absence of metal leaching, poisoning/passivation, and sintering. In this sense,

nitrogen-doped carbon nanotubes have been studied in Knoevenagel transformation [17], the hydrogenation of nitrobenzene [12], and the aldol condensation of furfural and acetone [8,9], among other base-catalyzed reactions. Furthermore, different articles in the literature evidence the basic properties of other free metal carbonaceous materials, such as carbon nitrides [18,19] or carbon nanotubes functionalized with aziridine [20], which were also successfully tested in Knoevenagel condensation.

Numerous organic containing carbon–nitrogen bonds are of great interest because of their biological or pharmacological activity. Among them, gamma-lactams rings are nitrogenous heterocycles of great interest as constituents of many natural and non-natural compounds that cover a very broad range of biological and medical applications, and they are very useful as versatile synthetic intermediates [21]. Their synthesis is carried out through several organic reactions starting from acyclic or cyclic precursors [22] or through the transformation of pre-existing lactams by means of C-C or C-heteroatom bond formation [23]. The isocyanide-based multicomponent reactions are another widely reported route for the synthesis of lactams [24]. However, the synthesis usually consists of multiple reaction steps in the presence of organic solvents, sometimes under strict reaction conditions [25,26] or catalyzed by expensive transition metal compounds [27]; therefore, it is necessary to develop alternative synthetic approaches that are more efficient for the preparation of γ -lactam structures. In this sense, in the present work, we report, for the first time, an efficient and eco-friendly alternative to obtain N-substituted gamma-lactams by means of the carbon–nitrogen coupling of 2-pyrrolidinone and 1-heptanal over carbon nanotubes functionalized with amine groups in solvent-free conditions and with only one reaction step. The catalysts were previously tested with success in the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and two methylenic compounds.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Samples

The multiwall carbon nanotubes (named as CNT herein) used as pristine material for the synthesis of the catalysts were provided by Sigma-Aldrich, with the following characteristics: OD \times L 6–9 nm \times 5 μ m and purity > 95%. They were previously functionalized by oxidation with nitric acid, to obtain the CNT-O sample, according to the procedure described in [28]. The commercial carbon nanotubes used as raw material contained CoCu₂Sn as an impurity. However, it was mostly removed after treatment with nitric acid [28]. Then, 500 mg of carboxylated multiwalled carbon nanotubes (CNT-O) were stirred in a mixture of 120 mL of thionyl chloride (SOCl₂) and 3 mL of dimethylformamide (DMF) at 75 °C for 24 h. After the acyl chlorination, the nanotubes were filtered and washed with anhydrous tetrahydrofuran (THF) several times and dried at room temperature for 24 h. This sample was named as CNT-OCl. Then, 300 mg of CNT-OCl were refluxed with 10 mL of amine solution and 150 mL of DMF at 100 °C for 24 h. After cooling to room temperature, the sample was filtered, and washed in several portions with DMF (150 mL) and with ethanol (150 mL) to remove excess amine. Finally, the solid was dried at 70 °C overnight. The amines used in the functionalization were butylamine (primary amine), N,N-dimethyl ethylenediamine (primary and tertiary diamine), and ethylenediamine (primary diamine). The samples thus prepared were nominated as CNT-But, CNT-N,N, and CNT-Et, respectively. We refer to the amine functionalized samples as CNT-A.

2.2. Characterization of Samples

Elemental analysis of CNT-A samples was carried out in a Analizador Elemental LECO CHNS-932 (Leco Instrumentos S.L., Madrid, Spain).

The textural properties of samples were determined from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C, using the Micromeritics ASAP 2010 equipment (Micromeritics, Méringac, France.) The samples were previously outgassed at 150 °C for 8 h until a vacuum set point of 200 mHg. The surface area was calculated by the BET method and the mesoporous properties of the samples (mesopore size distribution, mesopore

volume, and average mesopore diameter) were obtained by the BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) method.

The point of zero charge (PZC) was measured following a similar procedure to that described in [29] with some modifications. For more details, see the complete description in [30].

Thermal analysis (TG-DTA) of CNT-O and CNT-A samples was carried out using a TGA-DTA-DSC Q600 (Waters Cromatografía, TA Instruments, Barcelona, Spain) system. Samples of about 20 mg were heated in helium from 30 up to 1000 °C (flowrate = 100 mL/min) with a heating rate of 10 °C/min. Infrared spectra of CNT-O and CNT-A samples were registered in a FT-IR Nicolet iS50 (Thermo Scientific) instrument (Thermo Fisher Scientific, Madrid, Spain), equipped with ATR analyzer of germanium in the 4000–700 cm⁻¹ range. X-ray diffraction patterns were recorded using a X'Pert Pro Panalytical diffractometer (Malvern Panalytical, B.V., San Sebastián de los Reyes, Madrid, Spain) with CuK α radiation (1.5406 Å), operating at 40 kV and 40 mA.

The morphology of the samples was analysed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM 6335F microscope (JEOL, Austin, TX, USA) operating at 200 kV, which also performed energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurements. Transmission electron microscopy (TEM) images were registered using an Oxford Instrument, model X-Max (Oxford Instruments Nanoanalysis & Asylum Research, HighWycombe, UK) of 80 mm² and with a resolution between 0.127 and 5.9 KeV.

2.3. Reaction Procedure

Knoevenagel condensation between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate was carried out under inert atmosphere in the absence of a solvent by mixing equimolar amounts of both reactants (14 mmol of each) in a three-necked reactor on a StarFish multi-experiment workstation, equipped with thermometer. After equilibrating the reactants at 90 °C, the catalyst (1 wt.%) was added. The samples, taken periodically from the batch reactor at selected reaction times, were filtered to remove the catalyst and analysed by gas chromatography in an Agilent 6890 GC device (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The conversion was expressed in terms of the amount of benzaldehyde (in wt.%) transformed. Knoevenagel condensation between benzaldehyde and ethyl acetoacetate was carried out following the same procedure but using 9 mmol of each reactant and 2 wt.% of catalyst, with 120 °C as the reaction temperature.

To carry out the reaction to form N-substituted-gamma-lactam, the gamma-lactam 2-pyrrolidinone (3 mmol) and the catalyst (50 mg) were blended in a three-necked reactor on a StarFish multi-experiment workstation and equilibrated at 120 °C. Then, 9 mmol of 1-heptanal were added in the absence of any solvent. The samples were taken and analysed as explained above. The mass spectra of the products were obtained on a Hewlett-Packard HP5971A spectrometer (Scientific Instrument Services, Palmer, MA, USA). The conversion was expressed in terms of the amount of 2-pyrrolidinone (in wt.%) transformed.

Some experiments focused on the recyclability of the catalysts were carried out. After each reaction, the catalysts were filtered, washed with distilled water, and dried at 150 °C for 3 h in an oven. Due to the loss of catalyst produced between successive cycles, the amounts of reactants were rescaled for each cycle according to the amount of catalyst. Furthermore, only one sample was extracted and analysed during the reaction, at the time of 120 min, from the second cycle onwards.

3. Results and Discussion

3.1. Results of Characterization

The results of the elemental analysis of the samples are given in Table 1, together with the corresponding nitrogen contents expressed in terms of mmol amine/g CNT.

The content of amine followed the order CNT-N,N < CNT-But < CNT-Et. Therefore, the sample containing the highest amount was that which was treated with ethylenediamine. This result was expected considering that, for this diamine, two nitrogen atoms could

be incorporated to the carbon nanotubes, either with both anchored to the C=O groups, or with only one anchored to the group and the other remaining as -NH₂ linked to the -CH₂ groups of the amine structure. A slightly lower degree of functionalization was achieved for the CNT-But sample, in which a primary amine with a longer chain length was incorporated. Finally, in the case of N,N-dimethyl ethylenediamine, there was only a possibility of anchoring to the walls of carbon nanotubes, through the terminal -NH₂ group, and the steric hindrance of methyl groups led to the lowest incorporation of the amine. Therefore, it seems that the longer the chain amine is and the more sterically hindered the nitrogen atom is, the lower the functionalization degree will be.

Table 1. Elemental analysis and degrees of functionalization for CNT-A samples.

Sample	C (wt.%)	H (wt.%)	O (wt.%)	N (wt.%)	N/O *	mmol amine/g CNT
CNT-But	87.78	1.71	8.01	2.2	0.31	1.57
CNT-N,N	84.95	1.41	11.14	2.5	0.26	0.89
CNT-Et	78.47	1.92	14.37	5.24	0.41	1.87

* molar ratio.

As deduced from the isotherm shapes (Figure 1A) and the volumes of micro- and mesopores (Table 2), the samples were mesoporous solids, mainly due to the voids existing between the bundles. When the oxidized nanotubes were treated with the acyl chloride, an increment in the V_{meso} and S_{BET} occurred (Table 2), as well as a shift in the BJH curve towards a bigger diameter (Figure 1B). This means that the acylation treatment led to a higher separation between the bundles. The incorporation of the amines resulted in a diminishing in the S_{BET} and V_{pore} , due probably to the blockage of the pores by the aliphatic chains of the amines. This decrease was more remarkable in the case of CNT-Et sample, for which the amount of incorporated amine (as determined by elemental analysis) was higher. The shape of the BJH curves for CNT-A samples was not significantly altered with respect to that for CNT-OCl; however, for CNT-But and CNT-N,N, the average mesopore diameter was higher (Table 2 and Figure 1B).

Table 2. Textural properties and PCZ values for CNT, CNT-O, CNT-OCl, and CNT-A samples.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	D_{meso} (nm)	PCZ
CNT-O	259.9	0.832	0.902	0.101	13.4	3.4
CNT-OCl	280.0	1.026	1.675	0.107	21.8	n.d.
CNT-But	260.9	0.992	1.811	0.096	23.8	7.72
CNT-N,N	218.6	0.874	1.490	0.081	23.4	7.90
CNT-Et	192.9	0.801	1.333	0.070	21.5	7.80

S_{BET} : specific surface area; V_{pore} : pore volume at single point at $P/P_0 = 0.967$; V_{meso} : mesopore volume obtained by BJH between 2 and 50 nm; V_{micro} : micropore volume obtained by Hortvath-Kawazoe method; D_{meso} : average mesopore diameter ($4V/A$) obtained by BJH; PCZ: point of zero charge values.

The PZC value of pristine CNT was 6.4. When oxidation occurred, the character of the surface of carbon nanotubes changed from almost neutral to acidic (PZC of 3.4 for CNT-O, Table 2). The anchoring of the amines to the surface was corroborated by its slightly basic character, which resulted in PZC values close to 8.

The TG and DTG curves of CNT-O and CNT-A samples in helium are displayed in Figure 2. Several losses were observed in the TG curve of CNT-O. The first step, until 130 °C, corresponds to the loss of adsorbed water on the hydrophilic surface of oxidized carbon nanotubes [31,32]. The weight loss in the 150–350 °C range, with a maximum in the rate decomposition around 275 °C, can be assigned to the decarboxylation of the carboxylic groups [32]. The removal of the hydroxyl functionalities attached to the walls of carbon nanotubes is known to occur in the 350–550 °C interval [31]. Finally, the weight

loss occurring above 600 °C can be attributed to the thermal oxidation of the remaining disordered carbon [33].

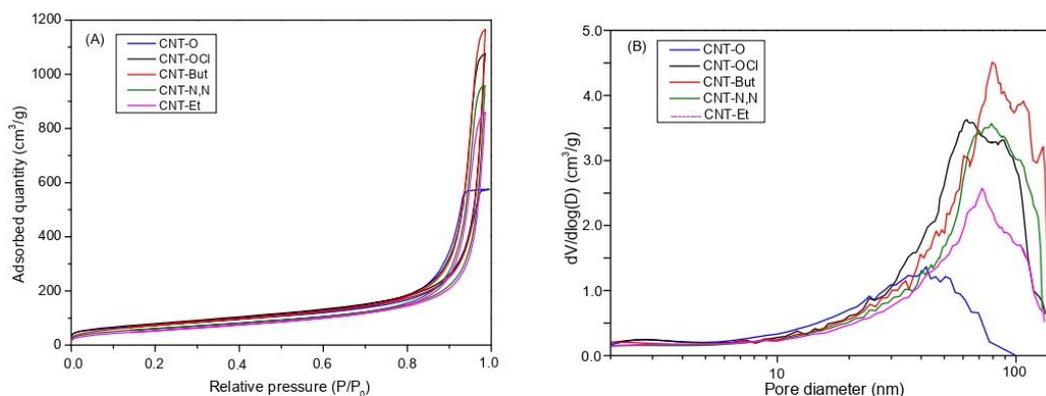


Figure 1. (A) Isotherms and (B) BJH distribution (adsorption branch) curves for CNT-O, CNT-OCl, and CNT-A samples.

It can be seen (Figure 2A) that the weight loss for the functionalized samples was higher than for the oxidized one, indicating that the incorporation of amines to the structure of carbon nanotubes had been produced, especially in the case of ethylenediamine, which had been incorporated to a greater extent (weight loss of 27.6%, as compared to 16.6% for the other two amine samples). As a result, the DTG curve for CNT-Et (Figure 2B) exhibited two maxima in the 150–500 °C range, the intensities of which were significantly higher than those of the peaks detected in the DTG curves for the other CNT-A samples. The weight losses observed in the 150–600 °C range could be transformed into mmol/g CNT to obtain the degree of functionalization (Table 3), resulting in similar values to those obtained by elemental analysis (Table 1), except for CNT-Et.

The ATR-FTIR spectra of samples are represented in Figure 3. The relative intensity of the band placed at 1700 cm⁻¹, assigned to C=O stretching vibration in carboxylic groups [34,35], with respect to that located at 1545 cm⁻¹ (associated to C≡C vibrations of skeleton of carbon nanotubes) [34,36] decreased significantly for the amine-functionalized samples, as compared to the oxidized carbon nanotubes. This implies a decrease in the number of carboxylic groups, which were transformed into amide groups, and a new band at 1640–1654 cm⁻¹ assigned to the stretching vibrations of C=O in the amide groups appeared [37,38]. This band appeared as a shoulder in the case of CNT-But and CNT-N,N, and with high intensity in the spectrum of CNT-Et, indicating the presence of a higher number of amide groups for this last sample. In addition, the band at 1545 cm⁻¹ shifted to higher wavenumbers (1554–1570 nm) in the CNT-A samples, due to the stretching vibrations of the C-N bonds [37]. The band placed at 1175 cm⁻¹ in the spectrum of CNT-O, associated with the C-O stretching vibrations of carboxylic groups [36,39], was clearly shifted to 1078 cm⁻¹ in the CNT-Et spectrum (a band of low intensity at 1100 cm⁻¹ was observed for CNT-But and CNT-N,N). The higher anchoring of the ethylenediamine with respect to the other two amines was also corroborated by the presence of the band placed at 2870 cm⁻¹, due to the C-H stretching vibrations of the attachment of the -CH₂- groups [35,40]. In summary, the ATR-FTIR spectra of sample probes show that the anchoring of the amines to the structure of carbon nanotubes had been produced, and this occurred to a greater extent in the case of ethylenediamine, as also detected by TG-DTG analysis.

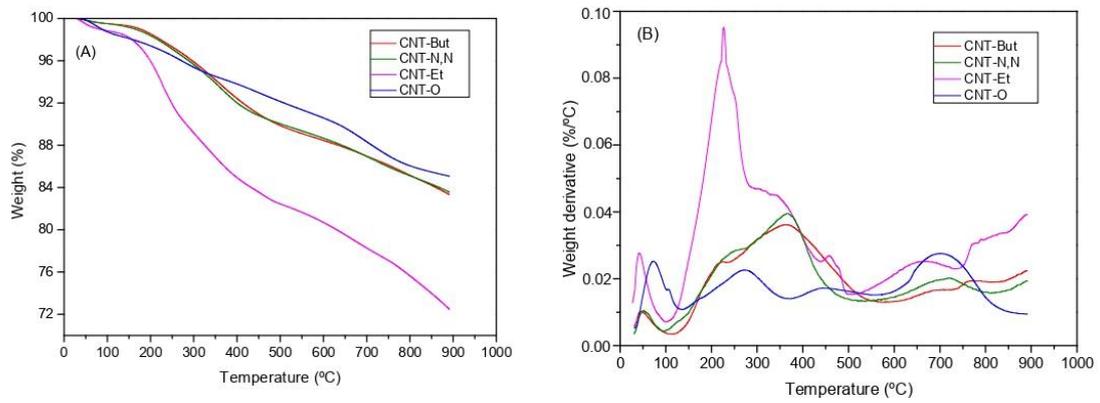


Figure 2. (A) TG and (B) DTG curves in helium for CNT-O and CNT-A samples.

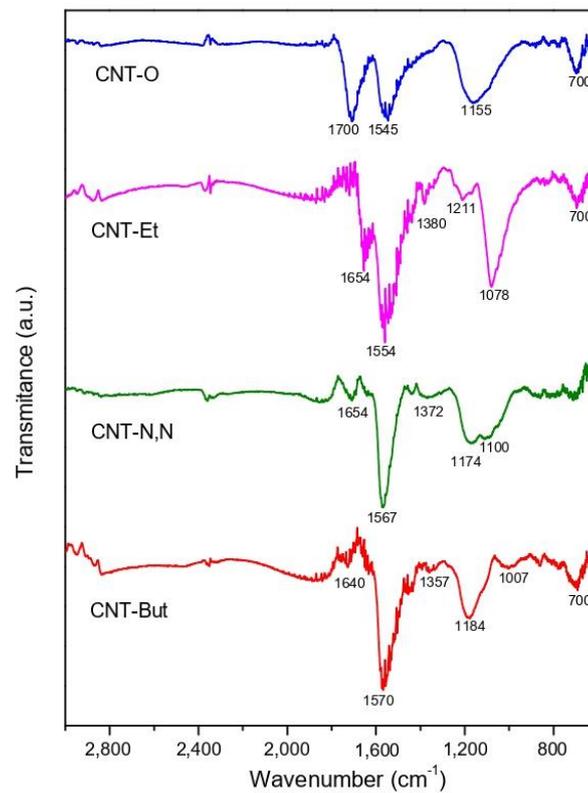


Figure 3. FTIR spectra for CNT-O, CNT-But, CNT-N,N, and CNT-Et samples.

Table 3. Weight loss determined by TGA in helium and degree of functionalization for CNT-A samples determined by TGA and EDX analysis.

Sample	Weight Loss (%)	mmol amine/g CNT (TG)	mmol amine/g CNT (EDX)
CNT-But	10.84	1.47	0.82
CNT-N,N	10.49	1.19	0.49
CNT-Et	17.5	3.0	1.03

From Figure 4, it can be deduced that functionalization with amines did not alter the general structure of CNTs, because the XRD patterns of amine functionalized CNTs were similar those of CNT-O. Furthermore, the crystallite size of graphite determined by the Scherrer equation was similar in all cases, between 3.2 and 3.4 nm. This means that the cylinder wall structure and the interplanar spacing remained the same.

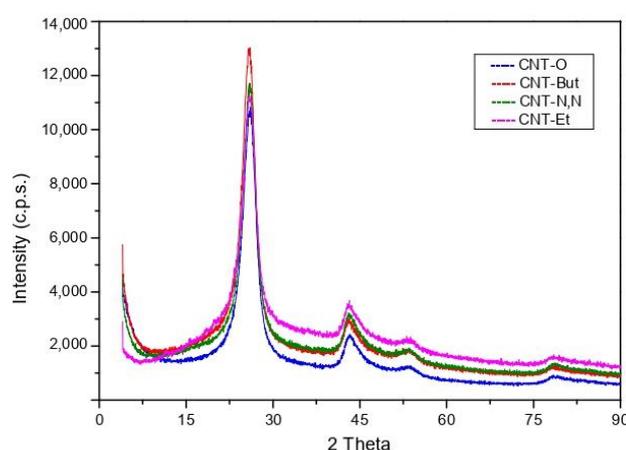


Figure 4. X-ray diffraction patterns for CNT-O, CNT-But, CNT-N,N, and CNT-Et samples.

The SEM images of carbon nanotubes that were acylated and functionalized with amines are displayed in Figure 5. The tubular structures of the nanotubes and their disposition in bundles was preserved in the CNT-A samples. Additionally, the anchoring of amines resulted in some brilliant zones in the corresponding spectra, especially in the case of ethylenediamine, where white dots of cotton-like features, mainly congregating on the tips on carbon nanotubes, were observed (Figure 5D). When comparing Figure 5E,F, it can be seen that the size of particulate aggregates of carbon nanotubes was higher for CNT-OCl (125–180 μm , some of 330 μm) than for CNT-Et (40–80 μm , some of 100 μm). This could be due to the steric hindrance of the anchoring alkyl chains, which prevented the grouping of bundles.

The TEM images of functionalized samples (Figure 6) show darker zones due to the presence of amines. In the EDX spectrum of CNT-OCl, sulphur was unexpectedly found to be present, similarly to that found by Tesonier et al. [41]. It may have been the case that during the acylation step with SOCl_2 , additional reactions could take place, resulting in the adsorption or anchoring of sulphur-containing groups. The presence of nitrogen in all the functionalized samples was confirmed by the corresponding EDX spectra (Figure 6), where the amounts of elements in wt.% were also indicated. When the nitrogen amounts were transformed from wt.% into mmol amine/g CNT, the obtained values (Table 3) were lower than the values corresponding to those obtained by elemental analysis (Table 1). It must be considered that this last technique involves the bulk of sample, in contrast to the EDX measurements, which are carried out in specific points at the surface of samples.

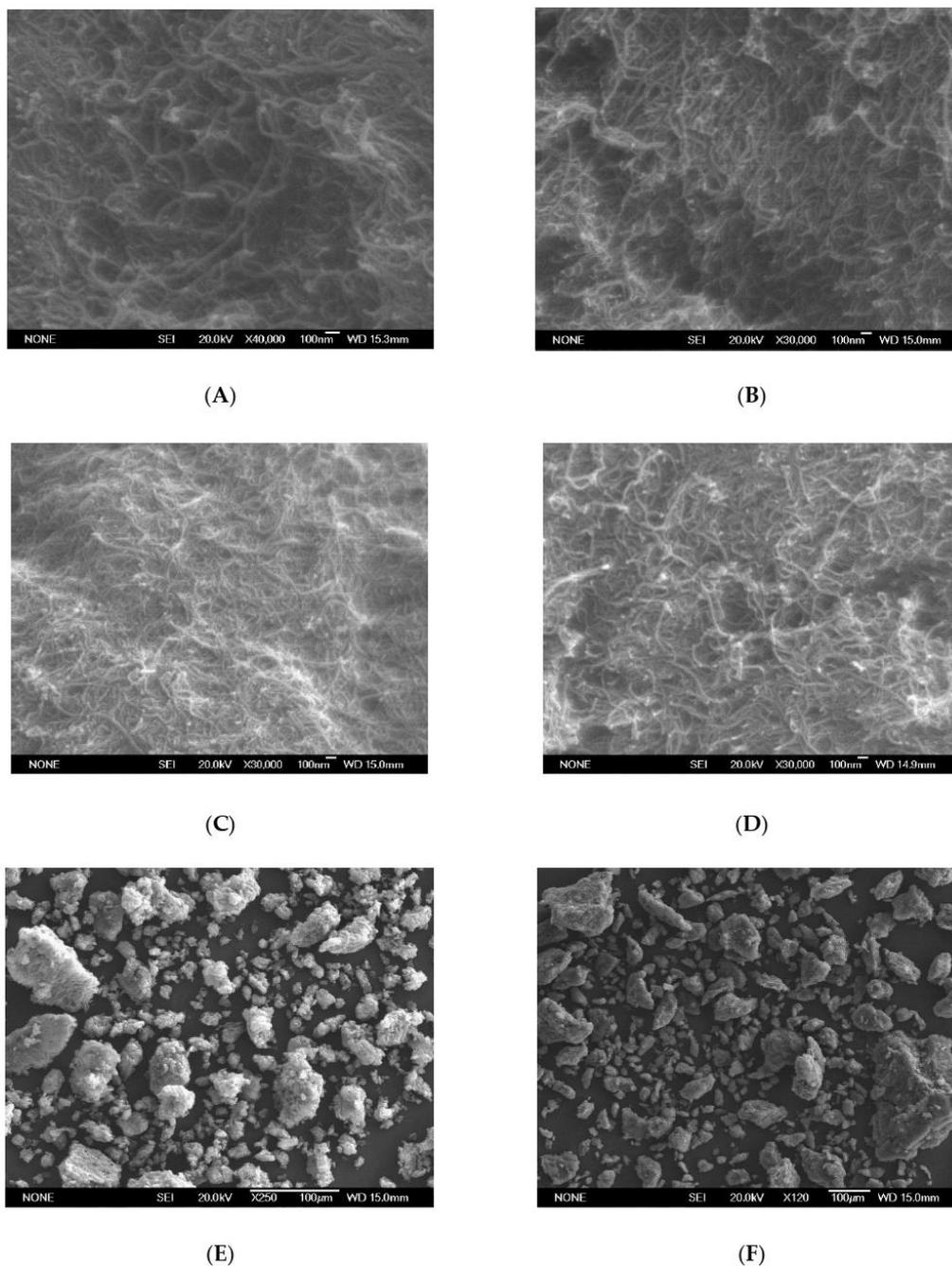


Figure 5. Selected SEM images of (A) CNT-OCl; (B) CNT-But; (C) CNT-N,N; (D) CNT-Et; (E) CNT-OCl; (F) CNT-Et.

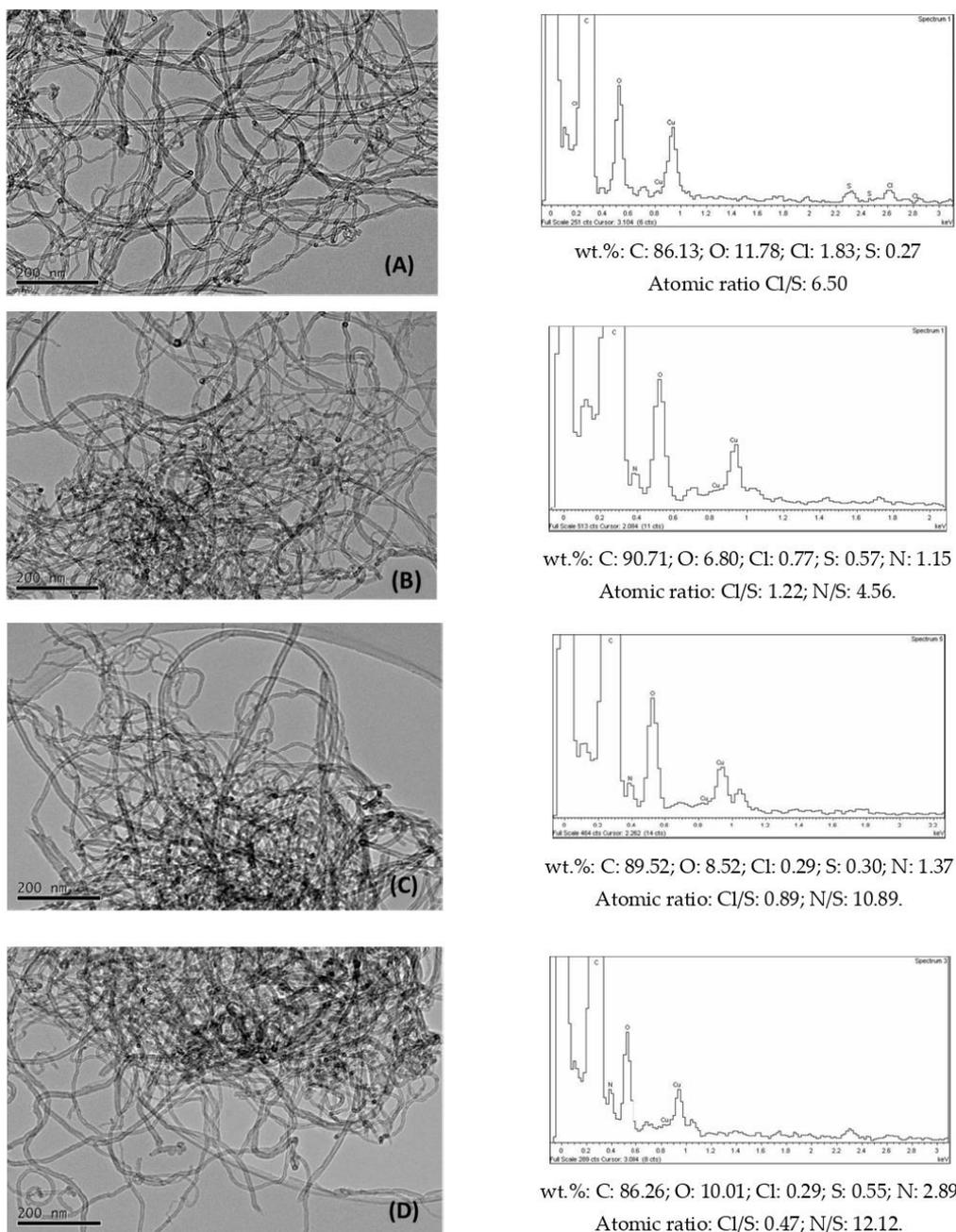


Figure 6. Selected TEM images and corresponding EDX spectra of (A) CNT-OCl; (B) CNT-But; (C) CNT-N,N; (D) CNT-Et.

The absorption technique in the UV-vis region is useful for studying the colloidal stability of nanotubes in suspension [42,43], as well as the possible disruption of the structure of nanotubes by covalent functionalization. With the purpose of checking the anchoring of the amines to the carbon nanotubes, we registered the absorption spectra for CNT-O and CNT-A samples.

Figure 7A shows the absorption spectra for oxidized carbon nanotubes, sonicated at different times. A peak was observed at around 410 nm, which was attributed to the presence of a high number of benzene rings [44,45], and particularly to the existence of multi-walled nanotubes [46], in which transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ occurred. Additionally, two peaks centred at 920 nm and 1080 nm were detected. These peaks were due to Van Hove singularities in the density of states (DOS) and they corresponded with the band gap transitions in semiconducting nanotubes [47,48]. As observed in Figure 7A, the dispersion of nanotubes, and therefore, the absorbance, increased with the sonication time [49].

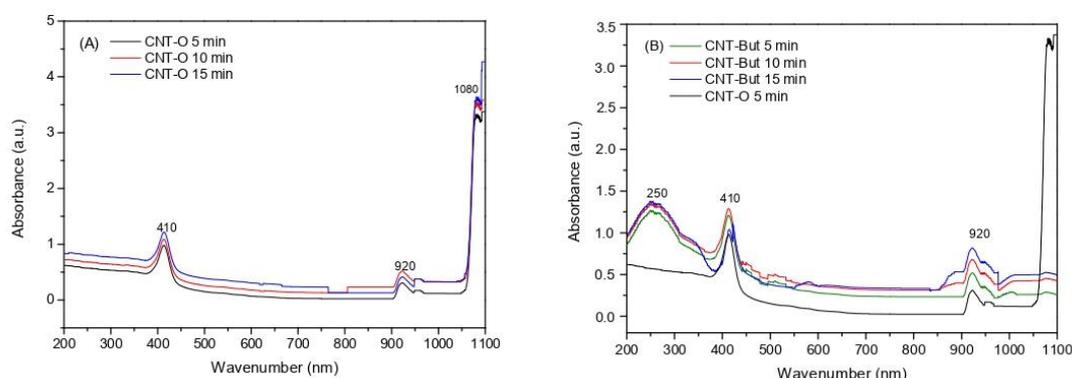


Figure 7. UV-Vis spectra for (A) CNT-O sonicated at different times; (B) CNT-O sonicated at 5 min and CNT-But sonicated at several time-points.

The UV-Vis spectra for CNT-But, as an example of CNT-A samples, are depicted in Figure 7B. Regarding the spectrum of the oxidized nanotubes, the disappearance of the van Hove singularity located at 1080 nm was observed. This may have been due to a partial covalent functionalization of the nanotubes with the amide groups [50], causing the electronic perturbation of the nanotubes and a disruption on the extended π network [50,51], although the singularity located at 920 nm remained. A new band was detected, centred around 250 nm, which can be attributed to the presence of NH groups from the amide functionalities [44]. The functionalization with the amine increased the dispersion of the carbon nanotubes, as deduced by the increment in absorbance units of 0.2 in the baseline of the curve for CNT-But (5 min) with respect to that for CNT-O (5 min). The spectra for the other two CNT-A samples were similar to that for CNT-But and, for simplicity, they are not shown. In conclusion, the results obtained by this technique also confirm the anchoring of the amines to the carbon nanotubes.

3.2. Catalytic Activity

The conversion values of benzaldehyde (in wt.%) in the condensation with ethyl cyanoacetate obtained over CNT-A catalysts at 90 °C (Figure 8A) reveal that the reaction proceeded effectively when amines were anchored to the walls of nanotubes. On the contrary, the activity of CNT-O (not shown) was negligible. Therefore, the small number of metallic impurities that could remain in the oxidized nanotubes seemed to have no influence on the observed catalytic activity. Furthermore, as shown in Figure 6, the CNT-A samples contained small amounts of S, because the starting material for their synthesis, CNT-OCl, already contained it. However, the Cl/S atomic ratio (6.5) of this last sample

(Figure 6) decreased significantly when treatment with amines occurred (with values of between 0.47 and 1.22). In addition, the atomic N/S ratios of the CNT-A samples were well above 1 (Figure 6). Therefore, the influence of the S on the catalytic activity seems to not be significant, although it cannot be completely ruled out.

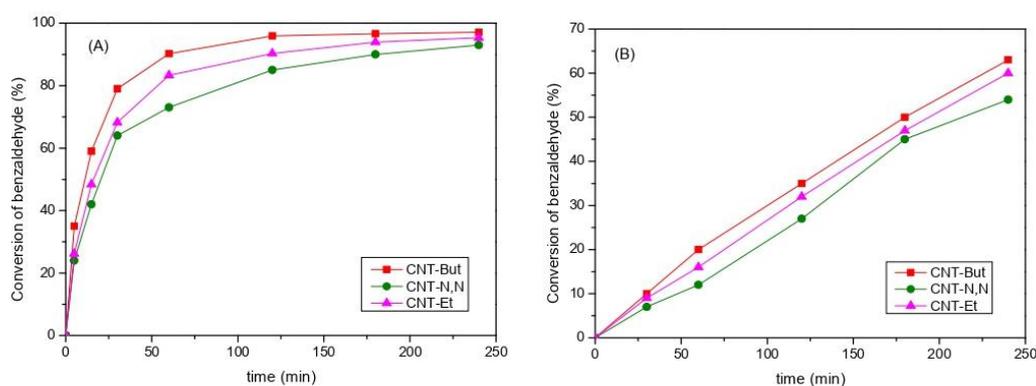


Figure 8. Conversion values for the Knoevenagel reaction between benzaldehyde and (A) ethyl cyanoacetate; (B) ethyl acetoacetate over CNT-A catalysts.

The conversion of benzaldehyde for the three samples increased, as expected, with the reaction time. The reaction proceeded selectively and ethyl(2E)-2-cyano-3-phenyl-2-propenoate was the only reaction product obtained in all cases. Conversion values of between 93 and 97% were reached after 240 min, with the order of catalytic activity observed being CNT-N,N < CNT-Et < CNT-But. The best catalyst was CNT-But, which was the one showing the highest S_{BET} and V_{pore} values (Table 3). Considering that the catalyst with the greater amount of anchored amine was CNT-Et, it seems that for this reaction, not only the basicity of the nitrogen of the amine groups contributed to the activity, but also the textural properties of the samples, in agreement with other results reported for carbon nanotubes [30] and other materials [52,53] used as catalysts in Knoevenagel condensation.

The same activity order was observed when the condensation of benzaldehyde was carried out with ethyl acetoacetate ($\text{pK}_a = 10.7$) at 120 °C (Figure 8B). However, the conversion values were lower (54–63% at 240 min) than for ethyl cyanoacetate. Additionally, other secondary products were formed, along with the condensation product, due to different reactions, such as the decarboxylation of the Knoevenagel product, the aldolic condensations of the methylenic ester, and the oxidation of benzaldehyde, among others.

Regarding the pK_a of 2-pyrrolidinone ($\text{pK}_a = 11.3$), which is close to that of ethyl acetoacetate (10.7), we considered that our catalysts may have been able to abstract the proton of 2-pyrrolidinone and to be active in the reaction between 1-heptanal and 2-pyrrolidinone to obtain the corresponding N-substituted- γ -lactam (Scheme 1).



Scheme 1. N-substitution of 2-pyrrolidinone with 1-heptanal over CNT-A catalysts.

The catalytic activity was expressed in terms of the conversion of 2-pyrrolidinone, which was the limiting reactant. As deduced from Figure 9, the activity followed the same order as for the Knoevenagel condensations: CNT-N,N < CNT-Et < CNT-But. Conversion

values of between 64.4 and 78.7% were achieved after 240 min. Again, the best catalyst was CNT-But, with the textural properties having an influence on the catalytic activity. This was followed by CNT-Et. Despite the fact this catalyst had lower S_{BET} and V_{pore} values than CNT-N,N, the content of mmol amine/g CNT for the first catalyst was the double that of the second one (Table 1), which indicates a combined effect of the basicity of nitrogen atoms and the textural properties of the catalyst over the final activity.

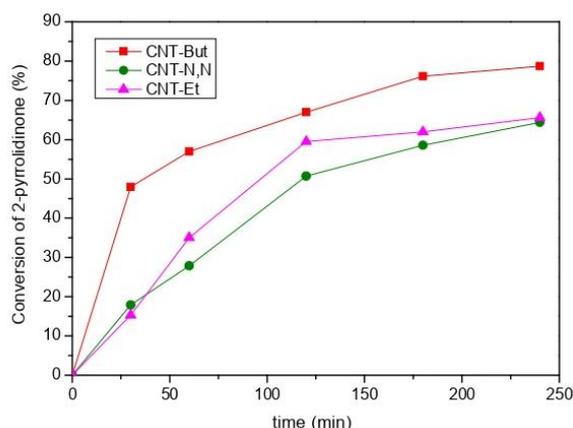


Figure 9. Conversion values for the reaction between 2-pyrrolidinone and 1-heptanal over CNT-A catalysts.

The mass spectrum of the reaction products confirmed that N-substituted-gamma-lactam of type B, N-1-heptenyl-2-pyrrolidinone, was obtained (MS m/s: 182 (M⁺), 125, 97, 87, 70, 57, 42) (denoted as γ -lactam), together with 2-Nonenal, 2-pentyl- (denoted as 2-Non) (MS m/s: 210 (M⁺), 153, 139, 125, 109, 97), resulting from the auto condensation of 1-heptanal. Another minority non-identified product was also obtained (named as N.I.). The selectivity to the different products is displayed in Figure 10.

For CNT-Bu, the selectivity to γ -lactam was between 73 and 81%, with the highest value being observed at 30 min. From 120 min, the selectivity to the three formed products remained constant. In the case of the CNT-N,N sample, the selectivity values to γ -lactam (67–77%) were, in general, slightly lower than for the other two catalysts. The formation of N.I. product was detected from 120 min, and as a result, the selectivity to γ -lactam showed the lowest value at that time. For CNT-Et, the selectivity to γ -lactam remained between 78 and 82% and that for the 2-Non product was around 18–20% along the reaction time. The latter decreased slightly at 240 min because of the formation of the N.I. product.

The yields for the desired product, the N-substituted-gamma-lactam, are depicted in Figure 11A. For the best catalyst, CNT-But, a yield of 60% was achieved after 180 min. With the other two catalysts, the obtained yields were about 50% at 240 min.

The yield value to lactam obtained at 1 h with the CNT-But catalyst (47%) was very close to that reported by other authors (50%) in the same reaction [54], using active carbons impregnated with alkali metals as catalysts. However, the reaction conditions were different, since in our work the molar ratio 2-pyrrolidinone:1-heptanal was 1:3, while in their case, it was 1:3.5; therefore, it used a greater excess of aldehyde. Furthermore, the amount of catalyst used in the present work (3.8 wt.%) was significantly lower than that used (10 wt.%) in [54]. Therefore, considering that our reaction conditions imply less consumption of reagents and catalyst, it can be said that the CNT-A samples, and particularly CNT-But, are efficient catalysts in N-substituted-gamma-lactam synthesis. Additionally, as deduced from Figure 11B, this last catalyst could be used in four consecutive cycles, without a significant loss of activity, which shows the recyclability of the active sites.

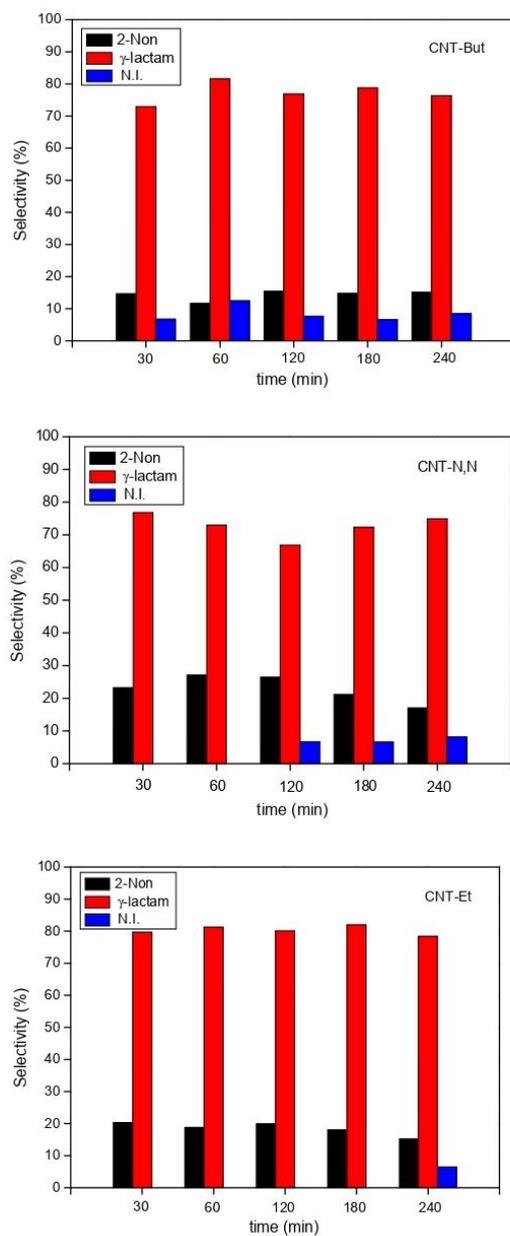


Figure 10. Selectivity values for the reaction between 2-pyrrolidinone and 1-heptanal over CNT-A catalysts.

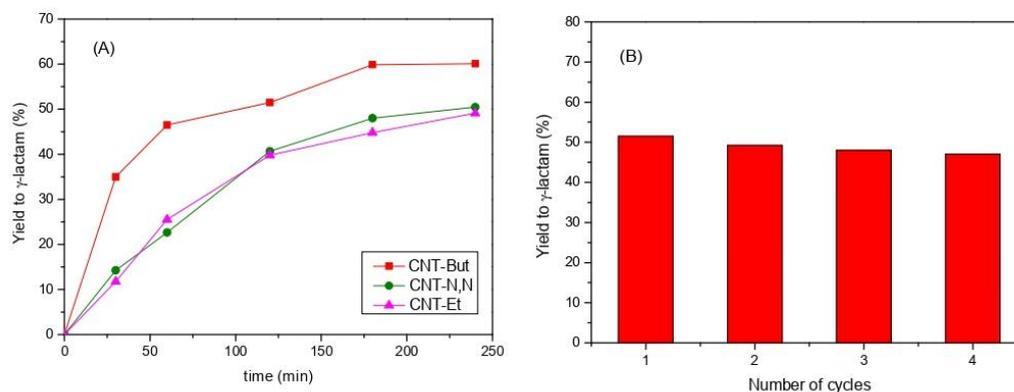


Figure 11. (A) Yield values to N-substituted- γ -lactam for the reaction between 2-pyrrolidinone and 1-heptanal over CNT-A catalysts; (B) yield values to N-substituted- γ -lactam obtained at 120 min over CNT-But in consecutive cycles.

4. Conclusions

In this work, we reported, for the first time, the synthesis of N-1-heptenyl-2-pyrrolidone via the N-substitution of 2-pyrrolidinone with 1-heptanal over carbon nanotubes functionalized with amino groups under free-solvent conditions. The catalysts were prepared by a process of acylation and subsequent amidation of pre-oxidized carbon nanotubes, and the incorporation of the nitrogen atoms was checked by different characterization techniques. The nature of the groups of the amine molecule was significant in terms of the functionalization degree, with this being the highest for ethylenediamine, for which the nitrogen atoms were more accessible and had no bulky substituents. The basic character of catalysts was firstly tested by Knoevenagel condensation of benzaldehyde with two different methylenic compounds. The order of the reaction, i.e., CNT-But > CNT-Et > CNT-N,N, was the same as that for the synthesis of N-1-heptenyl-2-pyrrolidone. The catalytic activity was influenced by a combined effect of the basicity, which depended on the amount of nitrogen, and the textural properties of solids. Yields of 45–60% to the desired product were achieved after 3 h. The recyclability of CNT-But catalyst was probed by checking the activity after four cycles of reaction. This process could be extended to the synthesis of other N-substituted γ -lactams, by selecting the starting γ -lactam and/or the type of aldehyde, which would result in a variety of compounds with interesting biological and pharmacological applications. Furthermore, the CNT-A samples were found to be active in Knoevenagel condensation, which is one of the imperative and essential condensation processes in synthetic organic chemistry. It would be expected that the use of these catalysts in the condensation of different aldehydes with several methylenic compounds could lead to the synthesis of a series of specialty chemicals and intermediates that have the potential to be widely used in various industries.

Author Contributions: Conceptualization, M.L.R.-C.; Funding acquisition, A.C.-N. and M.L.R.-C.; Investigation, N.B.-B.; Methodology, N.B.-B.; Resources, A.C.-N. and M.L.R.-C.; Supervision, A.C.-N. and M.L.R.-C.; Validation, N.B.-B.; Writing—original draft, M.L.R.-C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (CTM2014-56668-R) and by European University of Madrid project (2017/UEM09). The authors also thank Office of the Vice-rectorate for Research, Knowledge Transfer and Scientific Dissemination from UNED and Vice-rectorate for Doctorate and Research from European University of Madrid for funding the publication of the article in Open Access.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Harris, P.J.F. *Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications*; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2009.
2. Abdalla, S.; Al-Marzouki, F.; Al-Ghamdi, A.A.; Abdel-Daiem, A. Different Technical Applications of Carbon Nanotubes. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 358. [CrossRef]
3. Lawal, A.T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *73*, 308–350. [CrossRef]
4. Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M.; Fornasiero, P. Carbon nanotubes and catalysis: The many facets of a successful marriage. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3859–3875. [CrossRef]
5. Yan, Y.; Miao, J.; Yang, Z.; Xiao, F.-X.; Yang, H.B.; Liu, B.; Yang, Y. Carbon nanotube catalysts: Recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3295–3346. [CrossRef]
6. Miners, S.A.; Rance, G.A.; Khlobystov, A.N. Chemical reactions confined within carbon nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4727–4746. [CrossRef]
7. Friedel Ortega, K.; Arrigo, R.; Frank, B.; Schloegl, R.; Trunschke, A. Acid-Base Properties of N-Doped Carbon Nanotubes: A Combined Temperature-Programmed Desorption, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and 2-Propanol Reaction Investigation. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6826–6839. [CrossRef]
8. Faba, L.; Criado, Y.A.; Gallegos-Suarez, E.; Perez-Cadenas, M.; Diaz, E.; Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Ordonez, S. Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts. *Appl. Catal. A* **2013**, *458*, 155–161. [CrossRef]
9. Ramirez-Barria, C.; Guerrero-Ruiz, A.; Castillejos-Lopez, E.; Rodriguez-Ramos, I.; Durand, J.; Volkman, J.; Serp, P. Surface properties of amphiphilic carbon nanotubes and study of their applicability as basic catalysts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 54293–54298. [CrossRef]
10. Arrigo, R.; Havecker, M.; Wrabetz, S.; Blume, R.; Lerch, M.; McGregor, J.; Parrott, E.P.J.; Zeitler, J.A.; Gladden, L.F.; Knop-Gericke, A.; et al. Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9616–9630. [CrossRef]
11. Abjameh, R.; Moradi, O.; Amani, J. The study of synthesis and functionalized single-walled carbon nanotubes with amide group. *Int. Nano Lett.* **2014**, *4*, 97. [CrossRef]
12. Xiong, W.; Wang, Z.; He, S.; Hao, F.; Yang, Y.; Lv, Y.; Zhang, W.; Liu, P.; Luo, H.A. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Appl. Catal. B* **2020**, *260*, 118105. [CrossRef]
13. Czerw, R.; Terrones, M.; Charlier, J.C.; Blase, X.; Foley, B.; Kamalakaran, R.; Grobert, N.; Terrones, H.; Tekleab, D.; Ajayan, P.M.; et al. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457–460. [CrossRef]
14. Burch, H.J.; Davies, J.A.; Brown, E.; Hao, L.; Contera, S.A.; Grobert, N.; Ryan, J.F. Electrical conductance and breakdown in individual CN_x multiwalled nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 143110. [CrossRef]
15. Appaturi, J.N.; Ratti, R.; Phoon, B.L.; Batagarawa, S.M.; Din, I.U.; Selvaraj, M.; Ramalingam, R.J. A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 4445–4469. [CrossRef]
16. Bing, W.; Wei, M. Recent advances for solid basic catalysts: Structure design and catalytic performance. *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 184–194. [CrossRef]
17. van Dommele, S.; Romero-Izquierdo, A.; Brydson, R.; de Jong, K.P.; Bitter, J.H. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 138–148. [CrossRef]
18. Su, F.; Antonietti, M.; Wang, X. mpg-C₃N₄ as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations and transesterification reactions. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1005–1009. [CrossRef]
19. Gentile, G.; Rosso, C.; Criado, A.; Gombac, V.; Filippini, G.; Melchionna, M.; Fornasiero, P.; Prato, M. New insights into the exploitation of oxidized carbon nitrides as heterogeneous base catalysts. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *531*, 120732. [CrossRef]
20. Tuci, G.; Luconi, L.; Rossin, A.; Berretti, E.; Ba, H.; Innocenti, M.; Yakhvarov, D.; Caporali, S.; Pham-Huu, C.; Giambastiani, G. Aziridine-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Robust and Versatile Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction and Knoevenagel Condensation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30099–30106. [CrossRef]
21. Caruano, J.; Muccioli, G.G.; Robiette, R. Biologically active γ -lactams: Synthesis and natural sources. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10134–10156. [CrossRef]
22. Martelli, G.; Orena, M.; Rinaldi, S. Recent Advances in Chemistry of γ -Lactams: Part I. Synthesis Starting from Acyclic or Cyclic Precursors. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 1373–1481. [CrossRef]
23. Martelli, G.; Monsignori, A.; Orena, M.; Rinaldi, S. Recent Advances in Chemistry of γ -Lactams: Part II. Functionalization by C-C or C-Heteroatom Bond Formation. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18*, 1539–1585. [CrossRef]
24. Pharande, S.G. Synthesis of Lactams via Isocyanide-Based Multicomponent Reactions. *Synthesis* **2021**, *53*, 418–446. [CrossRef]
25. Vergnon, A.L.; Pottorf, R.S.; Winters, M.P.; Player, M.R. Solid-Phase Synthesis of a 4-Substituted γ -Lactam Library. *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 903–910. [CrossRef]
26. Rivas, F.; Ling, T. Advances toward the Synthesis of Functionalized γ -Lactams. *Org. Prep. Proced. Int.* **2016**, *48*, 254–295. [CrossRef]
27. Ye, L.-W.; Shu, C.; Gagosz, F. Recent progress towards transition metal-catalyzed synthesis of γ -lactams. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 1833–1845. [CrossRef]
28. Delgado-Gomez, F.J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Alkaline-doped multiwall carbon nanotubes as efficient catalysts for the Knoevenagel condensation. *Mol. Catal.* **2017**, *443*, 101–109. [CrossRef]

29. McPhail, M.R.; Sells, J.A.; He, Z.; Chusuei, C.C. Charging Nanowalls: Adjusting the Carbon Nanotube Isoelectric Point via Surface Functionalization. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14102–14109. [[CrossRef](#)]
30. Barrios-Bermúdez, N.; Santos-Granados, J.; Calvino-Casilda, V.; Cerpa-Naranjo, A.; Rojas-Cervantes, M.L. Porous Alkaline-Earth Doped Multiwall Carbon Nanotubes with Base Catalytic Properties. *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 2279–2290. [[CrossRef](#)]
31. Yaya, A.; Ewels, C.P.; Wagner, P.; Suarez-Martinez, I.; Tekley, A.G.; Jensen, L.R. Purification of single-walled carbon nanotubes. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2011**, *54*, 10401. [[CrossRef](#)]
32. Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* **2008**, *46*, 833–840. [[CrossRef](#)]
33. Hou, P.; Liu, C.; Tong, Y.; Xu, S.; Liu, M.; Cheng, H. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 2526–2529. [[CrossRef](#)]
34. Zhang, J.; Zou, H.; Quan, Q.; Yang, Y.; Li, Q.; Liu, Z.; Guo, X.; Du, Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712–3718. [[CrossRef](#)]
35. Chen, S.; Shen, W.; Wu, G.; Chen, D.; Jiang, M. A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 312–317. [[CrossRef](#)]
36. Goyanes, S.; Rubiolo, G.R.; Salazar, A.; Jimeno, A.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 412–417. [[CrossRef](#)]
37. Amirnasr, M.; Schenk, K.J.; Meghdadi, S. Synthesis and characterization of *trans*-[Co(III)(bpb)(amine)₂] X (X = NCS, ClO₄). X-ray crystal structure of *trans*-[Co(III)(bpb)(pyrrolidine)₂]NCS·0.5H₂O containing intermolecular N-H···O=C hydrogen-bonding. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 19–26. [[CrossRef](#)]
38. Jubert, C.; Mohamadou, A.; Gerard, C.; Brandes, S.; Tabard, A.; Barbier, J.-P. Copper(II) and nickel(II) complexes of pyridylamido hexadentate ligands: Chemical speciation and spectroscopic studies. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 900–907. [[CrossRef](#)]
39. Wei, L.; Zhang, Y. Covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes via one-electron reduction of benzophenone by potassium. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 142–144. [[CrossRef](#)]
40. Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *A464*, 151–156. [[CrossRef](#)]
41. Tessonnier, J.-P.; Villa, A.; Majoulet, O.; Su, D.S.; Schloegl, R. Defect-Mediated Functionalization of Carbon Nanotubes as a Route to Design Single-Site Basic Heterogeneous Catalysts for Biomass Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6543–6546. [[CrossRef](#)]
42. Jiang, L.; Gao, L.; Sun, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *260*, 89–94. [[CrossRef](#)]
43. Lou, X.; Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes. *Polymer* **2004**, *45*, 6097–6102. [[CrossRef](#)]
44. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; Herrera Fernández, A.; Martínez Álvarez, R.; Söllhuber Kretzer, M.N. *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*, 2nd ed.; Síntesis: Madrid, Spain, 2005.
45. Dai, K.; Peng, T.; Ke, D.; Wei, B. Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂nanoparticles under visible light irradiation. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125603. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Zhou, J.; Booker, C.; Li, R.; Zhou, X.; Sham, T.-K.; Sun, X.; Ding, Z. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 744–745. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Kim, P.; Odom, T.W.; Huang, J.-L.; Lieber, C.M. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1225–1228. [[CrossRef](#)]
48. Chiang, I.W.; Brinson, B.E.; Smalley, R.E.; Margrave, J.L.; Hauge, R.H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157–1161. [[CrossRef](#)]
49. Shen, J.; Hu, Y.; Qin, C.; Li, C.; Ye, M. Dispersion behavior of single-walled carbon nanotubes by grafting of amphiphilic block copolymer. *Compos. Part A* **2008**, *39A*, 1679–1683. [[CrossRef](#)]
50. Dyke, C.A.; Tour, J.M. Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215–1218. [[CrossRef](#)]
51. Bahr, J.L.; Yang, J.; Kosynkin, D.V.; Bronikowski, M.J.; Smalley, R.E.; Tour, J.M. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: A bucky paper electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536–6542. [[CrossRef](#)]
52. Calvino-Casilda, V.; Olejniczak, M.; Martin-Aranda, R.M.; Ziolk, M. The role of metallic modifiers of SBA-15 supports for propyl-amines on activity and selectivity in the Knoevenagel reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 201–207. [[CrossRef](#)]
53. Kryszak, D.; Stawicka, K.; Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R.; Ziolk, M. Imidazole immobilization in nanopores of silicas and niobiosilicates SBA-15 and MCF-A new concept towards creation of basicity. *Appl. Catal. A* **2017**, *531*, 139–150. [[CrossRef](#)]
54. Calvino-Casilda, V.; Martin-Aranda, R.M.; Lopez-Peinado, A.J. Alkaline carbons as effective catalysts for the microwave-assisted synthesis of N-substituted-gamma-lactams. *Appl. Catal. A* **2011**, *398*, 73–81. [[CrossRef](#)]

UNED

Facultad
de Ciencias