

Análisis de la modificación superficial de los nanotubos de carbono sometidos a distintos tratamientos de oxidación

Analysis of surface modification of carbon nanotubes under different oxidation treatments

J. A. Sánchez-Márquez*, R. Fuentes-Ramírez*, I. R. Galindo-Esquivel*, A. L. Martínez-Hernández**,***, C. Velasco-Santos**,**

RESUMEN

La oxidación de los nanotubos de carbono, ha generado gran interés porque además de eliminar impurezas, aumenta el grado de dispersión de los agregados y logra nuevas interacciones entre los materiales. En este trabajo, nanotubos de carbono (NTC) fueron tratados con diferentes métodos de oxidación para conocer la modificación superficial que cada tratamiento efectúa en la estructura del material. Los métodos contrastados fueron el tratamiento químico tradicional (mediante ácidos fuertes) y el tratamiento asistido por microondas. Los resultados mostraron que ambos tratamientos disminuyen el área superficial (NTC tradicional < NTC microondas < NTC sin tratamiento). Utilizando microondas, se redujo el tiempo de oxidación, se obtuvo una mayor concentración de grupos funcionales carboxílicos y se disminuyó el daño en la estructura con lo que se obtienen nanotubos oxidados con mejores características estructurales.

ABSTRACT

Carbon nanotubes oxidation has attracted the interest of researchers, because in addition to eliminating impurities, it increases the dispersion of aggregates creating new interactions between materials. In this work, carbon nanotubes (CNT) were treated using two different oxidation methods to determine the effects of each treatment on the surface area of the material. The following methods were used: the traditional chemical treatment (using strong acids) and a treatment supported by microwaves. Results showed that both treatments reduced the surface area (traditional CNT < microwaves CNT < non-treated CNT). By using microwaves, oxidation time was shortened, greater concentration of carboxylic functional groups was obtained and damage to the structure diminished, resulting in oxidized nanotubes with improved structural characteristics.

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono han sido utilizados en diversas aplicaciones tales como: remoción de metales pesados y elaboración de composites de matriz polimérica o metálica (Gadupudi, Chungsyng & Fengsheng, 2007; O'Connell, 2006; Choi, Kwon, Lee & Bae, 2008). La oxidación de los nanotubos de carbono juega un rol importante en sus aplicaciones, gracias a que a través de ella se eliminan impurezas presentes en el material y se modifica su morfología superficial con la introducción de nuevos grupos funcionales (Ruparelia, Duttagupta, Chatterjee & Mukherji, 2008). Existen diferentes métodos para eliminar las impurezas de los nanotubos de carbono (Ebbesen, Ajayan, Hiura & Tanigaki, 1994; Park, *et al.*, 2001). Algunos métodos utilizan como agentes oxidantes ácidos fuertes tales como: HNO_3 , y mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Otros emplean agentes tales como KMnO_4 en solución áci-

Recibido: 1 de julio de 2012
Aceptado: 13 de febrero de 2013

Palabras clave:

Nanotubos de carbono, oxidación química, estructura, microondas.

Keywords:

Carbon nanotubes, oxidation, structure, microwaves.

*División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C. P. 36050, México. Correo electrónico: samj02@hotmail.com

**Instituto Tecnológico de Querétaro. Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Centro, Querétaro, Qro. C. P. 76000, México.

***Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Campus Juriquilla, Universidad Nacional Autónoma de México. Blvd. Juriquilla, No. 3001, Querétaro, Qro., C. P. 76230, México. Teléfonos. Querétaro (442) 238-1150 y 238-1151, Cd. de México (55) 5623-4150 y 5623-4151.

da y mezclas de H_2O_2/H_2SO_4 / $HClO_4$ (Martínez, Velasco & Castaño, 2008). Otra propuesta consiste en emplear H_2O_2 y una mezcla de H_2SO_4/HNO_3 en una relación 3:1 (Ando, Zhao, Inoue & Iijima, 2002).

La oxidación de la superficie del carbono puede ofrecer no sólo una estructura superficial más hidrofílica, sino también un número más grande de grupos funcionales que contienen oxígeno, los cuales aumentan la capacidad de intercambio iónico del material, favoreciendo la remoción de iones metálicos. El tratamiento con ácido nítrico reduce a estos grupos y crea además los nuevos grupos ácidos, que dominan la carga superficial del material (Stafiej & Pyrzyńska, 2007).

Los métodos tradicionales de oxidación de los nanotubos de carbono implican tiempos de funcionalización largos y pueden llegar a inducir defectos, debido a que se pone en riesgo la integridad estructural del material. Por esta razón, se han buscado métodos alternativos vía microondas, que permitan lograr un calentamiento selectivo y homogéneo de las muestras, reducir el tiempo requerido para completar los procesos de oxidación y disminuir el daño a la estructura gráfica de los nanotubos de carbono.

A través del método de oxidación asistido por microondas se ha alcanzado una pureza de 99.9% para nanotubos de carbono multicapa oxidados (Chieng-Ming, Chen, Yong-Wang, Cheng-Hsiung, Li-Wei & Chia-Fu, 2004). Otra ventaja es que la radiación por microondas no presenta un comportamiento invasivo sobre la muestra bajo tratamiento, lo cual motiva su uso para activar y acelerar reacciones químicas y procesos físicos. También las microondas reducen las barreras cinéticas al modificar las energías de configuración permitiendo reducir los tiempos de reacción (Majetich & Hicks, 1995).

Debido a lo anteriormente mencionado este trabajo presenta un análisis de los cambios producidos en la superficie de los nanotubos de carbono, como resultado de la incorporación de grupos funcionales dispuestos en el material, a través de métodos de modificación química tradicional y en comparación con métodos asistidos mediante microondas. De esta manera, el estudio presenta resultados que pueden ser la pauta para funcionalizar nanomateriales del carbono utilizando agentes menos agresivos y tiempos de reacción menores.

A fin de potencializar las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono es imperativo generar métodos que favorezcan la incorporación de grupos funcionales superficiales minimizando en todo momento el riesgo de daño a la estructura superficial del material.

MATERIALES Y MÉTODOS

En primer término, los nanotubos de carbono multicapa, marca Sunnano, fueron sometidos a un tratamiento térmico en aire a diferentes temperaturas (300 °C, 400 °C y 450 °C) durante 60 min. Posteriormente se probaron en el material diferentes modificaciones químicas considerando el tratamiento de oxidación tradicional (Datsyuk, Kalyva, Papagelális, Phartenios & Tasis, 2008) y el método asistido vía microondas (Chieng-Ming, *et al.*, 2004).

a) **Tratamiento No. 1 Muestra: NTC- H_2O_2 -80** (Método tradicional).

Se empleó como agente oxidante H_2O_2 al 30% y la muestra se calentó en una parrilla a 80 °C durante 3 h.

b) **Tratamiento No. 2 Muestra: NTC- H_2O_2/H_2SO_4 -80** (Método tradicional).

Se usó como agente oxidante una mezcla de H_2O_2 al 30% y H_2SO_4 al 98% (Karal) en una relación 30:70. La muestra se calentó en una parrilla a 80 °C durante 3 h.

c) **Tratamiento No. 3 Muestra: NTC- H_2O_2 -130** (Método vía microondas).

Se utilizó como agente oxidante H_2O_2 al 30%. La muestra se calentó en dos etapas a temperatura constante (3 min a 130 °C, 2.17 min a 150 °C) empleando un equipo microondas Multiwave 3000 marca AntonPaar. La potencia del equipo de microondas se fijó en 400 W.

d) **Tratamiento No. 4 Muestra: NTC- H_2O_2/H_2SO_4 -130** (Método vía microondas).

Se empleó como agente oxidante una mezcla de H_2O_2 al 30% y H_2SO_4 al 98% (Karal) en una relación 30:70. La muestra se calentó en dos etapas a temperatura constante (3 min a 130 °C, 2.17 min a 150 °C) empleando un equipo microondas Multiwave 3000 marca AntonPaar. La potencia utilizada en el microondas se fijó en 400 W.

e) **Tratamiento No. 5 Muestra: NTC- H_2O_2 -150** (Método vía microondas).

Se usó como agente oxidante H_2O_2 al 30%. La muestra se calentó en dos etapas a temperatura constante (5 min 150 °C y 4 min a 170 °C) empleando el mismo equipo antes citado a una potencia fija de 400 W.

Para todos los tratamientos estudiados se utilizó una muestra de 0.5 g de nanotubos de carbono y después de la oxidación la suspensión se filtró, se lavó primero con alcohol y enseguida con agua destilada y se secó a temperatura ambiente durante 8 h.

Se empleó la espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) para determinar los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono oxidados. Además con el objetivo de determinar la concentración relativa de grupos carboxílicos sobre la superficie de los nanotubos de carbono se realizó una titulación ácido-base (HCl-NaOH) siguiendo la técnica propuesta por Datsyuk, *et al.*, (2008). La determinación del área superficial y del tamaño de poro de los nanotubos de carbono antes y después de ser oxidados se realizó empleando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET, por sus siglas en inglés) en un equipo de adsorción de nitrógeno (ASAP 2010 V5.03). Se usó un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM-100s para observar la morfología de los nanotubos de carbono y la estructura de sus paredes antes y después del tratamiento químico.

El potencial zeta (*pZ*) para las muestras de nanotubos puros y oxidados se determinó en un equipo de la firma Colloidal dynamics modelo ESA. Las mediciones se realizaron con variaciones de pH entre 1 y 12 a fin de evaluar el punto isoeléctrico.

RESULTADOS

La figura 1 muestra las gráficas de volumen de poro contra diámetro de poro, para los nanotubos puros y los tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En dicha figura puede apreciarse que la distribución de los poros en los nanotubos de carbono se encuentran en un intervalo de tamaño entre 100 Å y 1 000 Å. También se observa a una pequeña porción entre 30 Å y 40 Å. Por tanto, en las muestras analizadas tenemos la presencia de macroporos y mesoporos.

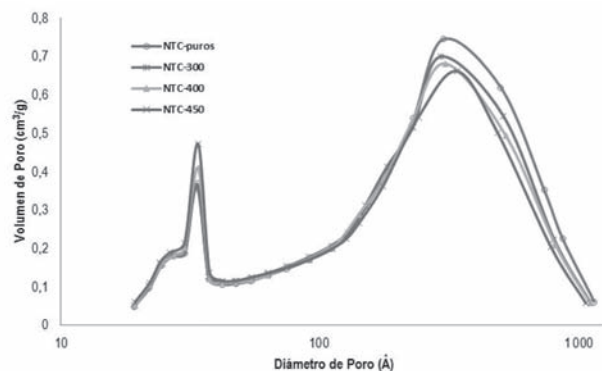


Figura 1. Volumen de Poro (cm³/g) vs. Diámetro de Poro (Å) (BJH desorción dV/dlog(D)). (Muestras: NTC puros y NTC tratados térmicamente a 300 °C, 400 °C y 450 °C)

Por otro lado, en la figura 2 se muestran las isotermas de adsorción/desorción obtenidas en el análisis BET para las muestras de nanotubos de carbono puros y las sometidas al tratamiento térmico, en las cuales se observa un comportamiento característico de la isoterma tipo III de Brunauer, lo cual es un indicador de que la adsorción ocurre por un mecanismo físico. La falta de coincidencia entre las curvas de adsorción-desorción es una característica importante de los sólidos porosos respecto a la adsorción física (Droguet, 1983). Si se comparan las isotermas de adsorción-desorción obtenidas con las propuestas por J. H. de Boer (Droguet, 1983), se puede observar que las muestras analizadas presentan una forma de poro con capilaridad tubular de tipo hexagonal, lo cual coincide con la geometría de los poros de los nanotubos de carbono.

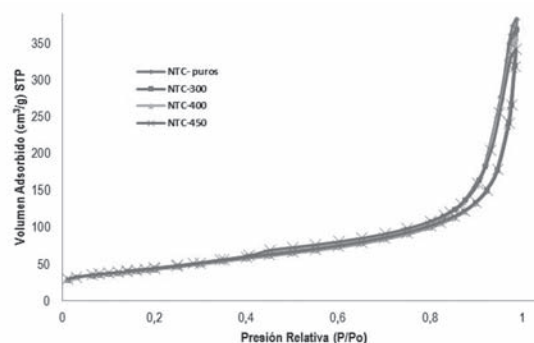


Figura 2. Isotermas de Adsorción/Desorción para los NTC puros y para los sometidos a diferente tratamiento térmico. (Muestras: NTC puros y NTC tratados térmicamente a 300 °C, 400 °C y 450 °C)

En la figura 3, se observa que la distribución del tamaño de poro no varió, tanto para nanotubos de carbono puros como para nanotubos de carbono tratados químicamente. Nuevamente la distribución de una gran parte de los poros se encuentra en un rango de tamaño entre 100 Å y 1 000 Å y una muy pequeña porción de poros se encuentra en un intervalo de 30 Å a 40 Å. Por tanto, en las muestras analizadas tenemos la presencia de macroporos y mesoporos.

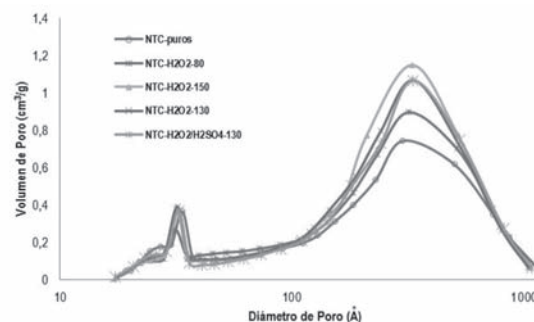


Figura 3. Volumen de Poro (cm³/g) vs. Diámetro de Poro (Å) (BJH desorción dV/dlog(D)) para NTC puros y NTC oxidados tanto por el método tradicional (NTC-H₂O₂-80) como por vía microondas (NTC-H₂O₂-130, NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 y NTC-H₂O₂-150).

Las isotermas obtenidas, mostradas en la figura 4, tanto para los nanotubos de carbono puros como para nanotubos de carbono tratados químicamente tanto por el método tradicional (NTC-H₂O₂-80) como por vía microondas (NTC-H₂O₂-130, NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 y NTC-H₂O₂-150), indican que la adsorción ocurre por un mecanismo físico y que las muestras analizadas presentan una forma de poro con capilaridad tubular de tipo hexagonal, al comparar las isotermas de adsorción-desorción obtenidas con las propuestas por J. H. de Boer (Droguet, 1983).

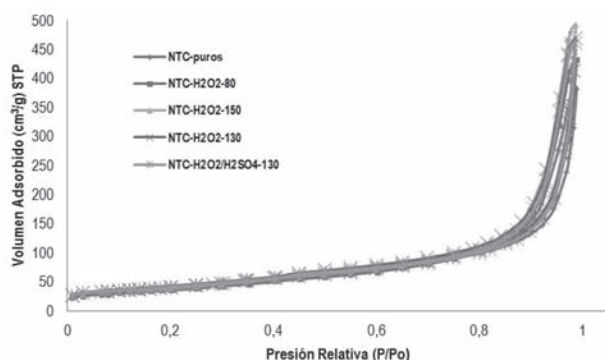


Figura 4. Isotermas de Adsorción/Desorción para NTC puros y NTC oxidados tanto por el por el método tradicional (NTC-H₂O₂-80) como por vía microondas (NTC-H₂O₂-130, NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 y NTC-H₂O₂-150).

En la tabla 1 se indican las áreas superficiales, medidas a través del análisis BET, para cada una de las muestras sometidas al tratamiento térmico. Los valores reportados son muy cercanos, por lo que es difícil establecer que hay cambios significativos en esta propiedad.

Tabla 1.

Áreas superficiales medidas a través del Análisis BET en cada una de las muestras sometidas al tratamiento térmico (300 °C, 400 °C y 450 °C).

Muestra	Área superficial m ² /g
NTC-PUROS	149.14
NTC-300	150.91
NTC-400	151.40
NTC-450	153.42

Por otro lado, el análisis BET realizado en los nanotubos de carbono oxidados, tanto por el método tradicional (NTC-H₂O₂-80) como por vía microondas (NTC-H₂O₂-130, NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 y NTC-H₂O₂-150), permitió determinar el área superficial de cada muestra y evaluar los efectos de la modificación química (tabla 2). En dicha tabla se observa que el área superficial disminuye en mayor medida en las muestras que fueron sometidas al tratamiento químico tradicional y un poco menos en aquellas que fue-

ron oxidadas a través de microondas. De las muestras de nanotubos de carbono oxidados vía microondas, la que sufrió la menor disminución del área superficial fue la muestra tratada con H₂O₂/H₂SO₄ en una relación 30:70, lo cuál puede corroborar en cierta manera el papel catalizador del ácido. La disminución del área superficial en las muestras oxidadas con el método tradicional se puede atribuir a que éstas presentaron tiempos de oxidación mayores; que ocasionaron que el daño a la estructura de los nanotubos fuera más significativo que en el método asistido por microondas.

Tabla 2.

Área superficial obtenida en cada una de las muestras de NTC puros y NTC tratados térmica y químicamente.

Tratamiento	Muestra	Área superficial m ² /g
Ninguno	NTC-Puros	149.14
Térmico	NTC-450	153.42
Químico tradicional	NTC-H ₂ O ₂ -80	132.85
Químico tradicional	NTC-H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ -80	133.25
Químico vía microondas	NTC-H ₂ O ₂ -130	144.87
Químico vía microondas	NTC-H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ -130	147.38
Químico vía microondas	NTC-H ₂ O ₂ -150	143.18

Los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono tratados químicamente son esencialmente grupos -COOH y -OH. En la figura 5, se muestra el espectro de la muestra de nanotubos de carbono oxidados vía microondas (NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130), la cual presentó la menor disminución del área superficial. Se pueden identificar grupos -OH en las frecuencias 1 322 cm⁻¹ y 1 264 cm⁻¹ correspondientes a -OH primarios o secundarios en el plano así como también grupos carboxílicos -COOH, en la frecuencia 1 726 cm⁻¹, asociados a una vibración de estiramiento del grupos carbonilo.

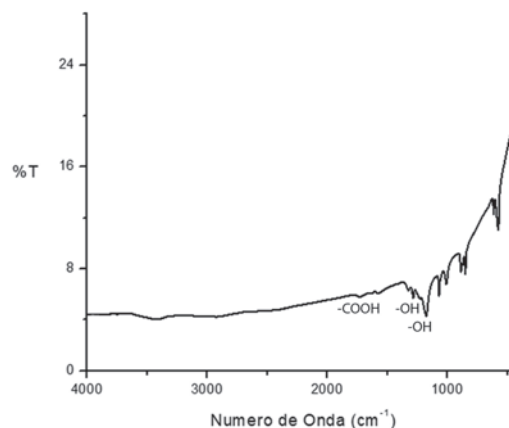


Figura 5. Espectro IR de NTC oxidados con H₂O₂/H₂SO₄ (30:70) a 130 °C durante 5.17 min.

Se determinó la concentración relativa de grupos funcionales carboxílicos para las muestras oxidadas vía microondas (NTC-H₂O₂-130, NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 y NTC-H₂O₂-150) y se comparó dicho valor con una de las muestras oxidadas a través del método tradicional (NTC-H₂O₂-80). Los mmol de los grupos funcionales carboxílicos por gramo de nanotubos de carbono son dados en función del tipo de tratamiento químico utilizado en la tabla 3.

Tabla 3.
Concentración relativa de grupos carboxílicos determinados vía titulación ácido-base.

Tratamiento	Químico vía microonda	Químico vía microonda
Muestra	NTC-H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄ -130	NTC-H ₂ O ₂ -150
Concentración -COOH (mmol/g)	4.5	3.5
Tratamiento	Químico tradicional	Químico vía microonda
Muestra	NTC-H ₂ O ₂ -80	NTC-H ₂ O ₂ -130
Concentración -COOH (mmol/g)	3.0	2.86

Los resultados muestran que al efectuar la oxidación vía microondas con la mezcla de H₂O₂/H₂SO₄ se obtiene una mayor concentración de sitios ácidos sobre la superficie de los nanotubos de carbono que con cualquiera de los otros métodos probados. Si se compara la concentración obtenida para la muestra tratada vía microondas con H₂O₂ a 150 °C (NTC-H₂O₂-150), con la muestra oxidada mediante el método tradicional con H₂O₂ a 80 °C (NTC-H₂O₂-80), se puede observar que la concentración es mayor en el método basado en microondas y que ésta se logra en minutos mientras que alcanzar la concentración por el método tradicional toma horas. Ahora bien si ahora se comparan las muestras tratadas vía microondas con H₂O₂ a 150 °C (NTC-H₂O₂-150) y 130 °C (NTC-H₂O₂-130) respectivamente, se observa como el aumento de la temperatura reditúa en un incremento en la concentración de grupos -COOH.

Asimismo, si se contrastan los valores de concentración de grupos -COOH obtenidos con los reportados por Datsyuk, *et al.*, (2008), que empleó el método tradicional, (HNO₃, 3.7 mmol/g; NH₄OH/H₂O₂, 1.6 mmol/g; H₂SO₄/H₂O₂, 2.0 mmol/g y HCl, 1 mmol/g) es posible concluir que la concentración alcanzada vía microondas supera considerablemente las concentraciones de los métodos tradicionales.

En la figura 6(a) se ilustra una muestra de nanotubos de carbono puros, sin tratamiento químico, en la cual no se nota daño a la estructura y asimismo se ob-

serva el extremo cerrado del nanotubo de carbono. En la figura 6(b), referida a la muestra de nanotubos de carbono oxidados vía microondas (NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130), se percibe que la oxidación de los nanotubos de carbono permitió destapar los extremos de los mismos; de hecho se aprecia como se desprende una pequeña porción de material en el extremo del nanotubo de carbono. En la figura 6(c), asociada a una muestra de nanotubos de carbono tratados químicamente por el método tradicional (NTC-H₂O₂-80 °C), es notorio el daño estructural a la superficie del material. Debido a ello, se aprecia que de las paredes del nanotubo se desprenden fragmentos de material. Este hecho se refleja en una disminución importante del área superficial (de 153.42 m²/g a 132.85 m²/g), lo cual corrobora que el método tradicional de oxidación química de los nanotubos de carbono presume un mayor riesgo de daño estructural a la superficie grafitica de los nanotubos, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el análisis BET.

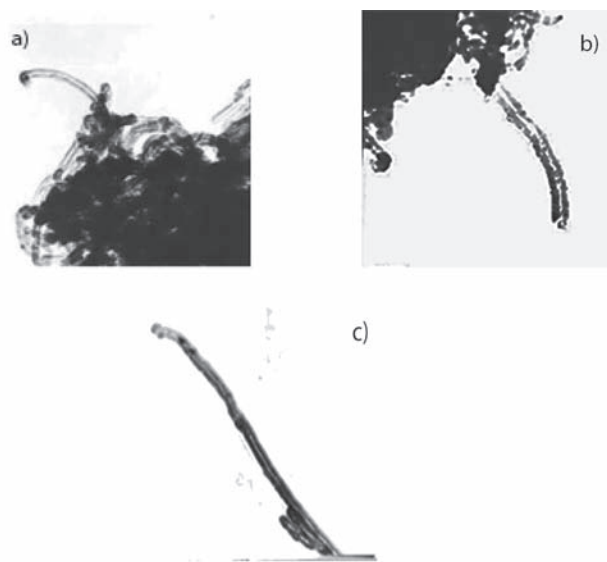


Figura 6. Micrografías obtenidas para las diferentes muestras analizadas en el TEM. (a) NTC-puros, (b) NTC-H₂O₂/H₂SO₄-130 (Método vía microondas), (c) NTC-H₂O₂-80 (Método tradicional). Escala de las micrografías 1 cm = 80 nm.

Con objeto de ver la carga estática de los nanotubos de carbono antes y después de ser oxidados, se efectuó la medición del potencial zeta. La figura 7, indica que después de que el material se modificó químicamente existen cambios estructurales en los nanotubos, ya que el valor del punto isoeléctrico de la muestra de nanotubos de carbono puros pasó de 6.3 pH a 10.2 pH.

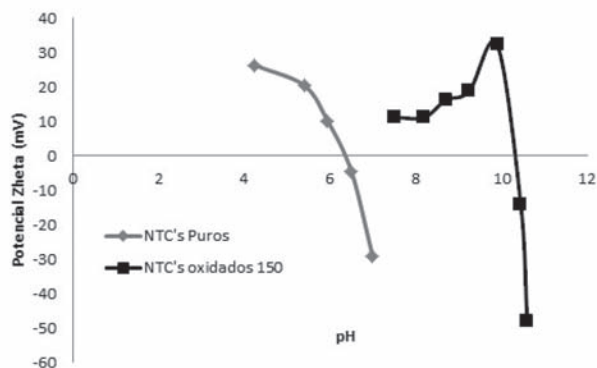


Figura 7. Variación del pZ para los NTC puros y modificados con el pH. (Punto isoeléctrico NTC puros $pZ=0.0$ a pH de 6.3 y Punto isoeléctrico NTC oxidados $pZ=0.0$ a pH de 10.2)

CONCLUSIONES

Las aplicaciones novedosas propuestas en años recientes para los materiales grafiticos, tales como los nanotubos de carbono, demandan de métodos de oxidación cada vez más eficientes. En este sentido los métodos de oxidación asistidos por microondas se constituyen como una alternativa viable para reducir los tiempos de oxidación de horas a minutos, evitando con ello posibles daños a la estructura grafitica del material.

Además a través del uso de microondas es posible lograr una mayor concentración de grupos funcionales carboxílicos y una menor disminución del área superficial en comparación con las reportadas por los métodos tradicionales. En este sentido, los materiales al absorber energía de microondas pueden disolver rápidamente las impurezas sin dañar las paredes de la estructura, reduciendo con ello los tiempos de procesamiento.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Guanajuato (DAIP) por el apoyo para realizar este proyecto No. 000103/09 y a Conacyt por la beca otorgada.

REFERENCIAS

- Ando, Y., Zhao, X., Inoue S. & Iijima S. (2002). Mass production of Multiwalled carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 1926-1930.
- Chiang-Ming, C., Chen, M., Yong-Wang, P., Cheng-Hsiung, L., Li-Wei, C. & Chia-Fu, C. (2005). Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7), 798-803.
- Choi, H. J., Kwon, G. B., Lee, G. Y. & Bae, D. H. (2008). Reinforcement with carbon nanotubes in aluminum matrix composites. *Scripta Materialia*, 59(3), 360-363.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papageládis, K., Phartenios, J. & Tasis, D. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46(6), 833-840.
- Droguett, S. E. (1983). *Elementos de catálisis Heterogénea*. Washington: OEA Editorial OEA.
- Ebbesen, T. W., Ajayan, P. M., Hiura, H. & Tanigaki, K. (1994). Purification of Nanotubes. *Nature*, 367, 519. doi: 10.1038/367519a0
- Gadupudi, R., Chungsyng, L. & Fengsheng S. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 224-231.
- Majetich, G. & Hicks, R. (1995). Microwave Power Electromagnetic Energy. *Radiant Physics Chemical*, 45, 567.
- Martínez, A. L., Velasco, C. & Castaño, V. M. (2008). Chapter 8: Advanced Carbon Nanotubes-Based Nanocomposites: Principles, Synthesis and Chemical Modification. In V.A. Basiuk & E. V. Basiuk (Eds.) *Chemistry of Carbon Nanotubes*. USA: American Scientific Publisher.
- O'Connell, M. J. (2006). *Carbon Nanotubes, Properties and Applications*. Boca Raton, London, New York: Taylor & Francis Group. CRC Press.
- Park, Y. S., Choi, Y. C., Kim, K. S., Chung, D. C., Bae, D. J., An, K. H., Lim, S. C., Zhu, X. Y. & Lee Y. H. (2001). High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing. *Carbon*, 39(5), 655-661.
- Ruparelia, J. P., Duttgupta, S. P., Chatterjee, A. K. & Mukherji, S. (2008). Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water. *Desalination*, 232(1-3), 145-156.
- Stafiej, A. & Pyrzynska K. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 49-52.