

Aplicación de los nanotubos de carbono para la eliminación de metales pesados en aguas

Gerald Salazar Quiroz
Universidad de Lima. Lima, Perú
Correo electrónico: gerald.s41@gmail.com

Noé Morales Mendoza
Universidad de Buenos Aires
Correo electrónico: noe.jmorales@gmail.com

Juan Carlos Morales Gomero
Universidad de Lima. Lima, Perú
Correo electrónico: Jcmorale@ulima.edu.pe

Juan Martín Rodríguez Rodríguez
Universidad Nacional de Ingeniería
Correo electrónico: jrodriguez@uni.edu.pe

Silvia Nair Goyanes
Universidad de Buenos Aires
Correo electrónico: goyanes@df.uba.ar

Jorge Roberto Candal
Universidad de Buenos Aires
Correo electrónico: candal@qi.fcen.uba.ar

Silvia Patricia Ponce Álvarez
Universidad de Lima. Lima, Perú.
Correo electrónico: sponce@ulima.edu.pe

Recibido: 18/03/2013 / Aprobado:

RESUMEN: Una alternativa para la descontaminación de aguas por arsénico, es el uso de la fotocatalisis, la cual utiliza energía solar para eliminar contaminantes. En zonas rurales donde este recurso (radiación solar) está presente, resulta ideal el uso de esta tecnología. Se diseñó un sistema fotocatalítico con nanotubos de carbono (CNT) los cuales con ayuda de la luz solar permitían la eliminación del arsénico en aguas contaminadas artificialmente. Los CNT fueron preparados por el método de deposición química de vapor (CVD) y caracterizados para verificar la presencia de éstos. Los resultados de la degradación muestran una gran eficiencia del sistema frente al carbón activado, utilizado comercialmente.

Palabras Clave: Nanotubos de carbono, arsénico, carbón activado, deposición química de vapor, CVD, CNT, descontaminación de aguas, agua, fotocatalisis.

Carbon nanotubes for heavy metals elimination in water

ABSTRACT: An alternative to water decontamination by arsenic, is the photocatalysis technique, which utilizes solar energy to remove contaminants. In rural areas where this resource (solar radiation) is present, is ideal to use this technology. It was designed a photocatalytic system using carbon nanotubes (CNT), which with help of sunlight allowed removal of arsenic in contaminated water artificially. The CNTs were prepared by chemical vapor deposition (CVD) and characterized to verify the presence of these. Results of degradation show a high efficiency of the system versus activated carbon, which is used commercially.

Key Words: Carbon nanotubes, arsenic, activated carbon, chemical vapor deposition, CVD, CNT, water decontamination, water, photocatalysis.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son unos de los contaminantes más peligrosos, debido a que se acumulan en los suelos, plantas y seres vivos, además de no degradarse biológicamente como los contaminantes orgánicos, lo cual los hace altamente tóxicos, ya que ocasionan graves daños al medio ambiente. Debido a que se acumulan en los organismos y a que no son biodegradables, su presencia en el agua constituye un gran problema a nivel mundial.

Su remoción ha sido estudiada mediante diversos métodos como la precipitación química, ósmosis, adsorción, métodos electroquímicos o intercambio iónico. Dentro de estos métodos, la adsorción resulta ser uno de los más eficientes y económicos, que puede mejorar su eficiencia con el uso de un buen adsorbente.

Durante años, el carbón activado ha sido utilizado como un excelente adsorbente. Los nanotubos de carbono (CNT), miembros de la familia del carbón, son adsorbentes relativamente nuevos que han demostrado tener gran potencial para remover diversos tipos de contaminantes tales como los clorobencenos, herbicidas, así como también plomo y iones cadmio. Su actividad se debería a la presencia de grupos funcionales o a la posibilidad de soportar ciertos óxidos metálicos que favorezcan su adsorción, resultando ser mucho mejores que los materiales tradicionales gracias a

la presencia de sus nanoestructuras de carbón que le dan una mayor superficie de contacto con la solución que contiene el contaminante ^{1,2}.

Los nanotubos de carbono son materiales que requieren un método de preparación adecuado que permita la obtención de estas estructuras. Uno de los métodos de preparación más utilizados en la Deposición de Vapor Químico (CVD) la cual es la elegida debido al mayor rendimiento en la preparación de los nanotubos de carbono. Este método requiere del montaje de este equipo que permita la reducción a alta temperatura de una fuente de carbono que dará lugar a la formación de los nanotubos de carbono. Si bien este método está diseñado a nivel de laboratorio, se aplica también a nivel industrial, debido a que los parámetros (temperatura, flujo de gas, etc) deben ser controlados para obtener los NTC, es este mismo método el que se utiliza para obtenerlos y es el mismo que se utiliza para la obtención de los NTC en este trabajo.

En el año 2004 la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) expresó la necesidad de desarrollar aplicaciones ambientales de los CNT en la remediación o tratamiento de aguas, definiéndose a éstas como una de las áreas de interés que necesitan ser investigadas. Los CNT han ido ganando interés debido a sus características adsorbentes, lo cual se debe a su tamaño extremadamente pequeño, distribución de poro uniforme y una gran área superficial, demostrando tener gran potencial de aplicación en la protección ambiental en comparación con otros adsorbentes ³.

En este trabajo, se realiza la preparación de los CNT mediante el método de deposición química de vapor (CVD) mediante el uso de un catalizador de hierro. Los nanomateriales obtenidos se prueban en la remoción de arsénico en aguas mediante la adsorción de este contaminante, utilizando además otros materiales como el carbón activado. Si bien los nanotubos de carbono se pueden utilizar en otros procesos, en este trabajo se plantea el uso de éstos en la remoción de arsénico en aguas como una alternativa a zonas donde no hay acceso al agua potable.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

- Nitrato de hierro (III) anhidro, grado p.a., Merck
- Arsénico , grado p.a., Merck
- Carbón activado
- Ácido nítrico , grado reactivo, J.T. Baker
- Ácido clorhídrico, grado reactivo, J.T. Baker
- Dietilditiocarbamato de plata

- Hidróxido de sodio, p. a. , Merck
- Borohidruro de sodio

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de Carbón Activado dopado con Fe.- Para ello se prepararon soluciones concentradas de nitrato de hierro (1,5 M), de las que se agregaron 5 mL de cada una sobre 2 g de carbón activado. Dicha mezcla se homogenizó mediante agitación magnética, para luego secarlas en la estufa a 80 °C. Una vez seco el material, éste se calcinó a 450 °C durante una hora en atmósfera de aire.

3.2. Activación del Carbón Activado y Nanotubos de Carbono.- Se preparó una solución 8 M de HNO₃, de la cual se agregaron 125 mL a 5 g de carbón activado. Esta mezcla se homogenizó mediante el uso de un agitador magnético. Una vez obtenida la solución, ésta se puso a secar en la estufa durante 12 horas.

Después de transcurrido este tiempo, se filtró y se puso a secar nuevamente para obtener el carbón activado. El mismo procedimiento se siguió para los nanotubos de carbono.

3.3. Preparación de los Nanotubos de Carbono.- Para realizar la preparación de los CNTs fue necesaria la preparación del catalizador previamente, el cual permite la formación de los nanotubos.

3.3.1. Preparación del Catalizador.- Se mezclaron 5 mL de Tetraetilortosilicato (TEOS) con 3,7 mL de una solución acuosa de nitrato de hierro anhidro (1,5 M) y 5 mL de etanol. Esta mezcla se sometió a agitación magnética durante 20 minutos. Luego, se agregaron 0,2 mL de HF concentrado y se mezcló por 20 minutos más.

Se procedió al secado del material a 80 °C. Luego, se calcinó la muestra a 450 °C en atmósfera de aire para eliminar los compuestos volátiles, obteniéndose el catalizador como producto final.

3.3.2. Preparación de los CNTs.- El método de preparación elegido fue el de Deposición de Vapor Químico (CVD) (Fig. 1), mediante el cual un hidrocarburo (acetileno, C_2H_2) es utilizado como fuente de carbón para la formación de los nanotubos.

Para la preparación de los nanotubos fue necesaria la preparación del catalizador de Fe, el cual se preparó mediante el método sol-gel debido a que proporciona partículas de menor tamaño. El catalizador obtenido fue colocado en un recipiente dentro del tubo de cuarzo. Inmediatamente después se realizó la evacuación de todos los gases presentes en el sistema de síntesis mediante el uso de bombas de vacío colocadas a ambos extremos del tubo de cuarzo. Cuando se obtuvo el vacío, se pasó un flujo de nitrógeno de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ en el tubo de cuarzo. En seguida, se sometió la muestra a una corriente de N_2/H_2 de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ durante 2 horas, para después introducir $2,5\text{ cm}^3/\text{min}$ de acetileno (C_2H_2) durante 1 hora más a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando este proceso concluyó, se dejó enfriar el material obtenido en una corriente de nitrógeno hasta llegar a temperatura ambiente.

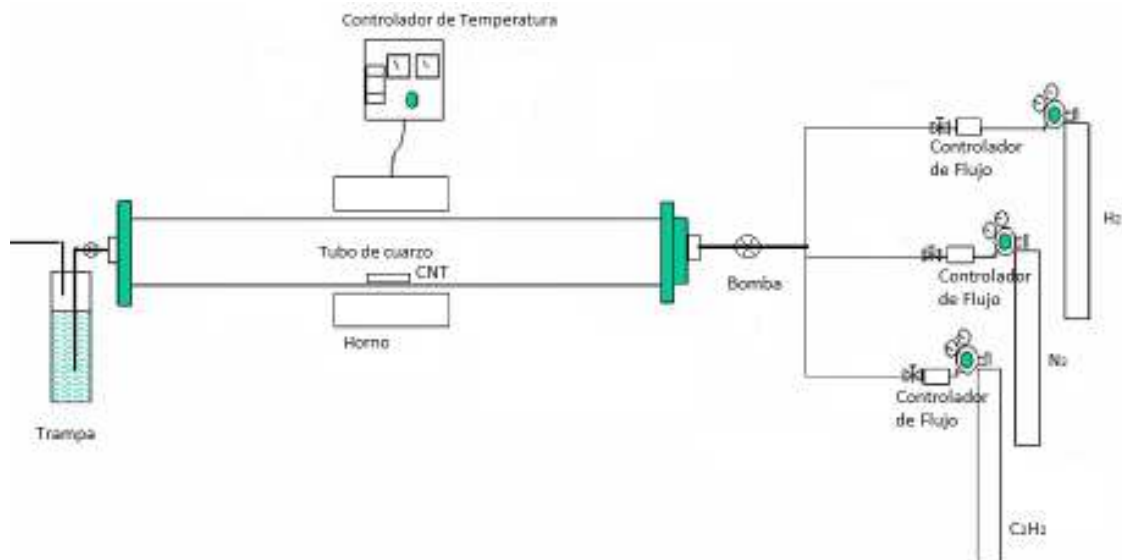


Figura 1.- Sistema de Deposición de Vapor Químico (CVD) para la preparación de los nanotubos de carbono.

3.3.3.- Determinación de Arsénico total por el método de dietilditiocarbamato de plata.- Se preparó una solución de HCl 2N y la solución reveladora de color (3 g dietilditiocarbamato de

plata) y se diluyó hasta 100 mL con piridina. Se preparó la solución reductora de NaOH y NaBH₄ diluyendo hasta 400 mL.

Se preparó una curva de calibración de la solución patrón con el fin de poder obtener la concentración de arsénico en la muestra. La detección de arsénico se realizó mediante la presencia de arsina, que es arrastrada hacia la solución reveladora. La concentración es determinada mediante el espectrofotómetro a 520 nm. La Figura 2 muestra el efecto del carbón activado frente a los CNT en aguas contaminadas con arsénico.

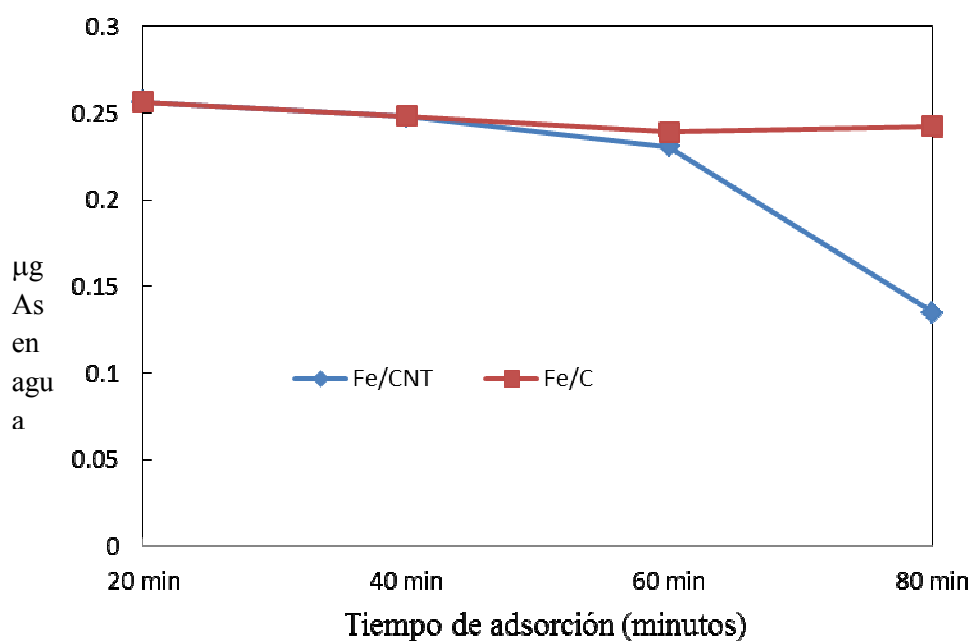


Figura 2.- Medidas de adsorción de Arsénico durante 80 minutos en aguas utilizando nanotubos de carbono

3.3.4.-Método de medida del arsénico utilizando MatLab.- Para el uso de este método se utilizó el Kit Merckoquant, en el cual hay que tomar una muestra de 10 mL de la solución e introducirla en un tubo con el reactivo y agitar el tubo hasta que se disuelva. Cuando se disuelve completamente se agregan 2 cucharaditas del reactivo 2 y se tapa inmediatamente. Se introduce la cinta reactiva y se espera 20 minutos agitando cada cierto tiempo. Luego de estos 20 minutos la

cinta va a colorearse y de esa manera se va a identificar la concentración de arsénico en la solución por comparación de color con la cartilla que viene en el envase.

Las tiritas obtenidas fueron fotografiadas y los colores obtenidos se introdujeron en un programa escrito en MatLab, el cual hace una correspondencia con la concentración del arsénico de cada muestra. Hay que tener en cuenta que los valores obtenidos van a depender los colores que se obtengan en el Kit. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los Nanotubos de Carbono.- Los nanotubos obtenidos han sido caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en la Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ciencias, donde se puede observar la presencia de nanotubos de carbono en la muestra preparada (Fig. 3).

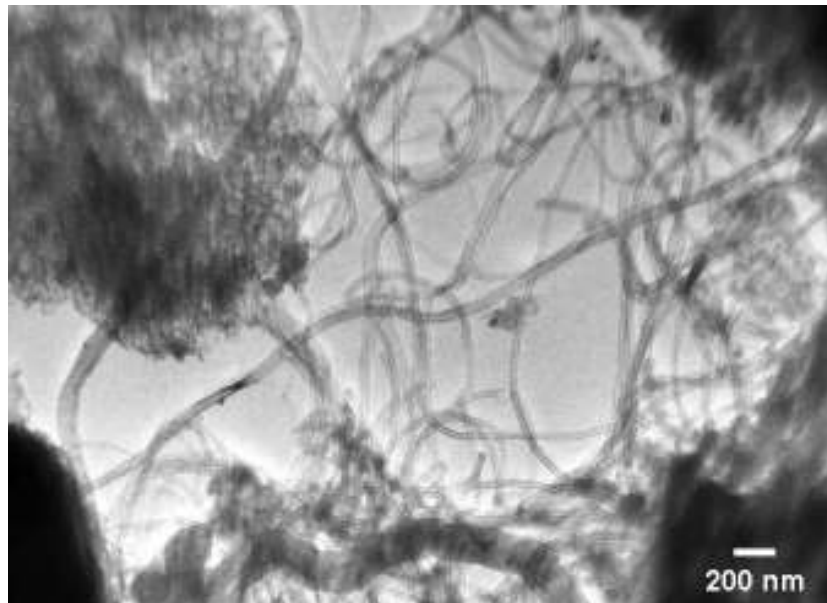


Figura 3.- Micrografía TEM de los Nanotubos de carbono.

De acuerdo a la Fig. 3, se puede observar la presencia de pequeños tubos (nanotubos) los cuales se encuentran en gran parte de la muestra. Estos nanotubos se muestran como pequeños hilos o cabellos en la muestra. En la parte inferior de la fotografía se

puede ver la escala, la cual resulta ser referencial, ya que no nos permite determinar el espesor aproximado de cada nanotubo por ser estos muy delgados con respecto a la escala. Además se puede observar manchas negras, las cuales corresponden a la masa de carbono que no logró formar nanotubos.

4.2. Caracterización de los catalizadores de Hierro preparados en el laboratorio mediante el método de Sol-Gel.- Se caracterizaron mediante difracción de rayos X encontrándose la formación de la fase hematita en el caso del hierro. Además mediante esta técnica se mostró la presencia sólo de estas estructuras y no de otras en las muestras (Figura 4).

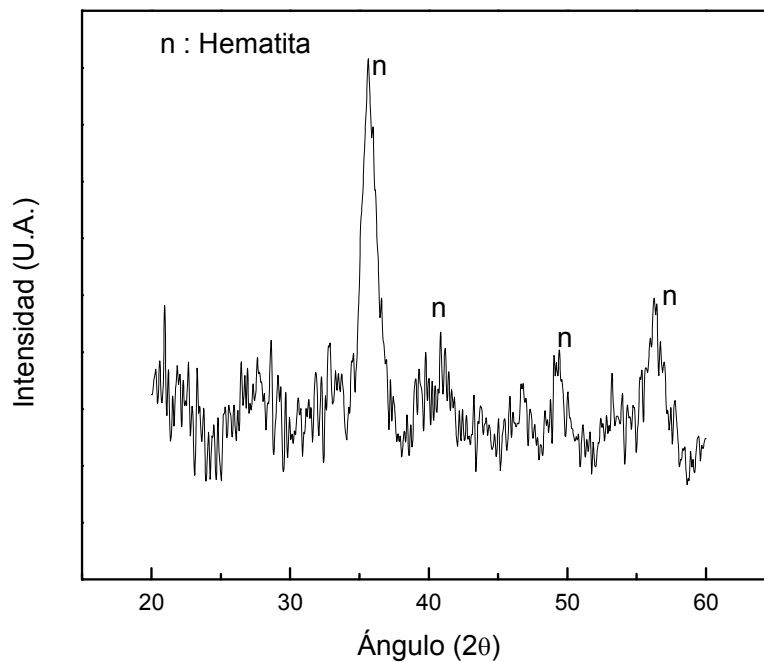


Figura 4.- DRX del catalizador de hierro.

La preparación de los CNT se llevó a cabo en la Universidad de Buenos Aires (UBA) a 650°C mediante el método de CVD. La caracterización de los CNT obtenidos se realizó en la UBA, la

cual se hizo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Los resultados obtenidos por DRX muestran la formación de hilos nanométricos en las muestras obtenidas. La muestra presenta pequeña cantidad de nanotubos presentes, los cuales se encuentran aglomerados y que podrían explicar la actividad que se mostró para la descontaminación con el arsénico en el agua contaminada. A continuación se muestra la fotografía obtenida por SEM de los CNT preparados con el catalizador de hierro.

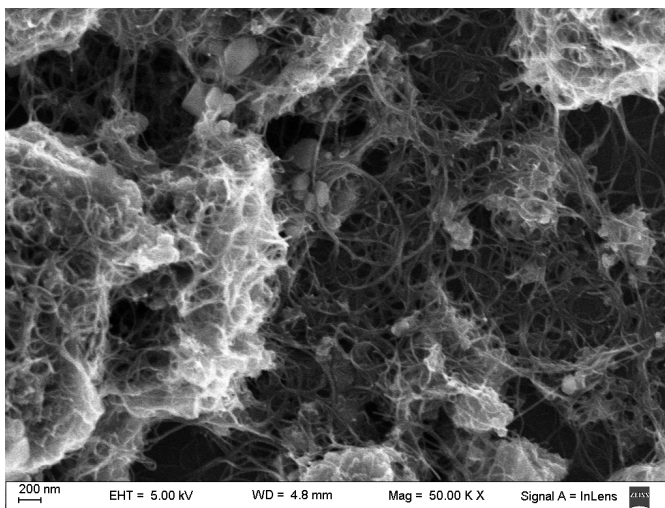


Figura 5.- Micrografía de los Nanotubos de carbono basados en catalizadores de Fe.

Los DRX de estas muestras mostraron un cambio en las fases precursoras presente de carburo de hierro. Estos difractogramas muestran fases correspondientes al carburo de hierro y a la presencia de los nanotubos a diferencia de los difractogramas del catalizador, donde sólo se observó la fase hematita. Este análisis permite demostrar la presencia de los carbono y del precursor Fe en las muestras.

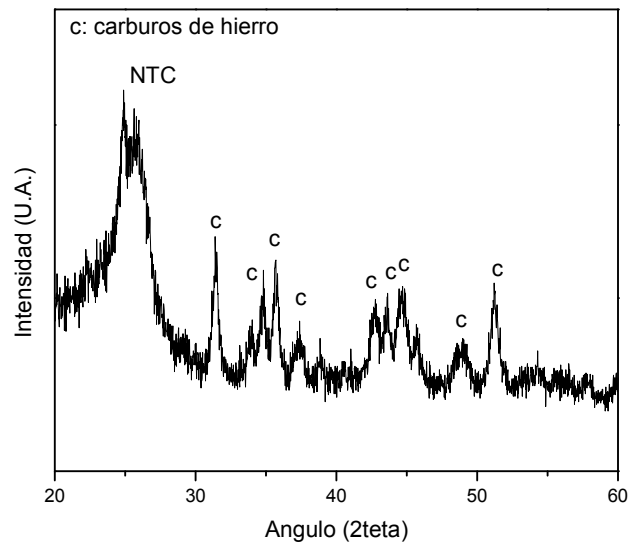


Figura 6.- DRX de los nanotubos de carbono obtenidos utilizando el catalizador de hierro.

4.3. Caracterización de los Materiales soportados.-

La micrografía de los nanotubos de carbono (Fig. 6), muestra la dispersión de las partículas de Fe en el material a manera de puntos dispersos. Las medidas realizadas mediante Dynamic Light Scattering (DLS) para determinar el tamaño de partícula de los materiales mostraron tamaños de 660nm aproximadamente.

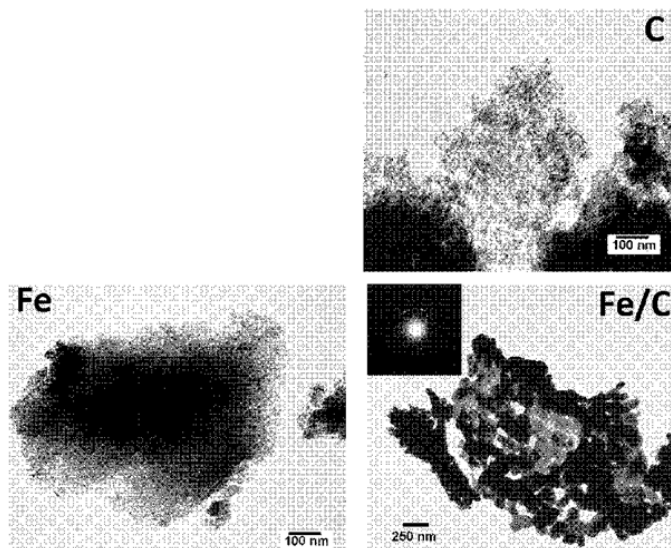


Figura 7.- Micrografías de las muestras de C, Fe y Fe/C

4.4.Determinación de arsénico en aguas.- Para las medidas de actividad, se utilizaron patrones de arsénico preparados en el laboratorio a diferentes concentraciones, de manera que éstas estuvieran dentro del rango del método de análisis de arsénico que utilizamos.

El sistema consistió en un reactor batch de 100 mL con agitación continua, el cual contiene 50 mL de agua contaminada con arsénico (0,5 ppm) y una cantidad determinada del material (0,1 g). Una vez colocado el material en el agua, se tomaron muestras cada 20 minutos, las cuales fueron analizadas mediante el método colorimétrico para determinar la concentración de arsénico presente en el agua.

El agua que se utilizó fue contaminada artificialmente con arsénico para poder medir la eficiencia de nuestros materiales. Las medidas se realizaron por espacio de 100 minutos, habiéndose realizado medidas cada 20 minutos para todos los casos.

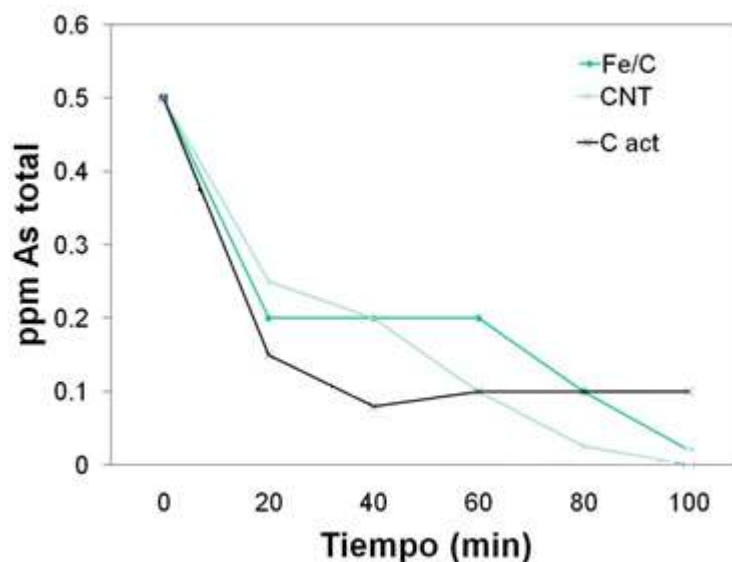


Figura 8.- Medidas de Actividad de las muestras de Fe/C, CNT y Carbón activado.

Tal como se muestra en la Figura 8, al transcurrir los primeros 20 minutos ocurre una gran adsorción de arsénico. El carbón activado, mantiene esta adsorción (0.1 ppm As), mientras que los otros materiales adsorben mayor cantidad de arsénico, llegando a los 0 ppm de As a los 100 minutos, tanto en el caso del CNT con precursor de Fe, Fe/C. Se puede observar que la adsorción

aumenta con el tiempo, pero es la de CNT la que, según la tendencia, podría continuar adsorbiendo arsénico ^{4,5}. Tal como se muestra en el gráfico, el contenido de hierro mejora la adsorción pudiendo llegar hasta el 0% de arsénico. Este mismo efecto se puede apreciar con el carbón activado quien mejora su actividad con el contenido de hierro.

5.CONCLUSIONES

El método sol-gel permite obtener catalizadores nanométricos, los cuales fueron utilizados para obtener los nanotubos de carbono. De acuerdo a los métodos de DRX, SEM y TEM se pudo corroborar la presencia de nanopartículas de hierro en el catalizador, lo cual permitió la formación de los nanotubos de carbono.

Las medidas de actividad realizadas para la remoción de arsénico mostraron un 100% de eficiencia en el caso de los CNT y Fe/C. Los CNT mostraron una tendencia creciente a la adsorción, la cual parece mantenerse con el paso del tiempo al igual que el Fe/C, mientras que el carbón activado se satura, aparentemente y es por eso que la adsorción decrece con el tiempo.

De acuerdo a los resultados obtenidos por el método espectrofotométrico utilizando la piridina, se puede observar que la degradación del arsénico va decreciendo con el paso del tiempo, tanto así que después de los 80 minutos todavía se ve un incremento en la degradación del arsénico. Se observa que los nanotubos incrementan su actividad hasta posiblemente poder llegar a 0 ppm de arsénico en agua cuando se utilizan nanopartículas de hierro como catalizador para la obtención de los nanotubos de carbono.

6.BIBLIOGRAFÍA

1. Xuemei Ren, Changlun Chen, Masaaki Nagatsu, Xiangke Wang Chemical Engineering Journal, Volume 170, Issues 2–3, 1 June 2011, Pages 395-410.
2. V.N. Popov, Carbon nanotubes: properties and application, Mater. Sci. Eng. R 43 (2004) 61–102.
3. Maryam Ahmadzadeh Tofighy and Toraj Mohammadi. Journal of Hazardous Materials. 185, 1, (2010), 140-147.

4.Sakae Takenaka, Takafumi Arike, Hideki Matsune, Eishi Tanabe and Masahiro Kishida. Journal of Catalysis. 257, (2008), 345-355.

5. Anna Stafiej, Krystyna Pyrzynska. Separation and Purification Technology 58, (2007), 49 – 52.