

Compositos de Nanotubos de Carbono dopados con Nitrógeno-Poliuretano, como adsorbentes para la remoción selectiva de Cadmio y Plomo en solución acuosa.

Perez-Aguilar, N.¹, Rangel-Méndez, JR.^{1*}, Escobar-Barrios, V.², Terrones, H.³, Muñoz-Sandoval, E.³

¹ División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
San Luis Potosí, México

² Laboratorio de Investigación y Desarrollo 3M México S.A. de C.V.

³ División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
[*rene@ipicyt.edu.mx](mailto:rene@ipicyt.edu.mx)¹

1. Resumen

Los nanotubos de carbono son materiales novedosos, que pueden ser activados con grupos químicos específicos que actúan como sitios activos para la adsorción de contaminantes en solución acuosa, por ejemplo metales tóxicos. En este estudio se utilizan nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx), activados con grupos carboxílicos mediante oxidación ácida y soportados en una matriz polimérica. La caracterización fisicoquímica de los CNx puros y activados, muestra que el punto de carga cero del material se desplaza de un valor de 8.1 a 3.1, debido al incremento en la concentración de grupos oxigenados, identificados por diferentes técnicas. Además se determinó que la capacidad máxima de adsorción de los CNx activados es de 19 mg/g para cadmio y 83 mg/g para plomo a pH 6. Finalmente, los CNx activados fueron inmovilizados en una matriz polimérica, la caracterización del composito muestra una buena dispersión de los CNx sin alterar notablemente la capacidad de adsorción de los CNx.

2. Introducción

En la actualidad, la contaminación del agua originada por especies metálicas tales como el mercurio, cadmio, plomo, cromo y otros compuestos inorgánicos representan un riesgo severo para la fisiología humana y para otros sistemas biológicos cuando superan los límites permisibles [1]. La adsorción es una alternativa de tratamiento del agua atractiva gracias a la eficiencia de remoción de diversos contaminantes. Hoy en día algunos de los materiales más utilizados en el saneamiento del agua como adsorbentes de metales pesados, son el carbón activado, óxidos metálicos, arcillas y zeolitas [2]. Sin embargo, crece la tendencia hacia el desarrollo de nuevos sistemas de tratamiento y purificación de agua, que a la vez sean más rápidos, eficientes, económicos y compactos, situación que ha impulsado la investigación de nuevas tecnologías y materiales para el tratamiento y saneamiento del agua.

Las nanopartículas son materiales con una elevada área específica por unidad de masa, que pueden ser modificadas con varios grupos químicos para incrementar su afinidad hacia compuestos específicos [3]. Actualmente se investiga intensamente la aplicación de cuatro clases de nanomateriales en procesos de purificación de aguas: nanomateriales carbonosos, nanopartículas metálicas, zeolitas y dendrímeros [4]. Es importante señalar que la aplicación real de las nanopartículas en sistemas de tratamiento y purificación de agua, está limitada por sus dimensiones nanométricas, lo que obliga a la búsqueda de sistemas que permitan su inmovilización efectiva en matrices adecuadas, y los polímeros son una alternativa viable que permitiría lograr este objetivo.

3. Condiciones Experimentales

3.1 Preparación y modificación de muestras

Se sintetizaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx), mediante la técnica de deposición química de vapor (CVD), utilizando un precursor nitrogenado y ferroceno como catalizador, en un reactor tubular de cuarzo a una temperatura de 800 °C. Posteriormente los CNx fueron activados con ácido nítrico concentrado a una temperatura de 80 ± 5 °C durante 1, 3 y 5 horas para incrementar los grupos oxigenados. Finalmente fueron preparados dos compositos (M1 y M2) con CNx activados por 5 h, en una matriz polimérica porosa. La síntesis de los compositos se realizó utilizando un prepolímero de uretano, agua, CNx activados (2.5% y 5% en peso) y un catalizador base amina.

3.2. Caracterización fisicoquímica

Se cuantificó la concentración de sitios ácidos totales en los nanotubos puros y modificados, con soluciones valoradas de NaOH 0.01 N, NaHCO₃ 0.01 N, y Na₂CO₃ 0.01 N, utilizando 10 mg de muestra hasta alcanzar el equilibrio. Se determinó el punto de carga cero de los CNx puros y modificados utilizando 10 mg de muestra en 10 ml de solución de cloruro de sodio 0.01M, con diferentes volúmenes de ácido clorhídrico 0.01N y de hidróxido de sodio 0.01 N dentro del intervalo de pH de 2 a 10.

Se determinó la capacidad máxima de adsorción de cadmio y plomo de los CNx activados, por medio de isothermas de adsorción a pH=6 y 25 °C. Las concentraciones iniciales y en el equilibrio de los metales en solución fueron medidas por espectrometría de absorción atómica.

Los CNx puros y modificados, así como los compositos fueron caracterizados físicamente utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB). Algunos grupos funcionales

importantes fueron identificados por medio de espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR), en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} , con la técnica de reflectancia difusa (DRIFTS). Esta caracterización se complementó con el análisis termogravimétrico de los CNx puros y modificados en el intervalo de 50 a 800 °C, y para los compositos M1 y M2 en el intervalo de 50 a 600 °C, con una tasa de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Además, se determinó el comportamiento térmico de los nanocompositos mediante calorimetría diferencial de barrido, en el intervalo de -100 a 250 °C.

4. Resultados y discusión.

Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx) exhiben propiedades electrónicas y mecánicas diferentes a las de los nanotubos puros (CNTs), además de que tendrían mayor reactividad por la presencia de huecos o de donadores de electrones en su superficie, con la aparente desventaja de que estos nanotubos son fácilmente oxidados [5]. Se piensa que esta condición permitiría añadir mayor concentración de grupos oxigenados en los bordes y en las paredes de los CNx, durante un proceso de oxidación química como el que se realizó en este estudio, y una vez modificados, podrían dispersarse de manera mas eficiente en una matriz polimérica, tal como se observa en las micrografías de los CNx puros (Figura 1a), CNx modificados (Figura 1b), y uno de los compositos obtenidos -M1- (Figura 1c).

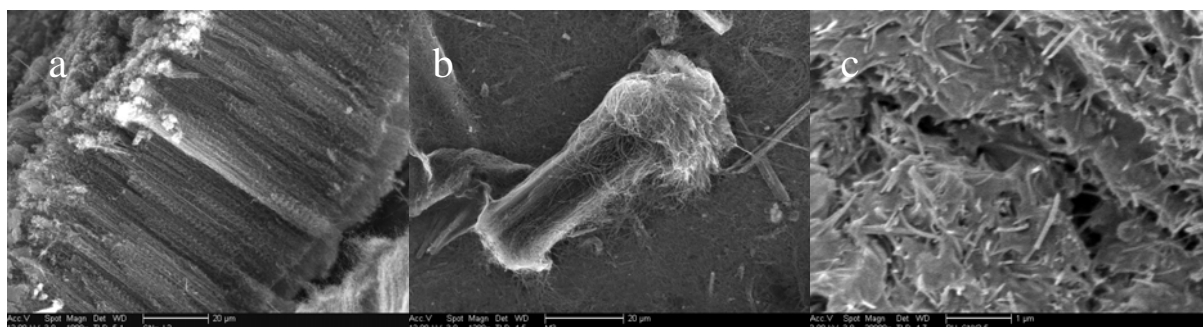


Figura 1.(a) Los CNx puros son estructuras con mayor orden y longitud estructural, en comparación con los CNx modificados por oxidación química (b), que son mas cortos y están separados en los extremos. La oxidación favorece una dispersión homogénea de los CNx en una matriz polimérica de poliuretano (c).

El efecto de la oxidación de los CNx también es reflejado en la concentración de sitios ácidos totales, con un valor de 0.25 mmol/g para los CNx puros, y 1.2 mmol/g para los CNx activados. El punto de carga cero es desplazado de pH = 8.1 para los CNx puros a pH = 3.1 para los CNx activados. Lo anterior, favorece la capacidad máxima de adsorción ($q_{e \text{ max}}$) de

especies con carga positiva en solución de los CNx, como cadmio y plomo a pH 6; las isothermas de adsorción ajustadas con el modelo de Freundlich indican una $q_{e \text{ max}} = 19 \text{ mg/g}$ para cadmio, y $q_{e \text{ max}} = 83 \text{ mg/g}$ para plomo. Los espectros IR de la matriz de poliuretano, y de los compositos M1 (CNx al 2.5% en peso) y M2 (CNx al 5% en peso), muestran una disminución de la banda característica del grupo NCO del poliuretano, al incrementarse el contenido de CNx modificados, así como el ensanchamiento de la banda en el intervalo de 3500-3000 cm^{-1} , por el incremento de grupos oxigenados (-COOH). Por otro lado, los termogramas obtenidos del TGA y DTA muestran la descomposición de la matriz de poliuretano en una sola etapa a partir de 180 a 300 °C, con una pérdida de peso total de 91% a 600 °C. Para los compositos M1 y M2 se observó que la descomposición ocurrió en dos etapas, siendo la primera en el intervalo de 150 a 300 °C y la segunda más lenta a partir de 400 °C, correspondiente a la descomposición de los CNx modificados.

Finalmente, la calorimetría diferencial de barrido muestra una transición térmica asociada con la presencia de los nanotubos en los nanocompositos. Asimismo, la transición vítrea asociada con la matriz polimérica se modificó ligeramente debido a la presencia de los nanotubos de carbono.

5. Conclusiones

La modificación de los CNx permite incrementar la concentración de grupos carboxílicos en su estructura, y estos actúan como sitios de adsorción de cadmio y de plomo en solución. La matriz polimérica propuesta es un medio eficiente para la inmovilización de los CNx activados lo que permite utilizarlos como adsorbente en un dispositivo para tratamiento de aguas.

6. Referencias.

- [1] Budinova, T.K., Gergova, K.M., Petrov, N.V., Minkova, V.N. (1994). "Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbons obtained from Different Raw Materials". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (60), 177-182.
- [2] Leyva-Ramos, R., Bernal-Jácome, L.A., Mendoza-Barrón, J., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M. (2002). "Adsorption of Zinc (II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon". *Journal of Hazardous Materials*, 90 (1), 27-38.
- [3] Weber, W.J.Jr. (2002). "Distributed optimal technology networks A concept and strategy for potable water sustainability". *Water Sci. Technology*, 46 (6-7), 241-246.
- [4] Savage, N., Diallo, M.S. (2005). "Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges". *Journal of Nanoparticle Research* (7), 331-342. Estados Unidos.

[5] Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A.M., Kim, Y.A., Hayashi, T., Terrones, H., Charlier, J.C., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. (2004). "New direction in nanotube science". *Materials Today*, 30-45.