

REMOCIÓN DE PLOMO EN AGUA A PARTIR DE MATERIAL NANOESTRUCTURADO, NANOTUBOS DE CARBONO SOPORTADOS EN ZEOLITA NATURAL

LEAD REMOVAL IN WATER BY NANOSTRUCTURED MATERIAL, CARBON NANOTUBES SUPPORTED IN NATURAL ZEOLITE

Holanda I. Cruz¹, Mayela S. Javier¹, Dulce I. Luis¹, María de J. Gil¹, Alma D. Pérez¹, Y. Gochi-Ponce²

(1) Instituto Tecnológico de Oaxaca, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Av. Ing. Víctor Bravo Ahuja
No. 125 Esq. Calzada Tecnológico, Oaxaca, Oax., C.P. 68030, México

(2) Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla S/N,
Mesa de Otay, Tijuana, B. C., C.P. 22500, México
(e-mail: holanda.crz@gmail.com)

Recibido: 31/10/2016 - Evaluado: 03/12/2016 - Aceptado: 25/01/2017

RESUMEN

En este trabajo se realizó la cinética de remoción de plomo en agua con un material nanoestructurado, nanotubos de carbono soportados en zeolita (NTC-ZN), y con zeolita natural (ZN). La zeolita utilizada proviene de los Valles Centrales de Oaxaca, México. El material nanoestructurado se sintetizó por el método de aspersión pirolítica bajo condiciones específicas; se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM) y determinación de área superficial (BET). Los materiales se probaron con una solución de plomo a una concentración de 10 ppm bajo condiciones de agitación y filtrado a vacío. El filtrado se caracterizó por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Los porcentajes de remoción fueron de 99.96% para NTC-ZN y 99.27% para la zeolita natural en 120 minutos. Sin embargo un 94.5% de remoción se presenta en un tiempo 6 veces menor con el híbrido que con ZN.

ABSTRACT

In this work the kinetics of removal of lead in water with a nanostructured material, zeolite supported carbon nanotubes (NTC-ZN), and natural zeolite (ZN) were determined. The zeolite used comes from the Central Valleys of Oaxaca, Mexico. The nanostructured material was synthesized by the pyrolytic spray method under specific conditions; it was characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and determination of surface area (BET). The materials were tested with a solution of lead at a concentration of 10 ppm under continuous stirring and vacuum filtered. The filtrate was characterized by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Removal percentages were 99.96% for NTC-NZ and 99.27% for natural zeolite in 120 minutes. However 94.5% removal occurs with nanostructured material in a time 6 times lower than natural zeolite.

Palabras clave: híbrido, cinética, aspersión pirolítica, nanoestructuras

Keywords: hybrid, kinetic, spray pyrolysis, nanostructures

INTRODUCCIÓN

La contaminación es uno de los temas más abordados en la actualidad, sobre todo aquellos que involucran la purificación del agua. En este trabajo se habla particularmente acerca del tratamiento de agua contaminada con plomo debido al alto impacto que representa este metal en la salud de la población y el daño causado al medio ambiente.

Como resultado de la alfarería en la región del Valle de Oaxaca, el plomo usado en estas actividades es considerado un serio problema como contaminante del agua, debido a sus altos niveles de toxicidad y a la disposición del mismo. En México existen organismos que regulan las condiciones tanto para el agua potable, agua de consumo, agua de riego además límites permisibles para disposición de la misma. Algunas normas importantes a destacar son la NOM-127-SSA1-1994 y la NOM-201-SSA1-2002, en donde se establecen los Límites Máximos Permisibles de metales pesados en agua para uso y consumo humano (Agua potable y purificada) respectivamente.

El tratamiento de aguas residuales consiste en procesos físicos, químicos y biológicos que son diseñados para remover contaminantes en el agua. Existen métodos para eliminar los metales potencialmente tóxicos disueltos en agua y el suelo, estos incluyen intercambio iónico, precipitación, fitoextracción, electrodiálisis, ultrafiltración, ósmosis inversa y bioadsorción (Cañizares-Villanueva, 2000; Karatas, 2012; Sharma & Bhattacharya, 2016). Otros estudios incluyen el uso de carbón activado como una solución a la purificación, sin embargo la gran mayoría de estos métodos son costosos y no logran una eficiente remoción de estos contaminantes como se desea (Taamneh & Al Dwairi, 2013).

Investigaciones recientes se centran en la búsqueda de alternativas favorables al medio ambiente y además económicamente viables. En este contexto, el uso de zeolitas naturales, nanotubos de carbono, materiales híbridos para la eliminación de metales parece tener un potencial a causa de sus ventajas y su peculiaridad sobre las resinas de intercambio iónico convencional y costoso. En este trabajo se presenta una metodología modificada basada en los estudios de Aguilar-Elguézabal *et al.* (2006), aunque la mayoría de los trabajos que usan nanotubos de carbono utilizan la síntesis de depósito químico de vapor y también del uso de filamento caliente por la misma metodología (Pastorková *et al.*, 2012). Sin embargo, se mencionan las limitaciones en la optimización y además se encarece la producción de los nanomateriales. Por lo anterior, existen pocos reportes de los materiales híbridos zeolitas del tipo clinoptilolita/nanotubos de carbono y no se encuentran estudios detallados de estos sistemas para la purificación del agua. En general, se reportan sistemas con diferentes tipos de materiales celulósicos, arcillas u otras zeolitas (Malik *et al.*, 2016). Por lo tanto, es de gran interés en esta investigación la preparación de un material basado en nanoestructuras de carbono que cumpla con las características ideales para su aplicación.

Las zeolitas pertenecen a la familia de los minerales de aluminosilicato. Existen 150 tipos de zeolitas naturales entre los que se encuentran la mordenita, chabasita, clinoptilolita, entre otros, siendo ésta última objeto de este estudio en combinación con los nanotubos de carbono.

Entre sus principales características a mencionar son: capacidad de intercambio iónico selectivo, que puede absorber moléculas en su gran espacio interior, además de la estabilidad química y mecánica (Rafiei *et al.*, 2016). El intercambio de iones es una de las propiedades más importantes de las zeolitas, ya que se pueden llevar a cabo la modificación de las zeolitas para cambiar sus propiedades superficiales. Esto se debe a que su estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa (Olguín Gutiérrez, 2004).

Existen diferentes depósitos de clinoptilolita en territorio mexicano: Sonora, Puebla, San Luis Potosí, y en particular en Oaxaca, Etlá, San Miguel Tulancingo, Santiago Laollaga y Mitla. Se reportó la confirmación del primer descubrimiento zeolítico en México, mediante la caracterización física y específica de material color verde (Mumpton, 1973).

Por otra parte, los nanotubos y nanofibras de carbono presentan propiedades morfológicas, mecánicas y electrónicas excepcionales, que permiten su aplicación en muchos campos que van desde una amplia gama de componentes electrónicos, al reforzamiento de materiales (conductividad eléctrica y resistencia mecánica), al almacenamiento de gases, sobre todo y de manera sobresaliente el hidrógeno y a la utilización como soportes catalíticos (Hamed Barghi, 2014).

Las propiedades excepcionales de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) permite su uso en la eliminación de los metales, que al combinarse con un material poroso como zeolita (ZV) da como resultado en un material híbrido con propiedades potenciadas para la eliminación de contaminantes.

En los últimos años, se ha manifestado un gran interés por la síntesis de compuestos inorgánicos con estructuras que permitan modular sus propiedades físicas y químicas, hasta encontrar aquellas óptimas que satisfagan la demanda creciente que existe en la actualidad de materiales con propiedades específicas (Das *et al.*, 2014).

En este contexto, un material híbrido se define como aquel que incluye en su composición al menos dos tipos de fracciones o unidades de diferente naturaleza, siendo, normalmente, una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica (Souza & Quadri, 2013). Presenta propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad, debido a estas propiedades, los materiales híbridos encuentran aplicaciones en los campos de la óptica, la microelectrónica, la mecánica y la biología.

METODOLOGÍA

Se utilizó zeolita natural tipo clinoptilolita a una reducción de tamaño de malla 60, la cual fue sometida a un proceso de lavado con agua destilada durante 4 repeticiones, y después se realizó un secado por 24 horas a una temperatura de 80° C.

La síntesis del material nanoestructurado se realizó basado en el método Aguilar-Elguézabal *et al.* (2006) modificado, consistente en un horno cilíndrico modelo Lindberg Blue M (Thermo Scientific) por aspersion pirólítica, a una temperatura de 900°C con un flujo de argón como gas acarreador, la fuente de carbono utilizada fue una mezcla de ferroceno/tolueno. El material nanoestructurado se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la determinación del área superficial por BET.

Las pruebas de remoción se realizaron utilizando una solución de Pb a una concentración de 10 ppm. La solución fue colocada en vasos de precipitados, a cada vaso se le añadió 1 g del material nanoestructurado; el mismo tratamiento se llevó a cabo utilizando 1 g de zeolita natural. Las soluciones fueron sometidas a agitación constante a diferentes tiempos, desde 0 hasta 120 minutos, posterior al tiempo de contacto cada muestra se filtró a través de una micromembrana utilizando vacío. El filtrado obtenido se analizó en un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del material híbrido NZ-MWCNT realizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra un crecimiento de los nanotubos de carbono sobre la superficie de la zeolita (Figura 1) en donde se observan formas irregulares y crecimiento aleatorio sobre la superficie. Además se observa una superficie con una alta densidad de nanotubos, lo cual coincide con los estudios reportados por M. Kadlečiková *et al.* en 2008.

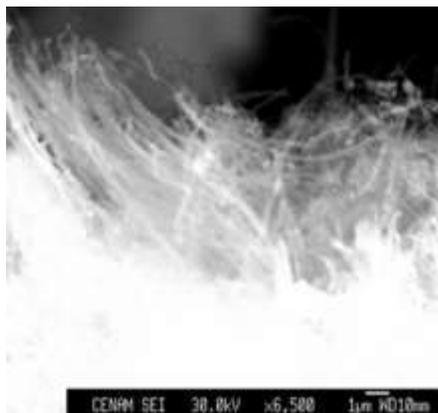


Fig. 1: SEM del material híbrido.

Para corroborar el crecimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple se realizó una caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 2) en donde se puede apreciar la cavidad característica de los nanotubos, el diámetro del nanotubo así como las múltiples capas que lo conforman (Figura 2), lo cual confirma que se obtienen nanotubos de carbono multipared con la técnica utilizada. Cabe mencionar que la estructura de la zeolita no afecta la calidad de los nanotubos sintetizados como lo reportaron Kadlečíková *et al.* (2008). Aunque de manera similar el crecimiento de nanotubos de carbono se logró en el polvo zeolítico, los autores reportaron condiciones catalíticas óptimas en clinoptilolita natural impregnada con soluciones de cloruro férrico y en comparación con este trabajo, el método de síntesis modificado por aspersión pirolítica para la obtención de los nanotubos de carbono contiene hierro como precursor catalítico, el cual puede interactuar con las especies reactivas de la zeolita natural y favorablemente la estructura gráfica se mantiene estable. En adición a estos estudios, Kumar y Ando (2005) analizaron que el efecto de catalizadores de Fe y Co impregnados en zeolitas favorece el crecimiento de nanotubos de carbono, pero fueron sintetizados por depósito químico de vapor.

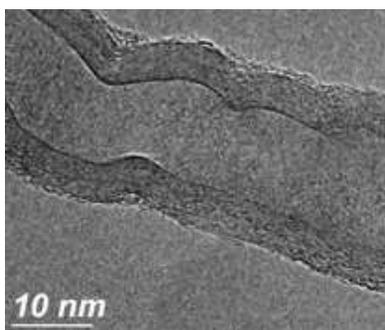


Fig. 2: TEM del material híbrido.

El impacto que tiene el control de las variables en el método de síntesis es de gran importancia, Foo y Hameed (2011) reportaron un panorama general sobre diferentes estudios de las propiedades fisicoquímicas, métodos de preparación y aplicaciones potenciales de materiales compuestos de zeolitas/carbón activado. Sin embargo, entre los materiales que mencionan, no aparece la zeolita natural tipo clinoptilolita, ni la combinación con los nanotubos de carbono multipared. Cabe destacar que una de las ventajas de utilizar el método propuesto en este trabajo, es el control de las variables durante la síntesis, por lo tanto, se puede mencionar que una manipulación adecuada generará estructuras deseables para diferentes aplicaciones propuestas. Por otra parte, considerando el desafío que existe en este tipo de estudios con materiales zeolíticos naturales sobre obtener materiales homogéneos y

reproducibles, coincide con los reportes de Ates & Hardacre (2012), y confirma los resultados obtenidos que pueden ser utilizados para la purificación del agua entre otras. Sin embargo, es necesario realizar más estudios de los sistemas híbridos (zeolitas/nanotubos de carbono) para analizar el efecto que tienen las variables durante la síntesis sobre las propiedades de estos materiales, pues se reportan beneficios en su estabilidad y durabilidad, además específicamente se menciona que se mejora la accesibilidad de los canales activos multidireccionales y se eleva exitosamente las propiedades mecánicas, térmicas y la migración química. Algunos estudios mencionan que los materiales carbonáceos aglomerados en la zeolita pueden inducir propiedades cooperativas y bifuncionales (Kumar y Ando, 2005) debido a que generan nuevos poros y centros de adsorción que aprovechan las moléculas contaminantes aproximándolos a los sitios catalíticos para crear un ambiente con alta concentración de contaminantes, en donde la catálisis se efectúa mediante procesos dirigidos a elevar la selectividad molecular, velocidad de degradación y capacidad de intercambio iónico.

Tabla 1: Determinación del área superficial por BET de los materiales individuales y el material nanoestructurado.

	Natural Zeolite	CNT	NZ-MWCNT
Sample Mass	0.3093 g	0.4290 g	0.0093 g
Equilibration Interval	5 s	5 s	5 s
Sample Density	1.000 g/cm ³	1.000 g/cm ³	1.000 g/cm ³
Analysis Adsorptive	N ₂	N ₂	N ₂
BET Surface Area:	74.9912 m ² /g	29.7810 m ² /g	187.7648 m ² /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores	0.002029 cm ³ /g	0.0758 cm ³ /g	0.443 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores	0.00197 cm ³ /g	0.0758 cm ³ /g	0.445 cm ³ /g

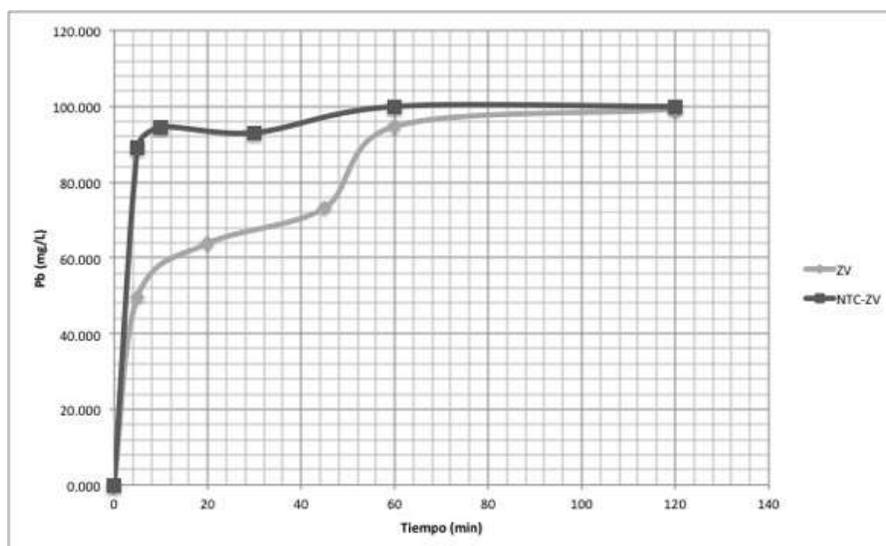


Fig. 3: Gráfico comparativo de la cinética de eliminación del plomo con Zeolita natural y material híbrido

En este trabajo, la determinación de área superficial específica (BET) del material nanoestructurado (NTC-ZN) se llevó a cabo usando nitrógeno como gas portador con intervalos de 5 segundos. Los resultados indican un aumento considerable de 2.5 veces el área superficial en el híbrido en comparación con el área que presenta la zeolita natural y 6.3 veces mayor que el área de los NTC comerciales, lo que supone que el material híbrido mejora las propiedades de los materiales individuales. Así mismo el material híbrido presenta un incremento de 200 veces la adsorción por volumen de poro y desorción por volumen de poro en comparación con la zeolita natural (Tabla 1). Por lo tanto, los resultados obtenidos son satisfactorios.

La cinética de remoción que presentan ambos materiales, híbrido (NTC-ZN) y zeolita natural (ZN) obtenida (Figura 3) muestra que el material híbrido (línea negra) presenta una remoción del 88.95% a los 5 minutos y continua en aumento con el tiempo. Por otra parte la zeolita natural (línea gris) presenta una remoción de aproximadamente 52% en el mismo tiempo de contacto y aumenta conforme transcurre el tiempo. Ambos materiales muestran un porcentaje máximo de 99%, sin embargo, el tiempo en alcanzar un porcentaje mayor al 90% es seis veces menor con el híbrido que con la zeolita natural.

CONCLUSIONES

El uso de zeolitas naturales como soporte para el crecimiento de los nanotubos de carbono multipared, da como resultado un nuevo material nanoestructurado que mejora las propiedades de los materiales individuales y es una buena opción para su uso en la eliminación del metal plomo en agua.

El método de preparación de los materiales híbridos zeolita-nanotubos es versátil y no presenta limitaciones para su optimización, respecto a otros métodos reportados. Se confirmaron los resultados obtenidos de algunos estudios relacionados con materiales similares y se observó que las nanoestructuras de carbono no se degradan, son estables y pueden proponerse para numerosas aplicaciones.

El material híbrido obtenido presenta un aumento de 2.5 veces de área superficial en el híbrido en comparación con el área que presenta la zeolita natural y 6.3 veces mayor que el área de los NTC comerciales. Así mismo, muestra un incremento de 200 veces su capacidad de adsorción y desorción por volumen de poro respecto a los materiales individuales.

La cinética de eliminación de Pb, muestra un porcentaje máximo de remoción de 99,96% para NTC-ZN y 99,27% para ZN a los 120 minutos. Sin embargo, el híbrido presenta un 94,5% de eliminación sólo en 10 min, a diferencia de ZN que alcanza el mismo porcentaje en 60 min, lo que demuestra una mayor eficiencia del material híbrido NTC-ZN en la eliminación de Pb.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Papaloapan (UNPA), al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) campus Ensenada, al Centro Nacional de Metrología (CENAM), y al Servicio Geológico Mexicano por el apoyo otorgado para la realización de las caracterizaciones del material híbrido.

REFERENCIAS

1. Aguilar-Elguézabal, A., Antúnez, W., Alonso, G., Paraguay-Delgado, F., Espinosa, F. & Miki-Yoshida, M. (2006). Study of Carbon Nanotubes Synthesis by Spray Pyrolysis and Model of Growth. *Diamond & Related Materials*, 15 (9), 1329-1335.
2. Ates, A. & Hardacre, C. (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, 130-140.

3. Cañizares-Villanueva, R. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Rev. Latinoam. Microbiol.*, 42, 131-143.
4. Das, R., Abd Hamid, S.B., Eaqub Ali, Md., Fauzi Ismail, A., Anuar, M.S.M. & Ramakrishna, S. (2014). Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future, *Desalination*, 354, 160–179.
5. Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2011). The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials. *Adv. in Col. and Int. Sci.*, 162, 22–28.
6. Hamed Barghi, S., Tsotsis, T.T. & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotube. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39 (3), 1390-1397.
7. Kadlečiková, M., Breza, J., Jesenák, K., Pastorková, K., Luptáková V., Kolmačka, M., et al. (2008). The growth of carbon nanotubes on montmorillonite and zeolite (clinoptilolite), *App. Surf. Sci.*, 254, 5073–5079.
8. Karatas, M. (2012). Removal of Pb(II) from water by natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics, *J. of Haz. Mat.*, 199, 383–389.
9. Kumar, M. & Ando, Y. (2005). Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support, *Carbon*, 43, 533–540.
10. Malik, D.S., Jain, C.K. & Yada, A.K. (2016). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Appl. Water Sci.*, 1-24.
11. Mumpton, F. A. (1973). First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico. *American Mineralogist*, 58, 287-290.
12. Olguín Gutiérrez, M. (2004). *Zeolitas. Características y propiedades*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, México, D.F. <https://es.scribd.com/document/165124172/II-1-Teresa-Olguin-PDF-Zeolita-propiedades>, consultado en Junio de 2016.
13. Pastorková, K., Jesenák, K., Kadlečiková, M., Breza, J., Kolmačka, M., Čaplovičová, M., et al. (2012). The growth of multi-walled carbon nanotubes on natural clay minerals (kaolinite, nontronite and sepiolite), *App. Surf. Sci.*, 258, 2661–2666.
14. Rafiei, H.R., Shirvani, M. & Ogunseitan, O.A. (2016). Removal of lead from aqueous solutions by a poly(acrylic acid)/bentonite nanocomposite, *Appl. Water Sci.*, 6, 331–338.
15. Sharma, S. & Bhattacharya, A. (2016). Drinking water contamination and treatment techniques, *Appl. Water Sci.*, 1-25.
16. Souza, V.C. & Quadri, M. G. (2013). Organic-inorganic hybrid membranes in separation processes: a 10-year review, *Braz. J. of Chem. Eng.*, 30 (4), 683 - 700.
17. Taamneh, Y. & Al Dwairi, R. (2013). The efficiency of Jordanian natural zeolite for heavy metals removal, *Appl. Water Sci.*, 3, 77–84.

