



## Utilización de nanotubos de carbono para la eliminación de metales tóxicos en aguas

**Autor:** Félix Antonio López Gómez

**Institución:** CSIC

**Otros autores:** Francisco J. Alguacil (CENIM); Teresa Álvarez Centeno (INCAR); Arisbel Cerpa (Universidad Europea de Madrid)

## Resumen

Se estudia la eliminación de metales en solución mediante la utilización de diversos tipos de nanotubos de carbono de pared múltiple comerciales. El proceso de eliminación de metales en soluciones acuosas parece ocurrir a través de mecanismos de adsorción física en los que el pH favorece la adsorción. En general, la adsorción de metales en los nanotubos se incrementa en medio alcalino (pH 11). Dependiendo del metal, el proceso de adsorción puede ser endotérmico (caso del In (III) o exotérmico, como en el Cu(II)). El empleo de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos, incrementa la adsorción de todos los metales estudiados. En este caso, la adsorción es máxima a temperatura ambiente, disminuyendo al aumentar la temperatura, excepto en el caso del Cr(III), en el que ocurre lo contrario. Utilizando nanotubos funcionalizados, el proceso de eliminación de metales en solución parece ocurrir a través de mecanismos de adsorción física y de reacción química entre el grupo carboxílico y el metal en solución. Los resultados muestran que la utilización de nanotubos de carbono para la recuperación de metales en solución es una tecnología prometedora que puede llegar a competir, a nivel industrial, con otras ya existentes. La recuperación de los metales adsorbidos en el nanotubo, puede realizarse mediante elución en un medio ácido, obteniéndose soluciones concentradas de dichos metales. Ello permite además, la reutilización del nanotubo.

**Palabras clave:** Nanotubos de Carbono (CNTs), Metales pesados, Adsorción/Absorción

## 1. Introducción

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono cuya morfología se considera que deriva del plegamiento de una única lámina de grafeno formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas. Iijima (1991) caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denominó nanotubo de carbono. Dos años después de su descubrimiento Iijima (1993) y Bethune (1993) descubrieron los nanotubos de carbono de pared única.

Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, se pueden obtener nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de paredes: nanotubos de carbono de pared única, que se pueden describir como una pared bidimensional de grafito “enrollada” formando un cilindro de diámetro nanométrico (SWCNTs, abreviaturas derivadas de la denominación inglesa Single Wall Carbon Nanotubes) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs de las siglas del inglés Multi Walled Carbon Nanotubes), formados por paredes concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito (Figura 1).

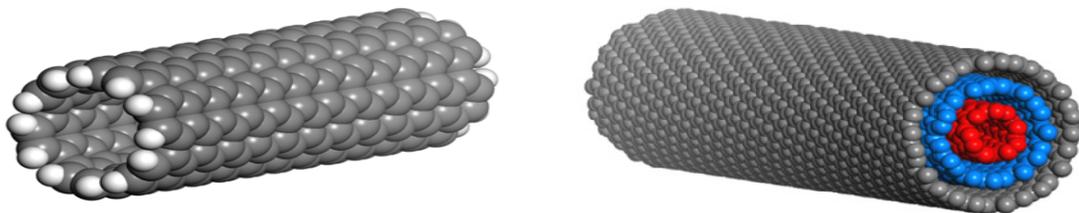


FIGURA 1. Imágenes obtenidas por modelización dinámica molecular de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT)

(Los modelos se construyeron con el módulo Builder del software Materials Studio<sup>®</sup> de Accelry)

Los nanotubos de carbono se pueden preparar por diferentes métodos (vaporización de grafito por pulsos de láser, descarga por arco eléctrico en electrodos de grafito, deposición catalítica (CVD) y pirólisis y alta presión de CO) (Dai, 2002). Uno de los métodos más generalizados de síntesis es la pirólisis a temperaturas superiores a 700°C de un compuesto orgánico adecuado en presencia de un catalizador constituido comúnmente por nanopartículas de aleaciones metálicas de Fe/Co, Co/Ni o Fe/Mo. Una vez obtenido el nanotubo, se purifica para eliminar las impurezas metálicas. El procedimiento de purificación más ampliamente utilizado consiste en el tratamiento del nanotubo crudo a temperaturas moderadas o altas con un ácido fuerte que típicamente consiste en una disolución acuosa de ácido nítrico (en torno a 3M) o incluso mezclas de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Li *et al.*, 2004).

En estas condiciones se produce la disolución del residuo metálico que impurifica el material junto con la oxidación parcial del SWCNT y de otros residuos carbonáceos.

Dependiendo del tamaño de estos últimos y de las condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento y concentración de ácido empleada, se puede producir la disolución completa del carbono amorfo junto con un acortamiento de la longitud de los nanotubos por degradación oxidativa de enlaces C-C con lo que vienen a formarse SWCNT más cortos, de mayor pureza y con una alta funcionalización con grupos oxigenados. El tratamiento oxidativo produce la ruptura de las puntas de los SWCNT y por eso entre estos grupos funcionales el que predomina es el grupo carboxilo que se encuentran localizados principalmente en las puntas de los SWCNT.

La presencia de grupos carboxílicos en las puntas del nanotubo, permite abordar la síntesis de nanotubos funcionalizados con otros grupos, mediante el establecimiento de enlaces covalentes entre los SWCNT y las subunidades modificadoras (Enyashin and Ivanovskii, 2007). Otra manera de funcionalizar el nanotubo consiste en utilizar reacciones que implican las paredes de los SWCNT constituidos por unidades de grafeno (Balasubramanian y Burghard, 2005).

Debido a su morfología y a su alta relación de aspecto donde el material expone gran área superficial con enlaces  $\sigma$  continuos, los SWCNT presentan una gran tendencia a sufrir aglomeración formando “manojos” (bundles) de nanotubos que se encuentran interaccionando fuertemente a través de fuerzas de Van der Waals (Henrard *et al.*, 1999).

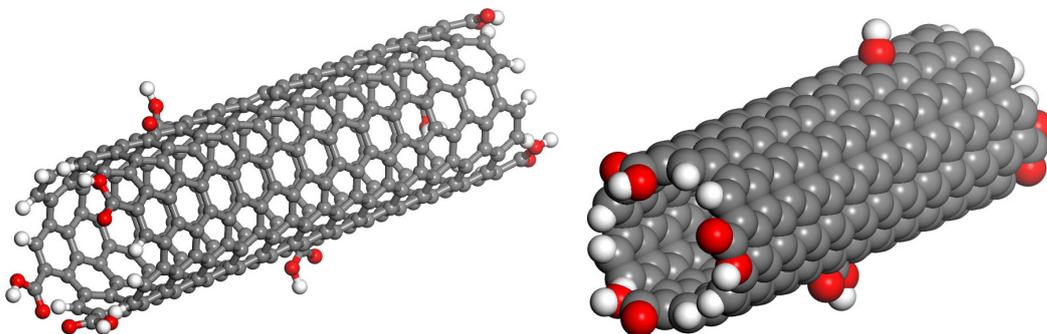


FIGURA 2. Imágenes obtenidas por modelización dinámica molecular de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT) funcionalizados con grupos carboxílicos.

(Los modelos se construyeron con el módulo Builder del software Materials Studio® de Accelry)

En estudios recientes (Alguacil *et al.*, 2014a; Alguacil *et al.*, 2014b y Gadhave y Wagnare, 2014) se recoge una completa revisión acerca de la utilización de nanotubos de carbono en la eliminación de una serie de metales contenidos en distintos medios acuosos.

Este trabajo estudia la utilización de varios tipos de nanotubos de carbono comerciales incluyendo, nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos en la eliminación y recuperación de metales contenidos en disolución acuosa.

## 2. Materiales y Métodos

Se utilizaron nanotubos de carbono comerciales (Sigma-Aldrich) de pared múltiple (MVCNT), de diversos grados de pureza (muestras denominadas NTb-1 y NTb-2), obtenidos mediante el proceso CVD (Chemical Vapor Deposition) y de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos, obtenidos mediante el proceso CVD (Chemical Vapor Deposition) (muestra denominada C-NTb). Los nanotubos de pared múltiple tienen un diámetro externo medio de  $10 \pm 1$  nm, un diámetro interno de  $4,5 \pm 0,5$  nm y una longitud comprendida entre 3 y 6  $\mu\text{m}$ . Los nanotubos funcionalizados presentan un diámetro medio de 9,5 nm y una longitud de 1,5  $\mu\text{m}$ . La funcionalización alcanza no menos del 8% del material.

La composición elemental de los nanotubos (contenidos en C,H,N y S) se realizó en un micro analizador LECO CHNS 932, mediante combustión de la muestra a  $1050^\circ\text{C}$ . La determinación directa de O se llevó a cabo pirolizando las muestras a  $1350^\circ\text{C}$ , en un horno LECO modelo VTF900 acoplado al analizador elemental. La superficie específica BET se determinó mediante absorción de  $\text{N}_2$  a 77K utilizando un equipo COULTER modelo SA3100. Las muestras se desgasificaron previamente a  $200^\circ\text{C}$  durante 5 horas a  $10^{-4}$  torr.

La morfología de los nanotubos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Para ello se utilizó un microscopio electrónico barrido de ultra-alta resolución S-4800 y resolución de 2 nm. Previamente, los nanotubos fueron dispersados mediante ultrasonidos en una solución hidroalcohólica. En los estudios mediante TEM, se utilizó un equipo JEOL JEM 2100. Se prepararon suspensiones de concentración igual a 0.11 mg/mL de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) sin funcionalizar y funcionalizados con grupos carboxílicos (después de reacción con una solución acuosa que contiene iones  $\text{Cr}^{+3}$ ) en un agente dispersante, en este caso, se utilizó dimetilformamida (DMF). Posteriormente se dispersó durante 10 min con sonicador de punta (potencia de salida 10W, temperatura del baño refrigerante de  $15^\circ\text{C}$ ). Una vez preparadas las diferentes suspensiones se depositó una gota de cada una de las muestras sobre las rejillas de cobre recubiertas de grafito (300 mesh).

El estudio de la eliminación de metales en solución acuosa, se realizó mediante adsorción en solución acuosa de los diferentes iones metálicos en los distintos tipos de nanotubos utilizados. Para ello, se prepararon soluciones acuosas de In(III); Cu(II); Co(II); Ni(II) y Zn(II) de concentración en metal de 0,01 g/L. estas disoluciones se obtuvieron mediante disolución en agua de diferentes sales solubles.

Se estudió la influencia de la temperatura, pH de la disolución y contenido de nanotubos en la suspensión. Después del tiempo de contacto establecido en cada experimento, las suspensiones se filtraron y se determinó el contenido en metal en la solución. La determinación se realizó mediante espectrometría de absorción atómica, utilizando para ello un equipo Perkin-Elmer 1100B. A partir del contenido en metales en la solución resultante después del contacto, se calcularon los porcentajes de eliminación de metales en cada caso.

Para estudiar la influencia del pH, 0,1 g de cada uno de los nanotubos utilizados, se agitaron con  $98\text{ cm}^3$  de cada una de las disoluciones conteniendo metales. El pH de las

disoluciones se ajustó a 4 y 11, mediante soluciones de  $H_2SO_4$  o  $NaOH/NH_4OH$ . La velocidad de agitación fue de 1500 rpm y el tiempo de contacto de 1h. La temperatura de las soluciones se mantuvo constante a 20 °C.

Para estudiar el efecto de la temperatura, las sales metálicas se disolvieron en agua (concentración de metales en solución acuosa igual a 0,01 g/L) y se ajustaron las soluciones a un pH = 4. Las soluciones se agitaron en un sistema termostatzado manteniendo la temperatura constante a 60 °C.

La influencia de la cantidad de nanotubos en las suspensiones, se estudió variando, a pH = 4, la masa de nanotubos utilizada en el proceso de adsorción de metales. Se utilizaron 0,05 y 0,1 g de nanotubos en los 98 cm<sup>3</sup> de cada una de las soluciones metálicas. La temperatura fue en todos los casos de 20 °C.

Para estudiar la selectividad efectiva de los nanotubos y definir mejor cuales son las posibilidades reales de separación de los distintos elementos, se preparó una disolución acuosas multielemental, de pH 4 conteniendo 0,01 g/L de cada uno de los siguientes elementos: Cr(III), Zn(II), Co(II), Cu(II), In(III) y Ni(II). Esta solución se trató con 0,05 g de nanotubo de carbono, agitándose a 1500 rpm durante 30 y 60 min. Al final del tiempo de contacto, la solución resultante se filtró y se determinaron en dicha solución los contenidos en metales.

Finalmente, se estudió el proceso de desorción y de recuperación de metales, mediante elución ácida.

### 3. Resultados

En la Tabla 1 se recoge la composición química elemental de los nanotubos utilizados. El contenido en cenizas (impurezas) es inferior al 5% en peso en todos los casos estudiados.

La Figura 3 muestra las isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$ . El nanotubo NTb-1 muestra una adsorción máxima a  $p/p_0 = 0,98$  de 1376 cm<sup>3</sup>/g; el nanotubo NTb-2 de 1295 cm<sup>3</sup>/g y el nanotubo C-NTb de 875 cm<sup>3</sup>/g. Las superficies específicas BET equivalen a 292 m<sup>2</sup>/g; 263 m<sup>2</sup>/g y 307 m<sup>2</sup>/g para los nanotubos NTb-1, NTb-2 y C-NTb respectivamente

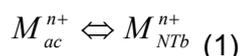
TABLA 1. Composición química elemental (expresada en % en peso) de los nanotubos utilizados.

Muestra	Tipo	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Total (%)	Cenizas (%)
NTb-1	MWCNT	92,25	0,33	0,15	0,05	2,71	95,49	4,51
NTb-2	MWCNT	96,61	0,30	0,13	0	1,04	98,08	1,92
C-NTb	MWNT-C	86,23	0,53	0,11	0,05	10,52	97,44	2,56

La Figura 4 muestra diversos aspectos morfológicos de los nanotubos utilizados, obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido.

### 3.1. Adsorción de metales con nanotubos de carbono de pared múltiple NTb-1.

Aunque la eliminación de metales de medios acuosos utilizando estos adsorbentes parece responder a un proceso de adsorción física representado por la ecuación (1):



donde los subíndices *ac* y *NTb* indican las fases acuosas y el nanotubo de carbono respectivamente, algunas variables experimentales de tipo químico, por ejemplo la variación del pH del medio acuoso, influyen de forma determinante en la adsorción de los metales en estas nanoestructuras.

La Tabla 2 recoge los resultados obtenidos en la adsorción de distintos metales en función del pH del medio partiendo de disoluciones acuosas monoelementales. Se observa la influencia del pH del medio en la adsorción de todos los metales estudiados

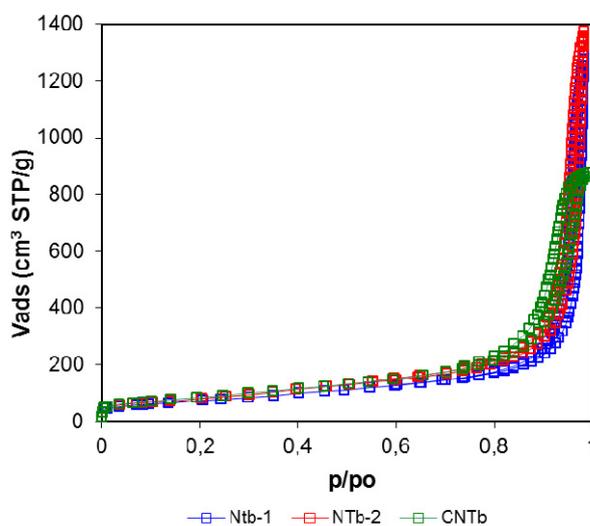


FIGURA 3. Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77K

TABLA 2. Adsorción de metales (expresada en %) en función del pH de la fase acuosa

pH	Cr(III)	Cr(VI)	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Fe(III)	Cd(II)	In(III)	Zn(II)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	4	30	7	1	-	7	25	-	-
7	-	-	-	85	-	-	85	46	-
11	-	7	27	91	92	-	27	39	17

Disolución acuosa: 98 cm<sup>3</sup> 0,01 g/L metal. T<sup>a</sup>: 20° C. Velocidad de agitación: 1500 rpm. Adición de nanotubo de carbono: 0,1 g. Tiempo de reacción: 1 hora.

La “velocidad” a la que estos metales son adsorbidos por los nanotubos de carbono depende del metal en cuestión, tal y como se observa, a modo de ejemplo, en la Figura 5 para el caso del níquel(II) y cobalto(II). Este último elemento es adsorbido mucho más rápidamente que el níquel(II), aunque este se adsorbe después de 60 minutos de reacción en una ligera mayor proporción que el primero.

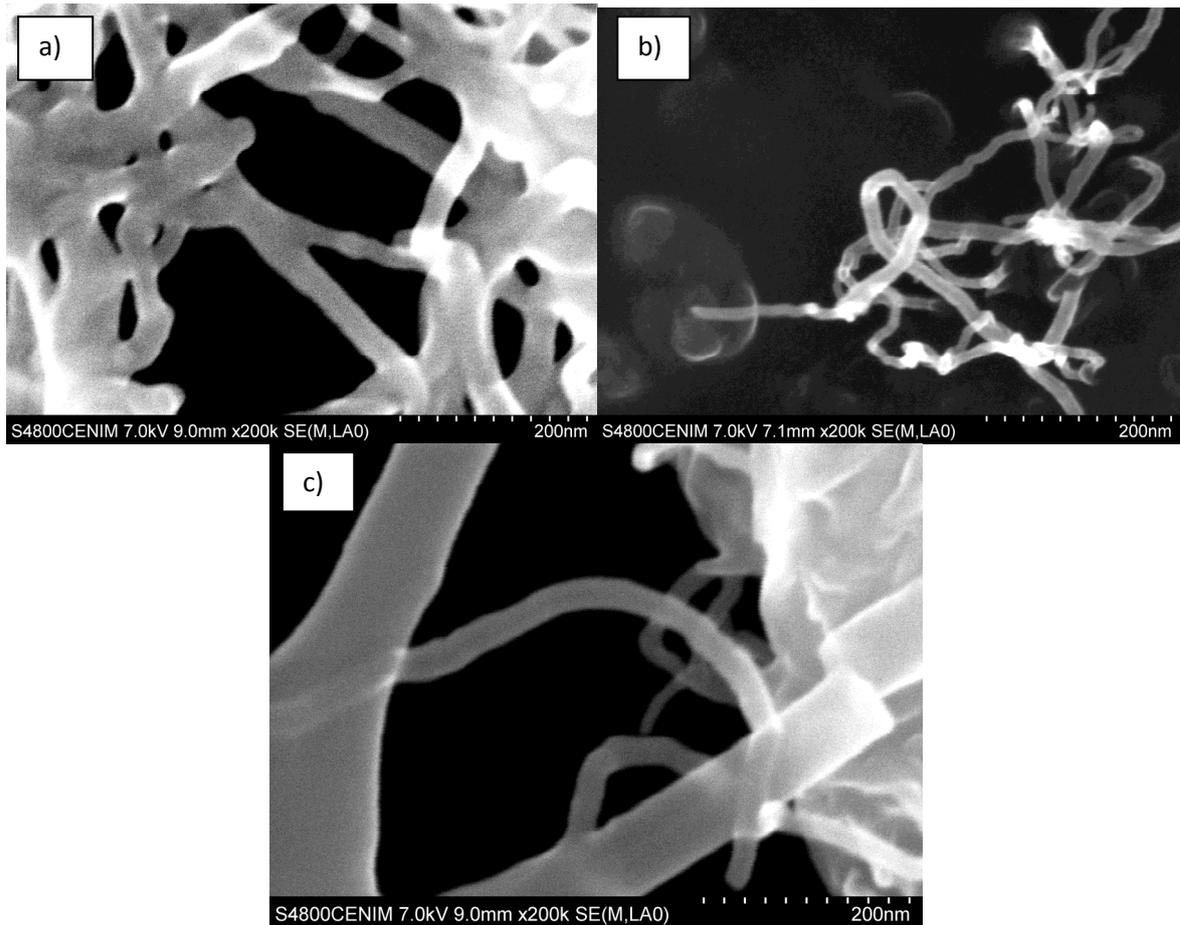


FIGURA 4. Imágenes de electrones secundarios mostrando la morfología de los distintos tipos de nanotubos de pared múltiple utilizados en este trabajo ( a) NTb-1; b) Ntb-2 y c) C-NTb)

### 3.2. Adsorción de metales con nanotubos de carbono de pared múltiple NTb-2

El efecto del pH del medio acuoso sobre la adsorción de diversos metales mediante estos nanotubos se muestra en la Tabla 3.

Se observa una mayor adsorción de los metales en disoluciones acuosas alcalinas. En todos los casos el metal está presente en el medio acuoso como catión, excepto en el caso de la disolución alcalina de cromo(III), en la que este elemento está presente como el anión  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

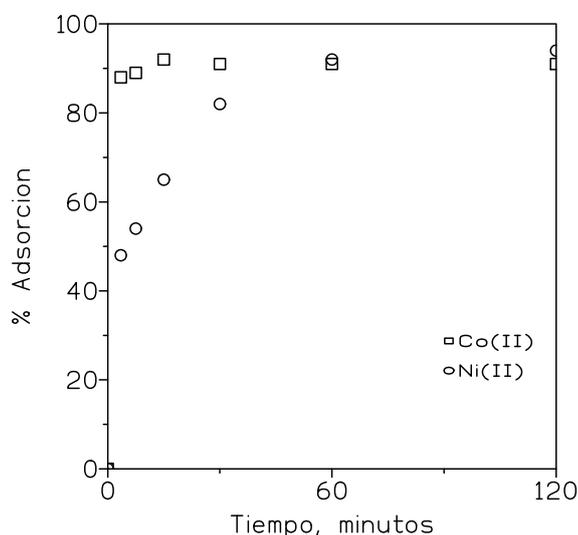


FIGURA 5. Adsorción de cobalto(II) y níquel(II) en función del tiempo de contacto. (Disolución acuosa: 98 cm<sup>3</sup> 0,01 g/L metal a pH 11. Resto de condiciones experimentales como idénticas a las descritas en la Tabla 2).

TABLA 3. Influencia del pH en la adsorción de metales (expresada como %) utilizando el nanotubo tipo NTb-2

pH	In(III)	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cr(III)
4	6	18	9	5	12	5
11	85	47	89	94	14	79

Disolución acuosa: 98 cm<sup>3</sup> 0,01 g/L metal. T: 20° C. Velocidad de agitación: 1500 rpm. Adición de nanotubo de carbono: 0,1 g. Tiempo de contacto: 1 hora.

Por otro lado, la temperatura es otra variable que influye en el proceso de adsorción del metal, así y utilizando las variables experimentales indicadas en la Tabla 3, la temperatura influye de forma distinta según el metal que se desea eliminar del medio acuoso (Tabla 4).

TABLA 4. Influencia de la temperatura en la adsorción, expresada en %, de metales

Temperatura (°C)	pH	In(III)	Cu(II)
20	7	77	-
60	7	>99	-
20	4	-	13
60	4	-	3

En el caso del indio(III) el aumento de la temperatura incrementa la adsorción del metal, lo que parece indicar que el proceso de adsorción tiene un carácter endotérmico. En el caso del cobre(II) la adsorción disminuye al aumentar la temperatura, indicando un carácter exotérmico de la reacción de adsorción.

La variación de la temperatura influye también en la “velocidad” con la que el metal es adsorbido por los nanotubos. Así, y como se puede observar en la Figura 6 , a 60° C prácticamente se adsorbe todo el indio(III) de la disolución acuosa en un tiempo de contacto de 3,5 minutos, en cambio a 20° C, la adsorción del metal en ESE mismo tiempo, alcanza tan solo el 10%.

Empleando disoluciones de metales binarias a pH 11, se obtienen los siguientes órdenes de adsorción:

In(III)>Cu(II), Co(II)>Cu(II), Ni(II)>Cu(II), Co(II)>Ni(II), Ni(II)>In(III), Co(II)>In(III)

mientras que en el caso de disoluciones ternarias a ese mismo pH, el orden de adsorción obtenido es:

Co(II)>Ni(II)>In(III), Co(II)>In(III)>Cu(II), Co(II)>Ni(II)>Cu(II), Ni(II)>In(III)>Cu(II)

La elución o recuperación de los metales después de la adsorción, se puede llevar a cabo empleando disoluciones acidas, ya que como se ha visto, la adsorción de estos elementos tiende a disminuir al disminuir el pH del medio acuoso.

Los ensayos de elución, empleado disoluciones tipo 1M de ácido sulfúrico, han demostrado que en todos los casos estudiados, se obtienen recuperaciones del metal prácticamente cuantitativas (>99%), para tiempos de reacción tan cortos como 7,5 minutos.

A diferencia de los elementos metálicos anteriores, el cromo(VI), muy tóxico, solo forma compuestos aniónicos en disolución acuosa en todos los valores de pH (Figura 7). Estos aniones son  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , que existen a valores de pH comprendidos entre 0-7, y  $\text{CrO}_4^{2-}$ , que se forma para valores de pH del medio acuoso comprendido entre 7 y 14.

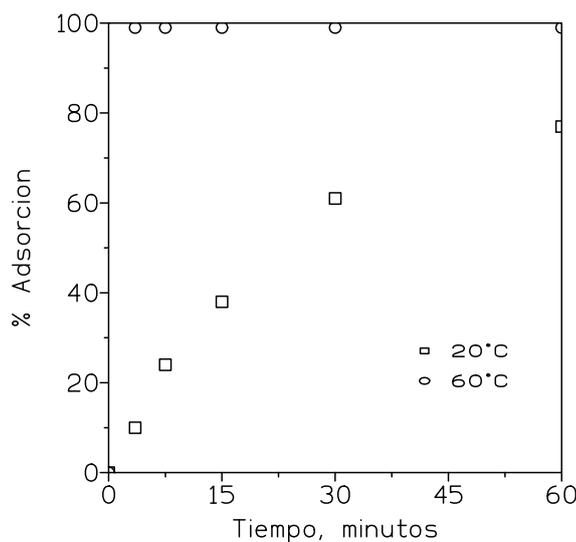


FIGURA 6. Influencia de la temperatura en la adsorción de indio(III). Condiciones experimentales como en la Tabla 4.

Empleando condiciones experimentales similares descritas para los cationes, las especies de cromo(VI), existentes en medio ácido-neutro, se adsorben en los nanotubos de carbono en un 41% a un pH de 4, mientras que en medio alcalino (pH 11), la adsorción del cromo(VI) es de un 18%. En el caso de este elemento, la adsorción parece responder a un mecanismo del tipo:



o



o



en función de la concentración inicial de cromo(VI) en la disolución acuosa y del pH de la misma. Los aniones existentes son  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , a valores de pH comprendidos entre 0-7, y  $\text{CrO}_4^{2-}$ , especie que se forma para valores de pH del medio acuoso comprendido entre 7 y 14.

### 3.3. Adsorción de metales con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos CNTb

Los resultados obtenidos del empleo de estos nanotubos se muestran en las Tablas 5 y 6 para tiempos de contacto de una hora.

Se observa que la cantidad de soporte (nanotubo) añadida a la disolución acuosa conteniendo el ión metálico no afecta apreciablemente a la eliminación de los metales del medio acuoso, exceptuando el caso del cromo(III) en el que aumenta de forma significativa el tanto por ciento de metal eliminado de la disolución acuosa cuando se utiliza la mayor cantidad de nanotubo de carbono añadido a la disolución. El caso del indio(III) puede resultar dubitativo ya que al eliminarse casi de forma cuantitativa el metal de la disolución puede que el sistema esté lejos de saturarse con la cantidad más baja de nanotubo empleado con adsorbente del metal.

TABLA 5. Influencia de cantidad de soporte (nanotubo) en la adsorción del metal (expresada %)

Ión Metálico	Masa de Nanotubo (g)	
	0,05	0,1
In(III)	> 99	>99
Cu(II)	75	75
Zn(II)	44	44
Co(II)	36	40
Cr(III)	52	75
Cd(II)	45	59
Ni(II)	22	34

Disolución acuosa: 98 cm<sup>3</sup> 0,01 g/L metal a pH 4. T: 20° C. Velocidad de agitación: 1000 rpm.

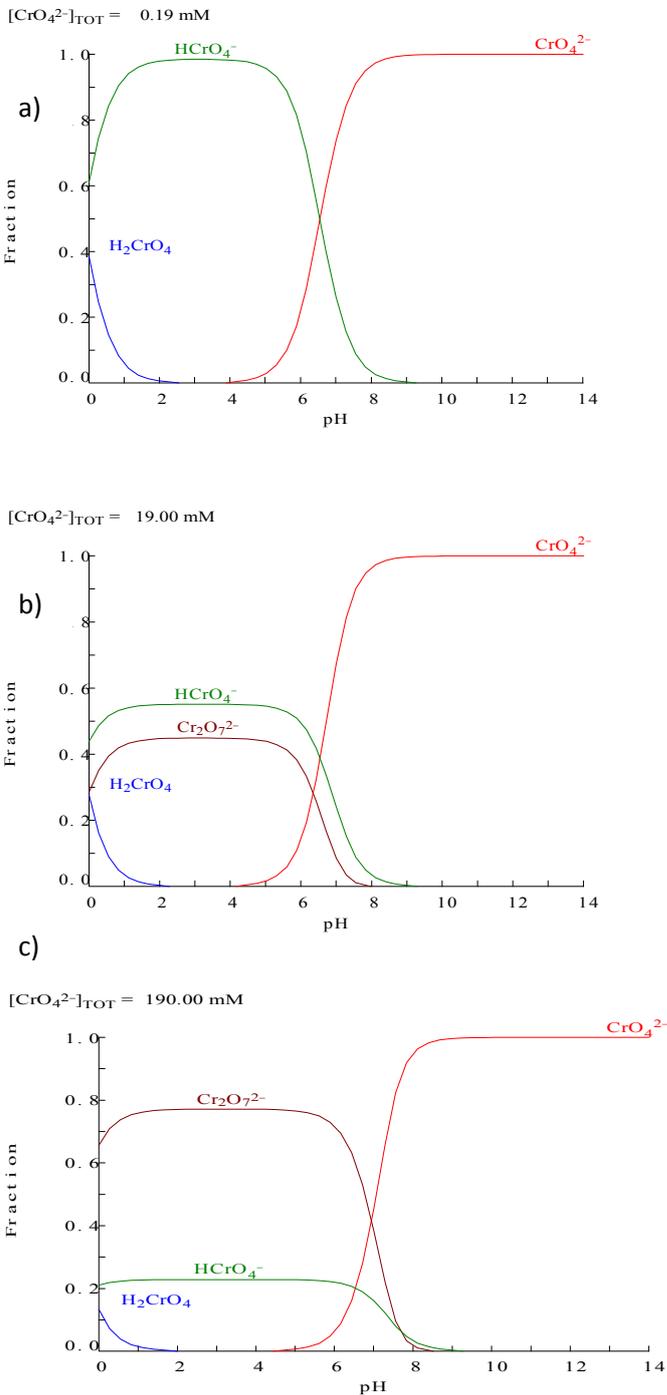


FIGURA 7. Distribución de especies para disoluciones de cromo(VI) para diferentes concentraciones del ión metálico. a) 0,01 g/L; b) 0.2 g/L y c) 10 g/L.

En cuanto al efecto de la temperatura se observa (Tabla 6), que en todos los casos, excepto nuevamente en el caso del cromo(III), el aumento de esta variable produce una

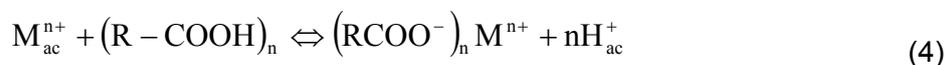
disminución en el porcentaje de eliminación de los metales del medio acuoso (proceso de adsorción o cambio iónico de carácter exotérmico). En todos estos procesos exotérmicos, el aumento de la temperatura hace que se “ralentice” la adsorción del metal al aumentar esta variable de 20 a 60° C, como muestra la Figura 8, para el caso particular del indio(III).

TABLA 6. Influencia de la temperatura en la adsorción de iones metálicos.

Ión Metálico	Adsorción (%)	
	20 °C	60 °C
In(III)	>99	79
Cu(II)	75	60
Zn(II)	44	29
Co(II)	36	32
Cr(III)	52	78
Cd(II)	45	37
Ni(II)	22	23

Disolución acuosa: 98 cm<sup>3</sup> 0.01 g/L metal a pH 4. T: 20°C. Velocidad de agitación: 1000 rpm.  
Adición de nanotubo de carbono: 0.05 g

Probablemente, la adsorción de los metales mediante estos nanotubos funcionalizados tiene lugar a través de un mecanismo de adsorción física del elemento metálico en el nanotubo y de una reacción química de intercambio iónico entre el grupo carboxílico que funcionaliza este material y el metal según una reacción indicada en la ecuación (4):



en la que *M* representa al elemento metálico, *n* al valor de su carga, *R* la matriz del nanotubo y *ac* la disolución acuosa. Por lo tanto y de acuerdo con la ecuación (4), la eliminación del metal del medio acuoso que lo contiene, está comprometida con un mecanismo de intercambio catiónico entre los protones de los grupos carboxílicos y los correspondientes iones metálicos.

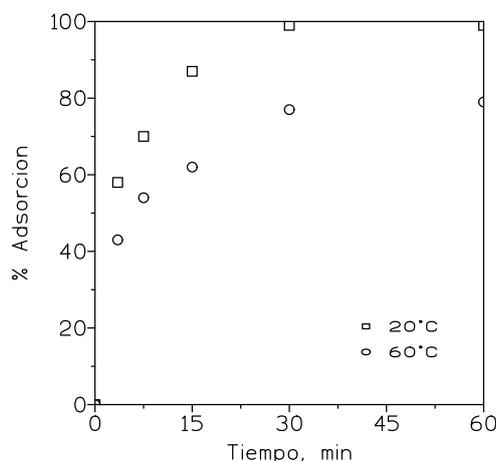


FIGURA 8. Influencia de la temperatura en la adsorción de indio(III).  
(Condiciones experimentales indicadas en la Tabla 6).

Por otra parte, la recuperación de los metales fijados en el nanotubo (desorción o elución) se puede realizar, en principio, con un reactivo de tipo ácido, con lo que el anterior equilibrio se desplaza a la izquierda, recuperándose el metal en una nueva disolución acuosa concentrada y regenerándose el nanotubo, que puede ser utilizado en una nueva etapa de eliminación del metal.

Asimismo, y de acuerdo con las características operacionales del proceso, se pueden obtener disoluciones acuosas más concentradas en el metal, después de la desorción o elución, que la disolución original, con lo que se revalorizan las mismas y se logra una recuperación más eficiente del metal contenido en ellas.

Algunos de los resultados obtenidos en este estudio, muestran que la mayoría de estos metales pueden ser eluidos de forma cuantitativa del nanotubo mediante la utilización a temperatura ambiente, de disoluciones 1M de ácido sulfúrico y tiempos de contacto comprendidos entre 7,5 y 30 minutos.

Finalmente, se ha estudiado la selectividad efectiva de este tipo de materiales adsorbentes cuanto se utilizan disoluciones acuosas multi-elementales, ya que así se podrán definir mejor cuales son las posibilidades reales de separación de los distintos elementos, y no olvidemos que estos pueden ser más o menos tóxicos y más o menos valiosos. Como ejemplo, la Tabla 7, muestra los resultados obtenidos cuando se tratan 98 cm<sup>3</sup> de una disolución de pH 4, conteniendo 0,01 g/L de cada uno de los siguientes elementos Cr(III), Zn(II), Co(II), Cu(II), In(III) y Ni(II), con 0,05 g de nanotubo de carbono.

TABLA 7. Eliminación de metales (expresada en %) de una disolución multi-elemental

Tiempo (min)	Cr(III)	Zn(II)	Co(II)	Cu(II)	In(III)	Ni(II)
30	9	0,7	0	34	97	0
60	10	27	0	34	97	0

Temperatura: 20° C. Velocidad de agitación: 1000 rpm

Se obtiene un orden de eliminación del metal de la disolución acuosa o de adsorción del metal en el nanotubo de carbono según la secuencia:

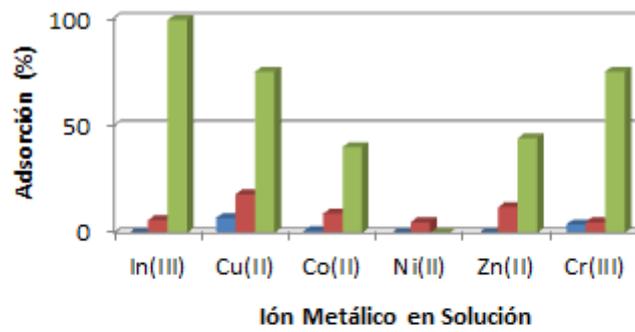


Estos nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxílicos también adsorben al cromo(VI), así y en las condiciones experimentales consideradas como estándares en este trabajo: 98 cm<sup>3</sup> de disolución conteniendo 0,01 g/L del elemento, 0,1 g del adsorbente, 20° C, y 1000 rpm de velocidad de agitación, el cromo(VI) es adsorbido, después de una hora de contacto entre ambas fases, en un 23% a un pH de 4, lo que implica que los aniones pueden ser adsorbidos por estos nanotubos funcionalizados, y probablemente por un mecanismo de adsorción física.

Los metales adsorbidos en los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxílicos pueden ser eluidos con disoluciones ácidas, ya que en estas condiciones, el equilibrio mostrado en la ecuación (2) se desplaza hacia la izquierda, regenerándose a la vez el grupo carboxílico.

La Figura 9, muestra de manera comparativa, la adsorción de diferentes iones metálicos sobre los distintos tipos de nanotubos utilizados en función del pH del medio. A pH 4, se observa claramente que los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxílicos adsorben mayor cantidad de metales en solución que los nanotubos de pared múltiple no funcionalizados. A pH 11, la adsorción de los iones metálicos sobre los nanotubos de pared múltiple aumenta significativamente respecto de la adsorción a pH 4, en cambio, la adsorción en los nanotubos funcionalizados es menor que a pH 4, debido a la competencia de iones del medio alcalino ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) o a la estabilidad de los complejos amoniacales.

a)



b)

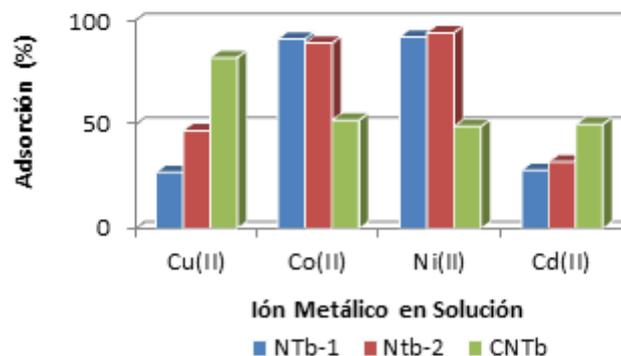


FIGURA 9. Adsorción de metales en los distintos tipos de nanotubos de carbono de pared múltiple en función del pH del medio. ( a)pH 4, b)pH 11.)

Los mecanismos de adsorción de iones de metales pesados en nanotubos de carbono son muy complicados y pueden ser atribuidos a procesos de adsorción física, atracción electrostática, procesos de precipitación química sobre la superficie del nanotubo y a la interacción química entre los iones de metales pesados y la superficie del nanotubo y los grupos funcionales (Lu *et al.*, 2006). En el caso de los nanotubos de pared múltiple, se observa una mayor adsorción en los nanotubos NTb-2 que en NTb-1, aunque estos

últimos tienen una superficie específica mayor (292 m<sup>2</sup>/g, frente a 263 m<sup>2</sup>/g de NTb-2). La adsorción sobre un soporte adsorbente depende en gran medida de los sitios activos o lugares preferenciales de adsorción. En los nanotubos de carbono, se han descrito cuatro posibles sitios de adsorción (Gatica *et al.*, 2011): i) sitios internos o interior hueco del nanotubo; ii) canales intersticiales existentes entre nanotubos individuales empaquetados; iii) ranuras presentes en la periferia de un paquete de nanotubos y en la superficie exterior de los nanotubos más exteriores, donde dos tubos paralelos adyacentes se reúnen y iv) superficie exterior, es decir, la superficie curvada de nanotubos individuales en el exterior de los paquetes de nanotubos. Probablemente, los nanotubos NTb-2, al tener un mayor contenido en C y menor contenido en impurezas, dispongan de una mayor superficie exterior, que explicaría su mayor capacidad de adsorción. Por otra parte, la adsorción de iones metálicos sobre nanotubos de carbono puede ser descrita tanto por la ecuación de Langmuir como de Freundlich. Li *et al.*, (2002) comprobaron que la adsorción de Pb<sup>2+</sup> sobre nanotubos de carbono se ajusta a la ecuación de Freundlich. En el caso de los nanotubos funcionalizados con grupos carboxílicos, la interacción química entre iones de metales pesados y los grupos funcionales de la superficie de los nanotubos de carbono parece ser el más importante mecanismo de adsorción.

Finalmente, la Figura 10, muestra imágenes TEM de nanotubos de pared múltiple (NTb-1) y funcionalizados (C-NTb), después del proceso de fijación de Cr(III) a pH 4. El análisis químico mediante EDS permite comprobar, en concordancia con los resultados de la Figura 10, una mayor adsorción del metal sobre el nanotubo funcionalizado.

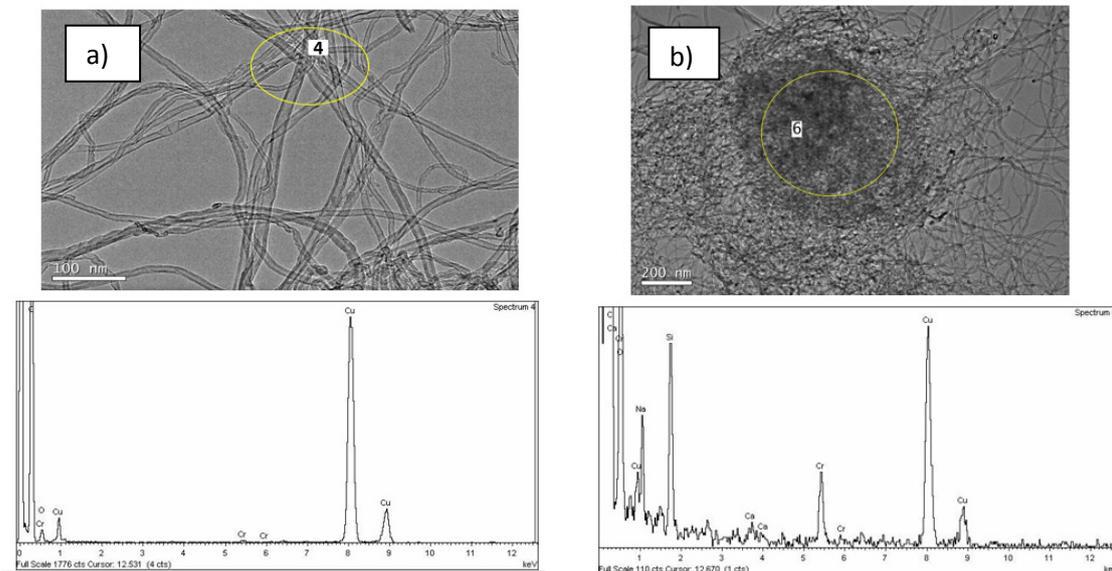


FIGURA 10. Imágenes TEM de nanotubos de carbono de pared múltiple NTb-1 (a) y de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos (b) después del proceso de fijación de Cr(III).

## 5. Conclusiones

El trabajo presenta los resultados obtenidos en la utilización nanotubos de carbono en la Eliminación/recuperación de metales en soluciones acuosas. Los nanotubos de carbono muestran una considerable capacidad de adsorción de metales pesados tanto en medio ácido como alcalino. En medio ácido, los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxílicos muestran una mayor capacidad de adsorción que aquellos nanotubos no funcionalizados. Las propiedades físico-químicas de los nanotubos (elevada superficie específica y abundancia de sitios activos) favorecen el proceso de adsorción cuyo mecanismo más probable puede ser atribuido a la interacción química entre los iones metálicos y los grupos funcionales, en el caso de nanotubos funcionalizados, y a mecanismos de adsorción física en el caso de los nanotubos de carbono sin funcionalizar. Los resultados obtenidos muestran que la elución de los metales, mediante modificación del pH, permite obtener soluciones concentradas de los metales y al mismo tiempo, recuperar el nanotubo para su reutilización. Aunque son necesarias investigaciones más exhaustivas, la aplicación de nanotubos de carbono en la eliminación de metales en aguas residuales parece ser una opción de gran interés.

## Referencias

Alguacil, F.J., Cerpa, A., Lado, M.I., López FA. Application of carbon-nanotubes for the recovery of valuable and toxic metals from liquid effluents. In: *Environmental Workshops 2014. Processing Ceramics From Wastes: A New Raw Materials Source For a Global Change*. Baeza, Spain; 2014a.

Alguacil FJ, López FA., Cerpa,A. Lado,M.I. Technologies for the 21st century: carbon nanotubes as adsorbents of metals. *Rev Metal*. 2014b;50(3):e025.

<http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.025>

Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*. 2005;1(2):180-92. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200400118>

Bethune DS, Johnson RD, Salem JR, de Vries MS, Yannoni CS. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. *Nature*. 1993;366(6451):123-128.

<http://dx.doi.org/10.1038/366123a0>

Dai H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc Chem Res*. 2002;35(12):1035-1044. <http://dx.doi.org/10.1021/ar0101640>

El-Sheikh AH, Sweileh JA, Al-Degs YS. Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters. *Anal Chim Acta*. 2007;604(2):119-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.009>

Enyashin AN, Ivanovskii AL. Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study. *Mendeleev Commun*. 2007;17(4):199-201.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2007.06.003>

Gadhve A, Waghmare J. Removal of heavy metal ion from wastewater by carbon nanotubes (CNTs). *Int J Chem Sci Appl*. 2014;5(2):56-67. Available at:

<http://www.bipublication.com/>.

Gatica SM, Bojan MJ, Stan G, Cole MW. Quasi-one- and two-dimensional transitions of gases adsorbed on nanotube bundles. *J Chem Phys*. 2001;114(8):3765.

<http://dx.doi.org/10.1063/1.1339886>

Henrard L, Hernández E, Bernier P, Rubio A. van der Waals interaction in nanotube bundles: Consequences on vibrational modes. *Phys Rev B*. 1999;60(12):R8521-R8524.

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.R8521>

Hongjie D. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Acc Chem Res*. 2002;35(12):1035-1044.

Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991;354(7):56-58. Available at: <http://www.nature.com/physics/looking-back/iijima/iijima.pdf>.

Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 1993;363(6430):603-605. <http://dx.doi.org/10.1038/363603a0>

Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T, Yianilos P, Treacy M. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys Rev B*. 1998;58(20):14013-14019. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14013>

Li Y-H, Wang S, Wei J, et al. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chem Phys Lett*. 2002;357(3-4):263-266. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00502-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00502-X)

Li Y, Zhang X, Luo J, et al. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments. *Nanotechnology*. 2004;15(11):1645-1649. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/15/11/047>

Lu C, Chiu H, Liu C. Removal of Zinc(II) from Aqueous Solution by Purified Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Studies. *Ind Eng Chem Res*. 2006;45(8):2850-2855. <http://dx.doi.org/10.1021/ie051206h>

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a la Agencia Estatal CSIC la financiación recibida para la realización de esta investigación así como a los Laboratorios de Microscopía y de Reciclado del CENIM (CSIC). Al proyecto UEM14 de la Universidad Europea de Madrid.