

**PRIMER SIMPOSIO DE ADSORCION,
ADSORBENTES Y APLICACIONES (SAASA)
INFAP- San Luis – Argentina - 2009**

**DISTINTAS FORMAS DE CARBON ACTIVADO,
BIOSORBENTES Y ADSORCION EN
NANOTUBOS DE CARBONO**

Ana Lea Cukierman



**PINMATE
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
ARGENTINA**



PINMATE – PROGRAMA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO DE FUENTES ALTERNATIVAS DE MATERIAS PRIMAS Y ENERGIA

- Procesos de conversión termoquímica (pirólisis, gasificación) de carbones minerales (Yacimientos de Río Turbio y Pico Truncado), biomasa lignocelulósicas, individualmente, y en mezclas carbón / biomasa, biomasa / residuos poliméricos (PET, PE, PP), co-pirólisis, co-gasificación.**
- Desarrollo de carbones activados convencionales a partir de distintas biomasa lignocelulósicas y su aplicación a la remoción de especies contaminantes del agua.**
- Biosorción de especies metálicas.**
- Desarrollo y aplicaciones de telas de carbón activado.**
- Síntesis, caracterización y potenciales aplicaciones de nanotubos de carbono.**

SELECCION DEL PRECURSOR

CARBONES ACTIVADOS

CONVENCIONALES

DESARROLLO Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS CONVENCIONALES

PRECURSORES:

- ✿ Biomásas lignocelulósicas generadas en el procesamiento de productos agro-industriales :
 - ↪ Aserrín y cortezas de algunas especies de madera (álamo, vinal).
 - ↪ Bagazo y residuos agrícolas de caña de azúcar.
 - ↪ Carozos de aceitunas.
- ✿ Plantaciones/cultivos energéticos: cañas de la especie *Arundo donax* o Giant Reed, especie herbácea de crecimiento rápido.
- ✿ Residuos de la manufactura de carbón leña (carbonilla).

PROCESOS APLICADOS:

- ✿ Activación “física / térmica” (con CO_2 o vapor H_2O).
- ✿ Activación química, principalmente, con soluciones de ácido H_3PO_4 .

DESARROLLO Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS CONVENCIONALES

CARACTERIZACION:

- Determinación de:
 - ↪ Composición elemental (analizador elemental Carlo Erba EA 1108)
 - ↪ Química de la superficie: contenido de grupos superficiales y su identificación mediante espectrometría FT-IR
 - ↪ Características texturales mediante adsorción de N₂ (77K) (sortómetro Micromeritics Gemini 2360)
 - ↪ Tests standard (pH, contenido de cenizas, etc.).

APLICACIONES EN FASE LIQUIDA - TRATAMIENTO TERCARIO DE AGUAS CONTAMINADAS:

- Determinación de la efectividad de los carbones activados desarrollados en:
 - ↪ Remoción de especies metálicas tóxicas contaminantes del agua (Cd[II], Ni[II], Cu[II]) a partir de soluciones acuosas diluidas modelo:
 - Ensayos batch y en condiciones dinámicas -
 - ↪ Adsorción de COVs (benceno, tolueno) a partir de medios acuosos.

REGENERACION DE CARBONES ACTIVADOS SATURADOS

DESARROLLO DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Precursores: - Cañas de *Arundo donax* L. y Aserrín de vinal

Proceso Activación química con solución de ácido fosfórico

Condiciones experimentales:

Diámetro de partícula: 0.5 – 1.0 mm

Impregnación : relación másica ácido/precursor = 2; 110 °C, 2 h

Etapas de Tratamiento Térmico:

-Reactor tubular de configuración horizontal

-Velocidad de calentamiento: 3 °C/min

-Temperatura: 450 °C (aserrín vinal) y 500 °C (cañas *Arundo*)

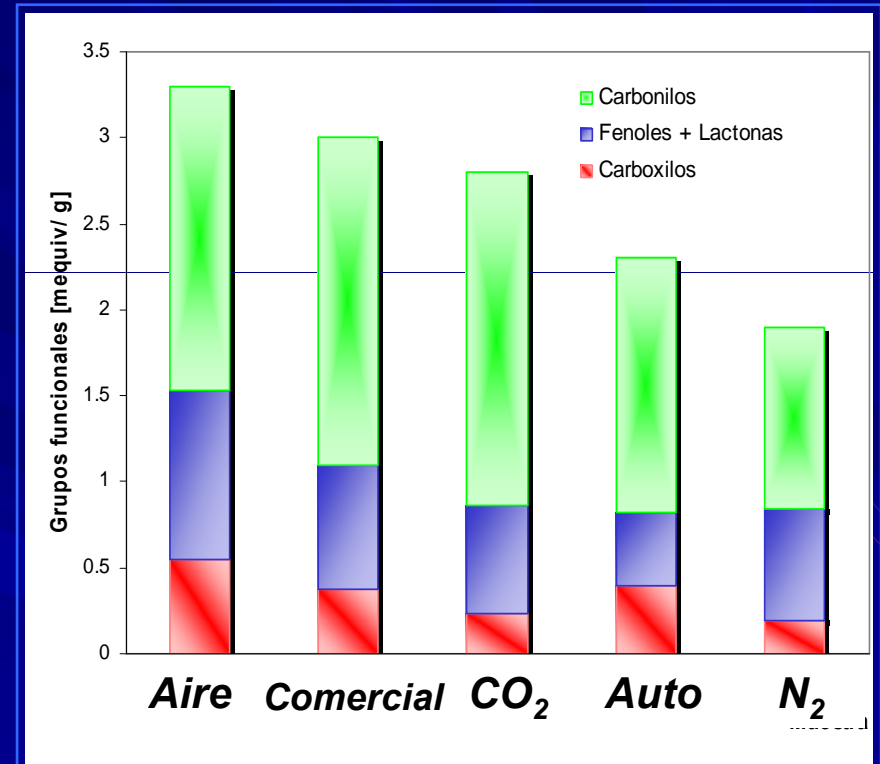
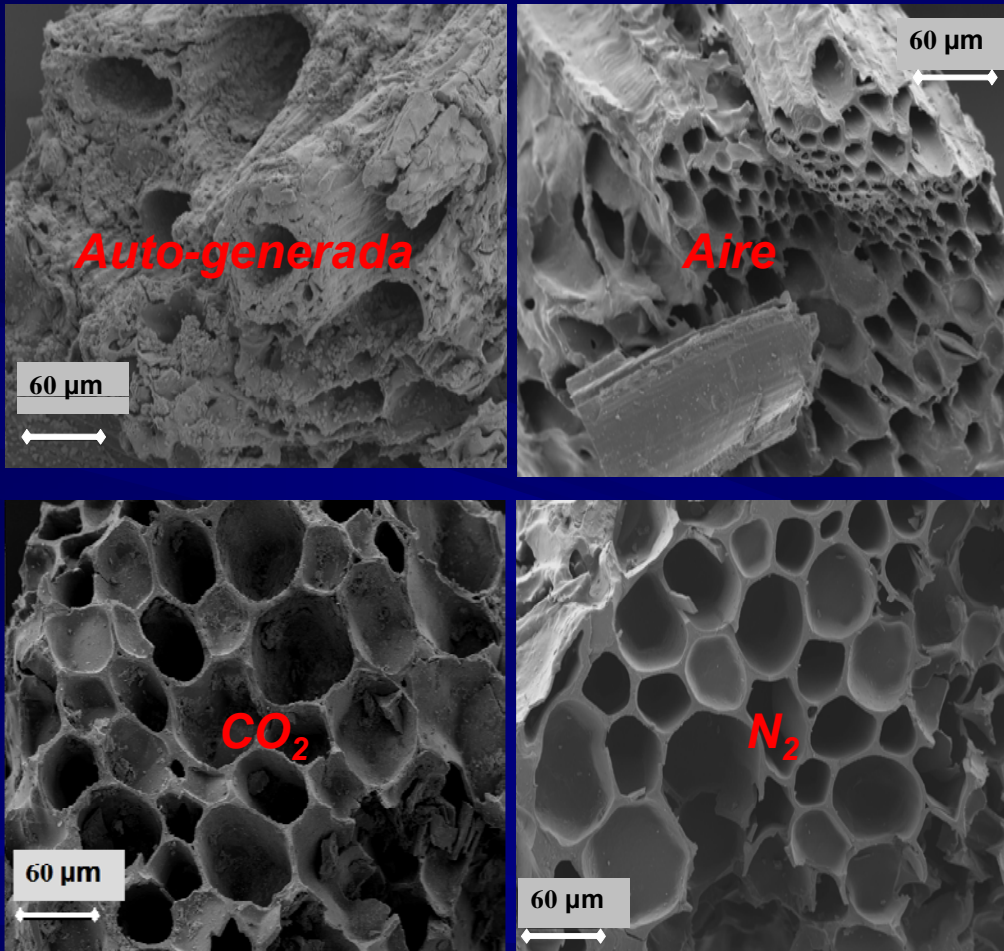
-Tiempo de tratamiento térmico: 0.5 h

- Atmósferas de activación: Auto-generada.

Flujo de N₂, CO₂, aire (0.1 m³/h)

Lavado: pH neutro en aguas de lavado

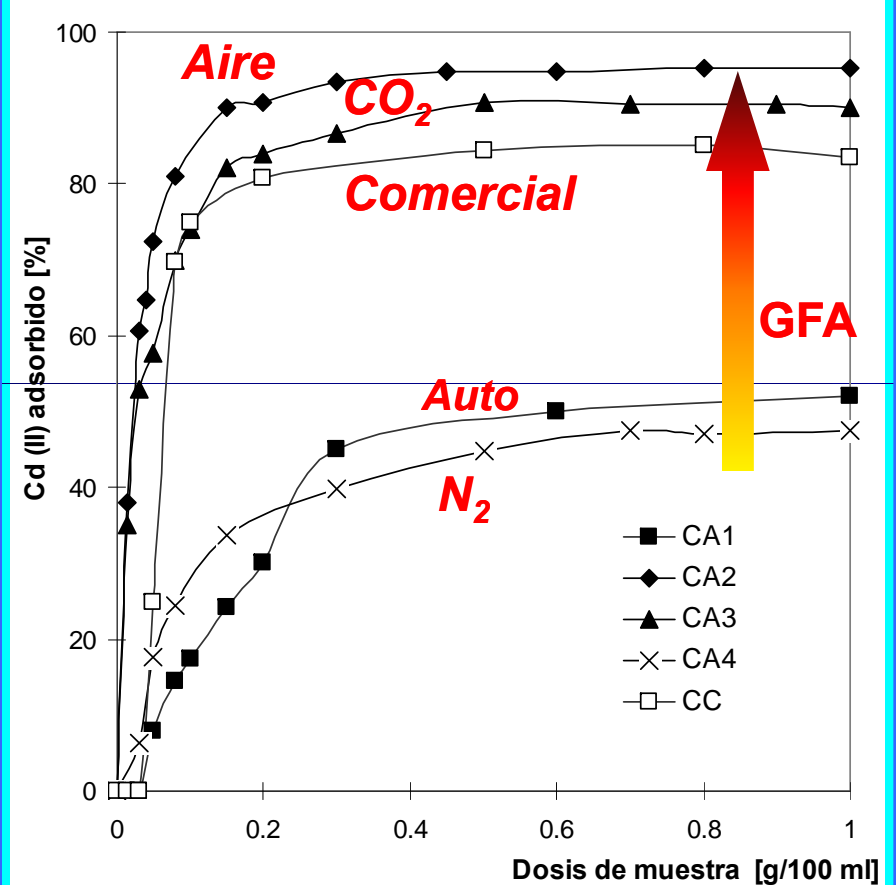
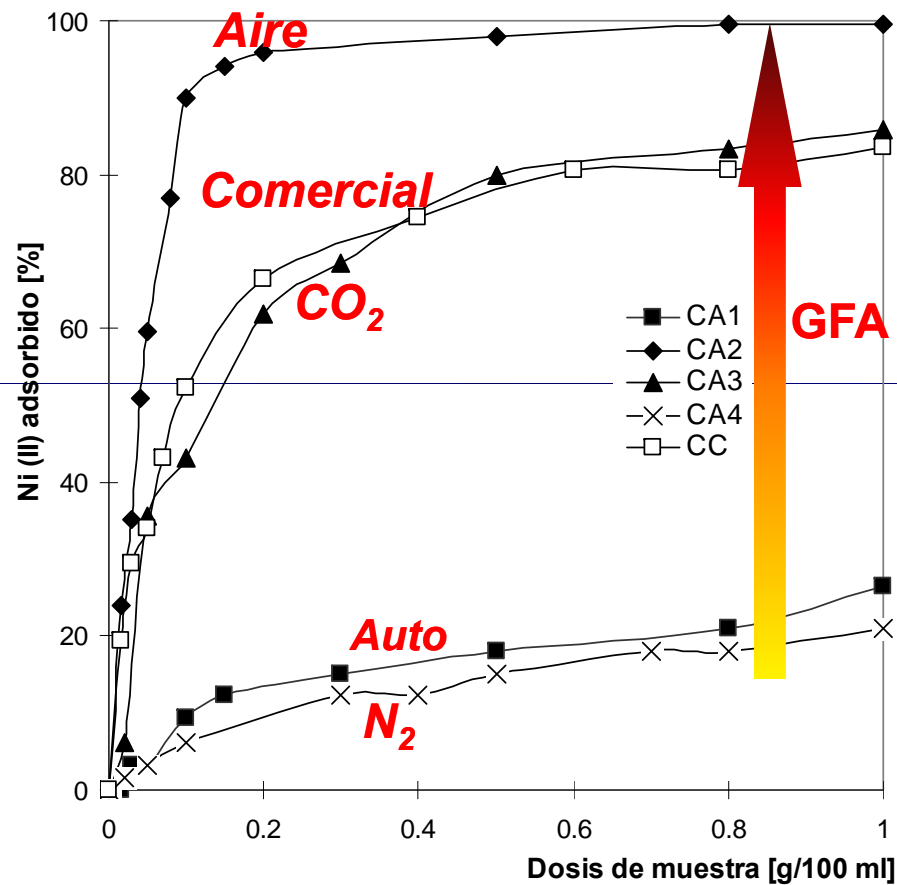
CARACTERISTICAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS A PARTIR DE ARUNDO DONAX L. VARIANDO LA ATMOSFERA DE ACTIVACION *IN SITU*



$S_{BET} \approx 1100 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_T \approx 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$
 $V_{micro} \approx 60 \%$; $V_{meso} \approx 40 \%$

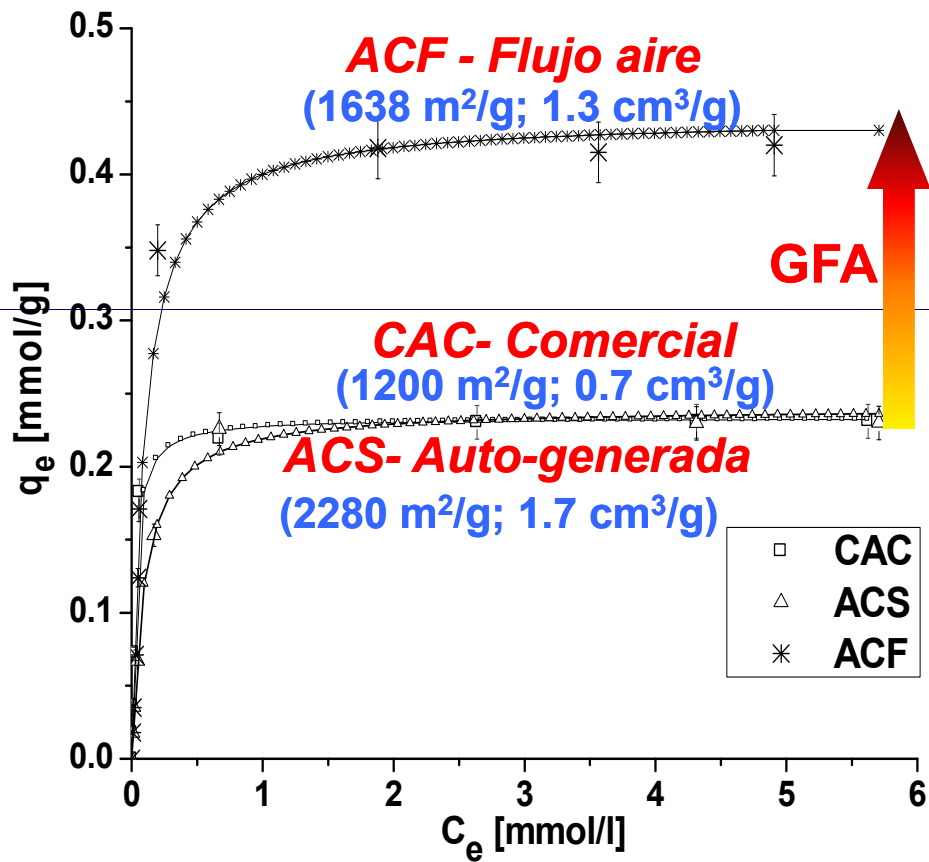
El contenido de funcionalidades ácidas / polarizables de las muestras depende de la atmósfera de activación empleada.

PERFORMANCE DE LOS CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS A PARTIR DE ARUNDO DONAX EN LA REMOCIÓN DE METALES



Efecto de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de iones Ni (II) y Cd (II) en el equilibrio.
 Condiciones: C_0 [Cd (II)] = 0.18 mM; C_0 [Ni (II)] = 0.34 mM; pH = 5.8; t = 24 h; T = 28 °C

ISOTERMAS DE ADSORCION DE IONES Cu(II) DE LOS CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS A PARTIR DE VINAL VARIANDO LA ATMOSFERA DE ACTIVACION *IN SITU*



Modelo Langmuir

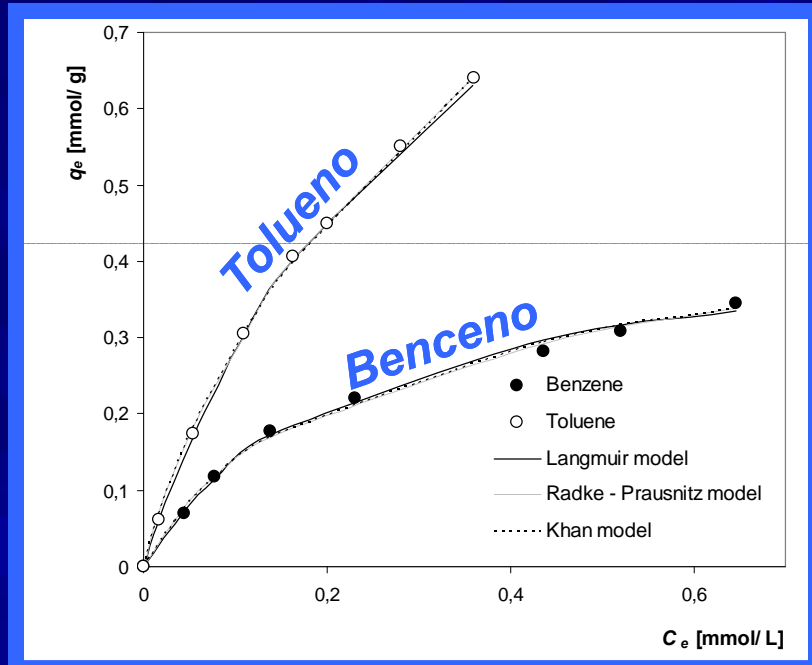
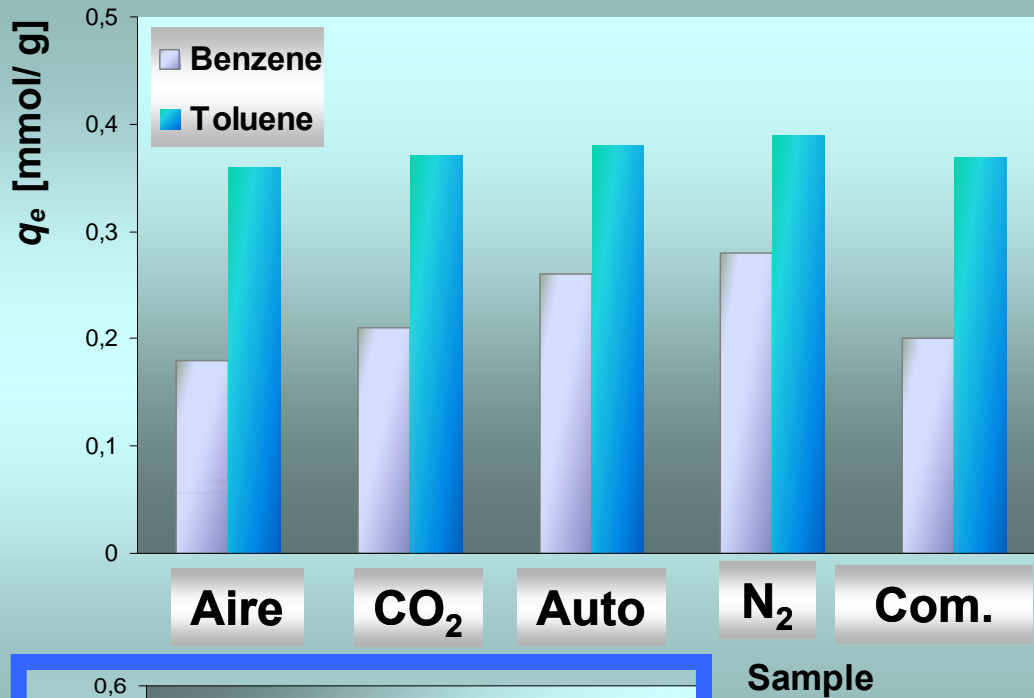
$$q_e = \frac{K X_m C_e}{1 + K C_e}$$

Sample/ Parameter	X _m (mmol/g)	K _L (L/mmol)	s (%)	R ²
ACS	0.24	10.3	0.8	0.99
ACF	0.44	10.3	2.5	0.98
CAC	0.23	38.4	1.0	0.99

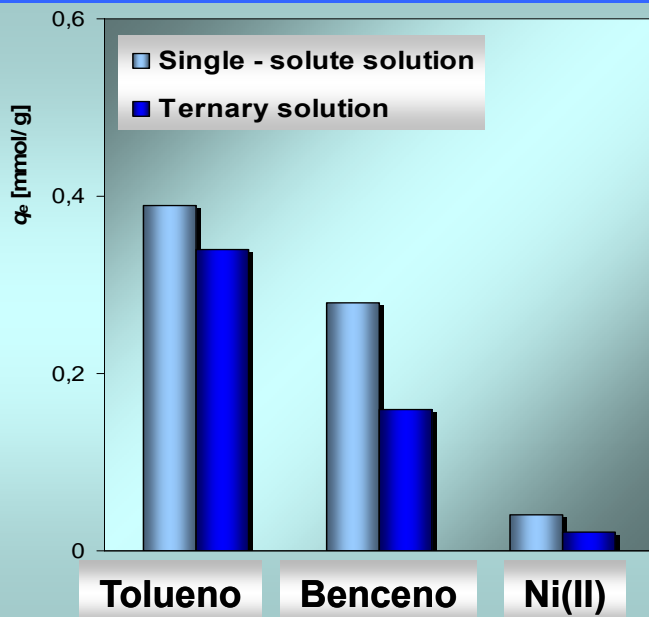
Condiciones experimentales : C₀ = 5-400 mg/L;
pH = 6; T = 28 °C; dosis = 0.4 g/100 mL.

PERFORMANCE DE LOS CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS A PARTIR DE ARUNDO DONAX EN LA REMOCION DE COVs EN AGUA

Adsorción de benceno y tolueno, en el equilibrio para los carbones activados obtenidos en distintas atmósferas.
 Condiciones: $C_0 = 1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 5.8$; $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$;
 dosis = $0.2 \text{ g}/100 \text{ mL}$



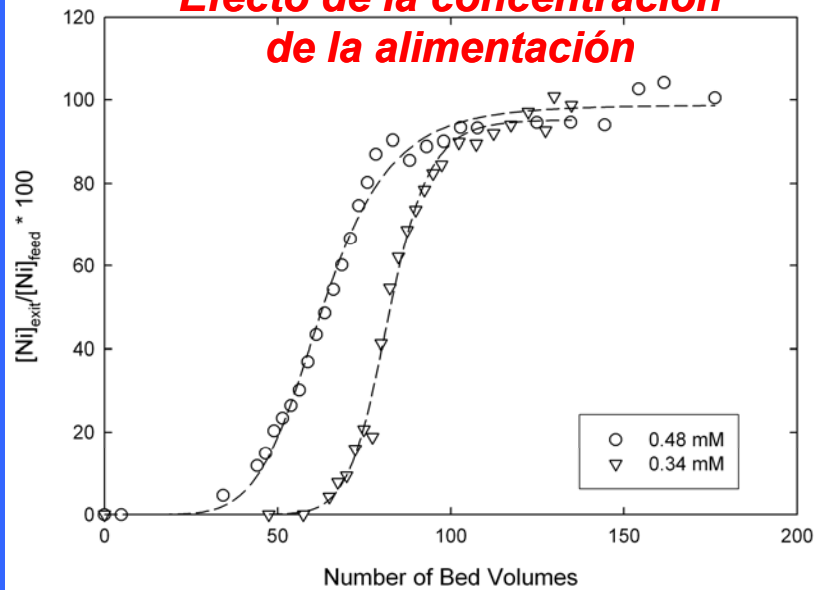
Isotermas de adsorción de benceno y tolueno para el carbón activado desarrollado en N₂.
 Condiciones: $C_0 = 1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 5.8$; $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$;
 dosis = $0.05 - 1.5 \text{ g}/100 \text{ mL}$



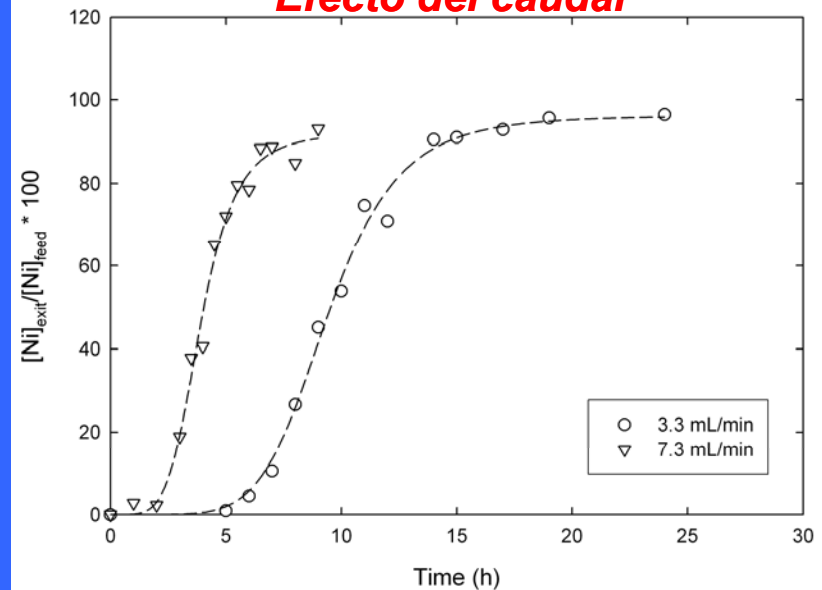
Adsorción de benceno, tolueno y Ni (II), en el equilibrio, a partir de solución trisoluto, para carbón activado desarrollado en N₂.
 Condiciones: $C_0 = 1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 5.8$; $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$; dosis = $0.2 \text{ g}/100 \text{ mL}$.

Performance de los carbonos activados desarrollados a partir de vinal en la remoción de iones Ni(II). Ensayos continuos: Curvas de ruptura

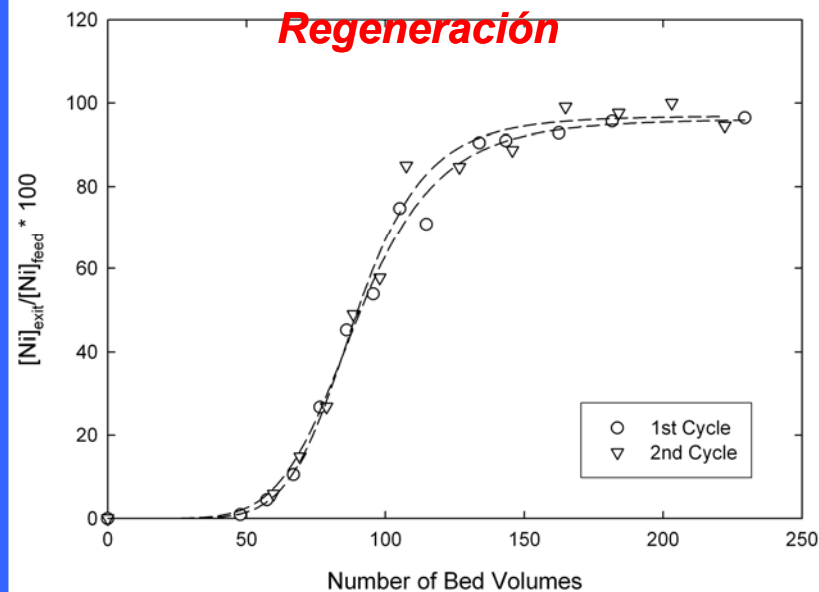
Efecto de la concentración de la alimentación



Efecto del caudal



Regeneración



BIOSORBENTES

The word "BIOSORBENTES" is rendered in a bold, 3D font with a vibrant rainbow gradient. The letters are set against a dark blue background that features a series of light rays emanating from a central point below the text, creating a sense of depth and focus. The overall aesthetic is modern and scientific.

BIOSORCIÓN

Remoción de contaminantes (1-100 ppm) del agua por unión pasiva a biomasa desnaturalizada

Diferencia con BIOACUMULACION

No hay control metabólico

Proceso activo: requiere de actividad metabólica de organismos vivos

LEVADURAS

BACTERIAS

HONGOS

ALGAS

RESIDUOS LIGNOCELULOSICOS

OBJETIVO:

- **Examinar la viabilidad de emplear algunas biomásas lignocelulósicas y algas marinas como biosorbentes de bajas concentraciones de metales pesados del agua.**

CRITERIOS DE SELECCION:

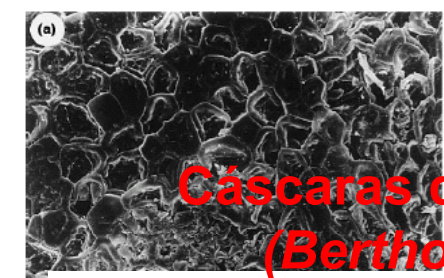
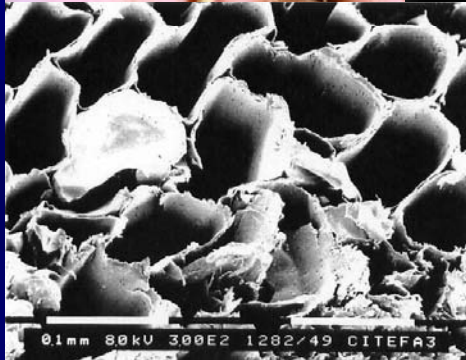
- **Abundancia, disponibilidad.**
- **Carácter renovable en períodos cortos.**
- **Relevancia económica.**
- **Necesidad de reducir su acumulación.**

MATERIALES LIGNOCELULOSICOS ENSAYADOS

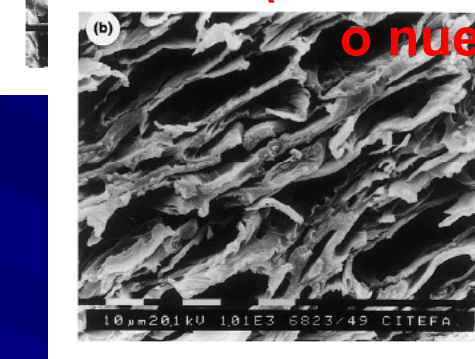
● RESIDUOS AGROINDUSTRIALES



Bagazo de caña de azúcar
(*Saccharum officinarum*)



Cáscaras de castaña de Pará
(*Bertholletia excelsia*)



o nuez de Brasil



Palos de yerba mate
(*Ilex paraguaiensis*)



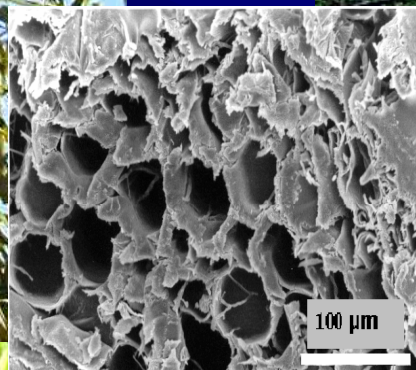
MATERIALES LIGNOCELULOSICOS ENSAYADOS

● BIOMASA DE ESPECIES DE RAPIDO CRECIMIENTO

Cañas de
Arundo donax L.
Giant Reed



Aserrín de vinal
(*Prosopis ruscifolia*)



Cáscaras de semillas
de *Mirabilis jalapa*



Mirabilis jalapa L.

ALGAS EMPLEADAS

ALGAS ROJAS

División *Rhodophyta*

Corallina officinalis L.
(Familia Corallinaceae)

Porphyra columbina
(Familia Bangiaceae)

ALGAS VERDES

División *Chlorophyta*

Codium fragile
(Familia Codiaceae)

CARACTERIZACION QUIMICA DE LOS MATERIALES LIGNOCELULOSICOS SELECCIONADOS

● ANALISIS PROXIMO:

Determinación de contenidos de volátiles, cenizas y carbono fijo.

Procedimientos según normas ASTM.

● ANALISIS ELEMENTAL:

Determinación de la composición elemental (%C, %H, %N,%O)
Analizador elemental.

● DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CONSTITUYENTES BIOPOLIMERICOS MAYORITARIOS :

Holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) y lignina.

Procedimientos según normas TAPPI

● DETERMINACION DEL CONTENIDO TOTAL DE GRUPOS FUNCIONALES ACIDOS OXIGENADOS SUPERFICIALES:

Procedimiento: Volumetría con EtONa.

● IDENTIFICACION DE FUNCIONALIDADES SUPERFICIALES POR ESPECTROMETRIA FT-IR.

ENSAYOS DE LA PERFORMANCE DE LAS BIOMASAS LIGNOCELULOSICAS SELECCIONADAS EN LA REMOCION DE IONES METALICOS PESADOS

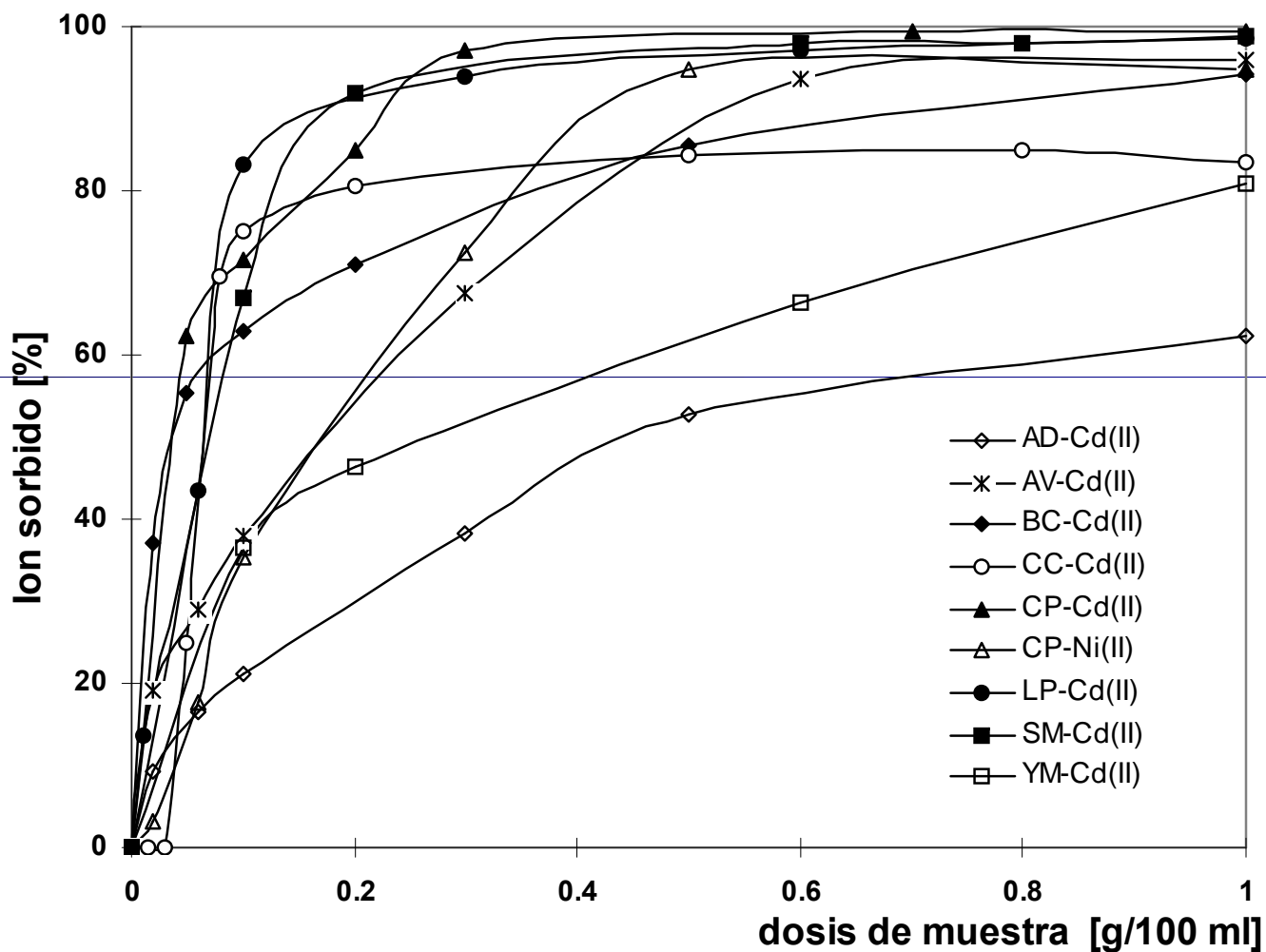
- **Ensayos batch empleando soluciones diluidas modelo monosoluto de iones Cd(II) y Ni(II) (1-100 ppm):**
 - Variación de la dosis de sorbente**
 - Variación del pH inicial**
 - Isotermas de sorción**
- **Determinación de iones Cd(II): electrodo de ión selectivo.**
- **Determinación de iones Ni(II): espectrofotometría.**
- **Rango de dosis de sorbente: 0.01 – 1.00 g/100 mL**

CARACTERISTICAS QUIMICAS DE LOS MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

Muestra	YM	SM	AD	CP	AV	BC
Análisis próximo ^a [%]						
Materiales volátiles	72.0	56.8	71.3	76.1	75.4	84.9
Carbono fijo	24.9	39.5	24.1	22.2	22.1	12.3
Cenizas	3.1	3.7	4.6	1.7	2.4	2.8
Análisis elemental ^b [%]						
Carbono	46.4	48.3	49.3	50.0	47.1	46.9
Hidrógeno	5.9	6.1	6.0	5.8	6.2	5.6
Nitrógeno	1.2	1.4	0.3	0.7	0.4	1.2
Oxígeno ^c	46.5	44.2	44.4	43.5	46.3	46.3
Composición biopolimérica ^d [%]						
Holocelulosa	82	58	77	43	72	72
Lignina	18	42	23	57	28	28
GFOA totales [mequiv/g]	1.0	2.5	1.1	2.7	1.5	1.8

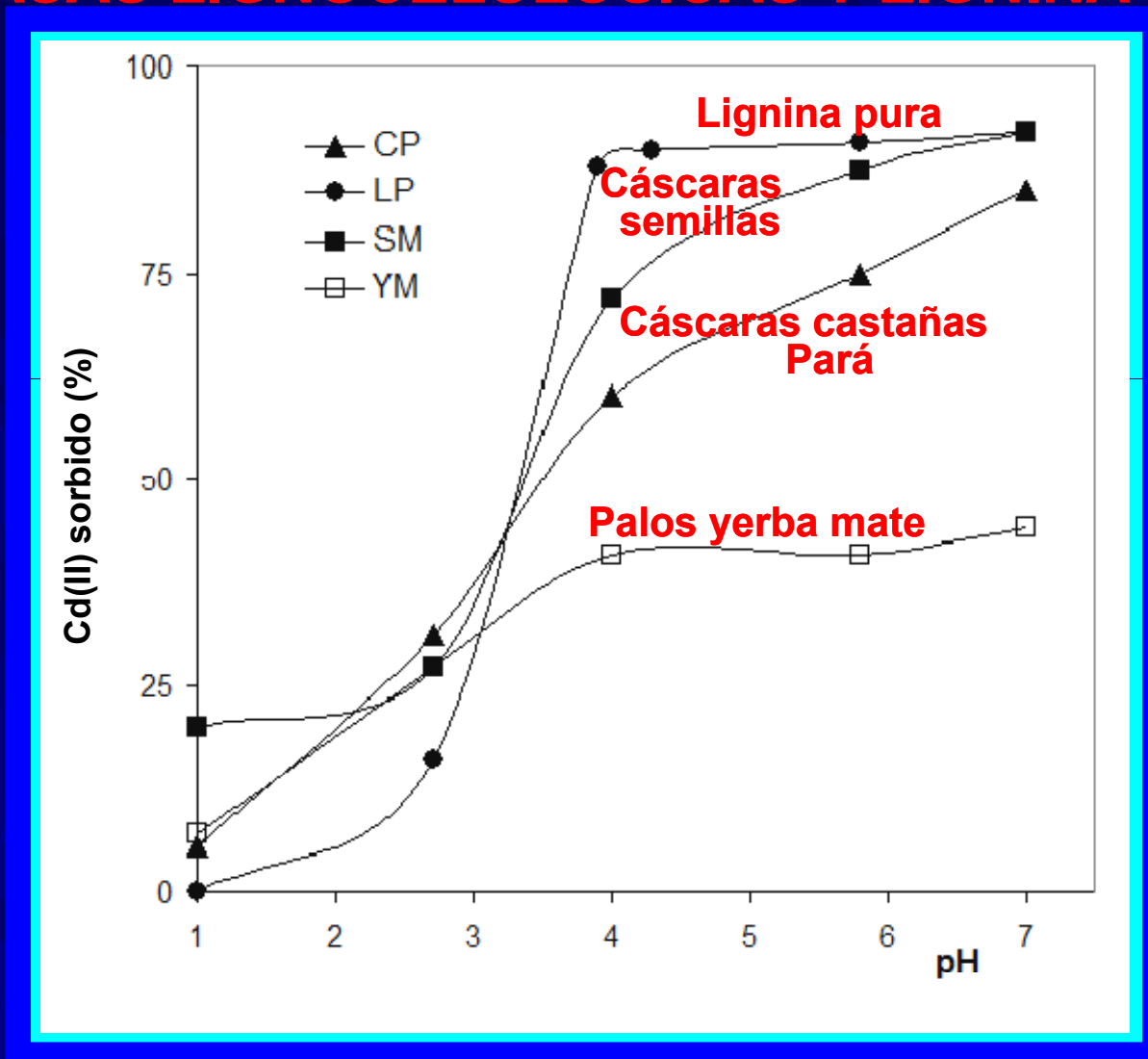
^a Base seca. ^b Base seca, libre de cenizas. ^c Estimado por diferencia. ^d Base seca, libre de extractivos.

EFECTO DE LA DOSIS DE BIOSORBENTE SOBRE LA REMOCION DE IONES METALICOS EN EL EQUILIBRIO



Condiciones experimentales: C_0 [Cd (II)] = 0.18 mM; C_0 [Ni (II)] = 0.34 mM
T = 28 °C; pH = 5.8

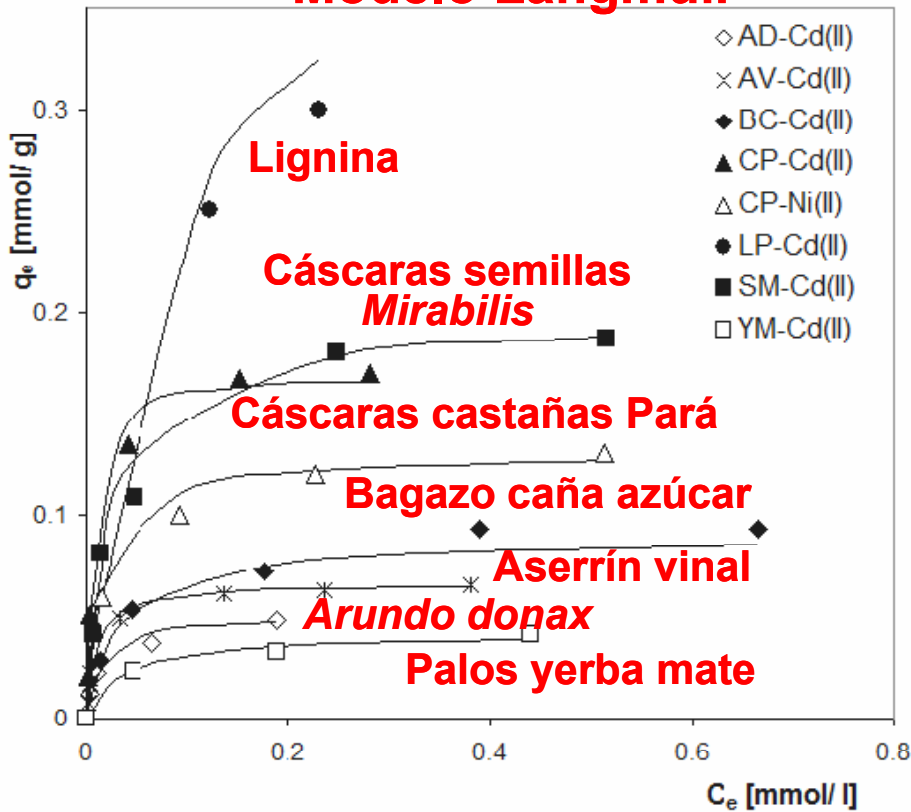
INFLUENCIA DEL pH DE LA SOLUCION SOBRE LA BIOSORCION DE CADMIO EN EL EQUILIBRIO PARA BIOMASAS LIGNOCELULOSICAS Y LIGNINA PURA



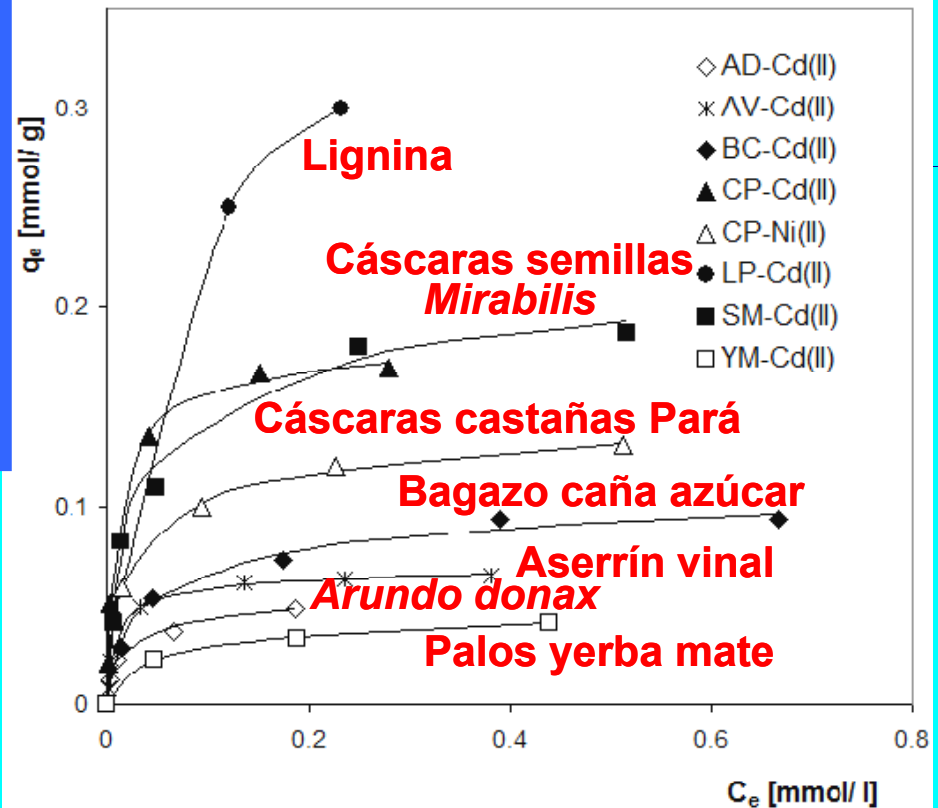
Condiciones experimentales: concentración inicial Cd(II)= 0.18 mM; dosis = 0.3 g/ 100 mL
T = 28 °C; t = 7 h.

Isotermas de sorción de iones metálicos para las biomazas lignocelulósicas y lignina pura

Modelo Langmuir



Modelo Radke-Prausnitz



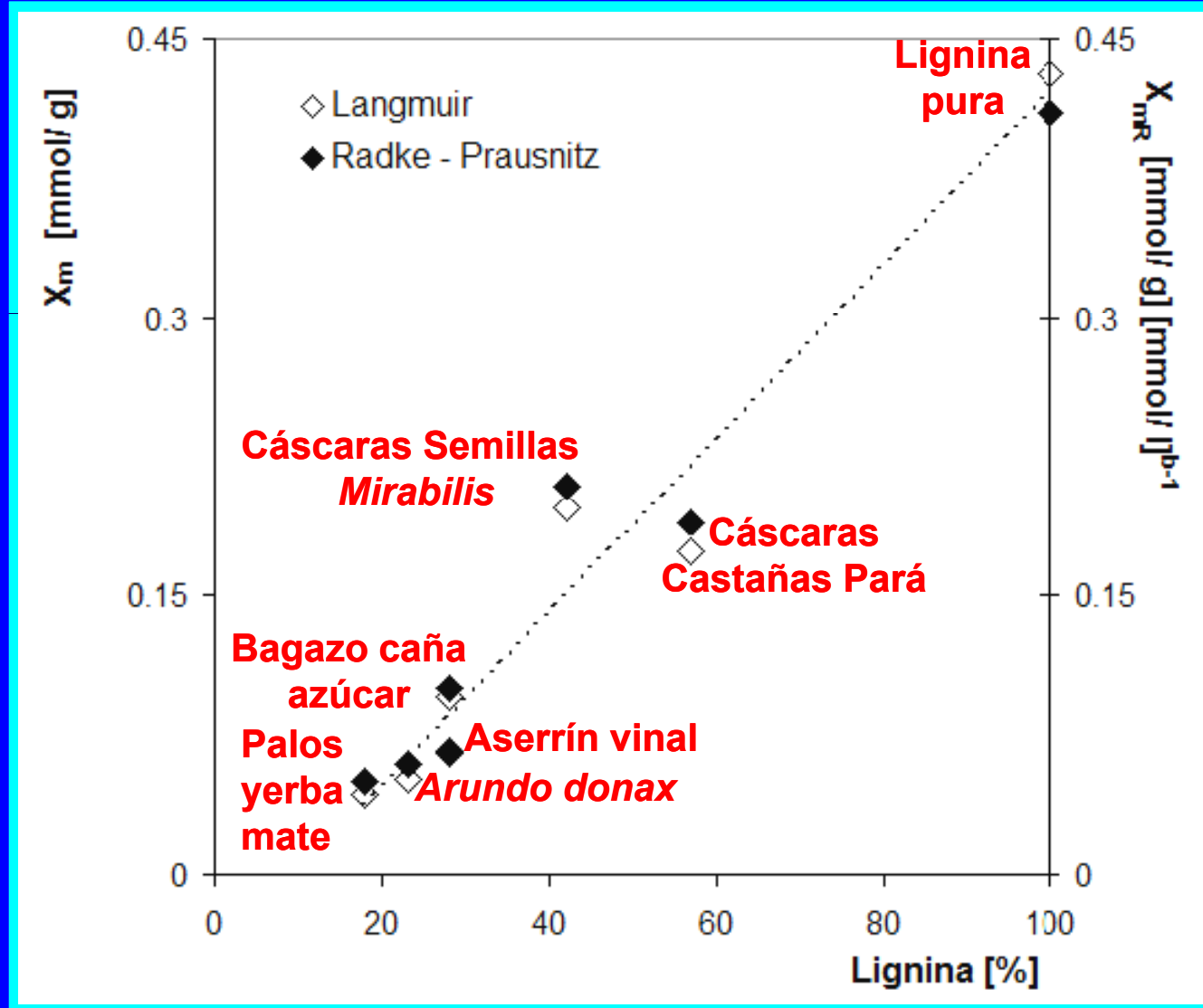
Comparación entre datos experimentales y predicciones de los modelos de Langmuir y Radke-Prausnitz

$$q_e = \frac{K X_m C_e}{1 + K C_e}$$

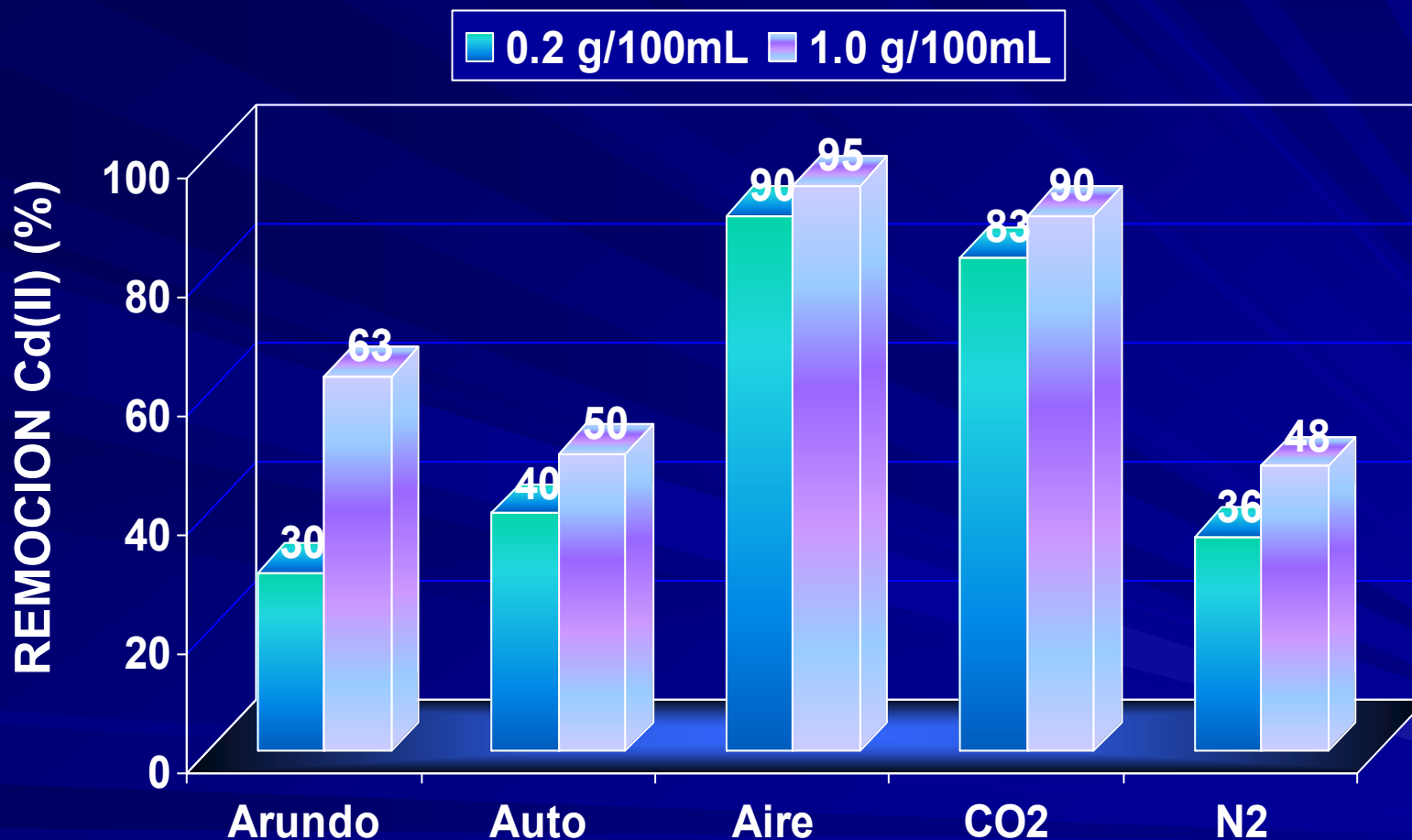
$$q_e = \frac{K_R X_{mR} C_e}{1 + K_R C_e^b}$$

Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4} \text{ M}$; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml
 $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5.8$; $t = 7 \text{ h}$

EFFECTO DEL CONTENIDO DE LIGNINA SOBRE LA MAXIMA CAPACIDAD DE SORCION DE CADMIO ESTIMADA PARA LAS BIOMASAS LIGNOCELULOSICAS Y LIGNINA PURA



COMPARACION DE LA PERFORMANCE DE ARUNDO DONAX Y CARBONES ACTIVADOS DERIVADOS EN DISTINTAS ATMOSFERAS EN LA REMOCION DE CADMIO



Condiciones de equilibrio; concentración inicial Cd(II) = 0.18 mM
pH = 5.8; T = 28 °C

TELAS DE CARBON ACTIVADO

DESARROLLO DE TELAS DE CARBON ACTIVADO

PRECURSORES:

- ✿ Tejidos en base a celulosa, principalmente:
 - ↪ Denim
 - ↪ Lyocell (Celulosa regenerada)

PROCESO APLICADO:

- ✿ Activación química con soluciones de ácido H_3PO_4 .

CONDICIONES INVESTIGADAS:

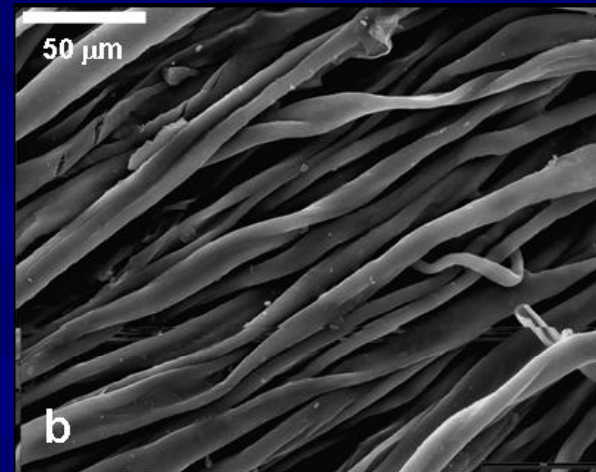
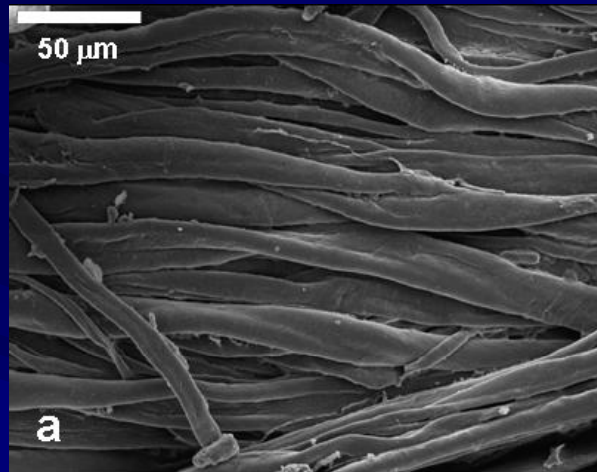
- ↪ Concentración solución ácida: 5-15 % p/p
- ↪ Temperatura final tratamiento térmico: 600 – 970 °C
- ↪ Tiempo a temperatura final: 1 – 3 horas
- ↪ Flujo de N_2 : 100 – 300 mL/min
- ↪ Velocidad calentamiento: 5 °C/min
- ↪ Temperatura paso isotérmico: 270 °C

CARACTERIZACION DE LAS TELAS DE CARBON ACTIVADO

- ✿ Características químicas: Composición elemental, contenido de cenizas, acidez total
- ✿ Características morfológicas: SEM - Philips XL-30
- ✿ Características texturales:
 - Adsorción de N_2 (77K) - Micromeritics Gemini 2360 y CE Instruments Sorptomatic 1990 (Depto Qca-Univ.Evora)
 - Adsorción de CO_2 (273 K) – Manual
 - Adsorción de COVs - Microbalanza de vacío CI Electronics
- ✿ Caracterización del comportamiento eléctrico:
 - Mediciones macroscópicas de resistencia eléctrica método de las 4 puntas

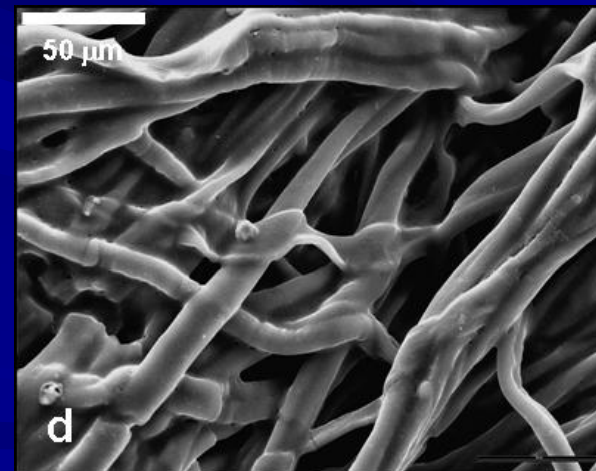
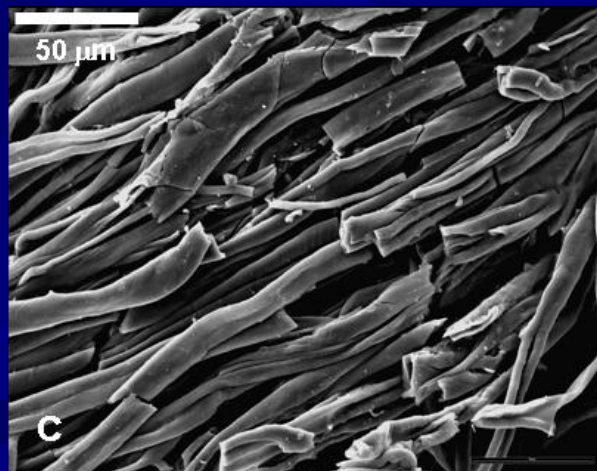
TELAS DE CARBON ACTIVADO DESARROLLADAS A PARTIR DE DENIM EN DISTINTAS CONDICIONES

Precursor



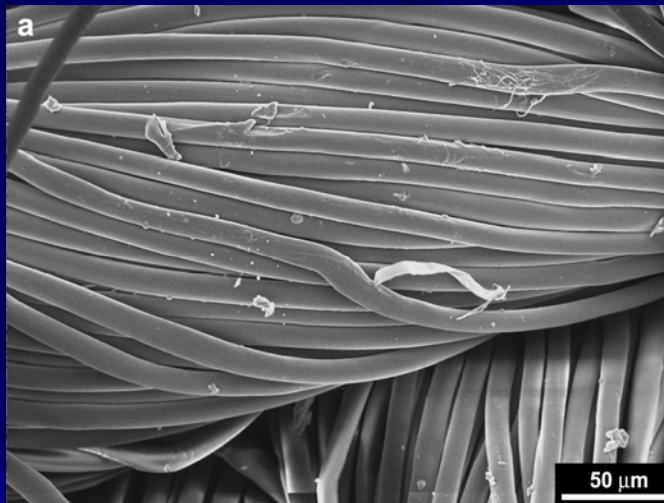
TCA
10 %p/p H₃PO₄
a 950 °C
1055 m²/g
0.55 cm³/g

Blanco de reactivos
800 °C

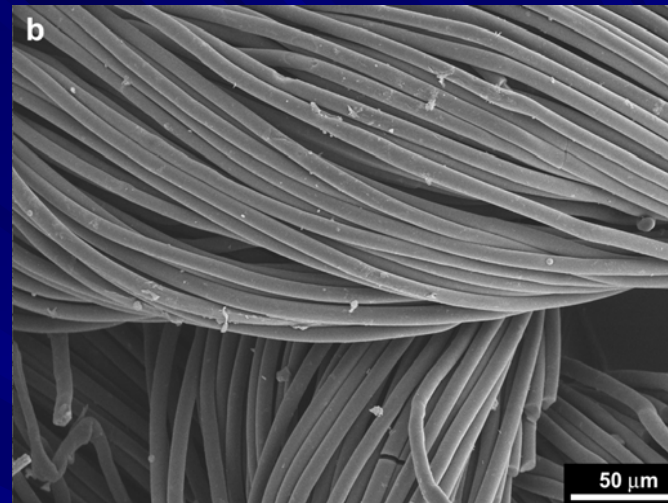


TCA
50 %p/p H₃PO₄
a 800 °C

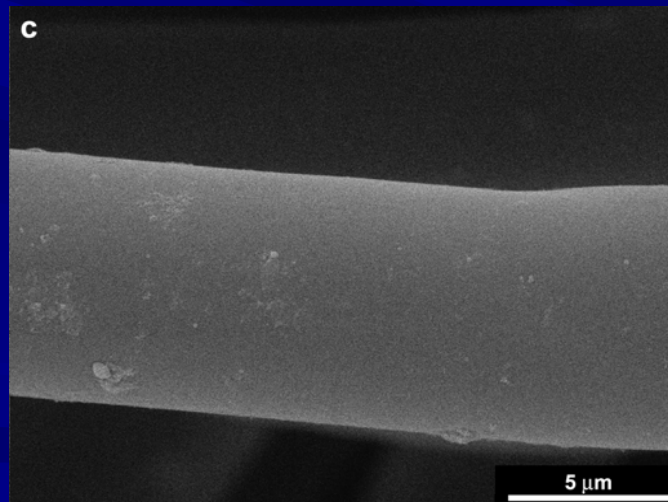
TELAS DE CARBÓN ACTIVADO DESARROLLADAS A PARTIR DE LYOCELL



Precursor

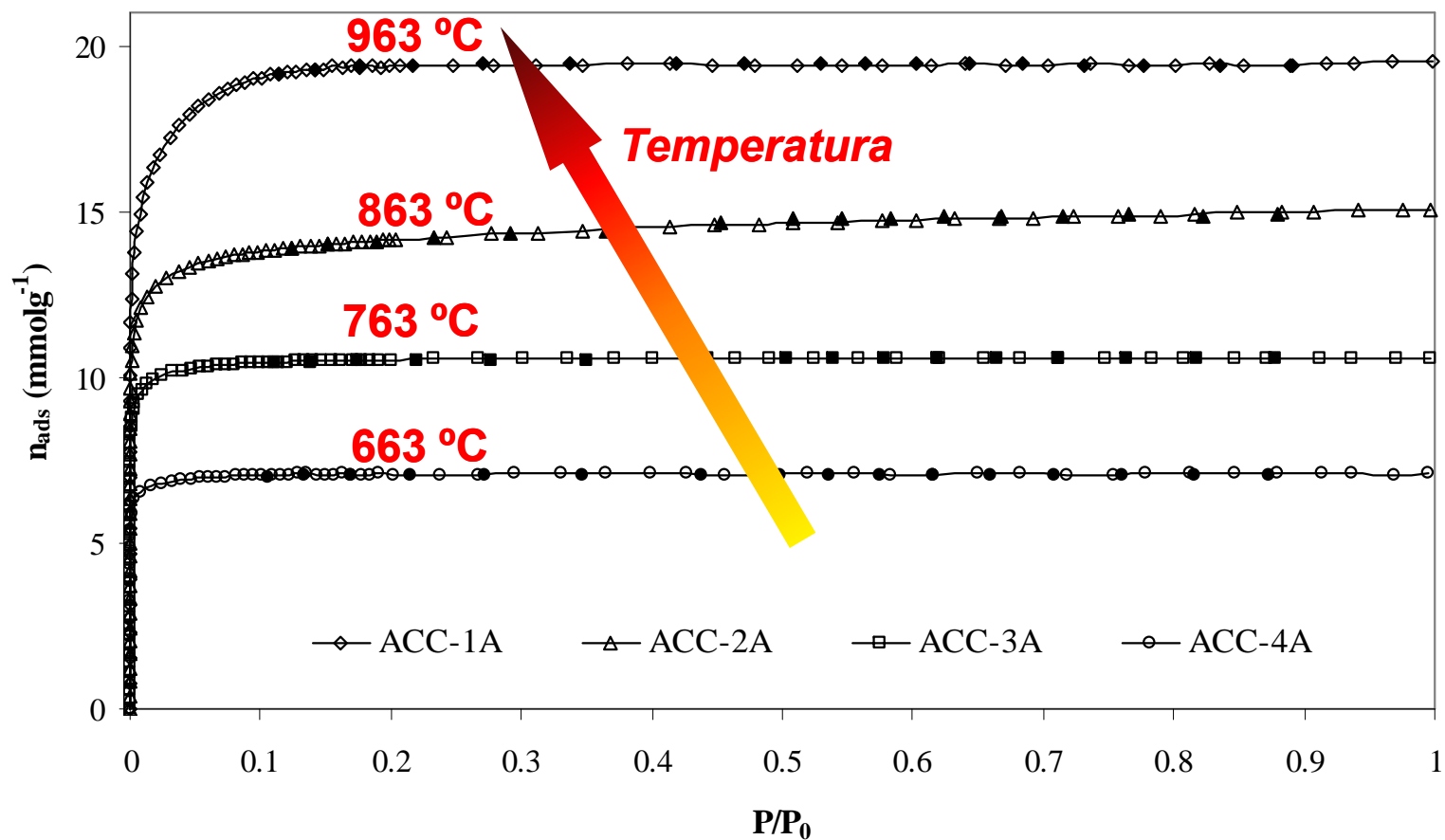


Tela de carbón activado



Imágenes SEM de a) lyocell sin tratar (magnificación 600x), y de las TCAs desarrolladas con 10%p/p ácido fosfórico a 800 °C (magnificaciones b) 600x y c) 6000x)

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA ADSORCIÓN DE N₂ PARA LAS TCAS DESARROLLADAS A PARTIR DE LYOCELL

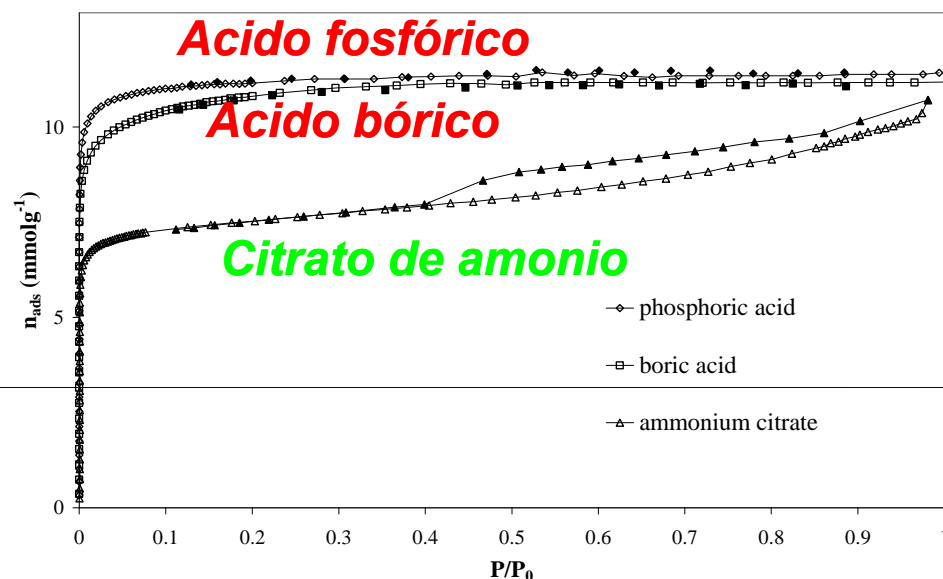


RENDIMIENTO Y CARACTERISTICAS TEXTURALES PARA LAS TELAS DESARROLLADAS A PARTIR DE LYOCELL A DISTINTAS TEMPERATURAS MEDIANTE BET, DR, Y α_S A LOS DATOS DE ADSORCION DE N₂

Sample	Yield (%)	v_T (cm ³ g ⁻¹)	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	A_S (m ² g ⁻¹)	v_S (cm ³ g ⁻¹)	v_0 (cm ³ g ⁻¹)	E_0 (kJmol ⁻¹)	L_0 (nm)
ACC-1A	19.8	0.67	1705	1.6	0.67	0.64	21.3	1.09
ACC-2A	26.9	0.52	1229	10.8	0.51	0.48	24.2	0.84
ACC-3A	34.4	0.37	927	0.6	0.37	0.37	28.1	0.65
ACC-4A	38.5	0.25	625	2.1	0.24	0.25	29.9	0.59

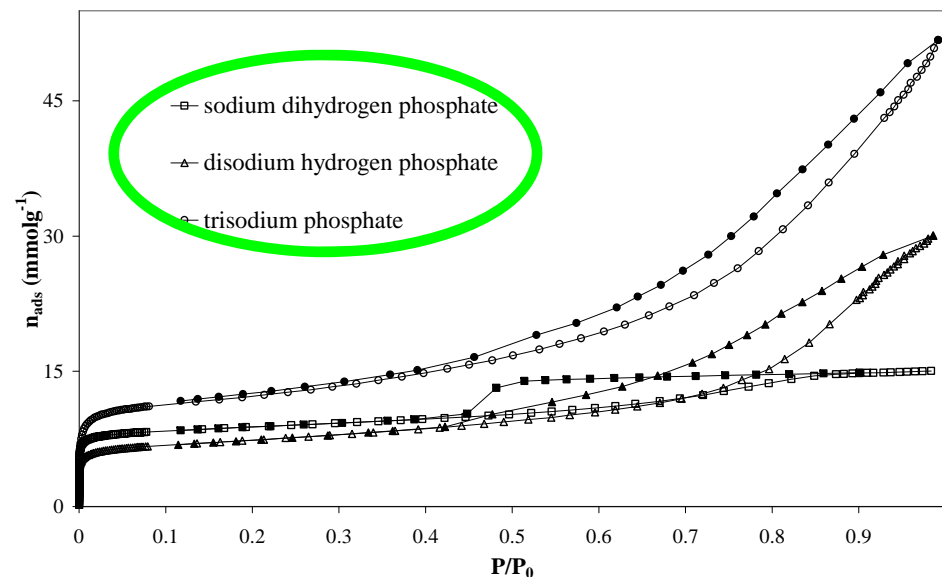
Volúmenes microporos evaluados por ecuación DR concuerdan con los obtenidos por método α_S

INCIDENCIA DEL AGENTE REACTIVO (5 %p/p) SOBRE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DE N₂ PARA TELAS DE CARBÓN ACTIVADO DESARROLLADAS A PARTIR DE LYOCELL EN LAS MISMAS CONDICIONES



Los ácidos fosfórico y bórico conducen a telas esencialmente microporosas.

El citrato de amonio y los fosfatos promueven el desarrollo de poros de mayor tamaño.

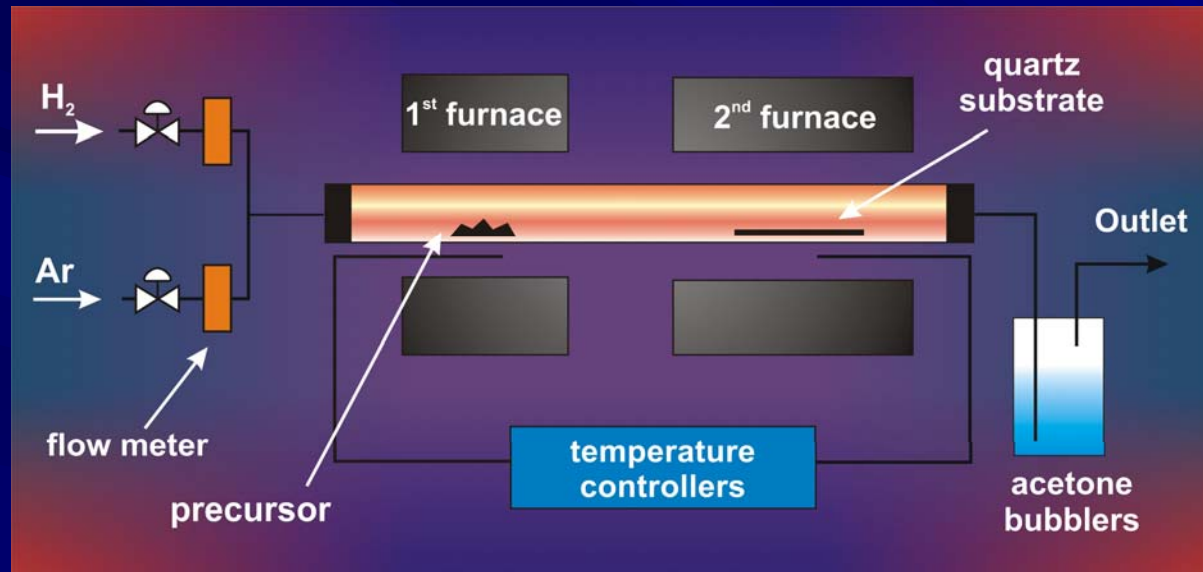




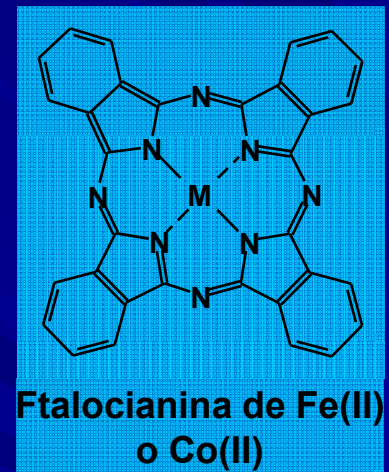
**ARREGLOS AUTO-ALINEADOS
DE NANOTUBOS DE CARBONO**

SINTESIS DE ARREGLOS AUTO-ALINEADOS DE NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs)

Proceso empleado: Deposición química en fase vapor de catalizador flotante (CCVD)



Precursores

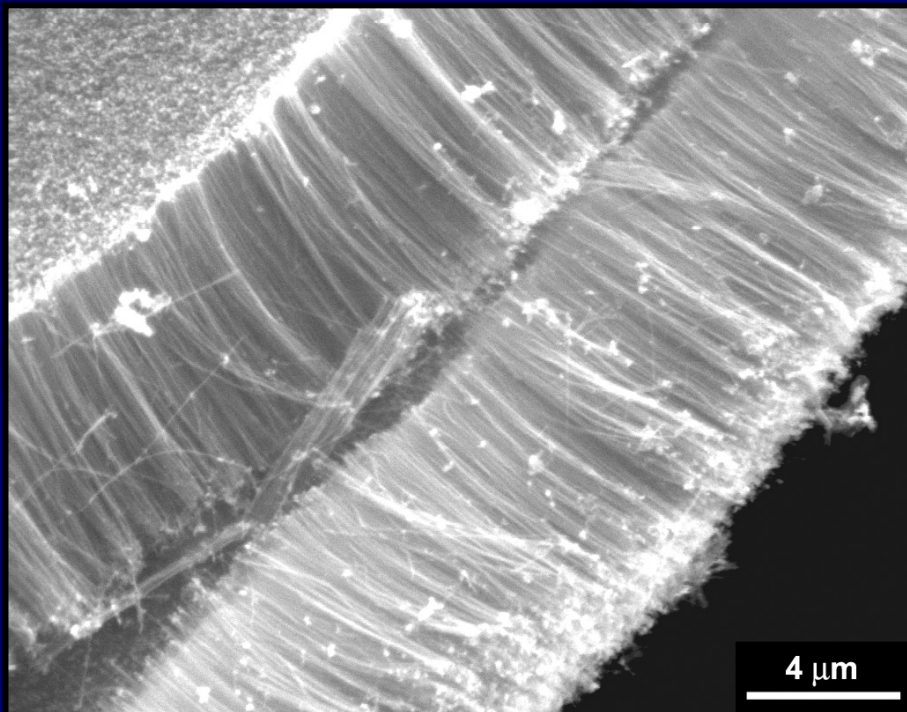


<i>Condición de operación</i>	<i>Rango</i>
Temperatura de síntesis (°C)	880 – 1050
Flujo total gaseoso (cm ³ /min)	10 – 100
Fracción molar H ₂	0.25 – 0.66
Tiempo total de reacción (min)	60 y 90

POST-TRATAMIENTOS DE LOS CNTs

Post-tratamiento	Condiciones experimentales	Propósito del tratamiento
Oxidación en fase líquida	Solución HNO ₃ y H ₂ SO ₄ (50% v/v) T = 50 °C t = 6 h	Oxidación de las nanopartículas metálicas y otras impurezas carbonosas
Oxidación en fase gaseosa	[O ₂] = 10 %v/v T = 375 °C t = 90 min	
Tratamiento ácido para remoción de las impurezas	Solución HCl (50%), T ambiente	Remoción de las nanopartículas de óxido metálico y otras impurezas carbonosas
Dispersión por ultrasonido	Dispersión por ultrasonido en EtOH, t = 120 min	Dispersión de los nanotubos de carbono
Recocido térmico	T = 1000 °C, t = 90 min	Reducción de estructuras superficiales defectuosas

CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE CNTs SINTETIZADOS A PARTIR DE FcFe

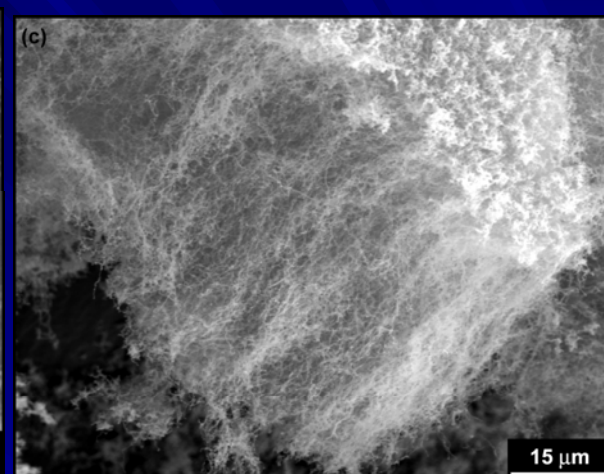
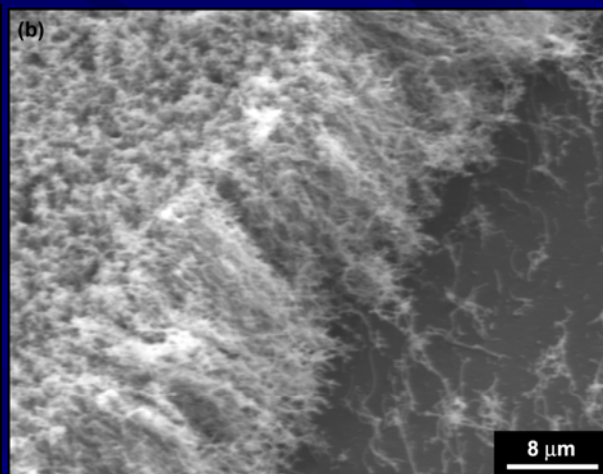
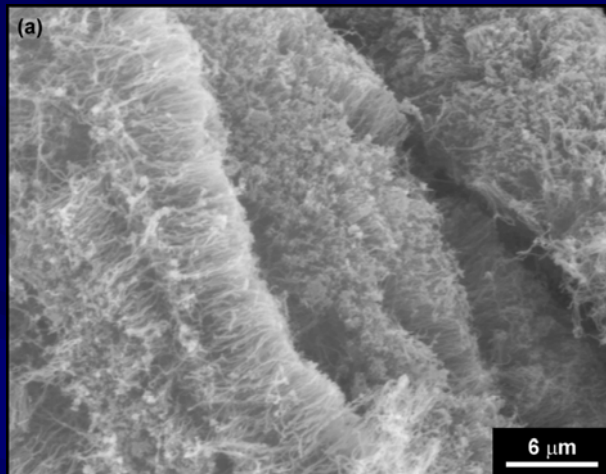


Imágenes SEM y TEM.

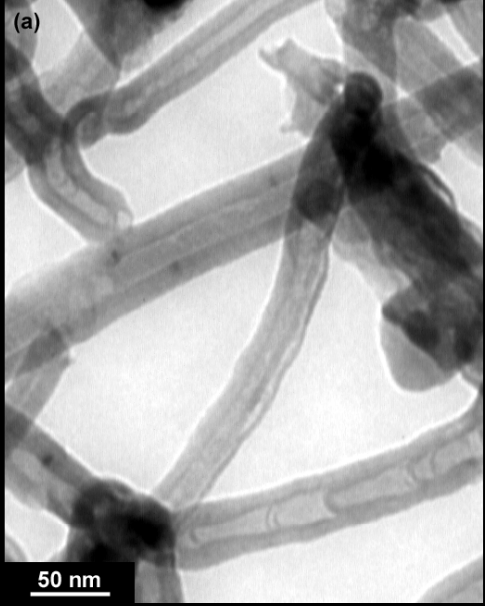
Condiciones: $T = 880\text{ °C}$; $F = 30\text{ cm}^3/\text{min}$,
 $[H_2] = 0.5$, $t = 60\text{ min}$

DIMENSIONES DE LOS CNTS SINTETIZADOS A PARTIR DE FcFe Y FcCo
LONGITUD: 5 - 30 MICRONES.
DIÁMETRO EXTERNO: 25 – 100 nm
DIÁMETRO INTERNO: 7- 35 nm

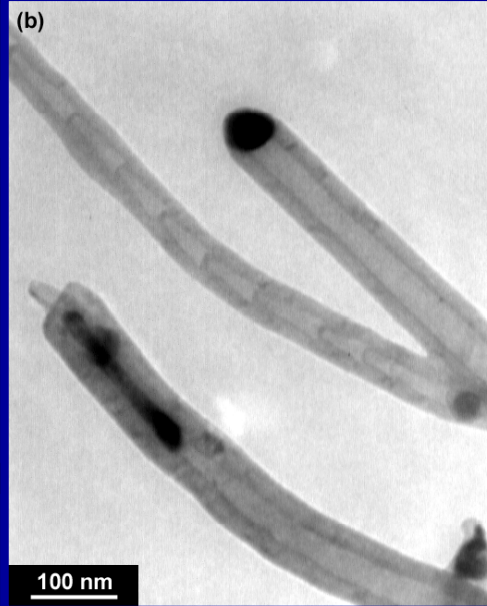
EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA MORFOLOGIA DE LOS CNTs SINTETIZADOS A PARTIR DE FcCo



880 °C



950 °C

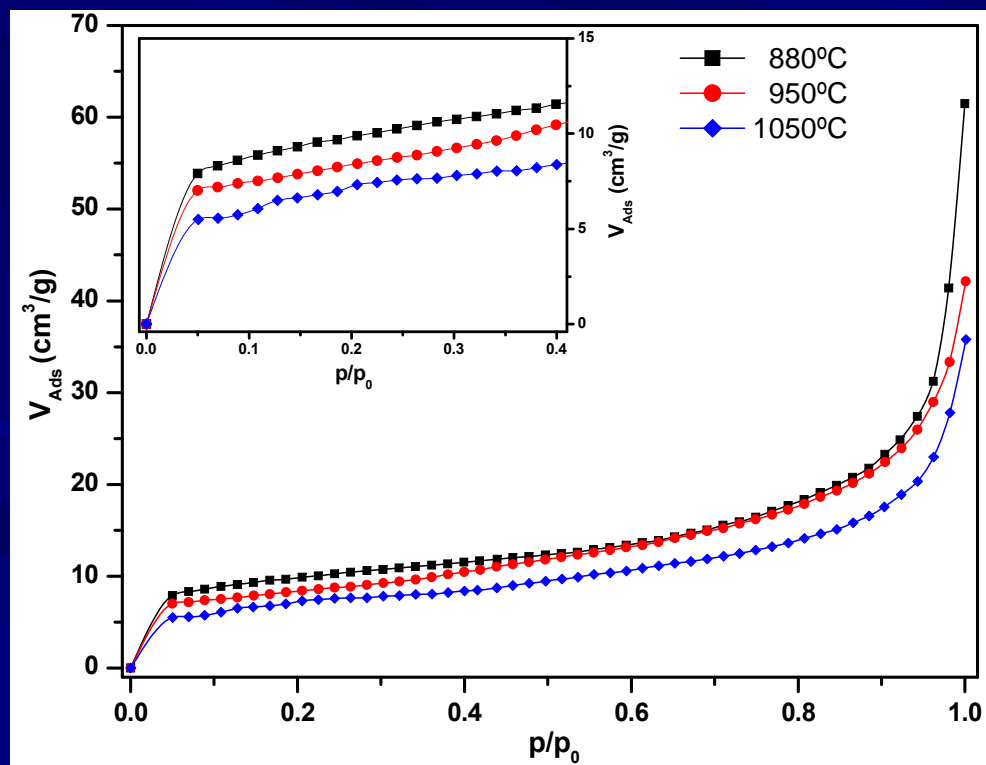
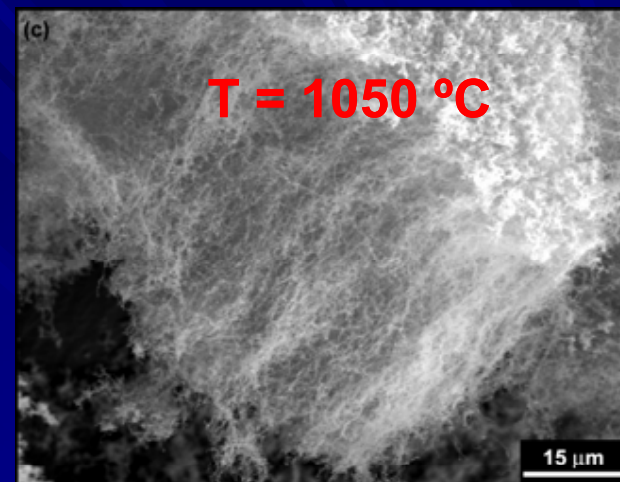
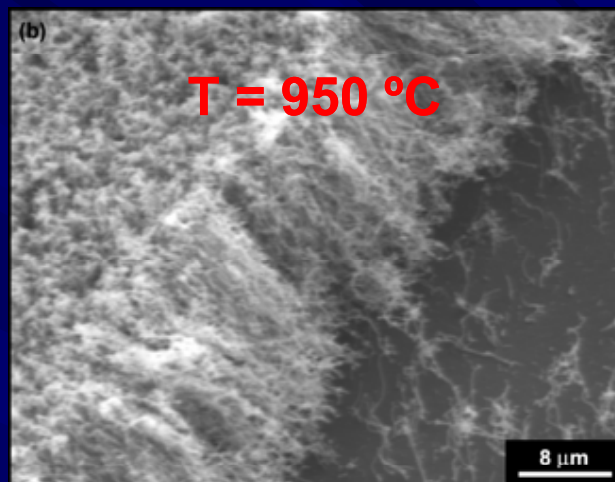
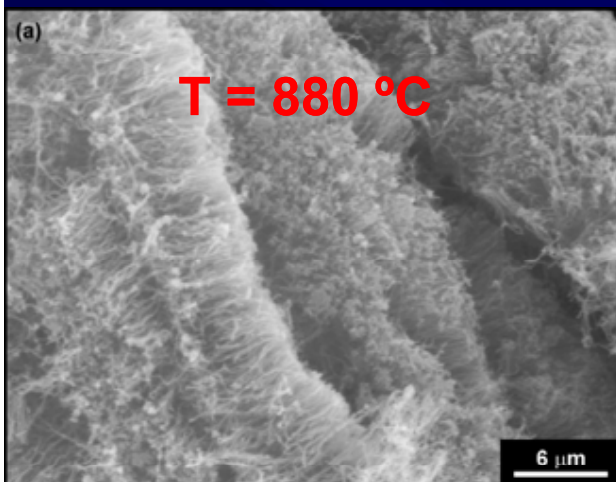


1050 °C



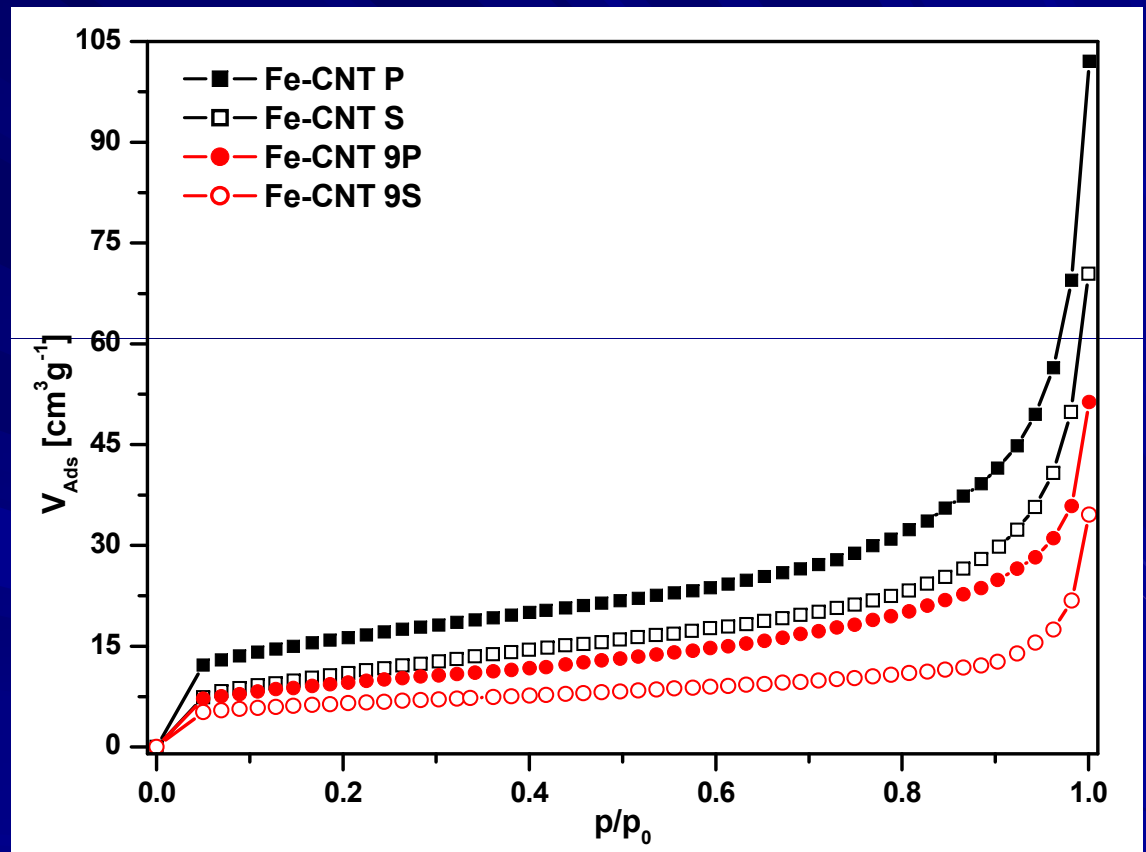
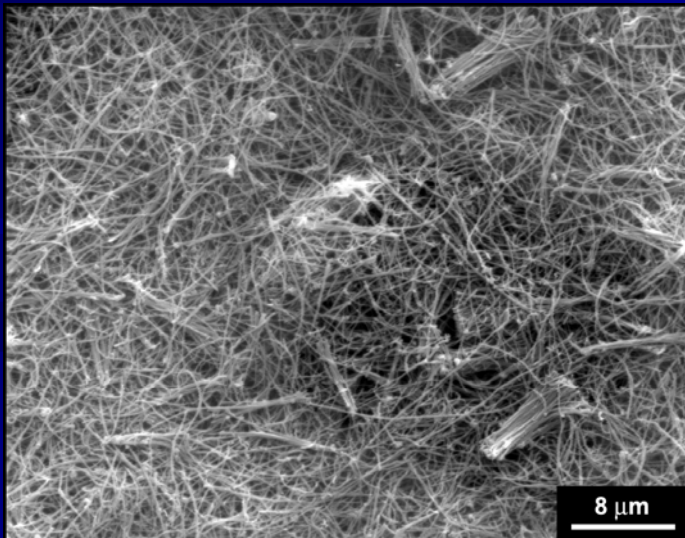
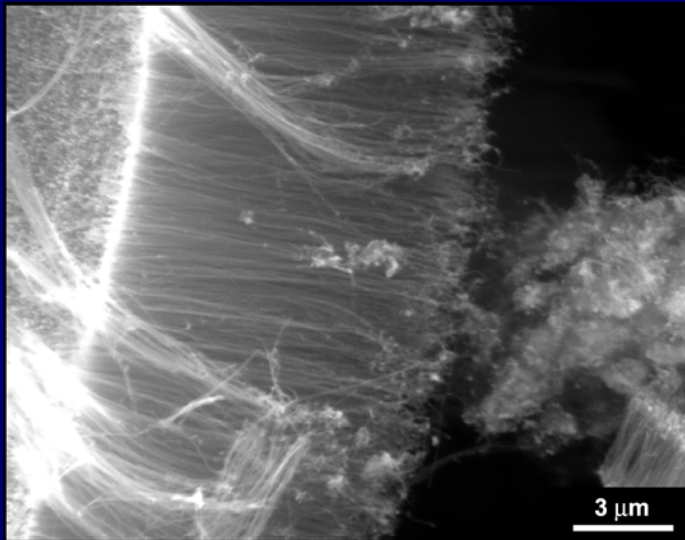
Condiciones de operación: FT = 30 cm³/min, [H₂] = 0.50, t = 60 min.

EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS SOBRE LA MORFOLOGÍA Y LA ADSORCIÓN DE N₂ (77 K) DE LOS ARREGLOS DE Co-CNTS



Isotermas de adsorción de N₂ (77K) para los arreglos de Co-CNTs sintetizados a distintas temperaturas. FT = 30 cm³/min, [H₂] = 0.50, t = 60 min

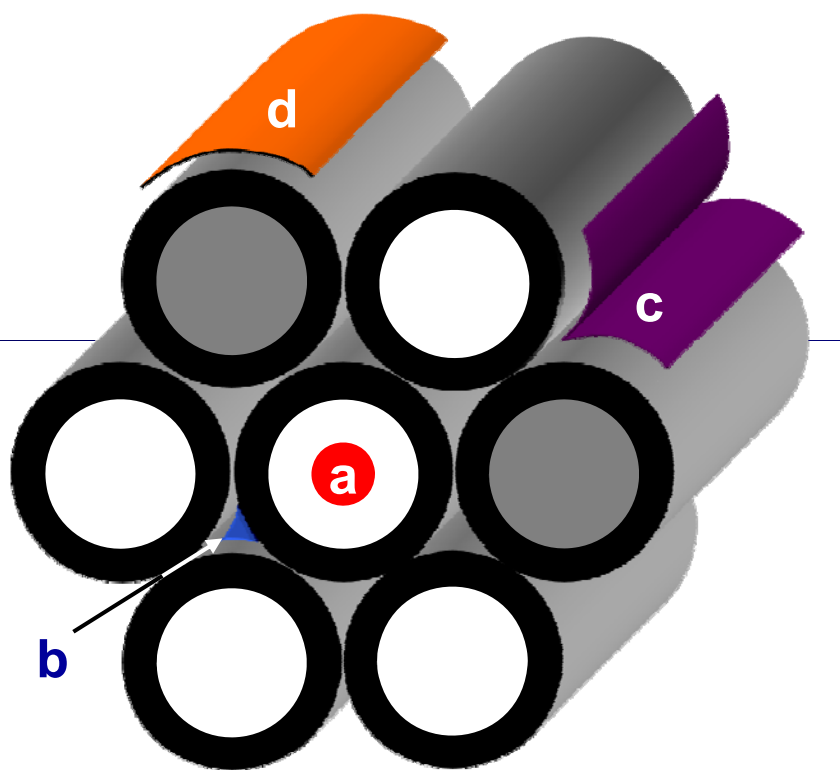
EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA DISPERSION POR ULTRASONIDO SOBRE LA MORFOLOGIA Y LA ADSORCIÓN DE N₂ (77 K) PARA ARREGLOS DE CNTs A PARTIR DE FcFe



Isotermas de adsorción de N₂ para los arreglos de Fe-CNTs sintetizados a 880 °C 950 °C y sonicados.

FT = 30 cm^3/min , [H₂] = 0.50, t = 60 min

ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LOS POSIBLES SITIOS DE ADSORCION EN UN ARREGLO ALINEADO DE CNTS (1)



(a): los espacios interiores del CNT, determinado por el diámetro interno.

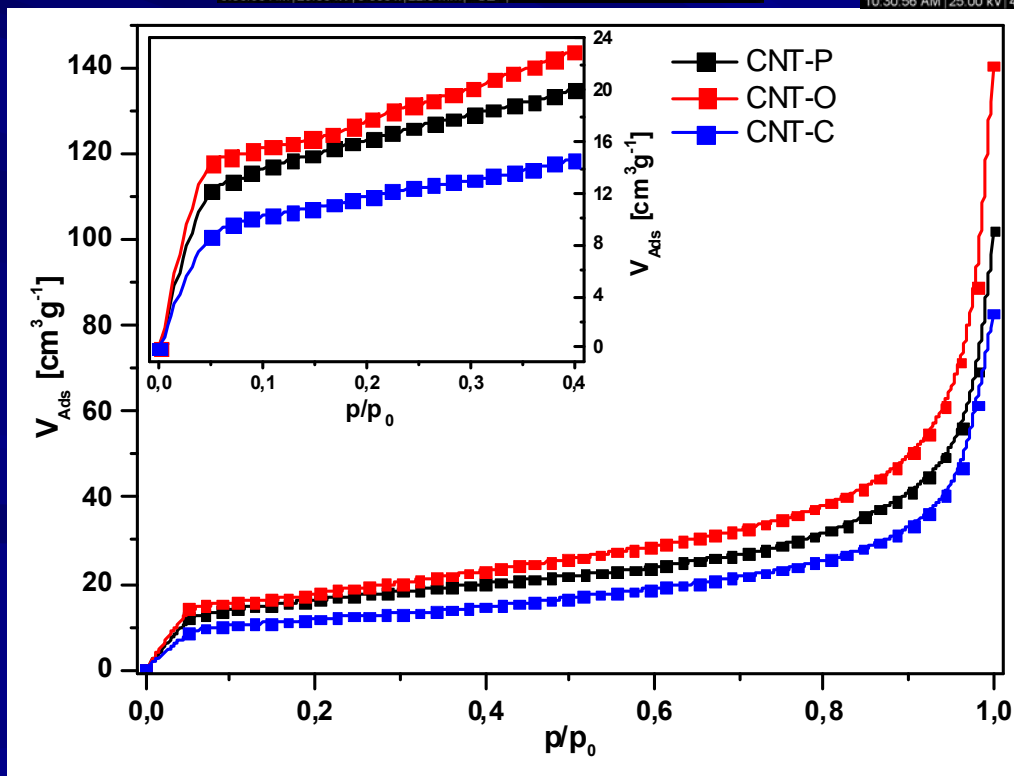
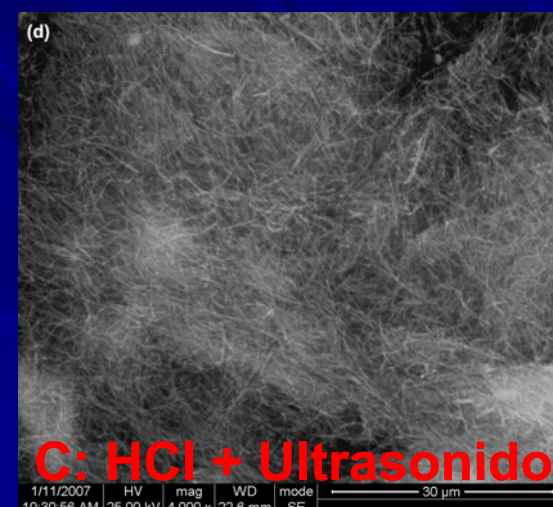
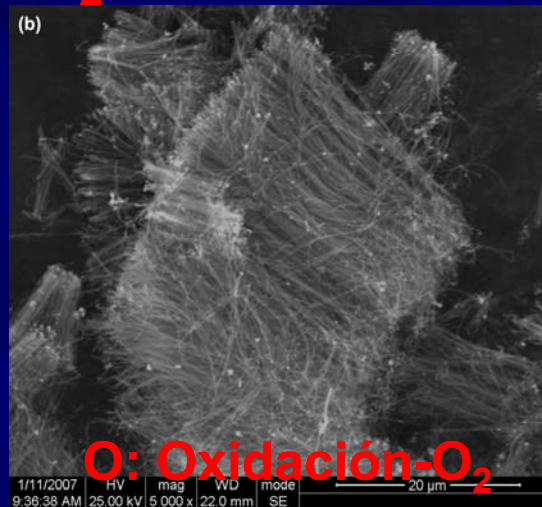
(b): los espacios intersticiales que se forman entre los CNTs, determinado por el diámetro externo.

(c): los surcos externos que se forman entre dos CNTs periféricos vecinos.

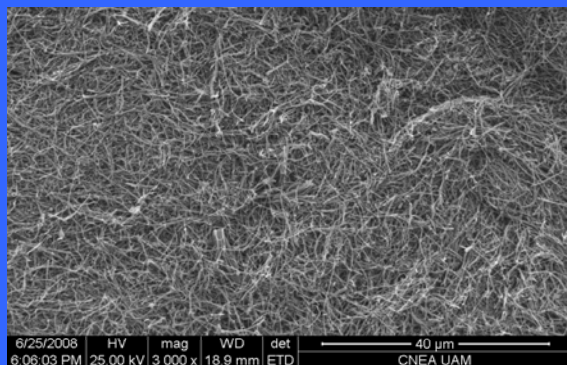
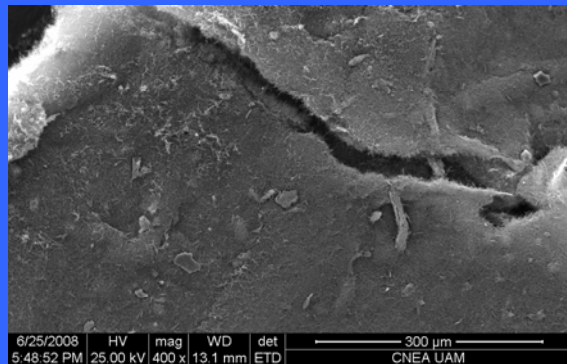
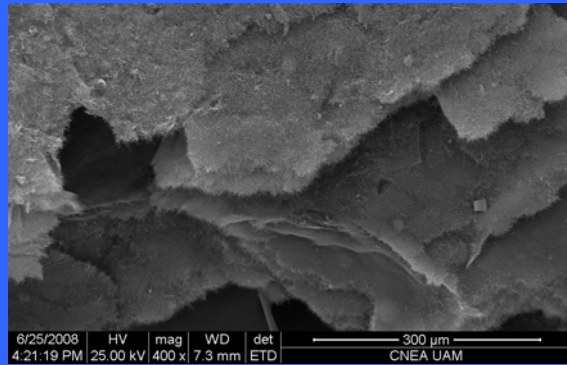
(d): la superficie externa remanente de los CNTs periféricos del arreglo.

(1) Agnihotri S, Mota J P B, Rostam-Abadi M and Rood M J 2006 Theoretical and experimental investigation of morphology and temperature effects on adsorption of organic vapors in single-walled carbon nanotubes J. Phys. Chem. B 110 7640–7

EFECTO DEL POST-TRATAMIENTO SOBRE LA MORFOLOGIA Y ADSORCION DE N₂ PARA LOS ARREGLOS Fe-CNTs

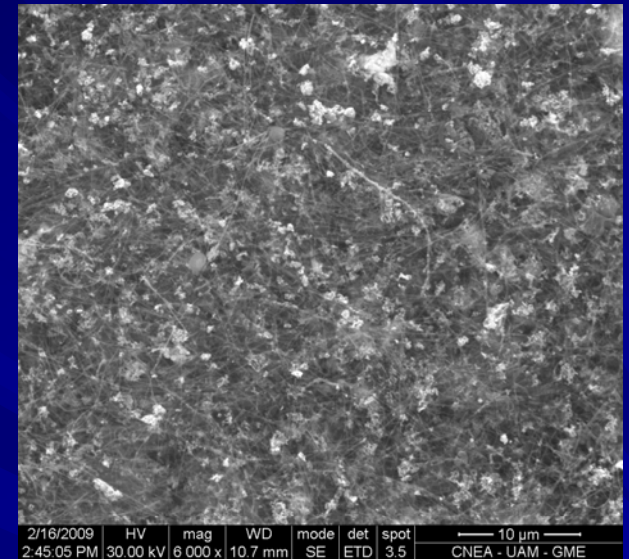


PROCESAMIENTO DE LOS CNTs: BUCKY-PAPERS

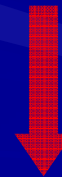


Bucky Papers a distintas magnificaciones
400 – 400 – 3000 x

Deposición
nanopartículas
 Pd^0



Bucky Paper (6000x)
Fe-CNTs(Purificados) + Pd^0

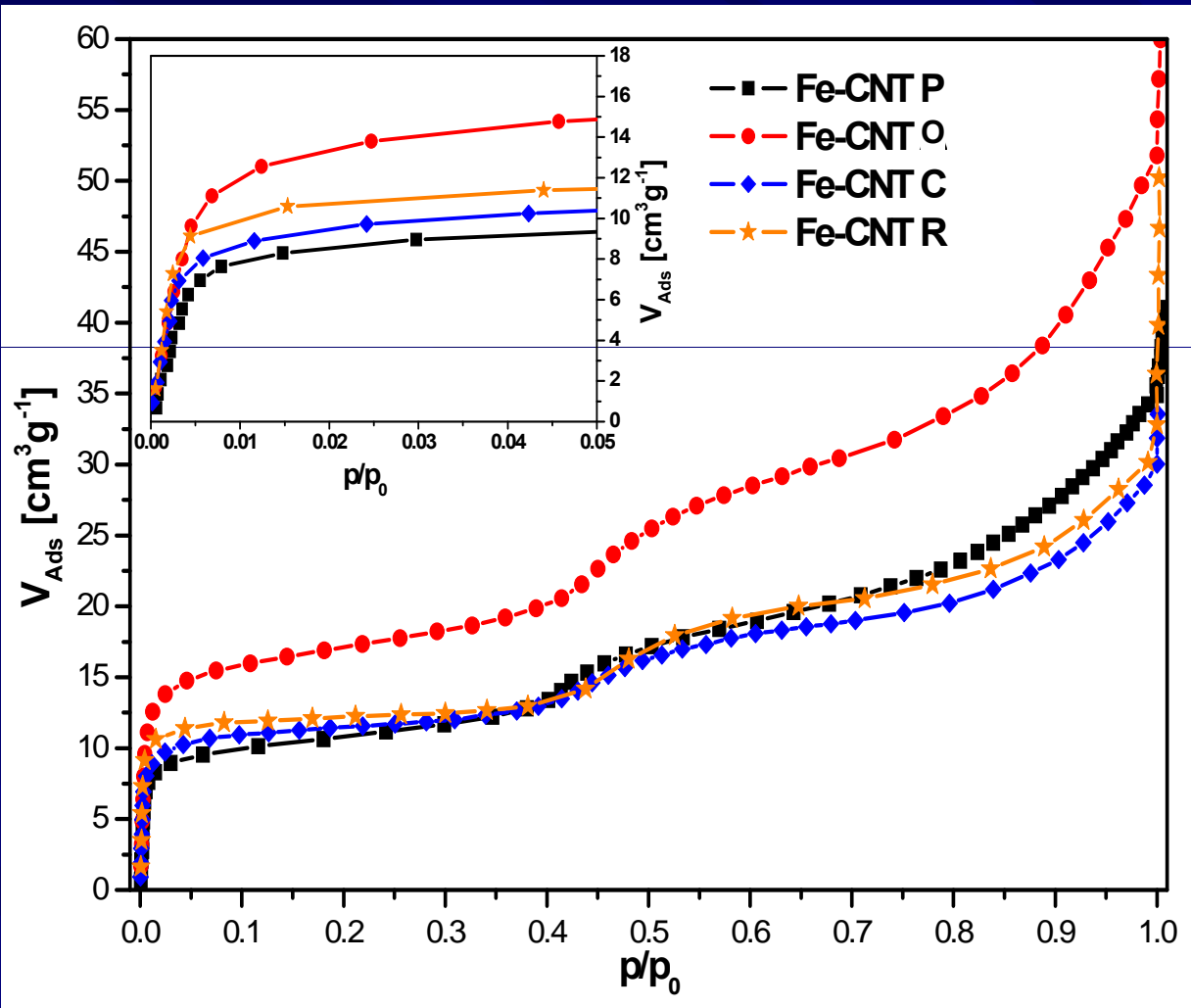


SENSOR H_2



GRACIAS POR SU ATENCION

EFECTO DEL POST-TRATAMIENTO SOBRE LA ADSORCIÓN DE Kr PARA LOS ARREGLOS DE Fe-CNTs



Isotermas de adsorción de Kr para los Fe-CNTs sometidos a los post-tratamientos. Pristines (P), Oxidados (O), purificados con HCl + dispersión (C), y recocidos térmicamente (R).