

INCIDENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS EN LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO SALICÍLICO

J.P. de Celis¹, P. R. Bonelli^{2,3}, A.L. Cukierman^{2,3,4}

¹Unidad Docente Básica de Química – Departamento de Materias Básicas. Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Avellaneda. San Vicente 206 (1874). Villa Dominico. Teléfono: 4353-0220

²Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ) Buenos Aires.

⁴Cátedra de Farmacotecnia II–Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se estudia la capacidad de adsorción de ácido salicílico de un carbón activado desarrollado a partir de aserrín de vinal mediante el proceso de activación química con solución de ácido fosfórico, operando bajo flujo de aire y en condiciones experimentales moderadas. Esta se compara con la de una muestra comercial. Se realizan ensayos de adsorción utilizando soluciones acuosas diluidas, como modelos de aguas contaminadas con metabolitos. El carbón desarrollado presenta valores de área específica y volumen total de poros (1638 m²/g y 1.28 cm³/g) superiores a los correspondientes a la muestra comercial (1200 m²/g y 0.66 cm³/g). Sin embargo, el carbón desarrollado presenta una efectividad de remoción inferior a la alcanzada por la muestra comercial. Este comportamiento se atribuye al menor contenido total de grupos funcionales básicos presentes en su superficie, que ejercerían una incidencia predominante sobre la capacidad de adsorción de ambas muestras.

Palabras clave: carbón activado; aguas contaminadas; ácido salicílico; metabolitos

INTRODUCCION

La detección de fármacos de consumo masivo y/o sus metabolitos en ecosistemas acuáticos, aunque en bajas concentraciones, es motivo de preocupación en países desarrollados, debido a que, hasta la actualidad, éstos no se han considerado contaminantes y por el riesgo de posibles efectos sinérgicos (Huerta-Fontela et al., 2011).

La adsorción con carbón activado constituye una tecnología probadamente efectiva para el tratamiento terciario de aguas contaminadas en gran escala. En los últimos años, su demanda se ha incrementado considerablemente con este propósito. Como consecuencia, se ha suscitado un renovado interés en el desarrollo de carbones activados (CAs) con alta capacidad de remoción de contaminantes, a partir de nuevos precursores, económicos, renovables y de segura disponibilidad.

La capacidad de adsorción de los carbones activados se debe a su estructura porosa altamente desarrollada, que les confiere gran área específica, y a la química de su superficie, que, a la vez, dependen de la naturaleza inherente al precursor y de la estrategia y condiciones de activación empleadas. En particular, en algunos estudios (Basso et al., 2002, de Celis et al., 2009) se ha señalado la relevancia de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados en la adsorción de algunas especies contaminantes.

En este contexto, en el presente trabajo, se desarrolla un carbón activado a partir de la especie vinal (*Prosopis ruscifolia*), oriunda del Chaco Argentino, que se caracteriza por invadir terrenos degradados, tornándolos improductivos, y se investiga su capacidad de remoción de ácido salicílico (AS) a partir de soluciones acuosas diluidas, como modelos de aguas contaminadas con metabolitos. Las características y la capacidad de adsorción del carbón activado desarrollado se comparan con las de una muestra comercial empleada como referencia.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del carbón activado:

Se utilizó como precursor una madera de la familia del algarrobo cuyo nombre científico es *Prosopis ruscifolia*, también llamada Ñedasoik en toba y vulgarmente conocida como vinal. Se realizó un proceso de acondicionamiento para transformar los trozos de vinal en partículas de distintas granulometrías, hasta alcanzar diámetros de partículas menores a 0.5 mm.

Se aplicó el proceso de activación química impregnando aserrín de vinal con solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 50% p/p, de modo de obtener una relación en peso ácido/precursor de 2. El precursor impregnado y pre-tratado en estufa a 110 °C, se ubicó en un reactor de lecho fijo. Se procedió al calentamiento externo del reactor, a razón de 3°C/min, hasta alcanzar una temperatura final de 450 °C. Esta temperatura se mantuvo durante un lapso de tiempo de 30 minutos, operando bajo flujo de aire. Posteriormente, se procedió al lavado y secado del producto, obteniéndose un rendimiento global del 40% para todo el proceso. El carbón activado obtenido se designó con el acrónimo CV. Por otra parte, las condiciones de operación se seleccionaron en base a resultados anteriores propios, empleando el mismo proceso de activación para otros precursores (Blanco Castro et al., 2000; Basso et al., 2002).

Caracterización de los carbones activados:

La caracterización química del precursor de vinal empleado se llevó a cabo mediante análisis próximo, según normas ASTM, y análisis elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. También, se determinaron el contenido de cenizas y la composición elemental del carbón desarrollado y de la muestra comercial según normas ASTM y con el analizador Carlo Erba, respectivamente.

La determinación del contenido total de grupos funcionales ácidos/polarizables (GFA) y básicos (GFB) presentes en la superficie de los carbones activados, se llevó a cabo por titulación volumétrica mediante un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (Basso et al., 2002).

Las características texturales de ambos carbones, preparado (CV) y comercial (CC), se obtuvieron a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C), empleando un sortómetro y se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}) de los CAs. El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0=0.99$). Los volúmenes de microporos (V_m) y de mesoporos (V_M), y el radio medio de poros (r) se evaluaron según el procedimiento detallado en la literatura (Basso et al., 2002). Además, se calculó el tamaño medio de microporos, L_0 (en nm), empleando la ecuación de Stoeckli et al. (1990), donde $L_0 = 10.8 / (E_0 - 11.4)$, válida para valores de energía característica (E_0) en el rango comprendido entre 20 y 42 kJ/mol. El área externa (A_{EXT}), correspondiente a la superficie no microporosa, se evaluó mediante el método α_S (Carrot et al., 2006; Girgis et al., 2007). Además, se determinaron las características morfológicas de ambas muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Ensayos de remoción de AS:

Se obtuvieron las isothermas de adsorción de AS a partir de ensayos batch a temperatura ambiente, empleando dosis fijas de carbón y variando la concentración inicial del soluto en condiciones de pH y equilibrio pre-establecidas. Se usaron dosis de 0.5 g de carbón/100 mL de solución, concentraciones iniciales de AS en el rango de 10 a 200 ppm. La temperatura de operación fue de 30 °C con una velocidad de agitación del orden de 300 rpm y un tiempo de contacto de 48 h, período para el que se verificó el alcance del equilibrio. La concentración del soluto en solución se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda=297$ nm. Se aplicó el modelo de Langmuir a fin de representar las isothermas determinadas experimentalmente (Cooney, 1999).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización química del precursor empleado en la preparación de las muestras de carbón activado, mediante los análisis próximo y elemental.

Análisis próximo	% en peso, base seca	Análisis elemental	% en peso, base seca y libre de cenizas
Material volátil	75.4	C	47.1
Cenizas	2.4	H	6.2
Carbono fijo*	22.2	N	0.4
		O*	46.3

* Estimado por diferencia.

Tabla 1: Análisis próximo y elemental del precursor vinal.

El contenido de cenizas y la composición elemental del carbón activado desarrollado a partir de vinal y de la muestra comercial se detallan en la Tabla 2. Como puede apreciarse, el carbón preparado CV no posee S y presenta porcentajes de C y N menores que la muestra comercial CC. El contenido de hidrógeno y oxígeno que presenta la muestra preparada a partir de vinal, supera al contenido de la muestra comercial. El CV contiene más oxígeno debido, probablemente, al proceso de activación en flujo de aire, que involucra condiciones oxidantes severas.

La comparación de los resultados obtenidos para el CV respecto al precursor, indica que los porcentajes de H y O, en el carbón activado, son inferiores a los valores encontrados para el vinal, mientras que el contenido de C es netamente superior.

La tendencia señala que la activación química del vinal provoca su deshidratación y la liberación de volátiles, obteniéndose un producto enriquecido en carbono (Patrick, 1995).

Parámetro	CV	CC
Cenizas (%)	8	6
%C	81.1	89.4
%H	2.1	0.6
%N	0.3	0.6
%O*	16.5	8.9
%S	-	0.5

* Estimado por diferencia.

Tabla 2: Contenido de cenizas y análisis elemental del carbón activado preparado (CV) y comercial (CC).

En la Figura 1 se ilustran las isotermas de adsorción y desorción de N₂ (77 K) determinadas para los carbones activados CV y CC. Estas muestran los volúmenes de N₂ adsorbidos en función de la presión relativa, p/p_0 , siendo p_0 la presión de saturación.

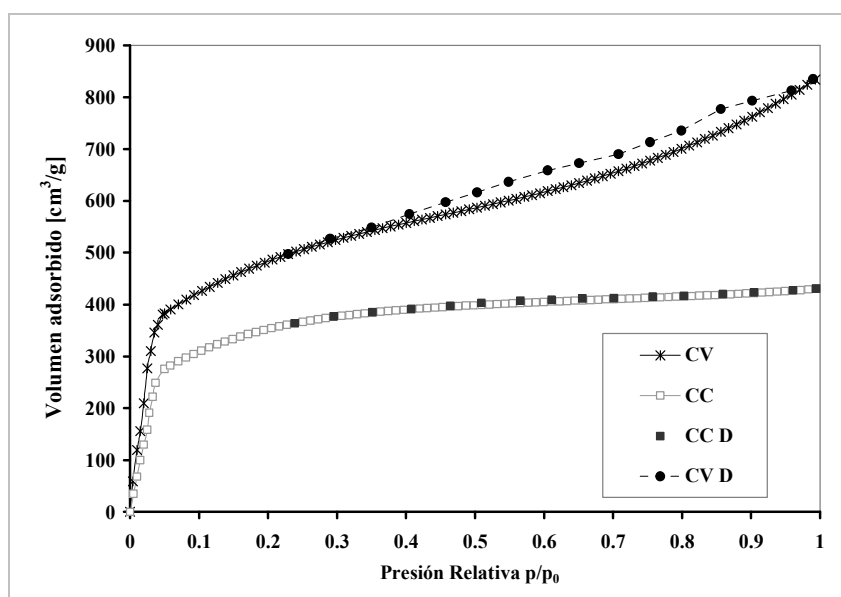


Figura 1: Isotermas de adsorción y desorción de N₂ (-196 °C) obtenidas para el carbón activado desarrollado a partir de vinal con flujo de aire (CV), y para la muestra comercial (CC)

Como puede apreciarse en la Figura 1, el volumen de N₂ adsorbido es mayor para el carbón activado desarrollado a partir del aserrín de vinal que para la muestra comercial en todo el rango de presiones relativas. La forma de la isoterma del CV indica, mayoritariamente, características intermedias entre las de tipo I y II de acuerdo a la clasificación de IUPAC. En cambio, el CC presentó un extendido plateau, característico de las isotermas de tipo I, indicando que este material es predominantemente microporoso.

Las características texturales del carbón activado desarrollado y el carbón comercial, se detallan en la Tabla 3. Los resultados evidencian que la muestra preparada a partir de vinal se caracteriza por presentar mayor superficie específica y volumen total de poros que la muestra comercial. Asimismo, si bien ambos carbones presentan una estructura microporosa, la contribución del volumen de microporos al volumen total es del 71 % para el carbón desarrollado, CV, mientras que para el carbón comercial, CC, dicha contribución es mayor, superando el 90 %.

El área externa se relaciona con el área no microporosa, es decir macroporos y, fundamentalmente, el área inter-intra partícula mesoporosa (Carrott et al., 2006). Como se observa en la Tabla 3, el elevado valor de área externa estimado para el CV indica la relevancia de la mesoporosidad. Para la muestra CC, el valor correspondiente al área externa es marcadamente más bajo y se encuentra en el rango de los valores que caracterizan a carbones activados conformados por estructura con microporos estrechos. Esto estaría de acuerdo con los valores de radio medio de poros (r), calculados para ambas muestras.

Además, el CV presentó valores de tamaño medio de microporos, L_0 , más elevados que la muestra comercial CC. Esto indica la presencia de estructuras microporosas con poros más anchos en la muestra desarrollada a partir de vinal, que en el carbón activado comercial.

Parámetro	CV	CC
S_{BET} (m^2/g)	1638	1200
A_{EXT} (m^2/g)	459	55
V_{T} (cm^3/g)	1.28	0.66
r (nm)	1.6	1.1
V_{m} (cm^3/g)	0.92	0.62
V_{M} (cm^3/g)	0.37	0.04
L_0 [Å]	8	5
$V_{0.1}/V_{0.95}$ [%]	53	73

Tabla 3: Propiedades texturales de los carbones activados preparados y la muestra comercial.

En la Tabla 3, se presenta también la relación entre el volumen adsorbido de nitrógeno a una presión relativa de 0.1 ($p/p_0 = 0.1$), y el valor correspondiente a 0.95 ($p/p_0 = 0.95$). Los resultados indican que el 53 % de los microporos desarrollados en la muestra CV tendría un tamaño hasta 7 Å (Girgis et al.; 2007). Para la muestra comercial, esta relación es del 73 %. En concordancia con la tendencia para L_0 , estos resultados también indican que la estructura del carbón activado desarrollado a partir de vinal presentaría poros más grandes que la muestra comercial y, además, que la distribución de tamaños es más heterogénea. En este sentido, los antecedentes de la literatura también señalan que una característica de los carbones desarrollados a partir de materiales lignocelulósicos, mediante activación química con ácido fosfórico, es la promoción de estructuras microporosas heterogéneas (Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso, 2004). Por otra parte, la caracterización textural correspondiente a la muestra comercial CC indicó una estructura altamente microporosa con tamaños de poros más pequeños.

En la Figura 2 se presenta el contenido de los grupos funcionales oxigenados ácidos / polarizables y grupos básicos presentes en la superficie del carbón activado desarrollado y la muestra comercial.

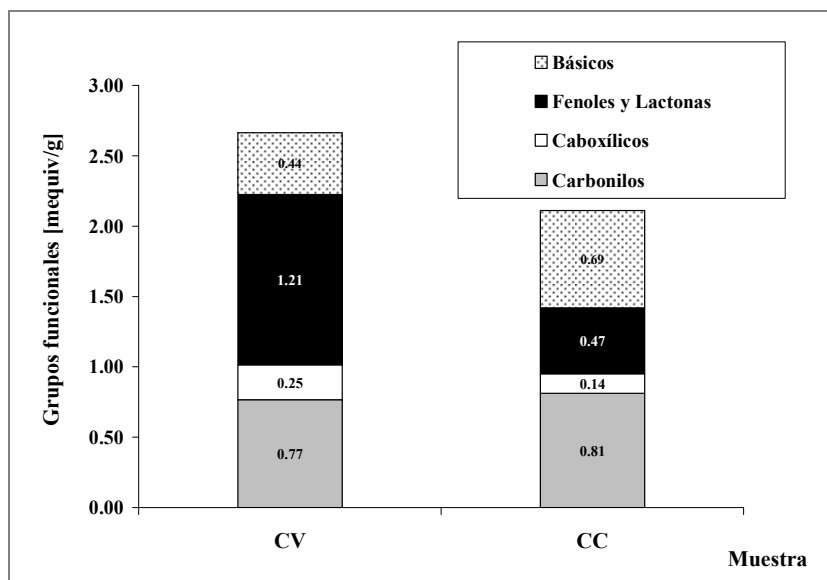


Figura 2: Contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables y grupos básicos presentes en la superficie del carbón activado preparado (CV) y la muestra comercial (CC).

Los resultados obtenidos indican que el contenido de grupos funcionales oxigenados totales del carbón activado desarrollado supera en más del 50% al contenido determinado para el carbón comercial. Además, el CV presenta un mayor contenido de grupos funcionales tipo fenoles, lactonas y carboxilos. En cambio, el contenido de grupos carbonilo determinados para el carbón activado desarrollado a partir de vinal es levemente inferior, al que presenta la muestra comercial. Por otro lado, el contenido de grupos básicos es claramente superior para la muestra CC. Las propiedades básicas de los carbones activados se atribuyen a la presencia de ciertos óxidos superficiales (éteres, estructuras del tipo γ -pirona) y a los sistemas de electrones π de los planos basales de los carbones activados, que se comportan como bases de Lewis. También, se asocian con la presencia de iones superóxido (O^{2-}), que actuarían como bases de Brønsted, suficientemente fuertes como para deprotonar ácidos aún más débiles que el agua.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para el precursor de vinal (*Prosopis ruscifolia*), el carbón activado desarrollado a partir del mismo, CV, y la muestra comercial, CC, se presentan en las Figuras 3.a, 3.b y 3.c respectivamente.

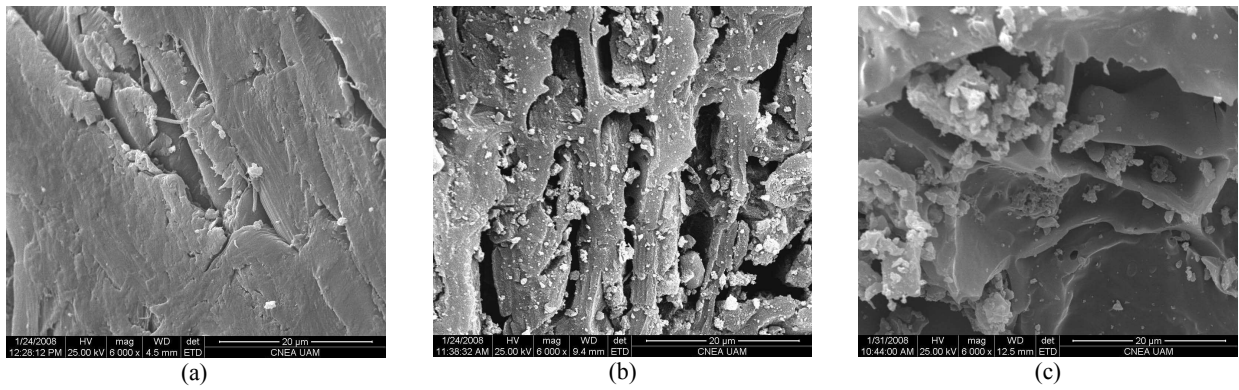


Figura 3: Micrografías SEM de la sección transversal de vinal empleada como precursor en la síntesis de los carbones activado (a), del carbón activado desarrollado a partir de *Prosopis Ruscifolia* bajo flujo de aire, CV, (b) y del carbón activado comercial, CC, (c). Magnificación: $\times 6000$.

En la Figura 3.a, puede apreciarse la estructura compacta del precursor de vinal. Se observa la estructura celulósica correspondiente a las fibrotraqueidas y el radio leñoso multiseriado, mientras que no pueden apreciarse los vasos ni las células correspondientes al parénquima longitudinal.

En la Figura 3.b se puede observar que la estructura original del precursor ha colapsado como resultado de la deformación de los elementos vasculares del precursor. Estos presentan forma achatada o elíptica y tamaño variado, con superficies onduladas y una gran cantidad de depósitos carbonosos de distintos tamaños. La superficie de la muestra CV evidencia las modificaciones sufridas por el material, posiblemente como consecuencia de la gasificación producida debido a las condiciones oxidantes severas empleadas en la síntesis del mismo.

En la Figura 3.c se detectan elementos correspondientes a un precursor de origen lignocelulósico. También, se pueden observar algunas cavidades, rodeadas por paredes en cuya superficie irregular se aprecian numerosos quiebres y escisiones. Además, en la superficie externa del carbón activado comercial se observan agregados de partículas de forma y tamaño desigual sobre las paredes lisas de los vasos, que podrían resultar de la descomposición térmica y/o fragmentación de las paredes del precursor, como así también de la eventual condensación de material carbonoso.

Las isotermas de adsorción de ácido salicílico para ambos carbones y su representación mediante el modelo de Langmuir se ilustra en la Figura 4.

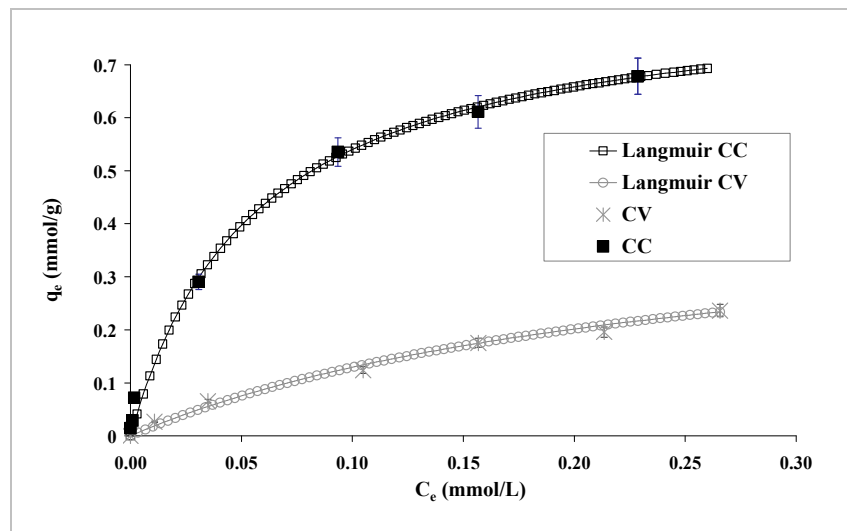


Figura 4: Isotermas de adsorción de AS para el carbón activado desarrollado (CV) y la muestra comercial (CC). Aplicación del modelo de Langmuir.

En la Figura 4 se puede apreciar que el carbón activado comercial, CC, exhibió una capacidad de adsorción de AS muy superior al presentado por la muestra CV.

Con el propósito de describir las isotermas de adsorción se aplicó el modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{K_L \cdot X_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

donde: X_m y K_L son los parámetros característicos del modelo de Langmuir relacionados con la máxima capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente. Los parámetros característicos del modelo aplicado se estimaron mediante análisis de regresión no lineal y para evaluar la bondad de ajuste se calculó la desviación estándar (s).

Los valores de los parámetros característicos de las isothermas del modelo de Langmuir, conjuntamente con los valores correspondientes al coeficiente de correlación (R^2) se presentan en la Tabla 4.

Parámetro	CV	CC
X_m [mmol/g]	0.46	0.84
K_L [L/mmol]	3.9	17.9
s [%]	0.8	2.1
R^2	0.99	0.99

Tabla 4: Parámetros característicos de las isothermas modelo de Langmuir estimados para la adsorción del AS.

Puede apreciarse que el modelo describe satisfactoriamente las isothermas en todos los casos. La máxima capacidad de adsorción estimada de AS para la muestra comercial, casi duplica el valor correspondiente al carbón activado desarrollado a partir de vinal, CV. A partir de estos resultados, se puede inferir que la estructura porosa más desarrollada del CV no ejerce una influencia preponderante en la adsorción del AS pero que el contenido de grupos superficiales con características básicas, es relevante en la adsorción de ácido salicílico.

CONCLUSIONES

Los resultados evidencian que los grupos funcionales superficiales ejercen una marcada incidencia sobre la performance de los carbones activados en la adsorción de ácido salicílico, superando a la de sus propiedades texturales. La muestra comercial presentó una capacidad de adsorción de ácido salicílico superior, a la determinada para la muestra desarrollada a partir de vinal mediante el proceso de activación con ácido fosfórico, atribuible a la mayor presencia de grupos funcionales básicos en la superficie del carbón activado comercial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 11220090100183) y de la Universidad de Buenos Aires (B041, X374 y 20020100100785).

REFERENCIAS

- Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2002). Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) ions from dilute aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 2, 180-189.
- Blanco Castro J., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4166-4172.
- Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Mourão P.A.M. (2006). Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 75, 120.
- Cooney D.O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRS Press LLC, USA.
- de Celis J.P., Amdaio N.E., Cukierman A.L. (2009). *In situ* modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *J. Haz. Mat.* 161, 217-223.
- Girgis B.S., Attia A.A., Fathy N.A. (2007). Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299, 79.
- Huerta-Fontela M., Galceran M.T., Ventura F. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research* 45, 1432-1442.
- Molina-Sabio M. y Rodríguez-Reinoso F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15-25.
- Patrick J.W. (1995). *Porosity in Carbons*, Halsted Press, UK.
- Stoekli H.F., Rebstein P., Ballerini L. (1990). On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. *Carbon*, 28(6), 907.

ABSTRACT

Adsorption capacity of salicylic acid for activated carbon developed from sawdust of vinal wood by the chemical activation process with phosphoric acid, operating under a flow of air and moderate experimental conditions, is investigated. It is compared with that determined for a commercial sample. Adsorption assays are carried out using dilute aqueous solutions employed as models of water polluted with metabolites. The developed carbon show values of specific surface and total pore volumes ($1638 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.28 \text{ cm}^3/\text{g}$) higher than those corresponding to the commercial sample ($1200 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.66 \text{ cm}^3/\text{g}$). However, the developed carbon shows removal effectiveness lower than that attained by the commercial sample. This behaviour is attributed to the lower total content of basic functional groups present on the surface of the developed carbon, which should exert a predominant incidence on the adsorption capacity of both samples.

Keywords: activated carbon; wastewater; salicylic acid; metabolites