

CONVERSIÓN DE DOS SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES EN CARBONES ACTIVADOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CINC

Carla M. Troccoli, M. Eva Ramos, Pablo Bonelli, Ana Lea Cukierman

Programa 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, Intendente Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria, C1428BGA Buenos Aires, Argentina. FAX: 54-11-45763366, TE: 54-11-45763383, e-mail:analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se estudia la factibilidad de convertir dos abundantes subproductos agroindustriales, palos de yerba mate (*Ilex paraguayensis*) y cáscaras de semillas de girasol (*Helianthus annuus*), en adsorbentes específicos para la remoción de metales tóxicos presentes en aguas contaminadas en bajas concentraciones. Se preparan carbones activados mediante el proceso de activación química empleando una solución de H_3PO_4 como agente activante y condiciones controladas de operación. Se determinan el rendimiento, las características texturales y la performance de adsorción de iones cinc de los carbones activados resultantes. Para ambos precursores, se alcanzan rendimientos mayores al 40% y los carbones activados obtenidos presentan un área superficial específica superior a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, comparable a la de un carbón activado comercial utilizado como referencia en los ensayos de adsorción. El carbón activado derivado de los palos de yerba mate resulta el más efectivo para la adsorción de cinc a partir de soluciones acuosas diluidas empleadas como modelo.

Palabras claves: carbones activados, remoción de metales pesados, biomasa agroindustrial

INTRODUCCIÓN

Las industrias dedicadas a la manufactura de latón, bronce, metales galvanizados, pinturas, entre otras, producen efluentes con altas concentraciones de cinc, además de otras especies nocivas para la salud humana y el medio ambiente, como cromo, cadmio. La ingesta de cinc en cantidades superiores a los niveles de admisibilidad permitidos, puede producir anemia, daño en el páncreas y el riñón, e incluso infertilidad. Debido a los perjuicios asociados al consumo de este metal, es de gran interés ecológico el tratamiento de dichos efluentes (ATRDS, 2003).

Se han propuesto diferentes métodos para remover metales pesados de sistemas acuáticos (Corapcioglu y Huang, 1987). Entre ellos, la adsorción empleando carbones activados (CAs) resulta una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas contaminadas con pequeñas cantidades de metales tóxicos y su aplicación ha sido especialmente recomendada a fin de alcanzar los límites de admisibilidad establecidos por los entes reguladores (Cooney, 1999; EPA, 2000). Si bien el empleo de carbones activados para la remoción de compuestos orgánicos en fase líquida es de larga data, la utilización de estos adsorbentes en la eliminación de iones metálicos presentes en el agua en bajas concentraciones, es relativamente más reciente.

Los precursores convencionalmente utilizados en la manufactura de carbones activados comerciales son, entre otros, maderas duras, cáscaras de coco, carbones minerales de distinto rango y algunos polímeros (Patrick, 1995). En los últimos años, se ha investigado la posibilidad de utilizar subproductos agroindustriales como precursores para la obtención de CAs especialmente aptos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, debido a su abundancia, amplia disponibilidad y bajo costo (Toles et al., 2000). Su conversión en productos de utilidad contribuye, además, a remediar algunos problemas de contaminación del medio ambiente, derivados de la acumulación de estos residuos. En particular, los palos de yerba mate, remanentes de la elaboración de este producto, y las cáscaras de semillas de girasol constituyen materias primas atractivas, en nuestro país, para su potencial conversión en CAs.

Asimismo, se ha acrecentado la utilización del proceso de activación química empleando H_3PO_4 como agente activante, por presentar varias ventajas comparativas para la conversión de materiales lignocelulósicos en carbones activados, respecto al proceso más convencional, denominado activación "física" o térmica (Rodríguez Reinoso 2002). Estas se pueden resumir en: una única etapa de tratamiento térmico, menores temperaturas, mayores rendimientos y menores costos operativos.

En el presente trabajo, se estudia la factibilidad de desarrollar CAs a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol utilizando el proceso de activación química y una solución de H_3PO_4 como agente activante, para su aplicación específica en la remoción de iones cinc a partir de soluciones diluidas empleadas como modelo de aguas contaminadas con pequeñas cantidades de esta especie metálica.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizan como precursores palos de yerba mate, suministrados por la empresa Mate Larangeira Mendes S.A., que comercializa la marca "Cruz de Malta" y cáscaras de semillas de girasol, provistas por la empresa Germaiz S.A. Con fines comparativos, se emplea un carbón activado comercial. En la Tabla 1 se presenta el análisis próximo de los dos precursores empleados para la preparación de los CAs. A fin de obtener una granulometría adecuada, los palos de yerba mate y las cáscaras de semillas de girasol se muelen y tamizan, seleccionando partículas de diámetro entre 0.5 y 1 mm. Se impregnan 10 g de cada precursor acondicionado con 30 ml de una solución de H_3PO_4 50% p/p, y se tratan en estufa a 100 °C durante 2 horas. Luego, cada precursor impregnado se trata térmicamente, en atmósfera restringida de O_2 , en un reactor de acero inoxidable calefaccionado con un horno eléctrico a una velocidad de 3 °C/min hasta una temperatura final de 500 °C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Además, se preparan carbones activados a partir de cáscaras de semilla de girasol prolongando el tiempo de tratamiento térmico a 500 °C (60 minutos). Las muestras se lavan primero con NaOH 0.1N y luego con agua caliente a 80 °C hasta alcanzar pH neutro en las aguas de lavado. Se realiza un ensayo para constatar la ausencia de fosfatos en las muestras (Toles et al., 2000). Finalmente, las muestras lavadas se llevan a peso constante en estufa a 100 °C .

Muestra	Palos de yerba mate	Cáscaras de semillas de girasol (*)
Volátiles %	72.1	76.2
Cenizas %	3.1	4.0
Carbono fijo %	24.8	19.8

Tabla 1 Análisis próximo, en base seca, de los precursores empleados en la preparación de los carbones activados
(*) Demirbas y Akdeniz, 2002

Los carbones activados preparados a partir de palos de yerba mate se designan como CAY, mientras que aquellos obtenidos a partir de cáscaras de semillas de girasol para tiempos de tratamiento térmico de 30 y 60 minutos se denominan CAG30 y CAG60, respectivamente. El carbón activado comercial se abrevia con el acrónimo CAC.

La caracterización textural de los CAs se lleva a cabo mediante la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C), en un sortómetro Micromeritics Gemini 2360.

Para determinar la performance de adsorción de metales pesados de los carbones activados preparados y del carbón comercial, se contactan 0.5 g de adsorbente con 100 ml de una solución de Zn (II) de 20 ppm, preparada a partir de una solución madre de $Zn(NO_3)_2$. Las suspensiones se someten a agitación durante un período suficientemente prolongado para asegurar condiciones de equilibrio (24 horas).

La concentración de Zn(II) en solución se determina utilizando una técnica colorimétrica basada en la formación del complejo Zn-ditizona a pH = 5.5 (Sandell, 1959). La absorbancia se mide con un espectrofotómetro a longitud de onda 510 nm, y se calcula el porcentaje de Zn (II) adsorbido como la diferencia entre las concentraciones final e inicial, respecto de la concentración inicial.

Además, con el propósito de examinar el efecto de la impregnación con H_3PO_4 sobre el comportamiento térmico de los palos de yerba mate y las cáscaras de semillas de girasol, se realizan mediciones mediante análisis termogravimétrico no isotérmico empleando los precursores vírgenes e impregnados con la solución ácida. Las experiencias se llevan a cabo en una termobalanza Netzch STA 409, provista con un sistema de adquisición de datos. Se utilizan 10 mg de muestra y se calienta a una velocidad de 10 °C/min desde temperatura ambiente a 500 °C, operando bajo atmósfera inerte.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1 y 2 se presentan, en forma comparativa, las curvas termogravimétricas del comportamiento térmico de los palos de yerba mate y las cáscaras de semillas de girasol, sin tratar e impregnados con solución de H_3PO_4 , respectivamente. Estas figuras muestran la variación de la fracción másica ($W = m/m_0$), siendo m y m_0 , las masas instantáneas e inicial del sólido, con la temperatura.

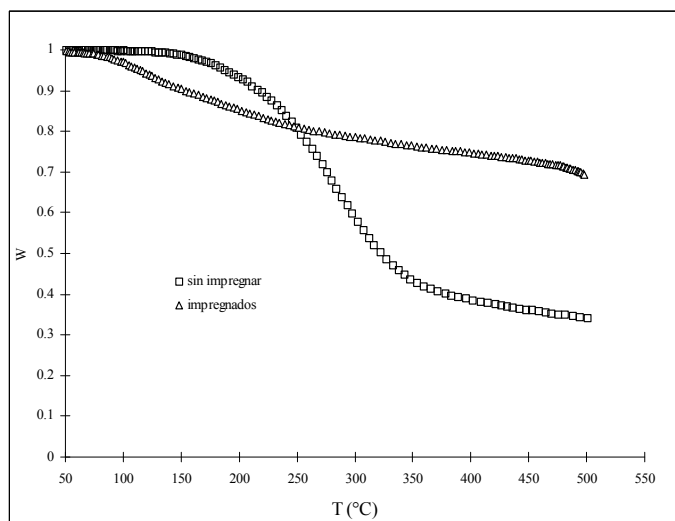


Figura 1 Efecto de la impregnación con H_3PO_4 sobre el comportamiento térmico de los palos de yerba mate.

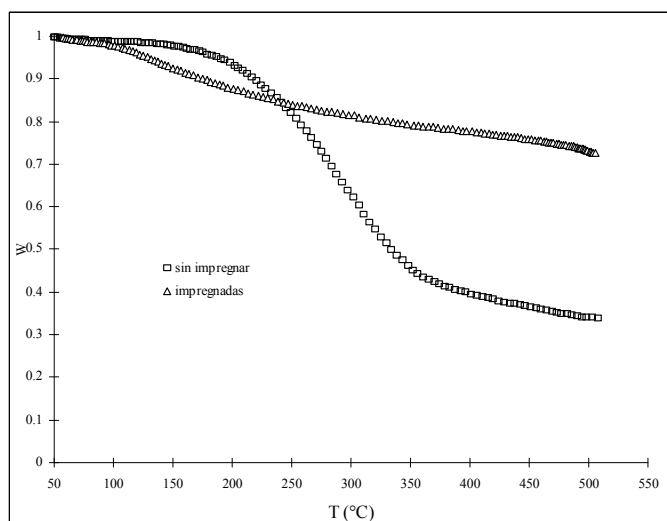


Figura 2 Efecto de la impregnación con H_3PO_4 sobre el comportamiento térmico de las cáscaras de semillas de girasol.

Como puede apreciarse en las Figuras 1 y 2, la impregnación con ácido fosfórico modifica el comportamiento térmico de ambos precursores. La degradación térmica de los precursores sin tratar comienza a temperaturas de alrededor de 150 °C y la principal pérdida de masa ocurre en un intervalo estrecho de temperaturas, entre 200 °C y 350 °C. A temperaturas superiores, la degradación de los precursores continúa, pero a menor velocidad. En cambio, para ambos precursores impregnados con ácido fosfórico, la degradación se produce en forma continua en todo el rango de temperaturas, inclusive a temperaturas inferiores a 150 °C, para las que no se detectan variaciones de la masa de los precursores sin tratar. La fracción másica a 500 °C para los dos precursores impregnados es considerablemente mayor ($W \approx 0.7$) que las alcanzadas por los materiales sin impregnar a la misma temperatura ($W \approx 0.34$). El efecto de la impregnación de los palos de yerba mate y las cáscaras de semillas de girasol con ácido fosfórico concuerda con el encontrado para otros precursores lignocelulósicos (Girgis et Ishak, 1994; Basso et al., 2005). Este puede atribuirse a que el ácido cataliza la degradación térmica de los principales biopolímeros constituyentes de este tipo de materiales (celulosa, hemicelulosa y lignina), conduciendo a liberación de compuestos volátiles a menores temperaturas que para los precursores vírgenes y a la recombinación de los fragmentos biopoliméricos resultantes por medio de reacciones de entrecruzamiento, que favorecerían la retención de compuestos de bajo peso molecular en la fase sólida incrementándose, por consiguiente, el rendimiento del producto sólido remanente respecto al obtenido a partir de los precursores sin impregnar. (Vernersson et al., 2002).

En la Figura 3, se presentan las isotermas de adsorción de N_2 de los distintos CAs preparados y del carbón activado comercial. Se representa el volumen de nitrógeno adsorbido, en CNTP, por unidad de masa de muestra, en función de la presión relativa ($p_{rel} = p/p_0$, siendo p la presión del equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo (-196°C)).

Se aplica el modelo de adsorción en multicapas Brunauer, Emmett y Teller (BET) con el objeto de evaluar el área específica (S_{BET}), y el volumen total de poros (V_{poro}), que corresponde al volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p_{rel} \sim 1$). El radio medio de poro se obtiene a partir de la siguiente ecuación: $r_m = 2Vt/S_{BET}$, asumiendo que los poros son paralelos y cilíndricos (Allen, 1997). Los resultados se detallan en la Tabla 2.

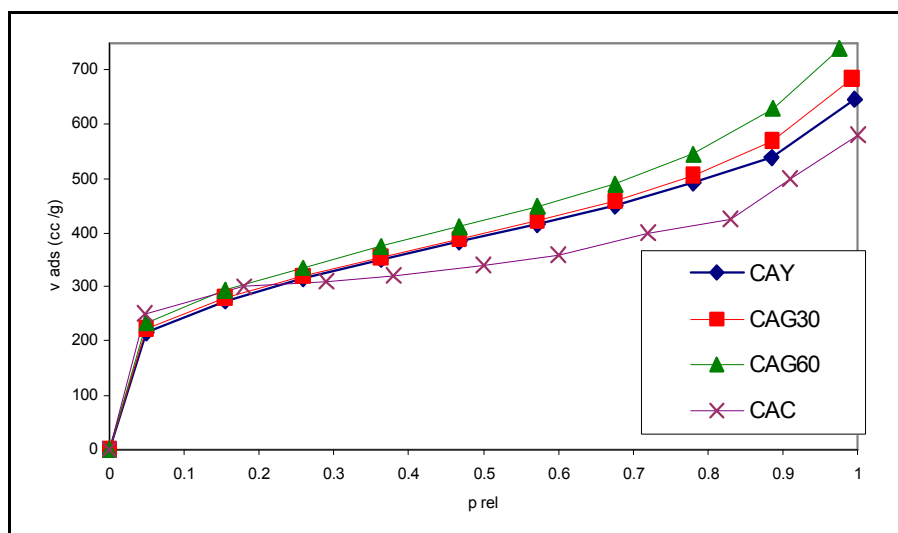


Figura 3 Isotermas de adsorción de N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) obtenidas para los carbonos activados desarrollados a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol y para el carbón activado comercial.

Muestra	CAY	CAG30	CAG60	CAC
S_{BET} (m^2/g)	1041	1053	1107	1043
V_{poro} (cm^3/g)	1.0	1.1	1.1	0.9
$V_{microporos}$ (cm^3/g)	0.55	0.55	0.58	0.53
r_m (Å)	19	21	20	17

Tabla 2 Características texturales de los carbonos activados preparados a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol y del carbón activado comercial

Como se observa en la Figura 3, las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenidas para los carbonos activados preparados a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol muestran características entre las de tipo I y II (según la clasificación IUPAC).

La porosidad desarrollada en los carbonos activados está relacionada con las alteraciones químicas, texturales y morfológicas provocadas por el H_3PO_4 sobre el precursor durante la activación. Estas alteraciones resultan de la ruptura de los enlaces a bajas temperaturas y del entrecruzamiento de los fragmentos resultantes con el ácido formando nuevos compuestos. Estos entrecruzamientos conducen a un proceso de dilatación, formándose una matriz rígida en estado expandido y con una estructura porosa notablemente desarrollada, luego de la remoción del agente activante en la etapa de lavado (Jagtoyen y Debyshire, 1998; Blanco Castro et al., 2000).

Los carbonos preparados a partir de los dos precursores, muestran valores similares y elevados de área superficial BET y de volumen total de poros, comparables también a los del CAC. Todos los carbonos activados preparados y el carbón activado comercial presentan valores similares de volumen de microporos y de radio medio de poro.

No se observan diferencias considerables en el área superficial específica al aumentar el tiempo de activación de 30 a 60 minutos en los carbonos activados preparados a partir de semillas de girasol. Esto indica que, en 30 minutos de tratamiento térmico, se desarrolla totalmente la estructura porosa final y un mayor tiempo de tratamiento térmico no afecta notablemente las características texturales del adsorbente obtenido.

En la Figura 4, se presentan los rendimientos globales alcanzados en cada caso, calculados a partir de las diferencias de peso entre el precursor y el carbón activado obtenido.

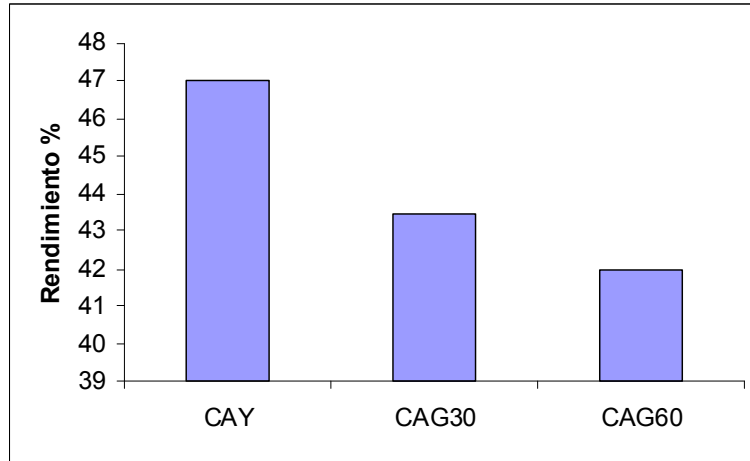


Figura 4 Rendimientos alcanzados para los carbones activados preparados a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semilla de girasol.

Para todos los CAs, los rendimientos globales alcanzados son similares a los que se encuentran en bibliografía (Kratochvil y Volesky, 1998). El carbón activado preparado a partir de palos de yerba es el que presenta el mayor rendimiento.

A su vez, CAG60 presenta un rendimiento algo menor que CAG30. Esto puede deberse a que al prolongar el tiempo de activación, se produce una mayor pérdida de compuestos volátiles, conduciendo a menores rendimientos. Dado que no existen diferencias notables en el área superficial específica y el volumen total de poros de los carbones activados CAG30 y CAG60, el tiempo de activación más adecuado para este precursor resulta 30 minutos, ya que se alcanza un mayor rendimiento con un menor costo energético.

En la Figura 5, se presenta el porcentaje de iones Zn(II) adsorbido por los CAs preparados y el carbón activado comercial.

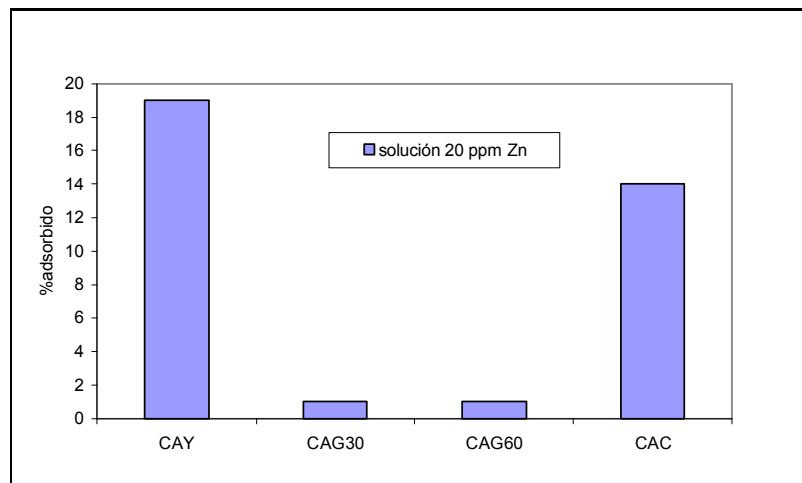


Figura 5 Adsorción de iones Zn(II) en el equilibrio a partir de una solución de 20 ppm para los carbones activados desarrollados a partir de palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol, y el carbón activado comercial. Condiciones empleadas: temperatura ambiente, masa de adsorbente = 0.5 g.

El carbón activado preparado a partir de palos de yerba mate presenta la mayor efectividad en la remoción de iones cinc de soluciones acuosas diluidas. Su performance adsorptiva es superior a la del carbón activado comercial utilizado como referencia en las condiciones experimentales empleadas. Los dos carbones activados preparados a partir de cáscaras de semillas de girasol (CAG30 y CAG60) muestran baja adsorción de cinc, a pesar de que ambos poseen alta área específica, similar a la del carbón activado preparado a partir de palos de yerba mate, por lo que su uso no resultaría recomendable para esta aplicación específica. Estos resultados sugieren que los grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en la superficie de los carbones activados ejercerían un efecto predominante en la remoción de los iones metálicos. (Toles *et al.*, 2000, Basso *et al.*, 2002)

Los resultados obtenidos indican que el carbón activado preparado a partir de palos de yerba mate puede ser utilizado como adsorbente para la remoción efectiva de iones Zn (II) de soluciones acuosas, si bien se requerirían mayores dosis de adsorbente que las empleadas en este trabajo para alcanzar una remoción completa.

CONCLUSIONES

A partir de ambos subproductos agroindustriales, palos de yerba mate y cáscaras de semillas de girasol, se obtuvieron carbones activados con características texturales (áreas superficiales BET y volumen total de poro de alrededor de 1000 m²/g y 1cm³/g, respectivamente) comparables a las de un carbón comercial de buena calidad y con rendimientos superiores al 40%.

Para los carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de semillas de girasol, la prolongación del tiempo de activación no condujo a una mejora considerable en el área BET desarrollada.

El carbón activado preparado a partir de palos de yerba mate resulta el más efectivo para la remoción de iones Zn (II) en solución acuosa en baja concentración, mostrando un porcentaje de adsorción superior al correspondiente al carbón comercial utilizado como referencia, para las mismas condiciones experimentales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su reconocimiento a la Universidad de Buenos Aires, CONICET y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero para la realización del presente estudio. Asimismo, agradecen la donación de los materiales empleados como precursores a las empresas Germaiz S.A. y Mate Larangeira Mendes S.A.

REFERENCIAS

- Allen T. (1997) Particle Size Measurement, 5ª edición, pp. 104-110. Chapman & Hall, New York.
- ATSDR Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2003. Reseña Toxicológica del Cinc (versión para comentario público) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- Basso M.C., Cerella E.G. Cukierman A.I. Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium (II) and Nickel (II) Ions from Dilute Aqueous Solutions (2002). Ind. ENG. Chem. 41,180-189.
- Basso M.C., Cerella E.G., Buonomo E.L., Bonelli P.R. y Cukierman A.I. Thermochemical conversion of *Arundo donax* into useful solid products, Energy Sources, en prensa.
- Blanco Castro J.; Bonelli P.R.; Cerella E.G.; Cukierman A.L. (2000) Phosphoric acid activation of agriculture residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. Industrial Engineering Chemistry Research, 39, 4166-4172.
- Cooney, D.O (1999) Adsorption Design for Wastewater Treatment. CRC Press LLC: Boca Raton, Florida.
- Corapcioglu, M.O; Huang, C.P. (1987) The adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. Water Res., 21, 1031-1036.
- Demirbas A., Akdeniz F. (2002) Fuel analyses of selected oilseed shells and supercritical fluid extraction in alkali medium. Energy Conversion and Management, 43, 1977-1984.
- EPA, United States Environmental Protection Agency, 2000. Wastewater Technology fact sheet. Granular activated carbon adsorption and regeneration. EPA 832-F-00-017.
- Girgis B.S.; Ishak, M.F. (1999) Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. Mater. Lett., 39, 107-112.
- Jagtoyen M.; Derbyshire F. (1998) Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. Carbon, 36, 1085-1097.
- Kratochvil D., Volesky B. (1998) Advances in the Biosorption of heavy metals. Trends in Biotechnology 16, 291-300.
- Patrick, J., 1995. Porosity in Carbons, John Wiley & Sons Inc: London, 1195.
- Rodríguez Reinoso, F. (2002). Production and application of activated carbon, en Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH, 1766-1827.
- Sandell E. B. (1959). Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3ª edición, pp.442 y sigs. Wiley Interscience, New York.
- Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M. (1997) Granular activated Carbon from nutshells for uptake of metals and organic compounds. Carbon, 35, 1407-1413.
- Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M.; Wartelle, L.H.(2000) Acid Activated carbons from almond shells physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. Bioresource. Technol., 71,87-92.
- Vernersson T., Bonelli P.B., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2002) *Arundo donax* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. Bioresource Technology, 83, 95-104

ABSTRACT

In this work the feasibility of preparing activated carbons from two abundant agro industrial by-products, yerba mate (*Ilex paraguayensis*) sticks and sunflower (*Helianthus annuus*) seed hulls, for the specific removal of toxic metals from contaminated water with low concentrations of these species, is studied. Activated carbons are prepared by chemical activation using phosphoric acid as activating agent under controlled operation conditions. Yield, textural characteristics, and the performance of the developed activated carbons in adsorbing zinc ions from dilute aqueous solutions, are examined. Specific surface areas higher than 1000 m²/g, similar to that of a commercial activated carbon used as reference in adsorption assays, and yields higher than 40%, are obtained. The activated carbon prepared from the yerba mate sticks shows the best performance in removing zinc ions from dilute aqueous solutions used as models.