

REMOCION DE COBRE Y CADMIO MEDIANTE ADSORCION CON CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS EN DIFERENTES ATMOSFERAS DE ACTIVACIÓN

J.P. de Celis, M.S. Villaverde, P. R. Bonelli, N.E. Amadeo, A.L. 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. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.

Laboratorio de Procesos Catalíticos - Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.

Departamento de Tecnología Farmacéutica - Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad de Buenos Aires. Junín 956 (C1113AAD). Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se estudia la capacidad de adsorción de metales tóxicos de carbones activados desarrollados a partir de aserrín de una especie nativa de la región chaqueña mediante el proceso de activación química, empleando solución de ácido fosfórico, condiciones experimentales moderadas, y atmósfera auto-generada o con flujo de aire. Esta se compara con la de una muestra comercial. Se realizan ensayos de adsorción utilizando soluciones diluidas de cadmio y cobre como modelo de aguas contaminadas. Los carbones desarrollados en atmósfera auto-generada presentan altos valores de área específica y volumen total de poros ($2281 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$), mayores a los obtenidos con flujo aire ($1638 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$). El carbón desarrollado con flujo de aire muestra una efectividad de remoción superior al obtenido en atmósfera auto-generada y al carbón comercial. Esta tendencia se atribuye al mayor contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables presentes en su superficie, que ejercerían una incidencia predominante sobre la capacidad de adsorción de todas las muestras.

Palabras clave: carbón activado; aguas contaminadas; metales tóxicos

INTRODUCCION

La presencia de metales pesados en las aguas residuales de muchas industrias como las del automóvil, metalúrgicas con procesos de galvanoplastia, textiles, curtiembres y refinerías, son bien conocidas por producir descargas directas al medio ambiente de elevada toxicidad. Las actividades mineras también pueden provocar la contaminación de ríos y aguas subterráneas con dichos metales.

Si bien se requieren pequeñas trazas de ciertos metales, del orden de μg /litro para la actividad biológica de algunos organismos vivos, cuando la concentración de éstos es del orden de ppm pueden resultar tóxicos para la mayoría de ellos, debido a la inhibición irreversible de la acción enzimática. (Yunus et al, 2007) Entre estos metales, el cobre posee un papel biológico relevante en el proceso de fotosíntesis de las plantas y es importante para los seres humanos en la formación de los huesos y en la síntesis de la hemoglobina. La ingestión de niveles altos de cobre puede producir náusea, vómitos y diarrea. Las concentraciones muy altas de cobre pueden dañar el hígado, los riñones y pueden causar la muerte.

El cadmio es un elemento no esencial, muy tóxico y no se le conoce una función fisiológica en los seres vivos. La exposición prolongada puede afectar el sistema pulmonar, los riñones y probablemente es una sustancia carcinógena para los seres humanos.

La adsorción es un método muy importante para la remoción de contaminantes y el carbón activado es un producto de difundida y versátil aplicación en numerosos procesos industriales. Su consumo se ha incrementado considerablemente en los últimos años, debido a su creciente empleo en problemas de impacto ambiental adverso. Entre éstos, la contaminación de los cursos de agua con metales tóxicos representa una severa amenaza, ya que los mismos tienden a acumularse en las especies vivientes y se magnifican a través de toda la cadena alimenticia.

La adsorción de metales tóxicos presentes en bajas concentraciones en aguas contaminadas empleando carbones activados ha demostrado ser un proceso eficiente para el tratamiento de las mismas en gran escala, y ha sido especialmente recomendado por organismos internacionales (Cooney, 1999; U.S.EPA, 2000). Como consecuencia, se ha originado un renovado interés en el desarrollo de carbones activados con alta capacidad de remoción de metales tóxicos de aguas contaminadas, a partir de nuevos precursores, económicos, renovables y de segura disponibilidad, y estrategias de activación. Al respecto, el proceso de activación química empleando soluciones de ácido fosfórico como agente activante presenta varias ventajas comparativas respecto al método de activación "física". Este permite alcanzar mayores rendimientos y flexibilidad en las variables de operación, involucra menores temperaturas de tratamiento térmico, con la consecuente reducción de consumos energéticos, y es posible recuperar el ácido mediante extracción multi-etapas (Patrick, 1995).

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 (Toles et al., 1999; Basso et al., 2002) se ha señalado la relevancia de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados en la adsorción de especies metálicas.

En este contexto, en el presente trabajo, se desarrollan carbones activados empleando, como precursor, aserrín de una especie nativa de la región chaqueña argentina *Prosopis ruscifolia*, más conocida como vinal. Este árbol invasor, que afecta a pastizales utilizados para el pastoreo y chacras abandonadas, dejó de ser considerado plaga nacional, ya que podría ser un recurso útil para la industria forestal.

PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo 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.

La preparación de los carbones activados se llevó a cabo mediante el proceso de activación química, impregnando el vinal con una 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 100 °C, se ubicó en un reactor de lecho fijo calentándolo con una rampa de velocidad de 3°C/min hasta alcanzar una temperatura final de 450 °C. Esta temperatura se mantuvo durante treinta minutos. En este proceso se utilizaron dos ambientes de activación diferentes, atmósfera auto-generada (CAA) y con flujo de aire (CAF). Posteriormente, se procedió al lavado y secado del producto obtenido, con un rendimiento global del 40%. 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; Vernersson et al., 2002; Basso et al., 2002).

La composición química de los carbones activados desarrollados a partir de aserrín de vinal y la muestra comercial se llevó a cabo mediante análisis elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. La caracterización textural de las muestras se realizó mediante la determinación de las isotermas de adsorción de N_2 (-196 °C), empleando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}) de los carbones activados. El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0=0.99$). La estimación del volumen de microporos (V_m) se realizó aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevitch; el volumen de mesoporos (V_M) se obtuvo por diferencia. El radio medio de poro (r) se calculó a partir de: $r = 2V_T/S_{BET}$ (Gregg and Sing, 1982).

Se determinó el contenido total e individual de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables de la superficie de los carbones activados utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (Basso et al., 2002). Además, se examinaron las muestras de los carbones activados preparados en las diferentes atmósferas y la muestra comercial mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Este análisis permite complementar la identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados.

Cada muestra de carbón activado, finamente molido, se secó en estufa a 110 °C hasta peso constante. Estas se mezclaron con bromuro de potasio (KBr) en una proporción de 1:100, prensando hasta obtener discos de aproximadamente 10 mm de diámetro. Sobre estos últimos, se registraron los espectros por transmitancia, en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} , usando un equipo Nicolet Magna IR 550. Antes de cada medición, se corrigió en forma automática la línea de base.

Se examinó comparativamente la capacidad de adsorción de cadmio y cobre de los carbones preparados y la muestra comercial. Para ello se utilizaron soluciones acuosas de iones Cd (II) y Cu (II) con una concentración de 20 mg/litro (20 ppm) como contaminantes modelo. Las experiencias consistieron en contactar una masa fija de cada muestra (0.2 g) con 100 mL de cada solución. Las suspensiones se agitaron a temperatura constante por un período prolongado (24 h), para el cual se constató previamente que se alcanzaban condiciones de equilibrio. La temperatura de operación fue de 28 °C y el pH de 6, usando partículas de diámetro promedio de 325 μm . La variación en la concentración de Cd (II) de las soluciones debida a la adsorción se determinó por medio de un electrodo de ión selectivo, mientras que para la solución de Cu (II) se determinó mediante espectrofotometría UV-visible, según una técnica descrita en la literatura (ASTM D 1688-68).

RESULTADOS Y DISCUSION

La caracterización química del precursor, empleado en la preparación de las muestras de carbón activado, se llevó a cabo mediante los análisis próximo, según normas ASTM, y elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos.

El contenido de cenizas y la composición elemental de los carbones activados desarrollados a partir del vinal y de la muestra comercial se detallan en la Tabla 2. Como puede apreciarse, los carbones preparados CAA y CAF no poseen S y presentan porcentajes de C y N menores que la muestra comercial CAC. El contenido de hidrógeno es similar para ambas muestras preparadas a partir de vinal, superando ambas el contenido de la muestra comercial. El CAF contiene más oxígeno que los carbones CAA y CAC, debido probablemente al proceso de activación en flujo de aire, que involucra condiciones oxidantes severas.

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.

La comparación de los resultados obtenidos para el CAA y el CAF con los del precursor, indica que el contenido de H y O en ambos carbones activados 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	CAA	CAF	CAC
Cenizas (%)	3	8	6
%C	88.0	81.1	89.4
%H	2.4	2.1	0.6
%N	0.2	0.3	0.6
%O*	9.4	16.5	8.9
%S	-	-	0.5

* Estimado por diferencia.

Tabla 2: Contenido de cenizas y análisis elemental de los carbones activados preparados (CAA y CAF) y comercial (CAC).

Las características texturales de los carbones activados desarrollados y el carbón comercial, estimadas a partir de las isothermas de adsorción de N₂, se detallan en la Tabla 3.

Los carbones activados obtenidos en ambas atmósferas de activación presentan área específica BET y volumen total de poros superiores a la muestra comercial, indicando un pronunciado desarrollo de poros. Los datos señalan que la atmósfera de activación incide marcadamente sobre las características texturales de las matrices porosas de los carbones activados resultantes. A partir de los mismos, se infiere que la activación del aserrín en atmósfera auto-generada (CAA) conduce a carbones activados con estructuras porosas más desarrolladas y predominantemente microporosas. En cambio, los carbones activados desarrollados bajo flujo de aire (CAF) presentan estructuras menos desarrolladas y la contribución de microporos al volumen total es algo mayor que la observada para la muestra CAA.

Parámetro	CAA	CAF	CAC
S _{BET} (m ² /g)	2281	1638	1200
V _T (cm ³ /g)	1.7	1.3	0.7
r (nm)	1.5	1.6	1.1
V _m (%)	66	71	93
V _M (%)	33	29	7

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

En la Figura 1 se presenta el contenido de los grupos funcionales oxigenados ácidos / polarizables presentes en la superficie de los carbones activados desarrollados y la muestra comercial. Estos resultados indican que el contenido de grupos funcionales oxigenados totales (GFOT) del carbón activado desarrollado en flujo de aire (CAF) supera en más del 50% al contenido determinado para la muestra comercial (CAC). Por otra parte, el carbón desarrollado en atmósfera auto-generada (CAA) posee un 12 % menos de GFOT con respecto al que muestra el carbón comercial.

La contribución de grupos fenoles y lactonas es marcadamente superior para el carbón desarrollado en flujo de aire, duplicando el contenido de la muestra obtenida en atmósfera auto-generada y el carbón comercial. Por otra parte el contenido de grupos carbonilos es similar para el carbón desarrollado en flujo de aire (CAF) y el comercial (CAC), siendo levemente inferior para el desarrollado en atmósfera auto-generada (CAA). El desarrollo de grupos carboxílicos determinado para la muestra CAF es superior, en un 75%, al de las muestras CAA y CAC.

Estos resultados evidencian que la atmósfera de activación también afecta significativamente el desarrollo de los grupos funcionales oxigenados de los carbones activados resultantes. El mayor contenido de GFOT del CAF puede atribuirse a que esta atmósfera de activación provee condiciones de oxidación más severas respecto a la auto-generada, favoreciendo el desarrollo de los mismos.

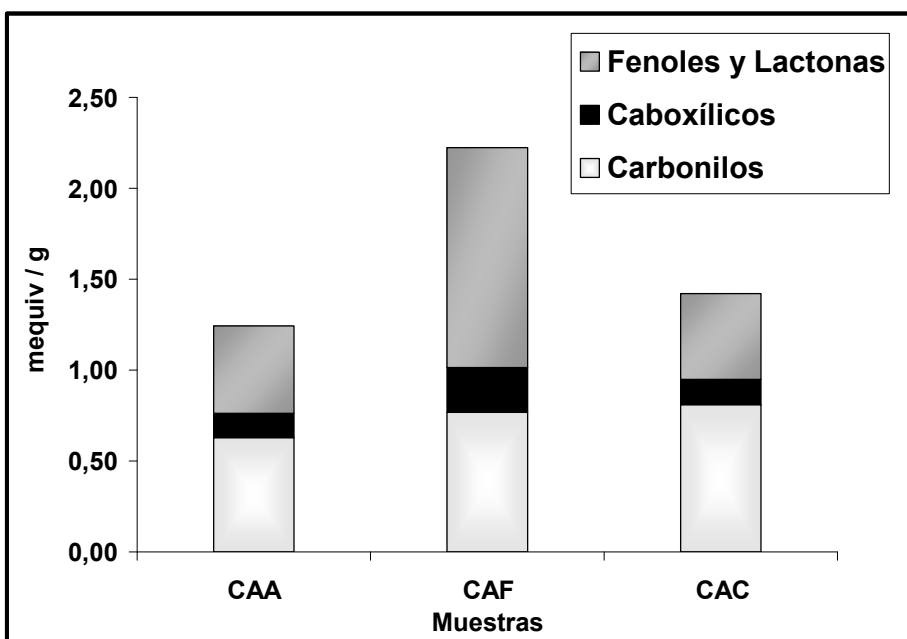


Figura 1: Efectos de la atmósfera de activación en el contenido de grupos funcionales oxigenados superficiales para los carbones activados desarrollados a partir de vinal en atmósfera auto-generada (CAA) y con flujo de aire (CAF), y para la muestra comercial (CAC).

Los resultados de la espectroscopía FT-IR para las muestras de carbones activados desarrollados a partir de vinal y la muestra comercial se presentan en la Figura 2.

Los espectros correspondientes a los carbones activados desarrollados a partir de vinal, muestran una amplia banda de absorción localizada entre los 950 y 1300 cm^{-1} . En esta primera banda de absorción se superponen señales correspondientes a grupos funcionales oxigenados tipo éter, fenoles y lactonas como así también estructuras conteniendo fósforo pentavalente. Una segunda banda de absorción entre los 1400 y 1750 cm^{-1} , se asigna preferentemente a grupos carboxílicos, quinonas, dicetona, cetoéster y cetoenol.

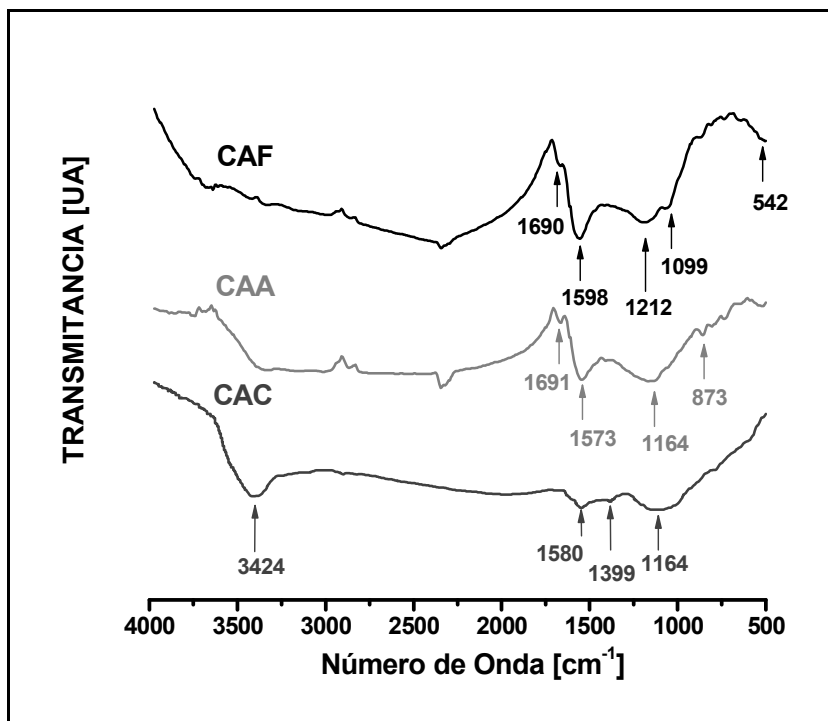


Figura 2: Espectros FT-IR de las muestras de carbones activados preparados en atmósfera auto-generada (CAA) y con flujo de aire (CAF) y de la muestra comercial (CAC).

En el CAC se observa una importante banda de absorción entre los 900 y 1300 cm^{-1} , que pueden asignarse a estructuras tipo éter ó fenólicas. Los espectros de ambas muestras desarrolladas a partir de vinal muestran una desarrollada banda de absorción en la región entre los 1500 y 1650 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace C=C en anillos aromáticos (Fanning et

al., 1993; Puziy et al., 2002) realizado por grupos funcionales polares. Esta banda aparece en el CAC aunque menos pronunciada.

La señal centrada a 1690 cm^{-1} se observa claramente en los carbones preparados y no está presente en la muestra comercial. Esta se asigna a la vibración del enlace C=O del grupo carboxílico también debido a grupos aldehídos, lactonas y cetonas.

Para las muestras CAA y CAF, se observan bandas de absorción entre los 500 y 850 cm^{-1} , características de grupos alifáticos en el borde del anillo aromático. Para la muestra CAC, no se aprecia absorción o bien se encuentra enmascarada en esta región, indicando probablemente un menor contenido de grupos alifáticos sustituyentes del anillo aromático; esto se correspondería con el menor contenido de H respecto a las muestras CAF y CAA.

Los espectros de las muestras CAA y CAF presentan bandas de absorción centradas a los 2380 cm^{-1} y los 2890 cm^{-1} que pueden corresponderse con grupos cetenas C=C=O y cadenas alifáticas correspondientes a alargamientos simétrico y asimétrico del enlace C-H en $-\text{CH}_2-$ (Fanning et al., 1993; Puziy et al., 2002); éstas no aparecen en la muestra CAC. Las bandas registradas en el rango de 3600 a 3200 cm^{-1} indican la presencia de grupos hidroxilo (OH), pertenecientes a alcoholes, fenoles y a agua quimisorbida. Esta banda es más pronunciada para el CAC que para el CAA, y en el CAF la señal se insinúa débilmente.

En la Figura 3 se ilustran comparativamente los resultados de la adsorción de cobre y cadmio para las muestras preparadas y para la muestra comercial. Esta indica el porcentaje de iones Cu (II) y Cd (II) adsorbidos en condiciones de equilibrio para cada una de las muestras, a partir de soluciones de concentración inicial de 20 ppm , respectivamente.

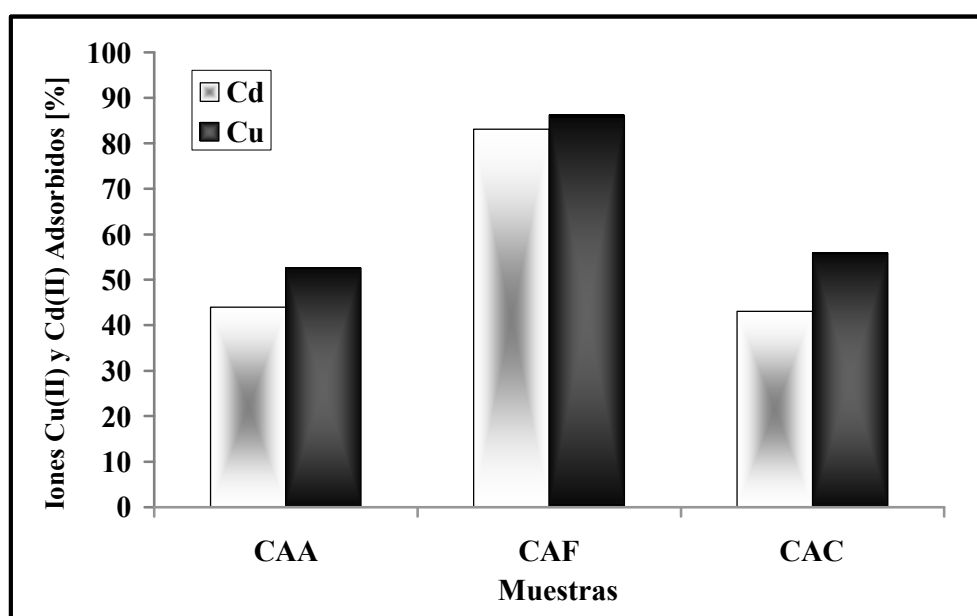


Figura 3: Efectividad de los carbones activados desarrollados en atmósfera auto-generada (CAA) y con flujo de aire (CAF), y de la muestra comercial (CAC) en la adsorción de iones cadmio y cobre. Condiciones experimentales: concentración inicial de ambas soluciones = 20 ppm ; dosis de muestra = $0.2\text{ g}/100\text{ mL}$; $T = 28\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 6$; $t = 24\text{ h}$.

Puede apreciarse que el CAF presenta una capacidad de adsorber iones de ambos metales, marcadamente superior a la correspondiente a la muestra CAA. Asimismo, ésta resulta equivalente a la determinada para la muestra comercial examinada.

Considerando conjuntamente estos resultados con las características texturales de cada una de las muestras, detalladas en la Tabla 3, puede inferirse que éstas prácticamente no inciden sobre la efectividad de los carbones activados en la adsorción de ambos metales. Al respecto, el carbón activado obtenido en atmósfera auto-generada presenta los mayores valores de área específica ($2281\text{ m}^2/\text{g}$) y volumen total de poros ($1.7\text{ cm}^3/\text{g}$) entre todas las muestras examinadas. Sin embargo, éste es relativamente poco efectivo en la remoción de iones cobre y cadmio, aunque su performance es comparable con la muestra comercial. En cambio, se encuentra que la capacidad de adsorción de iones Cu (II) y Cd (II) de los carbones es consistente con el contenido de GFOT de los mismos (Figura 1). Se observa una mayor influencia de grupos lactonas, fenoles y carboxílicos que la aportada por grupos carbonilos.

CONCLUSIONES

La obtención de carbones activados a partir del aserrín de vinal mediante el proceso de activación química con solución de H_3PO_4 , conduce a carbones activados con excelentes propiedades superficiales, considerablemente superiores a las que caracterizan a la muestra comercial utilizada como referencia.

La atmósfera de activación incide en forma pronunciada sobre el desarrollo de poros y el contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables presentes en la superficie de los carbones activados resultantes. Los carbones

obtenidos en atmósfera auto-generada presentan estructuras porosas más desarrolladas y predominantemente microporosas, caracterizadas por valores de área BET y volumen total de poros más altos que los desarrollados con flujo de aire. Por el contrario, estos últimos poseen un mayor contenido total de GFOT que los preparados en atmósfera auto-generada, como consecuencia de las condiciones de oxidación más severas involucradas en la activación del precursor.

Los carbones activados desarrollados con flujo de aire presentan una capacidad de adsorción de iones Cu (II) y Cd (II) mayor que la alcanzada por aquellos desarrollados en atmósfera auto-generada y la muestra comercial, atribuible a su mayor contenido total de funcionalidades oxigenadas ácidas / polarizables superficiales.

Los carbones activados desarrollados bajo flujo de aire con bajas concentraciones de iones metálicos tóxicos resultan potencialmente atractivos para su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas, en forma eficiente y económica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET, la Universidad de Buenos Aires y FONCYT-ANPCYT.

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.
- Book of ASTM Standards With Related Materia. Part 23. Water; Atmospheric Analysis. (1968) Test for Copper in Industrial Water and Industrial Waste. ASTM D 1688-68, 477- 486.
- Cooney D.O. (1999). Adsorption Design for Wastewater Treatment, CRS Press LLC, USA.
- EPA, United States Environmental Protection Agency. (2000). Wastewater technology fact sheet. Granular activated carbon adsorption and regeneration. EPA 832 -F-00-017.
- Fanning P. E., Vannice M. A., A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* 31, (1993) 721.
- Gregg S. J. y Sing, K. S. W. (1982). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., London.
- Patrick J.W. (1995). Porosity in Carbons, Halsted Press, UK.
- Puziy A., Poddubnaya O., Alonso A. M., García F. S., Tascón J., Synthetic carbons activated with phosphoric acid: II. Porous structure. *Carbon* 40, (2002) 1493.
- Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* 37, 1207-1214.
- Vernersson T., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2002). *Arundo* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 83, 87-92.
- Yunus M., Pamukoglu, Fikret Kargi. (2007) Elimination of Cu(II) toxicity by powdered waste sludge (PWS) addition to an activated sludge unit treating Cu(II) containing synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 148, 274-280.

ABSTRACT

The adsorption capacity in toxic metal removal for activated carbons developed from sawdust of a tree species indigenous to the Chaco region is examined and compared with the one attained for a commercial sample. The activated carbons are obtained by the chemical activation process using a phosphoric acid solution, moderate experimental conditions, and either a self-generated atmosphere or flowing air. Adsorption tests are carried out using diluted solutions of cadmium and copper, as models of wastewaters. The activated carbons developed in the self-generated atmosphere show high values of specific area and total pore volume (2281 m²/g and 1.7 cm³/g), greater than those of the carbons obtained under flowing air (1638 m²/g and 1.3 cm³/g). Nevertheless, the latter ones exhibit a removal effectiveness superior to the one shown by the carbons developed in the self-generated atmosphere and the commercial sample. The trend may be attributed to the greater content of acidic/polar oxygen functional groups present on the carbons surface, that seem to exert a predominant effect on the adsorption capacity of all the activated carbon samples.

Keywords: activated carbons; wastewater; toxic metals