

CONVERSION DE UN RESIDUO FORESTAL EN CARBON ACTIVADO Y SU UTILIZACION PARA LA REMOCION DE COLORANTES EN AGUAS CONTAMINADAS

M. E. Fernandez¹, G. Nunell¹, J. P. de Celis¹, P. R. Bonelli¹, A. L. Cukierman^{1,2}

¹Programa 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.

² Cátedra 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 desarrolló un carbón activado a partir de frutos secos no comestibles de pino (*Pinus canariensis*), mediante activación química con ácido fosfórico. Se analizaron las características químicas y texturales tanto del precursor como del carbón obtenido, y se compararon con las de un carbón comercial. El área específica del carbón desarrollado fue de 1050 m²/g y el volumen total de poros de 0,7 cm³/g. El análisis termogravimétrico del precursor virgen e impregnado permitió evidenciar el efecto del ácido. Se ensayó el carbón para la remoción de azul de metileno en solución, obteniéndose la remoción completa del colorante en el equilibrio, incluso a dosis de 0,1 g / 100 mL del colorante. Los resultados demuestran una efectiva conversión del precursor de origen forestal en carbón activado, así como una excelente remoción del colorante.

Palabras clave: carbón activado; activación química; aguas contaminadas; colorante básico

INTRODUCCION

Los carbones activados (CA) han probado ser adsorbentes efectivos en la remoción de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos en medios acuosos y gaseosos, y son ampliamente usados en el tratamiento de efluentes debido a sus elevadas áreas superficiales como consecuencia de presentar una estructura interna muy desarrollada (Yin et al., 2007). Esta aplicación se produce por adsorción de las moléculas contaminantes en su superficie, principalmente por uniones físicas y adicionalmente por quimisorción (Rodríguez- Reinoso, 2002). Entre los procesos aplicados para producir CAs, se encuentra la activación química con ácido fosfórico (H₃PO₄) que consiste en la impregnación del material precursor con una solución del ácido, seguida de la pirólisis en atmósfera inerte a temperaturas entre 350 y 600 °C; este método presenta como ventaja el uso de menores temperaturas y tiempos de tratamiento, respecto al denominado de activación “física” (Budinova et al., 2006).

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). Sin embargo, debido a la creciente demanda de estos carbones para remediar problemas de contaminación ambiental, se ha intensificado la búsqueda de nuevos precursores en los últimos años.

En particular, los frutos secos del pino, también llamados piñas, son un residuo forestal de bajo valor económico, que sólo se emplean como combustible doméstico en áreas rurales. Su composición consiste, principalmente, en celulosa, lignina, polisacáridos, resinas, gomas y taninos (Hykiri-Acma y Yaman, 2007).

Por otra parte, la contaminación de los cursos de agua generada por efluentes industriales conteniendo colorantes representa un grave problema, si no es controlada debidamente. Los colorantes son moléculas altamente estables que resisten la degradación química, biológica y por exposición a la luz. En particular, los colorantes básicos, denominados así por su afinidad a materiales con carga neta negativa (El Qada et al., 2008), además de interferir con la fotosíntesis y penetración de la luz en los cursos de agua, pueden ser tóxicos y mutagénicos, tanto para la vida acuática como humana (Gong et al., 2007). El método más comúnmente usado en la remoción de colorantes es la adsorción con carbón activado (Robinson et al., 2001).

En este marco, el presente trabajo se avoca al desarrollo de un carbón activado a partir de piñas de *Pinus canariensis*, precursor que no ha sido explorado previamente con dicho propósito. Se aplica el proceso de activación química empleando, como agente activante, una solución de H₃PO₄ y condiciones moderadas de operación. El carbón desarrollado se aplica para la remoción de un colorante básico (azul de metileno) en solución, como sistema modelo de efluentes líquidos conteniendo este tipo de especie contaminante. Se lleva a cabo la caracterización fisicoquímica del carbón preparado y de una muestra comercial, con fines comparativos.

PARTE EXPERIMENTAL

El carbón activado se preparó a partir de frutos secos maduros no comestibles de pino *Pinus canariensis*, provenientes de la zona costera de la Provincia de Buenos Aires. Éstos se lavaron y secaron en estufa (< 60 °C) hasta peso constante. Posteriormente se procedió a su molienda y tamizado, seleccionándose las fracciones de diámetro de partícula en el rango de 0,5 – 1 mm. Se aplicó el proceso de activación química empleando una solución H₃PO₄ de concentración 50 % (p/p) como agente activante; para la impregnación del precursor se empleó una relación en peso ácido / precursor de 2. El precursor impregnado y pre-tratado en estufa a 100 °C durante 2 horas, se ubicó en un reactor de lecho fijo calentándolo en atmósfera auto-generada con una rampa de velocidad de 3 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 475 °C; ésta se mantuvo durante treinta minutos. Las condiciones de operación se seleccionaron en base a resultados obtenidos para otros precursores (Blanco Castro et al., 2000; Vernersson et al., 2002; Basso et al., 2002; De Celis et al., 2008).

El carbón activado obtenido (CAA) fue posteriormente lavado para eliminar el agente activante, hasta alcanzar pH neutro en el agua de lavado, constatándose ausencia de fosfatos. El rendimiento alcanzado fue de 37%.

La caracterización química de los materiales (precursor y carbón preparado) se llevó a cabo mediante análisis próximo y elemental. El primero consiste en la determinación de los contenidos de volátiles, carbono fijo y cenizas. Éste se realizó mediante análisis termogravimétrico en termobalanza TA Instruments SDT Q600. Para el análisis elemental, que consiste en la determinación de los porcentajes de C, H, N, S y O, se usó un instrumento Carlo Erba EA 1108.

La caracterización textural del precursor y del CAA se llevó a cabo a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C), en un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el modelo de adsorción en multicapas de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para ajustar las mismas y evaluar la superficie específica (S_{BET}). Se estimó el volumen total de poros (V_t) a partir de la cantidad de N₂ adsorbido a la presión relativa más alta (p/p₀=0,99). El radio medio de poros se obtuvo a partir de la siguiente ecuación: $r_m = 2V_t/S_{BET}$, asumiendo que los poros son paralelos y cilíndricos (Allen, 1997).

Con fines comparativos, se empleó también un carbón comercial (CC) al cual se le realizaron los análisis elemental, próximo y textural, anteriormente descriptos.

El efecto de la impregnación con el agente activante sobre el comportamiento térmico del precursor, sin tratar e impregnado con la solución de H₃PO₄, se investigó a través de ensayos termogravimétricos. Estos se llevaron a cabo en una termobalanza, equipada con un sistema de adquisición de datos que permite registrar la pérdida de peso de la muestra, en función de la temperatura aplicada. Ésta se varió desde temperatura ambiente hasta 500 °C, a una velocidad de 10 °C/ min, empleando flujo de N₂ (100 cm³/ min).

Para analizar el efecto de los grupos superficiales de las muestras en la remoción de azul de metileno, se determinó la acidez total (Rangel-Mendez y Streat, 2002) del carbón activado preparado y del carbón comercial. Para ello, se pusieron en contacto 0,5g de cada muestra con 25mL de NaOH 0,1M en un erlenmeyer y se procedió a su agitación a 400 r.p.m. durante 48 horas. Una alícuota de 10 mL del filtrado se tituló por retorno con HCl 0,1M. Los resultados se expresan en meq. NaOH/ g carbón.

Para ensayar la eficacia de remoción del colorante básico se realizaron experiencias de adsorción en modo batch, empleando el carbón activado preparado (CAA) y el comercial (CC) y examinando el efecto de la dosis de carbón activado sobre su performance en la remoción del colorante. Con este propósito, se contactaron dos masas diferentes de adsorbente (0,1 y 0,5 g) con 100 mL de una solución acuosa de azul de metileno de concentración inicial 100 ppm. El pH se ajustó a 4 ± 0,2 con soluciones de NaOH y HCl 0,05 M. Las suspensiones resultantes se agitaron a 250 r.p.m. y temperatura constante (15 °C) hasta alcanzar el equilibrio en todos los sistemas. La concentración de azul de metileno en solución se determinó espectrofotométricamente a 670 nm empleando un instrumento Shimadzu UV mini-1240. Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado, como mínimo. Se emplearon también blancos libres de colorante y de carbón activado, como control.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se presentan los resultados del análisis próximo, obtenidos para las muestras del precursor y de los carbones activados, preparado y comercial.

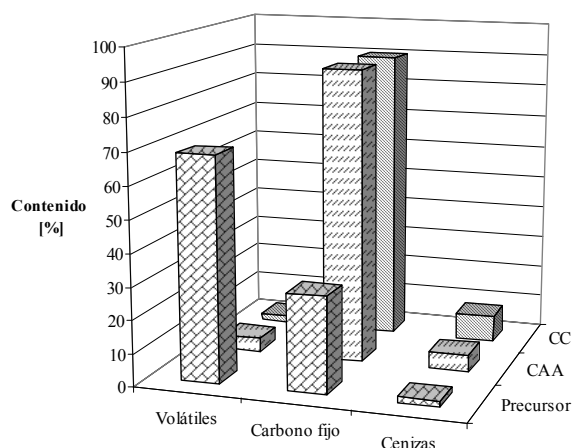


Figura 1. Análisis próximo, en base seca, del precursor y de los carbones activados, preparado (CAA) y comercial (CC).

A partir de la Figura 1 se encuentra que la composición próxima del precursor está en el rango de las reseñadas por otros autores para materiales lignocelulósicos (Antal et al., 2000; Bonelli et al., 2003). El contenido de volátiles del precursor (68,6 %) es mucho mayor al del carbón CAA (4,3 %), lo que se corresponde con la liberación de los mismos durante la etapa de tratamiento térmico involucrada en el proceso, con el consiguiente desarrollo de la estructura porosa del carbón. Paralelamente, se observa un aumento considerable en la proporción del carbono fijo en CAA respecto del precursor. Comparando el carbón desarrollado con el comercial, los contenidos de carbono fijo son muy similares, mientras que el porcentaje de material volátil es mayor para CAA (4,3 %) que para el CC (2%). En cambio, el contenido de cenizas del CAA es inferior (5,3 %) al del CC (8,0 %)

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la composición elemental del precursor y de los carbones activados, preparado y comercial.

	%N	%C	%H	%S	%O*
Precursor	0,6	53,4	6,0	0,0	40,0
CAA	0,3	91,5	2,2	0,0	6,0
CC	0,0	90,8	2,1	0,0	7,1

*Estimado por diferencia

Tabla 1 Análisis elemental, en base seca y libre de cenizas, del precursor y de los carbones activados, preparado (CAA) y comercial (CC).

La comparación de los resultados del análisis elemental para el carbón activado desarrollado con respecto al precursor, indica que los contenidos de N, H y O en el CAA son inferiores a los valores determinados para el precursor, en concordancia con la disminución del contenido de volátiles (Fig. 1). El contenido de C es visiblemente superior para el CAA en relación al precursor, demostrando el enriquecimiento en C que tiene lugar debido al proceso de activación. El CAA presenta un porcentaje levemente mayor de carbono que la muestra comercial. Ni el precursor ni los carbones activados contienen S. Por otra parte, no se observaron diferencias en la acidez total determinada para ambos carbones (CAA y CC), la cual resultó de 1,72 meq. NaOH/g carbón

En la Figura 2, se presentan las isotermas de adsorción de N₂ obtenidas para el precursor, el carbón activado desarrollado y el carbón comercial. Se representa el volumen de N₂ adsorbido por unidad de masa de muestra (V_{ads}), en función de la presión relativa, p/p_o , siendo p la presión de equilibrio y p_o la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo (-196 °C).

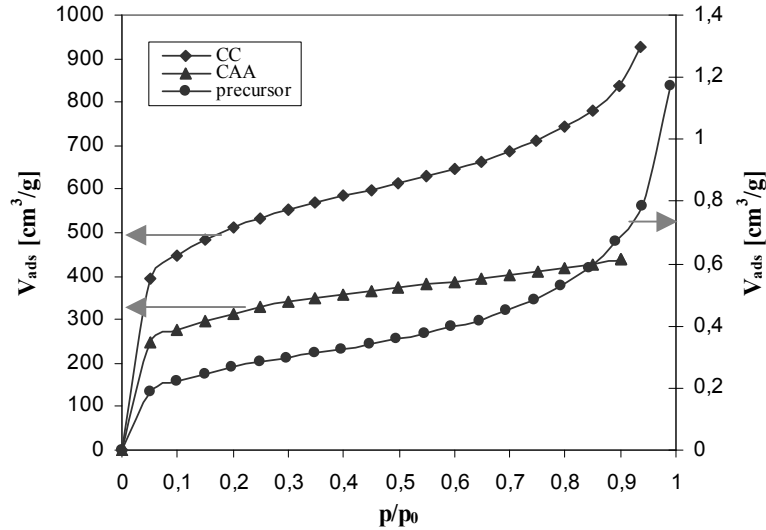


Figura 2. Isotermas de adsorción de N_2 para el precursor y los carbones activados, preparado (CAA) y comercial (CC).

Como puede apreciarse en la Figura 2, el volumen de N_2 adsorbido es significativamente superior para el CAA respecto del precursor empleado para su preparación, en todo el rango de presiones relativas. Esto indica que el proceso de activación con ácido fosfórico promueve el desarrollo de porosidad en el precursor, lo cual incrementa la capacidad de adsorción que tendrá el carbón en aplicaciones posteriores. A su vez, se observa que el volumen de N_2 adsorbido por el CC es mayor al CAA. La forma de las isotermas indica, mayoritariamente, características entre las de tipo I y II según la clasificación IUPAC (Patrick, 1995).

La Tabla 2 muestra los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N_2 para ambos tipos de carbón y las piñas.

	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	r (nm)
Precursor	0,91	0,002	2,0
CAA	1050	0,68	0,6
CC	1712	1,43	0,8

Tabla 2: Propiedades texturales del precursor y de los carbones activados, preparado (CAA) y comercial (CC)

El área específica BET y volumen total de poros desarrollados del carbón preparado (CAA) son menores a los correspondientes al carbón comercial, indicando un menor desarrollo de porosidad en el primero. El volumen total de poros del CC resultó el doble que el preparado a partir de las piñas.

En la Figura 3, se presentan las curvas termogravimétricas para el comportamiento térmico de las piñas, sin tratar e impregnadas con solución de H_3PO_4 . Éstas muestran la variación de la fracción másica (W) con la temperatura (T) siendo $W = m/m_0$, y m y m_0 , las masas instantáneas e inicial del sólido.

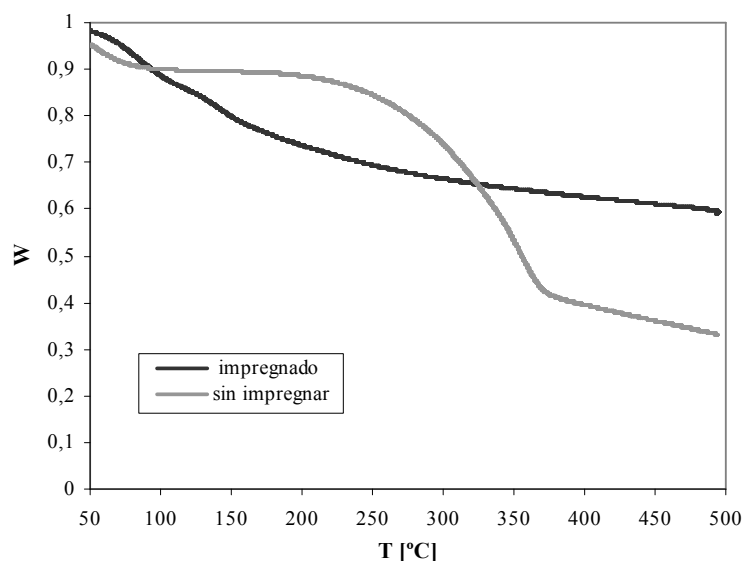


Figura 3 Efecto de la impregnación con H_3PO_4 sobre el comportamiento térmico del precursor

Se observa que la degradación térmica del precursor virgen e impregnado se produce de manera diferente. Hasta aproximadamente $250\text{ }^\circ\text{C}$, el precursor virgen no sufre una degradación importante, produciéndose la principal pérdida de masa entre los $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $370\text{ }^\circ\text{C}$; en cambio, la degradación del precursor impregnado tiene lugar progresivamente en todo el rango de temperaturas ensayado. La fracción másica alcanzada en la degradación térmica del precursor sin impregnar a la temperatura más alta empleada es de $W = 0,33$, mientras que para el impregnado resultó, de $W = 0,58$.

En las Figura 4, se muestran comparativamente los resultados obtenidos para la adsorción de azul de metileno, empleando el carbón activado preparado y el carbón comercial, a los 30 minutos de iniciada la experiencia, y para las dos dosis ensayadas.

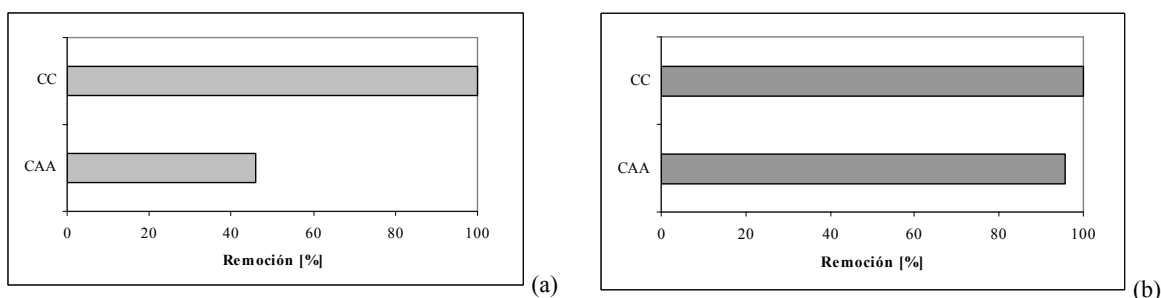


Figura 4: Efectividad de los carbones preparado (CAA) y comercial (CC) en la remoción del azul de metileno (concentración inicial = 100 ppm), a $t = 30\text{ min}$ y para dosis de muestra de $0,1\text{g}/100\text{ mL}$ (a) y $0,5\text{g}/100\text{ mL}$ (b)

Los resultados de la Figura 4 muestran que el carbón activado comercial alcanza una remoción del 100% del colorante en solución para ambas dosis, y a menor tiempo que la registrada para el CAA, el cual también alcanza una remoción completa a tiempos superiores a 30 minutos. Este comportamiento resultaría de las estructuras porosas más desarrolladas del carbón activado comercial, como se refleja en los parámetros texturales estimados (Tabla 2).

En la Figura 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos para la cinética de adsorción de azul de metileno empleando muestras del carbón activado preparado, y dos dosis del mismo. Los datos se ajustaron mediante una ecuación de cinética de pseudo-segundo orden (Ho, 2006) aplicando análisis de regresión no lineal:

$$q_t = \frac{q_e^* kt}{1 + q_e^* kt} \quad (1)$$

donde k es la constante de velocidad de adsorción ($\text{g}/\text{mmol min}$), q_e^* , la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de carbón (mmol/g), y q_e , la cantidad de colorante en la superficie del adsorbente a tiempo t .

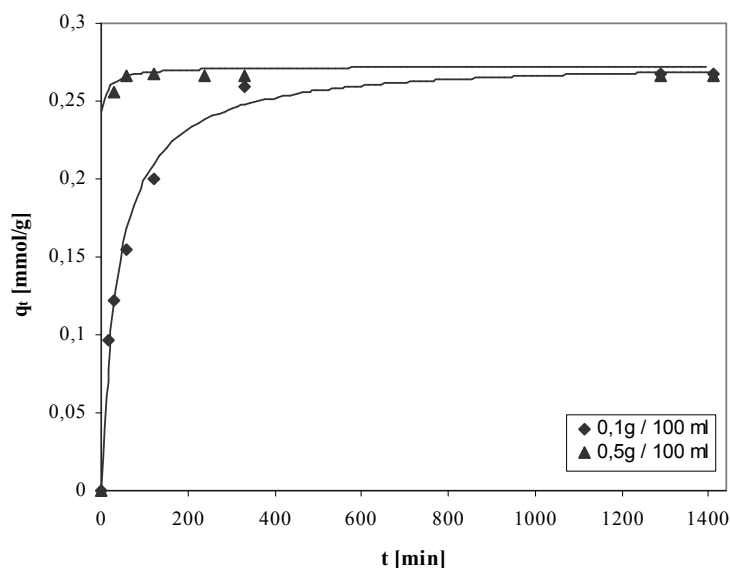


Figura 5. Cinética de adsorción de azul de metileno para dos dosis diferentes del carbón activado desarrollado. Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo-segundo orden (líneas).

La Figura 5 permite observar una marcada influencia de la dosis del carbón a tiempos inferiores a 600 min. En ambos casos, y en particular para la dosis mayor, las tasas de remoción fueron muy rápidas durante los estadios iniciales y luego descienden lentamente hasta el equilibrio. Los valores estimados de q_e^* resultaron similares para ambas dosis (0,276 mmol/g para 0,1 g / 100 mL y 0,272 mmol/g para 0,5 g /100 mL), indicando una remoción casi completa en el equilibrio, mientras que los correspondientes a k resultaron de dos órdenes de magnitud menor para la dosis de 0,1 g /100 mL (0,094 g/mmol min) respecto a la dosis de 0,5 g /100 mL (1,992 g/mmol min). La representación de los datos mediante este modelo resultó más satisfactoria para aquellos obtenidos con la dosis de carbón más alta ($r^2 > 0,999$ para 0,5 g /100 mL y $r^2 > 0,986$ para 0,1 g / 100mL).

CONCLUSIONES

La conversión de los frutos secos de *Pinus canariensis* en carbones activados, por activación con ácido fosfórico en atmósfera auto-generada, permite lograr un producto con muy buenas propiedades texturales y potencialidad de aplicación en la remoción de colorantes de tipo básico. Los resultados indican que la impregnación con el ácido fosfórico atenúa la degradación del precursor a temperaturas mayores a los 250 °C, promoviendo transformaciones químicas que serían responsables del desarrollo de la porosidad en el producto resultante.

Si bien las características texturales del carbón activado desarrollado no resultaron superiores a las de la muestra comercial ensayada en este trabajo, con fines comparativos, permitió una remoción del 100 % del azul de metileno en solución en el equilibrio, incluso a dosis bajas (0,1 g / 100mL). Los resultados sugieren el aprovechamiento de este residuo forestal, que no sólo se encuentra disponible en abundancia, sino que también resulta de sencilla recolección y carácter renovable, mediante su transformación en un producto con valor agregado y de gran aplicación para prevenir y/o remediar problemas de contaminación del medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- Allen T. (1997) Particle Size Measurement, 5a edición, 104-110. Chapman & Hall, New York..
- Antal Jr. M.J., Allen S.G., Dai X., Shimizu B., Tam M.S., Gronli M. (2000). Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 4024 – 4031.
- 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.
- Bonelli P.R., Cerrella E.G.; Cukierman A.L. (2003) Slow pyrolysis of nutshells: Characterization of derived chars and process kinetics. Energy Sources, Volume 25, 8, 767-778.

- Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V., Goranova M. (2006). Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 87, 899–905.
- De Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L. (2008) In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, en prensa.
- El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M. (2008) Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 174–184.
- Gong E., Jin Y., Chen J., Hu Y., Sun J (2007) Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. *Dyes and Pigments* 73, 332–337.
- Ho S.H. (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B* 136, 681–689.
- Hykiri-Acma, H. y Yaman, S. (2007) Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen–steam atmosphere. *Fuel Processing Technology* 88, 417–425.
- Patrick, J. (1995) *Porosity in Carbons*, John Wiley & Sons Inc: London, 1195.
- Rangel-Mendez, J.R. y Sreat, M. (2002) Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research* 36, 1244–1252.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247–255.
- Rodriguez-Reinoso F. (2002) Production and Applications of Activated Carbons. en *Handbook of Porous Solids*. (Ed: Schüth F., Sing K.S.W. and Weitkamp J.) WILEY-VCH, 1766–1827.
- 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.
- Yin C. Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. (2007) Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 52, 403–415.

ABSTRACT

Activated carbon from non-edible, dry fruits from a tree species (*Pinus canariensis*) was developed through phosphoric acid chemical activation. Chemical and textural characteristics of the precursor and the developed activated carbon were determined and compared with those characterizing a commercial sample. Specific surface area and total pore volume of the developed carbon were 1050 m²/g and 0,7 cm³/g, respectively. Comparison of the thermal behaviour for untreated and acid-impregnated samples of the precursor by thermogravimetric analysis enabled to examine the acid effect. The performance of the developed carbon in removal of methylene blue in solution was investigated. Complete removal of the dye was attained at equilibrium even for the lower dose (0,1 g / 100 mL). Present results demonstrate the feasibility of effective conversion of a forest waste, as a precursor, into activated carbon, in turn, showing high dye removal. They suggest that it is viable to use this forest waste, characterized by its availability in huge amounts, easy collection and renewable character, through its transformation into an added-value product extensively applied for prevention and/or remediation of environmental pollution problems.

Keywords: activated carbon; chemical activation; wastewaters; basic dye.