

## **INFLUENCIA DEL POSTRATAMIENTO DE UN CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL EN LA REMOCION DE UNA ESPECIE ANIONICA CONTAMINANTE DEL AGUA.**

**G.V. Nunell<sup>1</sup>, M.E. Fernandez<sup>1</sup>, P.R. Bonelli<sup>1</sup>, A.L. Cukierman<sup>1,2</sup>**

1 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 Guiraldes 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 estudió la capacidad de remoción de nitratos empleando, en forma comparativa, un carbón activado comercial sin tratar y sometido a un tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en condiciones moderadas. Se examinaron las características químicas y texturales del carbón activado comercial sin tratar y tratado con ácido. El tratamiento no modificó de manera significativa las propiedades texturales del carbón. Se realizaron ensayos comparativos de adsorción en batch utilizando una solución de NaNO<sub>3</sub> (92 mg/l), como modelo de aguas contaminadas, y se analizó la influencia de la dosis de carbón y del pH de la solución. La disminución del pH y el aumento de la dosis del adsorbente favorecieron la adsorción de nitratos en ambos casos. El carbón tratado con ácido sulfúrico presentó en el equilibrio una adsorción de nitratos mayor (78%) que la alcanzada por el carbón sin tratar (56%) para las mismas condiciones experimentales, atribuible a modificaciones en la química de su superficie, ocasionada por el tratamiento ácido.

**Palabras clave:** carbones activados; tratamiento de aguas contaminadas; nitratos.

### **INTRODUCCION**

Entre los problemas severos de contaminación del agua, uno de los más acuciantes y diseminados en zonas agrícolas es la contaminación de las napas subterráneas por nitratos, generada por el uso intensivo de agroquímicos. La aguda toxicidad de los nitratos para los seres humanos se debe a que se reducen a nitritos en el organismo y estos últimos son precursores de la formación de nitrosaminas y de otros compuestos carcinogénicos.

Es abundante la bibliografía que registra casos de metahemoglobinemia en infantes por consumo de productos con alto contenido de nitratos (Bouwer, 1989; Creer, 2005). Esto se debe a que la menor acidez de su estómago permite el desarrollo de ciertos microorganismos que contienen enzimas capaces de reducir los nitratos a nitritos, produciendo cantidades suficientes de nitritos como para causar metahemoglobinemia o cianosis grave (conocida como “síndrome del bebé azul”). La hemoglobina fetal constituye una proporción considerable de la hemoglobina del lactante y los eritrocitos durante la niñez pueden ser más susceptibles a la conversión a metahemoglobina por acción de los nitritos. Debido a su grado de madurez metabólica, los infantes son deficientes en las enzimas necesarias para reducir la metahemoglobina a su forma activa para el transporte de oxígeno y, por esta razón, este grupo poblacional resulta ser el principal afectado en el consumo de nitratos.

El desarrollo de tecnologías eficientes para la remoción de nitratos de aguas contaminadas es apremiante, considerando que la presencia de este contaminante está muy difundida en las napas subterráneas, principalmente en los acuíferos Puelche y Pampeano (que proveen alrededor del 70 % del agua de consumo en la zona de Buenos Aires-Santa Fe); en algunos casos, su nivel puede superar en casi el doble a la concentración máxima de admisión, establecida por el Código Alimentario Argentino (45 mg/l).

Algunos de los métodos tradicionales para la remoción de compuestos nitrogenados en agua comprenden adsorción (Afkhami, 2003; Dursun, 2004), desnitrificación biológica (Abe et al., 2002), intercambio iónico selectivo, electrodiálisis (Elmidaoui et al., 2001) ultrafiltración (Zhu et al., 2006). En particular, la adsorción con carbón activado es un método recomendado por organismos internacionales para el tratamiento terciario de aguas contaminadas con distintas especies. Sin embargo, su empleo en remoción de compuestos nitrogenados ha sido poco explorado, debido probablemente a que los carbones activados comerciales disponibles en el mercado no poseen un alto nivel de remoción de nitratos.

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. Esta se caracteriza por poseer heteroátomos tales como O, N, S, H, y P (Lászlo et al., 2004), que forman grupos funcionales como cetonas, carboxilos, fenoles, éteres, lactonas, o grupos nitro, y tienen un efecto significativo en la acidez y el grado de hidrofobicidad de la superficie del carbón (El-Sayed y Badosz., 2001), condicionando su capacidad de adsorción. Además, en algunos estudios recientes, se ha señalado la relevancia de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados en la eficiencia de remoción de nitratos (Afkhami et al., 2007).

En este contexto, en el presente trabajo se investigan las características químicas y texturales de un carbón activado comercial de buena calidad, sin tratar y sometido a un tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en condiciones moderadas, con el objeto de explorar el efecto del tratamiento aplicado sobre la remoción de iones nitrato. En ambos casos, la capacidad de adsorción de esta especie se determina a partir de ensayos batch, empleando una solución diluida modelo, para diferentes dosis de muestra y valores de pH de la solución.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se procedió al tamizado del carbón activado comercial (CAC) y se seleccionó para trabajar un tamaño promedio de partícula de 375µm. El postratamiento ácido del CAC se llevó a cabo sumergiendo muestras del CAC en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M, previamente calentada a 100 °C, en proporción 1g/ 25ml. La suspensión se mantuvo luego, bajo agitación a 95 °C durante 3 horas. Al cabo de este periodo, se filtró por medio de papel de filtro *Whatman* 40 y se procedió a lavar el sólido con agua destilada a 70 °C hasta alcanzar pH=5-6 en las aguas de lavado. Posteriormente, el carbón activado resultante de este tratamiento se secó en estufa a 60 °C, hasta alcanzar peso constante.

La caracterización química del carbón activado comercial sin tratar (CAC) y sometido al tratamiento ácido (CAC-T) se llevó a cabo mediante análisis próximo, según normas ASTM, usando una balanza termogravimétrica TA instrument SDT Q-600, y análisis elemental con un instrumento Carlo Erba EA 1108.

La acidez total de las muestras de CAC y del CAC-T se determinó empleando una solución de hidróxido de sodio (Rangel-Méndez et al., 2002); se contactaron 0,5 g de cada muestra con 25 ml de hidróxido de sodio 0,1 M en Erlenmeyers, agitando a 400 rpm durante 48 horas. Una alícuota de 10 ml del filtrado se tituló por retorno con HCl 0,1 M. Los resultados se expresan en meq NaOH/ g de carbón.

La caracterización textural de las muestras se realizó a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (- 196 °C), empleando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S<sub>BET</sub>). El volumen total de poros (V) se calculó a partir del volumen de N<sub>2</sub> adsorbido a la máxima presión relativa (p/p<sub>0</sub>=0.99). El radio medio de poro (r) se estimó a partir de:  $r = 2V / S_{BET}$  (Condon, 2006).

A fin de examinar la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de nitrato por el CAC y el CAC tratado, se realizaron ensayos en batch utilizando una solución acuosa de nitrato de sodio de 92 ppm como modelo; se empleó una velocidad de agitación de 250 rpm, temperatura constante de 17 °C y una dosis de 2 g de adsorbente en 100 ml de solución. El pH de las muestras se ajustó usando soluciones diluidas de HCl y NaOH.

Se analizó también la influencia de la dosis de carbón a pH =2, ensayando dos dosis diferentes de muestra (1g de adsorbente en 100 ml de solución y 2 g de adsorbente en 100 ml de solución) y manteniendo el resto de las variables constantes para cada ensayo. Las suspensiones se agitaron por un período prolongado (4 h), para el cual se constató que se alcanzaban condiciones de equilibrio.

El cambio de la concentración de nitratos en las soluciones, debido a la adsorción, se determinó por medio de espectrofotometría UV-VIS. Se midió la absorbancia a 201 nm para cada muestra, previamente filtrada con una membrana de nylon *Osmonics* de 0.22 µm, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UVmini 1240.

Se realizaron blancos adecuados para cada muestra y cada ensayo se realizó al menos por duplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En las Tablas 1 y 2 se representan los resultados obtenidos en los análisis próximo y elemental realizados para las muestras de carbón activado comercial sin tratar y sometido al tratamiento ácido. En la Tabla 2 se incluye también la composición elemental de ambas muestras después de su empleo en los ensayos de adsorción de nitratos.

Analisis Próximo * (%)	CAC	CAC-T
Volátiles	3,81	5,54
Carbono fijo	88,58	86,74
Cenizas	7,61	7,72

\* % En peso, base seca.

Tabla 1: Análisis próximo de las muestras de carbón activado comercial sin tratar (CAC) y tratado con ácido (CAC-T).

Analisis elemental <sup>a</sup> (%)	CAC	CAC <sup>b</sup>	CAC-T	CAC-T <sup>b</sup>
Nitrógeno	0,00	0,20	0,00	0,24
Carbono	92,10	90,73	95,98	92,65
Hidrógeno	0,43	0,60	0,47	0,65
Azufre	0,34	0,61	0,39	0,65
Oxígeno*	7,13	7,85	3,16	5,81

<sup>a</sup> % En peso, base seca, libre de cenizas.

<sup>b</sup> Luego de la adsorción de nitratos.

\* Estimado por diferencia.

Tabla 2: Análisis elemental para las muestras de carbón activado comercial sin tratar (CAC) y tratado con ácido (CAC-T) antes y después de realizar los ensayos de adsorción.

Como puede observarse en la Tabla 1, el tratamiento ácido promueve modificaciones en las características del CAC que se evidencian principalmente en el incremento en el contenido de volátiles. El mayor porcentaje de volátiles en la muestra tratada con ácido, como así también el incremento en el porcentaje de S (Tabla 2), indican la incorporación efectiva de S en la matriz carbonosa. Este se liberaría conjuntamente con otros volátiles a partir de la muestra original (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, etc.), incrementándose, por consiguiente, su contenido en la muestra tratada.

No se encontraron diferencias apreciables en los resultados obtenidos en la determinación de acidez total para el carbón activado comercial sin tratar y tratado con ácido, siendo para ambas muestras 1.715 meq NaOH/ g de carbón.

En la Figura 1 se ilustran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (-196 °C) determinadas para el carbón activado comercial sin tratar y tratado con ácido. Estas muestran los volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos en función de la presión relativa,  $p/p_0$ , siendo  $p$ , la presión de equilibrio y  $p_0$ , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo.

Como puede apreciarse en la Figura 1, los volúmenes de N<sub>2</sub> adsorbidos son similares en ambos casos para todo el rango de presiones relativas. La forma de las isothermas indica, mayoritariamente, características entre las de tipo I y II de acuerdo a la clasificación de IUPAC, sugiriendo la presencia de microporos (hasta 2 nm) y mesoporos (de 2 a 50 nm) en las matrices porosas que conforman los carbonos activados (Condon, 2006).

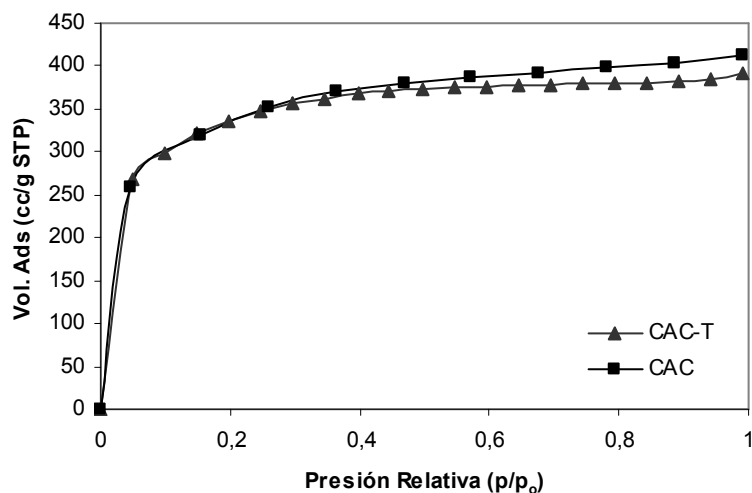


Figura 1: Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (-196 °C) para el carbón activado comercial sin tratar (CAC) y tratado con ácido (CAC-T).

Las características texturales del carbón activado sin tratar y sometido al tratamiento ácido, estimadas a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, se detallan en la Tabla 3.

Parámetro	CAC	CAC-T
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1048	1095
V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0,6	0,6
r (nm)	1,1	1,1

Tabla 3: Propiedades texturales del carbón activado comercial sin tratar (CAC) y tratado con ácido (CAC-T)

Como puede observarse en la Tabla 3, el área específica del carbón activado comercial tratado con ácido sulfúrico es levemente mayor a la del carbón activado comercial sin tratamiento ácido. El volumen total de poros y el radio medio de poros se conservan sin modificaciones.

En la Figura 2 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del pH sobre la efectividad en la remoción de nitratos para el carbón activado comercial sin tratar (CAC) y tratado con ácido (CAC-T).

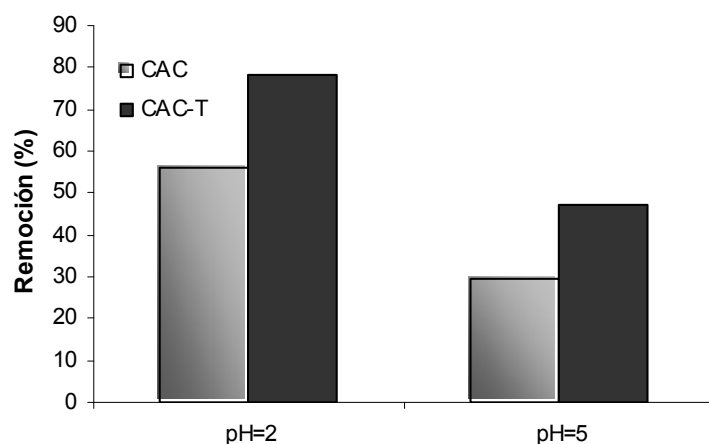


Figura 2: Influencia del pH de la solución sobre la adsorción de nitratos en el equilibrio para las muestras de CAC y CAC-T. Dosis: 2g/100ml.

Como puede observarse en la Figura 2, la adsorción de nitratos depende marcadamente del pH inicial de la solución. Esta resulta favorecida a pH=2 para ambas muestras. Para este valor de pH, el porcentaje de adsorción del CAC (56.3%) resultó menor que en el caso del CAC-T (78.2%).

Estos resultados podrían atribuirse a los cambios que experimenta la carga superficial del carbón activado al variar el pH de la solución, como consecuencia de la ionización de grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en su superficie. Al disminuir el pH, la superficie del carbón se tornaría más positivamente cargada, favoreciendo la atracción electrostática de los iones nitrato presentes en solución y, por consiguiente, incrementando su adsorción. El tratamiento ácido aplicado al CAC intensificaría estas interacciones como consecuencia de modificaciones en la química superficial del carbón activado, generando una mayor proporción de sitios específicos, sin modificar drásticamente las características físicas del adsorbente. Para un mismo valor de pH, las diferencias en la remoción encontradas para ambas muestras se debería a que el tratamiento ácido genera sitios de carga positiva en la superficie del carbón por medio de la protonación de grupos -OH presentes en la superficie del carbón (Afkahami et al., 2007), incrementando la adsorción ocasionada por fuerzas electrostáticas.

En la Figura 3 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción al variar la dosis del adsorbente.

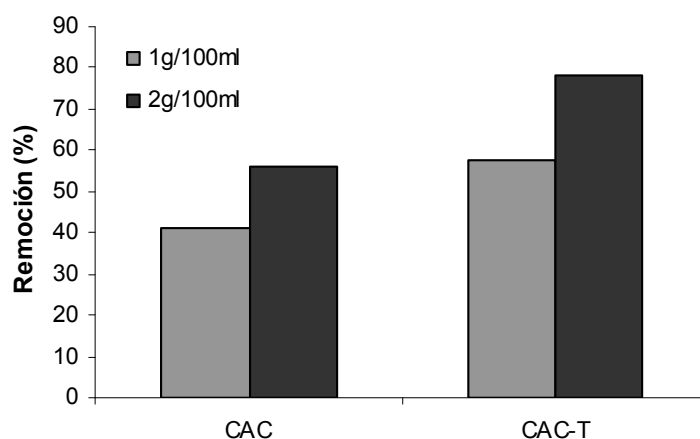


Figura 3: Influencia de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de nitratos en el equilibrio para las muestras de CAC y CAC-T a pH=2.

Como puede apreciarse en la Figura 3, al duplicar la dosis del adsorbente la remoción se incrementa en aproximadamente un 15% para ambos casos. Esta tendencia puede atribuirse a que al aumentar las dosis de muestra se incrementa la cantidad de sitios disponibles para la adsorción. Para la misma dosis de muestra, la remoción de iones nitrato resultó superior para el CAC-T que para el carbón activado comercial sin tratar, probablemente debido a que el tratamiento con ácido sulfúrico proporciona sitios de adsorción más específicos para la captura de iones nitratos. Estos podrían estar vinculados a grupos funcionales conteniendo S, como resulta del incremento del contenido de este elemento para el CAC-T (Tabla 2). Por otra parte, la retención efectiva de iones nitrato en el carbón activado sin tratar y tratado con ácido se evidencia en incrementos relativos de los porcentajes de nitrógeno y oxígeno, al comparar las muestras empleadas antes y después de los ensayos de adsorción (Tabla 2).

## CONCLUSIONES

Se investigó la incidencia de aplicar un tratamiento ácido a un carbón activado comercial sobre su efectividad en la remoción de iones nitrato a partir de una solución diluida empleada como modelo de aguas contaminadas con esta especie aniónica tóxica. La disminución del pH inicial de la solución y el incremento de la dosis de carbón empleada favorecieron la adsorción de nitratos tanto para las muestras sin tratar como para aquellas sometidas al tratamiento ácido. Para todas las condiciones investigadas, se encontró que el tratamiento ácido contribuye a mejorar la performance del carbón activado, debido presumiblemente a la incorporación de sitios de adsorción específicos que favorecen la captura de iones nitrato.

## NOMENCLATURA

p: presión de equilibrio (Pa).  
p<sub>0</sub>: presión de saturación (Pa).  
r: radio promedio de poro (nm).  
S<sub>BET</sub>: área específica BET (m<sup>2</sup>/g).  
V: volumen total de poros (cm<sup>3</sup>/g).

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

- Abe K., Imamaki A., Hirano M. (2002) Removal of nitrate, nitrite, ammonium and phosphate ions from water by the aerial microalga *Trentepohlia aurea*, *J. Appl. Physiol.* 14 129–134.
- Afkhami A. (2003) Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples, *Carbon* 41 1309–1328.
- Afkhami A., Madrakian T., Karimi Z. (2007) The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *Journal of Hazardous Materials* 144 427-431.
- Bouwer H., (1989) Agricultural contamination: problems and solution. *Water Environ. Technol.* 10, 292-297.
- Greer F.R., Shannon M. (2005), The Committee on Nutrition and the Committee on Environmental Health, *Pediatrics* 116, 3, 784-786.
- Condon J. B. (2006) *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier.B.V.
- Dursun S., (2004) Nitrite removal from the water using the wood sawdust, *Cell. Chem. Technol.* 38, 457–463.
- Elmidaoui A., Elhannouni F., Menkouchi M., Sahli A., Chay L., Elabbassi E., Hafsi M., Largeteau, D. (2001) Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electrodialysis, *Desalination* 136 325–332.
- El-Sayed Y., Bandosz T.J. (2001) A study of acetaldehyde adsorption on activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 242, 44–51.
- Lászlo K., Tombácz, E., Kerepesi P. (2004) Surface Chemistry of nanoporous carbon and effect of pH on adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions, *Colloids Surf. A* 230 13-22.
- Rangel-Méndez, J. R & Streat M, (2002) Adsorption of cadmium by activated carbon cloth. Influence of surface oxidation and solution pH, *Water Research* 36 1244-1252.
- Zhu X.S, Choo K.H., Park J.M. (2006) Nitrate removal from contaminated water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 193, 350–360.

## ABSTRACT

The capability of a commercial activated carbon, without any treatment and subjected to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid treatment in mild conditions, of removing nitrates was comparatively studied. Chemical and textural characteristics of untreated and acid-treated samples of the commercial activated carbon were examined. The acid treatment did not lead to substantial modifications of the carbon's textural properties. Comparative batch assays for nitrate adsorption were performed using a NaNO<sub>3</sub> solution (92mg/l) as a model of wastewater, examining the effects of the carbon dose and solution's pH and increasing the adsorbent's dose improved nitrate adsorption in both cases. Under equilibrium conditions, nitrate adsorption for the acid-treated activated carbon (78%) was greater than for the untreated sample (56%), attributable to changes in the surface chemistry of the activated carbon by the acid treatment.

**Keywords:** activated carbons; wastewater treatment; nitrate