

MODELADO DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE Cr(VI) EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO COMO ADSORBENTE

Agustina M. Beraldi, Magali Cores, Jorge Pellegrini y Jorge P. de Celis
Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, Facultad
Regional Avellaneda, UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico,
Avellaneda, Buenos Aires, Argentina, agustinaberaldi@gmail.com,
jdecelis@fra.utn.edu.ar

RESUMEN

El desarrollo de carbones activados para el tratamiento terciario de aguas residuales es un método de aplicación muy utilizado para la remoción de contaminantes de efluentes gaseosos y líquidos. Esto se debe principalmente a la elevada capacidad de adsorción que presenta este material carbonoso. En el presente trabajo, se desarrolla una muestra de carbón activado a partir de cáscara de maní mediante activación química. El agente activante empleado fue el ácido ortofosfórico y la carbonización de la muestra se llevó a cabo en atmósfera autogenerada a una temperatura de 450°C. El estudio de las características texturales del carbón activado preparado presentó una extensa área superficial específica BET (1253 m²/g) y un gran desarrollo de la estructura de poros con un volumen total de 1,01 cm³/g. El estudio morfológico, mediante micrografías SEM, permitió visualizar la pronunciada porosidad del material. A partir del análisis de la distribución de tamaño de poro se pudo determinar que el material carbonoso es del tipo mesoporoso. Se estudió la performance del carbón activado en la remoción de Cr (VI). La isoterma de Freundlich se ajustó más adecuadamente a los resultados experimentales obtenidos. Además, los resultados evidenciaron que el material adsorbente desarrollado presentó una excelente performance en la capacidad de remoción del contaminante.

PALABRAS CLAVE: Carbón Activado, Adsorción, Cromo, Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Debido a su gran estabilidad química, extensa porosidad y variabilidad de propiedades superficiales, el carbón activado (CA) posee amplias aplicaciones en diversas áreas, sobre todo en remediación ambiental (Derbyshire et al., 2001). La producción de carbón activado a partir de desperdicios sólidos es una de las soluciones más amigables con el ambiente para el reciclaje de estos desperdicios ricos en carbono (Nakagawa et al., 2004). Además, la estructura porosa del CA es la propiedad más importante para su aplicación en procesos de adsorción. (Bansal et al., 2005). El cromo, se encuentra presente en efluentes industriales, sobre todo en los generados en las curtiembres. Dentro de este contexto, se decidió realizar el presente trabajo donde se detalla la preparación de CA a partir de un desperdicio sólido como es la cáscara de maní, se analizan sus propiedades morfológicas y su capacidad de remoción de Cr(VI).

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es el desarrollo del modelado de una isoterma de adsorción de cromo (VI) a partir de la utilización de un carbón activado preparado a partir de un material lignocelulósico.

METODOLOGÍA

Preparación del carbón activado:

Se utilizó como precursor cáscara de maní obtenida de desechos de la industria alimenticia. En su acondicionamiento, la cáscara se secó en estufa a 120 °C, se aplanó en un mortero y se cortó manualmente, acondicionado de tal manera que el tamaño promedio sea menor a 0,5 mm. Una vez realizado este proceso, se pesó una cantidad de cáscara de maní, y se mezcló con una solución de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) 50% m/m. La relación másica entre ácido/precursor fue igual a 2 y la impregnación se llevó a cabo en un rango de tiempo de aproximadamente 25 minutos. A continuación, el precursor impregnado, se tapó con una lámina de acero

inoxidable ajustada a las dimensiones de la cápsula de porcelana. Además, se recubrió la cápsula y la tapa con papel aluminio, para favorecer una atmósfera de preparación determinada. Posteriormente, se procedió a un pre-tratamiento térmico en estufa a 110°C durante 2 horas. Luego, se sometió el material pre-tratado a un proceso de carbonización en una mufla. En esta etapa, se programó una rampa de calentamiento de 7,5 °C /min hasta alcanzar una temperatura final de 450°C. Esta temperatura se mantuvo durante una hora, operando en condiciones de atmósfera autogenerada. Finalmente, con el objetivo de eliminar el ácido del producto final se procedió al lavado y posterior secado del CA obtenido alcanzando un rendimiento del 40%.

Caracterización de los carbones activados:

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a -196°C, empleando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020. El CA se caracterizó mediante el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0 = 0.99$). También, se utilizó la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) más el software provisto por Micromeritics, para la estimación de la distribución de porosidad. Los cálculos realizados se han aplicado con éxito a isothermas obtenidas para carbones activados (Landers et al., 2013).

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

Ensayos de remoción de Cr(VI):

Para analizar la capacidad del CA en la adsorción de Cr(VI), se realizaron ensayos batch con agitación continua durante 24 horas, a temperatura ambiente y en un rango de pH de 4,8 a 5,3. Se emplearon dosis fijas de CA de 0,1 g por cada 100 ml de solución contaminante, y se varió la concentración inicial del soluto en condiciones de pH y equilibrio pre-establecidas. El pH alcanzado por el sistema fue dependiente de la

concentración que se obtiene después de 24 horas agitación, donde se considera que se llega al estado de equilibrio. Se usaron dosis de 0,1 g de carbón/100 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$, con concentraciones iniciales de Cr(VI) en el rango de 5 a 50 ppm. La concentración del soluto de equilibrio (Ce) se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a $\lambda = 540$ nm. Se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich con el fin de representar las isotermas determinadas experimentalmente.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

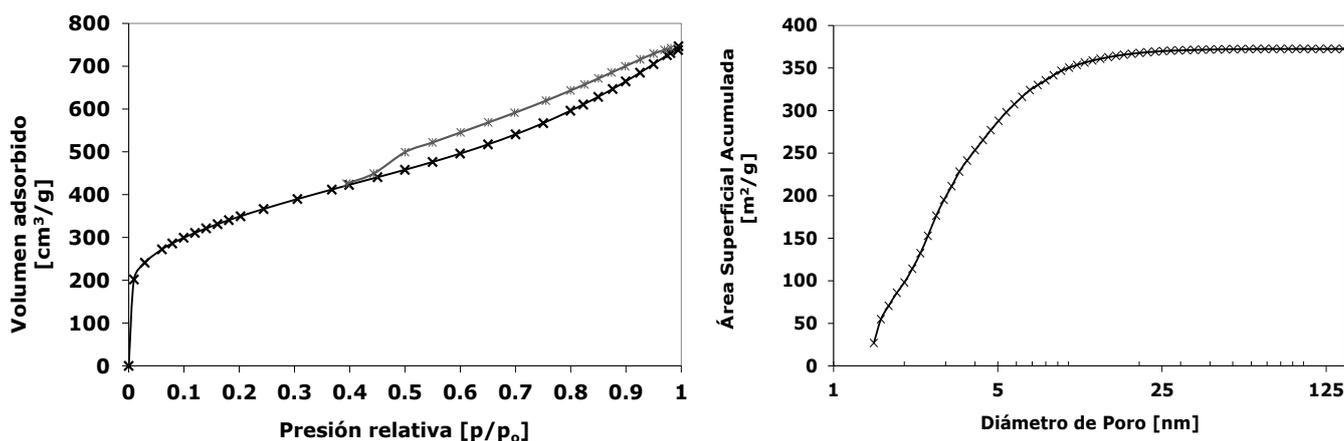
Caracterización Textural

Los resultados obtenidos de área superficial específica (S_{BET}) y el volumen total de poros (V_T), se detallan en la tabla 1.

S_{BET} [m^2/g]	V_T [cm^3/g]
1253	1,01

Tabla 1: Propiedades texturales de las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada

En la Figura 1, se representa la isoterma de adsorción y desorción de N_2 ($-196^\circ C$) obtenida para la muestra de CA preparada.



Figuras 1 y 2: Isotermas de adsorción y desorción de N_2 ($-196^\circ C$) de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada. Área Superficial Acumulada en función del diámetro de poro de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

La isoterma obtenida para la muestra indicaría, características intermedias entre las de tipo I y II según IUPAC. La forma de las mismas sugiere que las matrices porosas de este carbón activado están conformadas por microporos (menores a 2 nm), y mesoporos (entre 2 y 50 nm). En estas condiciones de preparación se observa un elevado desarrollo de poros y una importante superficie específica tal como se exhibe en la Tabla 1.

En la Figura 2 se ilustra el área superficial acumulada en función del tamaño de poro para la muestra de CA. En la misma, se puede observar el aporte significativo de la estructura de poros que se ha formado, a la conformación de una elevada superficie específica. Especialmente, contribuyen los poros comprendidos entre 1,5 nm y 10 nm. A la temperatura de carbonización de 450°C se favorecería el desarrollo de estructuras mesoporosas. El tratamiento térmico a altas temperaturas provoca la contracción de la estructura, que comenzaría a temperaturas próximas a los 450°C. Esta contracción se debería, principalmente, a la disminución de la microporosidad (Solum et al., 1995).

En la Figura 3 se muestra el incremento del área superficial en función del diámetro de poros (Distribución de porosidad calculada a partir de DFT Original) para la muestra de CA.

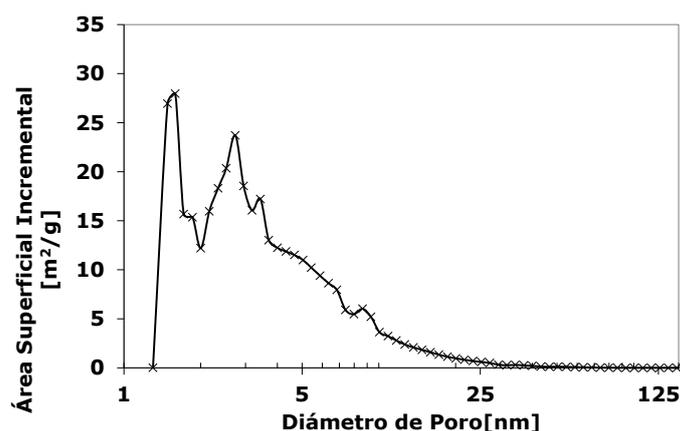


Figura 3: Área Superficial Incremental en función del diámetro de poro de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

En la misma se pueden destacar dos regiones bien marcadas. La primera se corresponde con el desarrollo de microporos entre 1,5 – 2 nm. La segunda

zona la comprendida en el entorno de los 3 nm. Además, se puede apreciar un importante desarrollo de poros pequeños en el rango de los 4 a 10 nm. Estos últimos indicarían el desarrollo de mesoporos en las condiciones de preparación de la muestra.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para el carbón se muestra en la Figura 4.

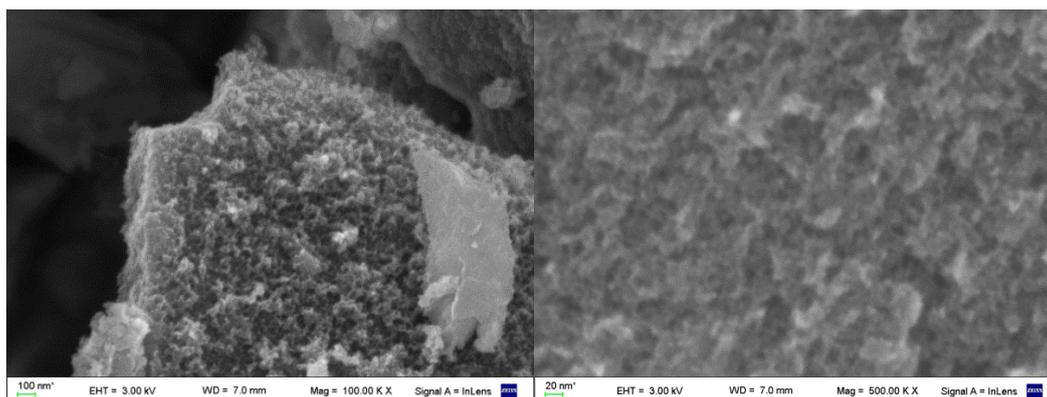


Figura 4: Micrografías SEM de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada.

Las características morfológicas detectadas para estas muestras sugieren, que los cambios que se producen estarían vinculados con cambios químicos en la estructura. Estas reacciones son acompañadas por transformaciones químicas que incluyen la deshidratación, degradación y condensación, conduciendo a la reducción del peso molecular. En la micrografía se puede apreciar el pronunciado desarrollo de la estructura de la matriz porosa en clara concordancia con los resultados presentados anteriormente. Se exhiben muy claramente los macroporos y mesoporos generados en el proceso de activación.

Isoterma de adsorción

La Ecuación 1 describe la cantidad de Cr(VI) adsorbida en milimoles, por unidad de masa de adsorbente q_e [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$] en función de la concentración de adsorbato presente en la solución cuando se alcanza el equilibrio termodinámico, C_e [$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$].

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

donde: C_0 : concentración inicial, C_e : la concentración final de equilibrio, ambas en mmol $\cdot L^{-1}$, m : representa la dosis de CA en gramos, V : volumen de la solución de dicromato de potasio en litros.

Para representar los datos experimentales se aplicaron las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich para modelar las isotermas de adsorción de Cr(VI). El modelo de Langmuir se representa por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{b \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2)$$

donde: K_L : es la constante de equilibrio vinculada a la relación entre las velocidades de adsorción y de desorción, b : representa la máxima cantidad de adsorbato en la superficie cuando este cubre una monocapa en los sitios de adsorción. A continuación, se presenta el modelo de Freundlich.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

k y n son constantes características del modelo estudiado. k es función de la energía de adsorción y de la temperatura. Permite estimar la capacidad de adsorción. Por otro lado, n determina la intensidad de adsorción adsorbente-adsorbato y permite determinar si la adsorción se ve favorecida. Un valor de $n > 1$ describe una adsorción favorable, mientras que $n = 1$ caracteriza la adsorción del tipo lineal y $n < 1$ describe las situaciones desfavorables de adsorción. En la Tabla 2 se presentan los resultados correspondientes al ajuste de los datos experimentales de adsorción de cromo para ambos modelos de isoterma.

Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			
b [mmol/g]	K_L [L/mmol]	R^2	$1/n$	n	k	R^2
11,47	0,37	0,95	0,34	2,93	0,402	0,995

Tabla 2: Parámetros característicos de las isotermas modelo de Langmuir y modelo de Freundlich, estimados para la adsorción de Cr(VI) empleando CA.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 6 para el modelo de Langmuir y en la Figura 7 para el modelo de Freundlich. En dichas Figuras se representa la cantidad de Cr(VI) adsorbida por unidad de masa de adsorbente, en el equilibrio (q_e), en función de la concentración de equilibrio de la especie contaminante en solución, expresada en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

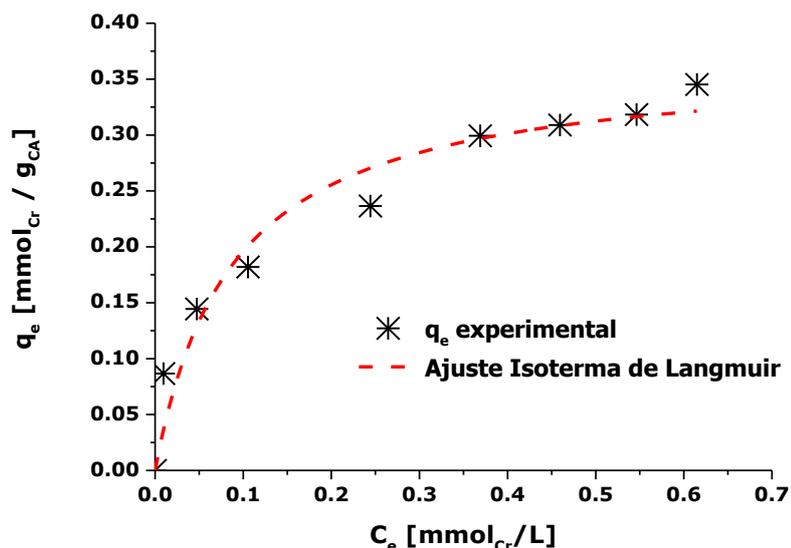


Figura 6: Isoterma de adsorción de Cr(VI) de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada. Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Langmuir.

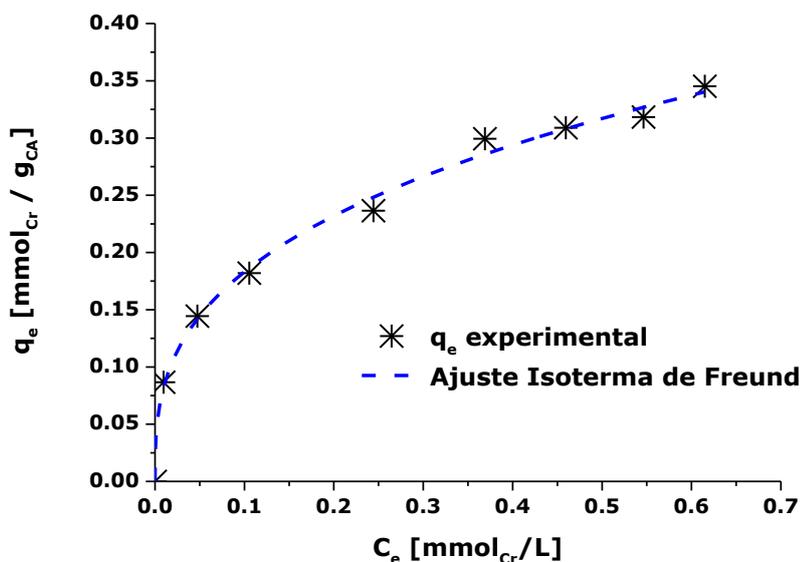


Figura 7: Isoterma de adsorción de Cr(VI) de la muestra de CA preparada a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada. Comparación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Freundlich.

La isoterma de Freundlich modela más convenientemente los resultados experimentales obtenidos para la adsorción de Cr(VI). Esto estaría en concordancia con los resultados que se evidencian en la Tabla 2, donde se presentan los parámetros característicos de ambos modelos, conjuntamente con los correspondientes valores de R^2 . El modelo de Langmuir presenta un desvío mayor respecto a los valores experimentales obtenidos. Otros parámetros estadísticos, no mostrados en este trabajo, reafirman el comportamiento señalado. La isoterma de Freundlich representa más adecuadamente la adsorción de Cr(VI) por parte de la muestra de CA. Este último ajuste permite mostrar más nítidamente, el suave incremento en la adsorción del contaminante.

CONCLUSIONES

El carbón activado a partir de cáscara de maní obtenido presenta características morfológicas de superficie específica y tamaño de poros que lo hacen apto para su utilización en adsorción de cromo.

El modelo de isoterma de adsorción de Freundlich se ajusta correctamente al sistema CA – Cr.

Los resultados del modelado de la isoterma de adsorción de Cr(VI) estarían indicando que la distribución de energías para los sitios de adsorción sería más del tipo exponencial que de características uniformes, asumido en el desarrollo de Langmuir. Por lo tanto, es probable que algunos sitios de alta energía del CA adsorban el cromo muy fuertemente. Además, los parámetros del modelo de Freundlich indicarían una elevada capacidad de remoción (k) y una fuerte intensidad de adsorción del cromo (n) en comparación con otros resultados publicados (AL-Othman et al., 2012).

REFERENCIAS

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA).
<https://espanol.epa.gov/>

AL-Othman Z., Ali R., Naushad Mu., "Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell:

SÉPTIMAS JORNADAS DE INGENIERÍA QUÍMICA SUSTENTABLE

Villa Dominico - 27, 28 y 29 de Septiembre 2017

Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies", Chemical Engineering Journal, 184, 238-247, 2012.

Bansal R.C., Goyal M., "Activated Carbon Adsorption", CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

Basso M.C. y Cukierman A.L., "Arundo donax-Based Activated Carbons for Aqueous-Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds", Ind. Eng. Chem. 44, 2091-2100, 2005.

Cooney D.O., "Adsorption Design for Wastewater Treatment", CRS Press LLC, 1999.

Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrew R., Rao A., Martin-Gullon I., Grulke E., "Carbon Materials in Environmental Applications", Chemistry and Physics of Carbon, 27, 1 - 66, 2011.

Landers J., Gor G., Neimark A. V. "Density functional theory methods for characterization of porous materials", Eng. Aspects, 437, 3-32, 2013.

Nakagawa K., Namba A. "Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes", Water Research, 38-7, 1791-1798, 2004.

Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood, Carbon, 33(9), 1247-1254, 1995.