

BIOMASA DE CINA-CINA COMO PRECURSOR DE CARBONES ACTIVADOS DE EFECTIVIDAD ESPECÍFICA EN LA REMOCION DE CONTAMINANTES PRESENTES EN EL AGUA**G.V. Nunell^{1,2}, M.E. Fernandez^{1,2}, P.R. Bonelli^{1,2}, A.L. Cukierman^{1,2,3}**

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 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917. (C1033AAJ) Buenos Aires, Argentina.

³ 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 desarrollaron carbones activados a partir de aserrín de Cina-Cina, mediante el proceso de activación química, empleando solución de ácido fosfórico como agente activante, condiciones experimentales moderadas y operando bajo atmósfera auto-generada y con flujo de nitrógeno. Se examinaron las características químicas y texturales de los carbones activados obtenidos y de una muestra comercial empleada como referencia. Se realizaron ensayos comparativos de adsorción en batch utilizando soluciones diluidas de nitrato de sodio y de fenol (1.61 mM), como modelo de aguas contaminadas. Las propiedades texturales de ambos carbones resultaron similares a las de la muestra comercial. El carbón activado desarrollado en atmósfera auto-generada presentó valores de área específica y volumen total de poros relativamente inferiores (968 m²/g y 0.7 cm³/g) a los obtenidos con flujo de nitrógeno (1103 m²/g y 0.75 cm³/g). Este último presentó una mayor capacidad de remoción de iones nitrato y fenol, en comparación con el obtenido en atmósfera auto-generada, y similar a la de la muestra comercial.

Palabras clave: carbones activados; tratamiento de aguas; iones nitrato; fenoles.

INTRODUCCION

El fenol y el nitrato ocasionan problemas severos de contaminación del agua, debido a su aguda toxicidad hacia los humanos aún en bajas concentraciones. El fenol es la unidad básica de una variedad de compuestos orgánicos sintéticos; generalmente, su fuente de contaminación en los cursos de agua resulta de varios compuestos químicos provenientes de la industria papelería, textil, farmacéuticas, de tinturas, plásticos, pesticidas y del decaimiento de la biomasa vegetal. En vista de la amplia presencia del fenol en los cursos de aguas y de su toxicidad hacia los humanos y la vida silvestre su remoción de los cursos de agua es esencial (Valente Nabais et al., 2009). Asimismo, 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; éstos se encuentran ampliamente diseminados en las napas subterráneas de zonas agrícolas, debido al uso intensivo de agroquímicos (Islam y Patel, 2009). Se han empleado varias metodologías para la remoción de estos contaminantes, entre las cuales una de las más eficaces es la adsorción empleando carbones activados. La creciente demanda de este adsorbente a fin de remediar la contaminación del medioambiente ha conducido a la búsqueda de nuevos precursores de fácil disponibilidad para su producción (De Celis et al., 2009).

Parkinsonia aculeata, también conocida como Cina-Cina, Palo verde o Brea de agua es una especie invasora ampliamente distribuida en diversas regiones a nivel mundial. Esta especie es nativa de América y puede encontrarse en el sudoeste de los Estados Unidos, Méjico, Bolivia, Ecuador, Islas Galápagos, Perú, Paraguay, Uruguay y en diferentes regiones de la Argentina (DeMaio, 2002). Se caracteriza por formar densos matorrales, previniendo el acceso de animales y ganado a los cursos de agua, y tiene la habilidad de crecer en diferentes tipos de suelos; también tolera períodos de mucho calor y sobrevive en áreas de extensas sequías (Parsons, 2004). Además, sus semillas permanecen viables por muchos años y se diseminan rápidamente al entrar en contacto con un curso de agua (Cochard, 2005). Debido a esto, el uso de la madera de Cina-Cina resulta una alternativa atractiva y sustentable como precursor para la producción de carbones activados, contribuyendo simultáneamente al control de una especie altamente invasora mediante su conversión en un producto de interés para el tratamiento terciario de aguas contaminadas. Si bien la utilización de precursores lignocelulósicos en la producción de carbones activados ha sido ampliamente estudiada, no se ha investigado el empleo de Cina-Cina con este fin. En este contexto, en el presente trabajo se desarrollan carbones activados a partir de aserrín de Cina-Cina mediante el proceso de activación química, empleando solución de ácido fosfórico como agente activante, condiciones moderadas de operación y variando la atmósfera de activación. Se lleva a cabo la caracterización fisicoquímica de los carbones activados desarrollados y de una muestra comercial empleada como referencia. Por último, se determina y compara la capacidad de adsorción de fenoles y de iones nitrato presentes en soluciones acuosas diluidas modelo para los carbones activados

desarrollados y para una muestra comercial empleada como referencia.

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó como precursor la madera de Cina-Cina sin corteza. Esta se secó al sol, se molió, se lavó, se secó en estufa y se tamizó. En la Tabla 1, se presenta el análisis próximo y elemental del precursor.

Biomasa de Cina-Cina	
<u>Análisis Próximo</u>	(% p/p, en base seca)
Volátiles	77.4
Carbono Fijo*	21.4
Cenizas	1.4
<u>Análisis Elemental</u>	(% p/p, en base seca y libre de cenizas)
C	48
H	57
N	0.2
O*	46.1

*Estimado por diferencia.

Tabla 1. Análisis próximo y elemental de la biomasa de Cina-Cina empleada como precursor.

La preparación de los carbones activados se llevó a cabo mediante un proceso de activación química. Se seleccionó un tamaño de partícula promedio del precursor de 750 μm y se impregnó con una solución de ácido fosfórico al 50% p/p en una relación ácido a precursor de 2:1. El precursor impregnado se mantuvo en estufa a 110 °C por 2 hs. Este se introdujo en un reactor de acero calentado externamente por un horno eléctrico y se sometió a tratamiento térmico a 450 °C por el transcurso de 30 min. en atmósfera autogenerada (CFA) o bajo flujo de nitrógeno de 150 ml/min (CFN). Los carbones activados (CAs) obtenidos se lavaron con agua destilada, se secaron en estufa a 110°C hasta peso constante y luego se tamizaron.

Se determinó el contenido de cenizas de los CAs obtenidos y de la muestra comercial, según norma ASTM, usando una balanza termogravimétrica TA instrument SDT Q-600, y se llevó a cabo el análisis elemental con un instrumento Carlo Erba EA 1108. El contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables (GFOs): carbonilos, fenoles, lactonas y carboxilos, y de las funcionalidades básicas presentes en la superficie de los CAs desarrollados y comerciales se determinó utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (De Celis et al., 2009).

La caracterización textural de las muestras se realizó a partir de la determinación de las isoterms de adsorción de N_2 (- 196 °C), empleando un sortómetro automático Micromeritics ASAP 2020 HV. Se aplicó 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 N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0=0.99$). El radio medio de poro (W) se estimó a partir de: $W = 2V_t / S_{\text{BET}}$ (Condon, 2006). La distribución del tamaño de poros se determinó a partir de las isoterms empleando el método de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Además, los materiales se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando un equipo Zeiss Supra 40 con cañón por emisión de campo, con el objeto de visualizar sus características morfológicas y los cambios estructurales producidos en el precursor luego de emplear diferentes atmósferas en el proceso de activación. Las muestras se observaron con magnificaciones de 5000 aumentos.

A fin de examinar la capacidad de adsorción de iones nitrato y de fenol de los carbones activados, se realizaron ensayos en batch utilizando soluciones acuosas de nitrato de sodio y de fenol de 1.61 mM como modelo de aguas contaminadas; se empleó una velocidad de agitación de 250 rpm, temperatura constante de 25 °C y una dosis de 0.5 g de adsorbente de tamaño de partícula promedio de 375 μm en 100 ml de solución. El pH de las muestras se ajustó en 2, empleando una solución diluida de HCl. Las suspensiones se agitaron por un período prolongado, para el cual se constató que se alcanzaban condiciones de equilibrio en ambos casos.

El cambio de la concentración de nitrato y de fenol en las soluciones, se determinó por medio de espectrofotometría UV-VIS, utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UVmini 1240. Para determinar la concentración remanente en solución, a cada muestra previamente filtrada con membranas de 0.22 μm , se le midió la absorbancia a 201 nm para determinar nitratos (Karimi, 2010) y a 270 nm para fenol (Valente Nabais et al., 2009). Se realizaron blancos para cada muestra y cada ensayo se realizó por duplicado, como mínimo.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se presentan los contenidos de cenizas y el análisis elemental para los CAs desarrollados y para la muestra comercial empleada como referencia. En la misma también se incluyen los rendimientos alcanzados en el desarrollo de los CAs.

	CFA	CFN	CAC
	(% p/p, en base seca)		
Cenizas	8.3	13.6	5.8
Análisis Elemental	(% p/p, en base seca y libre de cenizas)		
C	77	82.3	86.3
H	2.5	2.5	2.1
N	0.3	0.4	0.6
O*	20.2	14.9	11.0
Rendimiento (%):	47.0	47.9	-

*Estimado por diferencia.

Tabla 2. Contenido de cenizas, análisis elemental y rendimientos obtenidos, para los carbones activados obtenidos en atmósfera autogenerada (CFA), bajo flujo de N₂ (CFN) y para el carbón activado comercial utilizado como referencia.

Como puede observarse en la Tabla 2, el proceso de activación química introduce cambios notables en el precursor, que dependen de la atmósfera de activación empleada. La activación bajo flujo de nitrógeno conduce a carbones activados con mayor contenido de cenizas, en concordancia con otros resultados de la literatura. Este se atribuye a la formación de compuestos fosforados escasamente solubles en agua, que podrían permanecer en el carbón luego de la etapa de lavado cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera exenta de oxígeno (Vernersson et al., 2002; Basso et al., 2002).

En la Figura 1 se presentan los contenidos totales e individuales de GFOs presentes en la superficie de los CAs desarrollados en atmósfera autogenerada y bajo flujo de nitrógeno (CFA, CFN) y del carbón activado comercial (CAC). Como puede apreciarse, no se encontraron diferencias en los resultados obtenidos en la determinación del contenido total de GFOs para CFA y CAC, mientras que para CFN este resultó ligeramente inferior. No obstante, los contenidos individuales fueron diferentes dependiendo de la atmósfera de activación empleada. CFA y CAC presentan una mayor proporción en el contenido de fenoles y lactonas que CFN, en concordancia con resultados obtenidos en la literatura para carbones activados desarrollados en atmósferas de activación con presencia de oxígeno (Puziy et al., 2003). En cuanto a las funcionalidades básicas, CFA y CFN presentaron el mismo contenido (0.1 meq/g), pero éstas no se detectaron para el CAC.

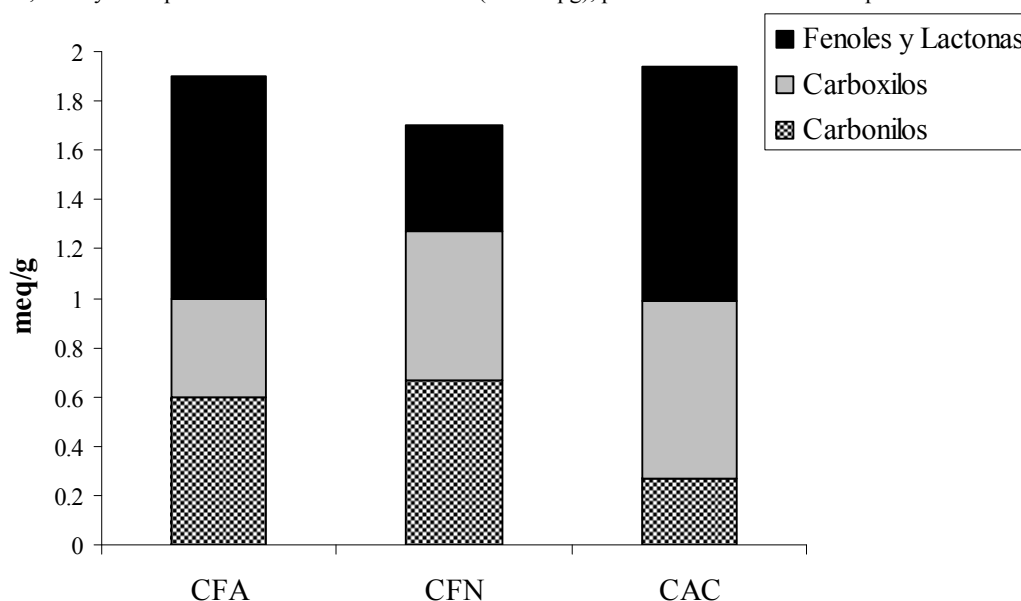


Figura 1. Contenidos totales e individuales de grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en la superficie de los CAs desarrollados en atmósfera autogenerada y bajo flujo de nitrógeno (CFA, CFN) y del carbón activado comercial (CAC).

En la Figura 2 se ilustran las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C) determinadas para los CAs desarrollados en atmósfera autogenerada, bajo flujo de nitrógeno y para el carbón activado comercial. Estas muestran los volúmenes de N₂ 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 2, los volúmenes de N₂ adsorbidos son similares para CFA y CFN en todo el rango de presiones relativas, mientras que para el CAC resultan algo mayores. 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 carbones activados (Condon, 2006).

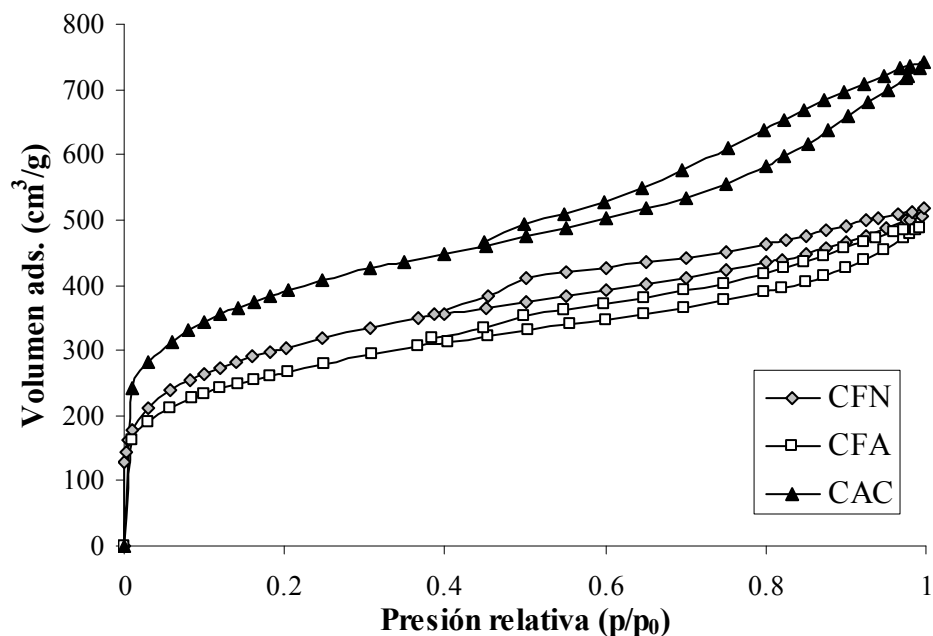


Figura 2: Isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C) para los carbones activados desarrollados en atmósfera autogenerada (CFA), bajo flujo de nitrógeno (CFN) y para el carbón activado comercial (CAC).

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

Muestra	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _t ^b (cm ³ /g)	V _μ ^c (%)	V _m ^d (%)	W ^e (Å)
CFA	968	0.70	25.8	74.2	29.1
CFN	1103	0.75	12.9	87.1	27.3
CAC	1424	1.08	26.3	73.7	30.4

^a Área superficial BET; ^b Volumen total de poros; ^c Volumen de microporos calculado por el método de DFT; ^d Volumen de mesoporos calculado por diferencia; ^e Radio promedio de poro.

Tabla 3. Propiedades texturales de los carbones activados obtenidos en atmósfera autogenerada (CFA) y bajo flujo de N₂ (CFN) y del carbón activado comercial utilizado como referencia.

Como puede observarse en la Tabla 3, el área específica del carbón activado desarrollado bajo flujo de nitrógeno es algo mayor a la del carbón obtenido en atmósfera autogenerada, aunque menor a la que caracteriza al CAC. No se evidencian diferencias considerables en el volumen total de poros y en el radio medio de poros para los carbones activados desarrollados.

Las fotografías obtenidas mediante microscopía SEM para el precursor y para los carbones activados obtenidos en atmósfera autogenerada y bajo flujo de nitrógeno se muestran en las Figura 3.

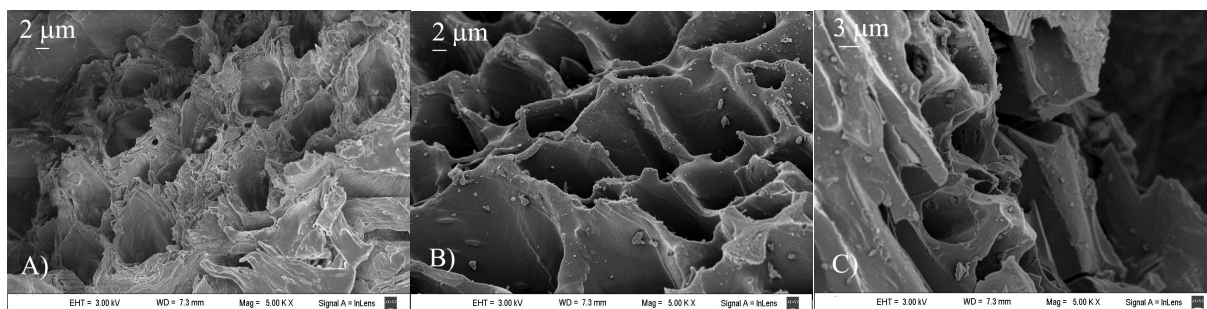


Figura 3. Micrografías SEM de: A) el precursor, B) el carbón activado desarrollado en atmósfera autogenerada y C) el carbón activado desarrollado bajo flujo de nitrógeno.

Comparando el aspecto de las muestras, es posible inferir que, a pesar del proceso de activación, se conserva la morfología original del precursor. El arreglo direccional regular en el que se disponen los vasos leñosos del mismo se mantienen prácticamente inalterados en los carbones activados obtenidos. Las superficies de los carbones activados se presentan lisas y no observan indicios de debilitamiento estructural.

En la Figura 4 se representan los porcentajes de remoción de iones nitrato y de fenoles para los carbones activados desarrollados en atmósfera autogenerada, bajo flujo de nitrógeno y para la muestra comercial.

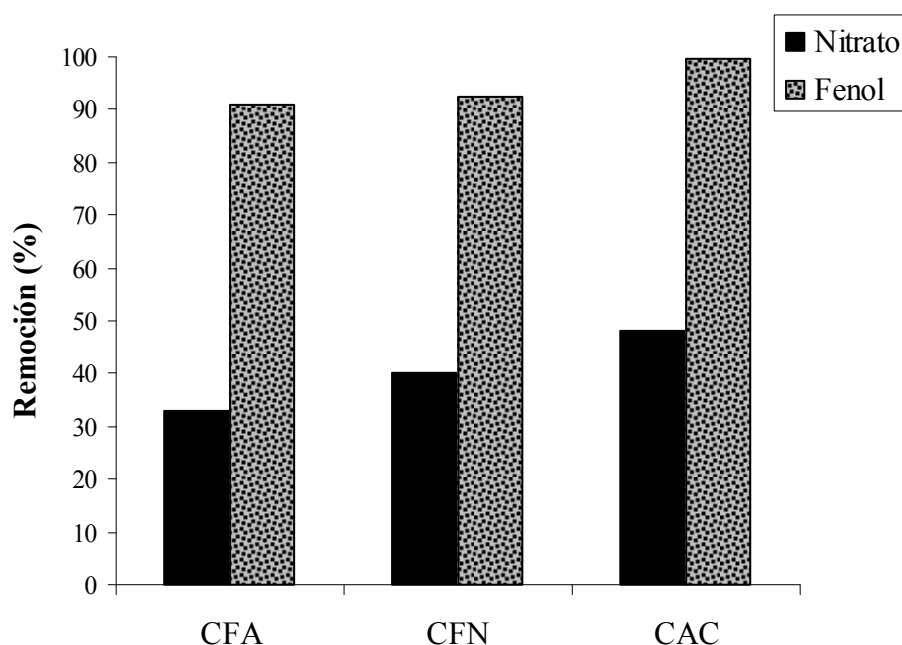


Figura 4. Remoción de iones nitrato y de fenoles para los carbones activados desarrollados en atmósfera autogenerada (CFA), bajo flujo de nitrógeno (CFN) y para la muestra comercial (CAC).

Como puede observarse en la Figura 4, la remoción de ambos contaminantes para CFN es similar a la del CAC, mientras que CFA muestra una capacidad de remoción ligeramente inferior. Para todas las muestras, la remoción de nitratos resultó significativamente menor a la de fenol, probablemente debido a que la adsorción de aniones nitrato requiere de una mayor presencia de grupos funcionales que provean cargas positivas a la superficie (Radovic, 1999). No obstante, como puede inferirse a partir de la Figura 3 y de la Tabla 3, la remoción de ambos contaminantes presenta una relación directa con el área BET de los carbones activados, asociada a la presencia de capas grafiticas, que también contribuyen a otorgarle carga positiva a la superficie de las muestras.

CONCLUSIONES

La conversión del aserrín de Cina-Cina mediante el proceso de activación química con solución de ácido fosfórico conduce a carbones activados con propiedades superficiales satisfactorias. La atmósfera de activación incide ligeramente sobre el rendimiento de los carbones activados obtenidos. El carbón activado obtenido operando bajo flujo de nitrógeno presenta estructuras porosas, caracterizadas por valores de área BET y volumen total de poros más elevados que al emplear una atmósfera autogenerada. Por el contrario, este último posee un mayor contenido total de GFOs, como consecuencia de la presencia de oxígeno en la atmósfera de activación. Asimismo, se observa un incremento en la capacidad de remoción de fenol y de iones nitrato conforme aumenta el área superficial BET de los carbones activados. El carbón activado desarrollado

bajo flujo de nitrógeno resulta potencialmente atractivo para ser empleado en el tratamiento de aguas en presencia de estos contaminantes, alcanzando una performance comparable a la de la muestra comercial.

NOMENCLATURA

p: presión de equilibrio (Pa)
p₀: presión de saturación (Pa)
S_{BET}: área específica BET (m²/g)
V_T: volumen total de poros (cm³/g)
V_μ: volumen de microporos (%)
V_m: volumen de mesoporos (%)
W: radio promedio de poro (Å)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 11220090100183) y la Universidad de Buenos Aires (B041, X374 y 20020100100785).

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. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 2, 180-189.
- Cochard R y Jackes B.R. (2005). Seed ecology of the invasive tropical tree *Parkinsonia aculeate*. *Plant Ecology* 180, 13-31.
- Condon J. B. (2006) *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier.B.V.
- De Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L. (2009). In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 161, 217-223.
- DeMaio P., Karlin U.O., Medina M. (2002). Árboles nativos del centro de Argentina, L.O.L.A (Literature of Latin America).
- Islam R y Patel R. (2009). Nitrate sorption by thermally activated Mg/Al chloride hydrotalcite-like compound. *Journal of Hazardous Materials* 169, 524-531.
- Karimi M., Entezari M.H., Chamsaz M. (2010). Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 711-717
- Parsons W. T y Cuthbertson E.G. (2004). *Noxious weeds of Australia*, second ed., Csiro, Australia.
- Puziy A.M , Poddubnaya O.I, Martínez-Alonso A, Suárez-García F, Tascón J.M.D. (2003). Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon* 41, 1181-1191.
- Radovic L. (1999). Surface chemistry of activated carbon materials: state of the art and implications for adsorption, in: Schwarz J.A., pp. 529-565. C. I. Contescu (Eds). *Surfaces of nanoparticles and porous materials*. CRC Press. Boca Raton.
- Valente Nabais J.M., Gomes J.A., Suhas., Carrott P.J.M., Laginhas C., Roman S. (2009). Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties. *Journal of Hazardous Materials* 167, 904-910.
- Vernersson T., Bonelli P.R. , 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:

Activated carbons were developed from sawdust of Cina-Cina wood by the chemical activation process using phosphoric acid solution, moderate experimental conditions, and operating under a self-generated atmosphere and nitrogen flow. Chemical and textural characteristics of the developed activated carbons were determined and compared to those of a commercial sample used as a reference. The capability of the developed and the commercial carbons to remove pollutants from wastewater was comparatively examined from batch adsorption experiments using dilute sodium nitrate and phenol (1.61 mM) as model solutions. Surface properties of both samples were similar to those of the commercial activated carbon. The carbons developed in the self-generated atmosphere showed specific surface area and total pore volume (968 m²/g and 0.7 cm³/g) slightly lower than those obtained under nitrogen flow (1103 m²/g and 0.75 cm³/g). The latter showed a better performance than the one obtained by the self generated atmosphere in the removal of both nitrate ions and phenol, and similar to that of the commercial sample.

Keywords: activated carbons; wastewater treatment; nitrate ions; phenol.