

Título: Tratamiento de efluentes acuosos con contaminantes emergentes: Eliminación de bisfenol A mediante adsorción con carbón activo.

Autores: *M. Calero*¹, *M.A. Martín Lara*¹, *A. Ronda*¹, *G. Tenorio*¹ y *G. Blázquez*¹

¹ Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n, 18071. Granada.
e-mail: mcalero@ugr.es

Resumen

La contaminación de las aguas constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente, ya que se trata de un bien escaso que se ha utilizado de manera intensiva durante las últimas décadas. Existen contaminantes que, por su amplia presencia en las aguas residuales industriales, se han estudiado extensamente, desarrollándose métodos efectivos para su eliminación. Sin embargo, con el avance que las técnicas analíticas han experimentado en los últimos años, se ha detectado la presencia en las aguas de una serie de compuestos, denominados “contaminantes emergentes”, cuyo efecto en el medio ambiente ha comenzado a suscitar inquietud. Entre estos contaminantes se incluyen gran variedad de productos farmacéuticos, productos de higiene personal, pesticidas, aditivos industriales, etc. En este trabajo se ha estudiado la eliminación de uno de estos contaminantes emergentes, el bisfenol A, mediante un proceso de adsorción utilizando carbón activo. Se ha analizado la influencia de las principales variables de operación y se ha realizado un estudio de la cinética y el equilibrio de proceso. Los resultados muestran que el pH no ejerce influencia en la adsorción de bisfenol A para valores inferiores a 9 y a un tiempo de contacto de 48 h. Asimismo, la cantidad de bisfenol A retenida aumenta al incrementar el tiempo de contacto, la concentración de adsorbente y la concentración inicial de contaminante, siendo ésta última una de las variables más influyentes. La cinética del proceso ha sido bien reproducida por el modelo de Elovich y el estudio del equilibrio revela que la isoterma de adsorción obtenida es del tipo I, siendo los modelos de Langmuir y Sips los que mejor reproducen los datos de equilibrio, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción próxima a 90 mg/g.

Palabras Clave: Aguas residuales; Adsorción; Bisfenol A; Carbón activo; Contaminantes emergentes

Introducción

La contaminación de las aguas constituye un problema prioritario en materia de medio ambiente, ya que se trata de un bien escaso que se ha utilizado de manera intensiva durante las últimas décadas. Existen contaminantes que, por su amplia presencia en las aguas residuales industriales, se han estudiado extensamente, desarrollándose métodos efectivos para su eliminación. El avance que las técnicas analíticas han experimentado en los últimos años, ha permitido detectar la presencia en las aguas de una serie de compuestos, denominados “contaminantes emergentes”, cuyo efecto en el medio ambiente ha comenzado a suscitar inquietud. Entre estos contaminantes se incluyen gran variedad de productos farmacéuticos, productos de higiene personal, pesticidas, aditivos industriales, etc. Entre estos contaminantes emergentes se encuentra el bisfenol A, que está catalogado como un potente disruptor endocrino. Es uno de los compuestos químicos más dañinos para la salud humana y ambiental, estando presente en multitud de productos tanto alimenticios como manufacturados. Actualmente existe un índice muy alto de exposición a este contaminante, debido a su uso desmesurado y a su gran persistencia en el sistema biológico de los organismos expuestos, siendo uno de los medios más perjudicados el medio ambiente acuático.

Por otra parte, de los diversos procesos que existen para la eliminación de contaminantes de medios acuosos, los procesos de adsorción son una de las técnicas más estudiadas, especialmente para la eliminación de una gran variedad de contaminantes. Los adsorbentes más empleados son los carbones activos, presentando entre otras ventajas, que no generan productos tóxicos y que poseen una elevada capacidad de adsorción (Estevinho et al., 2007).

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de un contaminante emergente, el bisfenol A, mediante un proceso de adsorción utilizando un carbón activo comercial. Se ha analizado la influencia de las principales variables de operación y se ha realizado un estudio de la cinética y el equilibrio de proceso.

Materiales y Métodos

En todos los experimentos se ha utilizado como adsorbente carbón activado de la marca comercial CECA S.L., conocido como AC-40. Es un carbón peletizado en forma cilíndrica, bituminoso y activado térmicamente para obtener una gran área superficial, esto le confiere al carbón una alta capacidad de adsorción. Las principales características de este adsorbente han sido estudiadas por Méndez Díaz et al. (2012).

Para la preparación de las disoluciones de contaminante, se ha utilizado bisfenol A (BFA), $C_{15}H_{16}O_2$, con un 100% de pureza de la marca Sigma-Aldrich, disuelto en agua ultrapura y utilizando un baño templado con ultrasonidos, con una temperatura de 50°C. La instalación para los ensayos de adsorción constaba de un agitador magnético, un reactor encamisado de 250 mL de capacidad y un pH-metro. La disolución de BFA se sitúa en el reactor encamisado que se mantiene a temperatura constante de 25 °C y bajo agitación durante todo el ensayo. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se extrae del reactor la fase líquida, siempre junto con una muestra de la disolución original, para determinar la cantidad de BFA que ha sido retirada por el carbón. La determinación del contenido en bisfenol A se ha realizado mediante espectrofotometría ultravioleta-visible, usando un espectrofotómetro modelo Genesys 6.

Resultados y Discusión

Influencia del pH

Se han realizado experimentos para comprobar el efecto del pH en el proceso de adsorción de bisfenol A con carbón activo. Para ello, se seleccionó una concentración inicial de bisfenol A de 20 mg/L, un tiempo de contacto de 48 h, una concentración del adsorbente de 0,5 g/L y un rango de pH de 3 a 10. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de BFA retirado por el carbón activo AC-40 en función del pH del medio

pH	% Adsorbido	pH	% Adsorbido
3,0	93,22	7,0	86,67
4,0	89,49	8,0	87,65
5,0	91,92	9,0	85,78
6,0	90,91	10,0	73,48

Se observa que el pH no juega un papel relevante en la adsorción de bisfenol A, para valores de pH inferiores a 9 y a un tiempo de contacto de 48 h. Si bien, se aprecia una ligera tendencia a obtener una mayor retención al aumentar la acidez del medio.

Este resultado se puede explicar ya que a un valor de pH ácido la superficie del carbón es predominantemente positiva, mientras que a un pH básico, aparecen cargas negativas en la superficie debido a la disociación de los grupos funcionales. Además, el bisfenol A exhibe diferentes estados de equilibrio en una solución acuosa dependiendo del pH. El bisfenol A se puede encontrar en su forma molecular a un pH menor de 8, y la desprotonación del monoanión bisfenolato se produce a un pH de aproximadamente 8, por lo que existe repulsión entre la superficie del carbón con carga negativa y el anión bisfenolato (Bautista-Toledo et al., 2005).

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por numerosos investigadores (Wang y Yufeng, 2013; Soni y Padmaja, 2014). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se ha seleccionado un tiempo de contacto de 48 horas y un pH de 5 para el resto de los experimentos.

Influencia de la concentración de adsorbente y de contaminante

Con objeto de determinar la mínima cantidad de carbón activado necesario para alcanzar la máxima eliminación de bisfenol A, se han realizado experimentos con una concentración inicial de BFA de 20 mg/L, tres tiempo de contacto 5,5 h, 22 h y 48 h y un pH del medio de 5, modificando la concentración del adsorbente entre 0,1 y 1 g/L. Los resultados se muestran en la Figura 1.

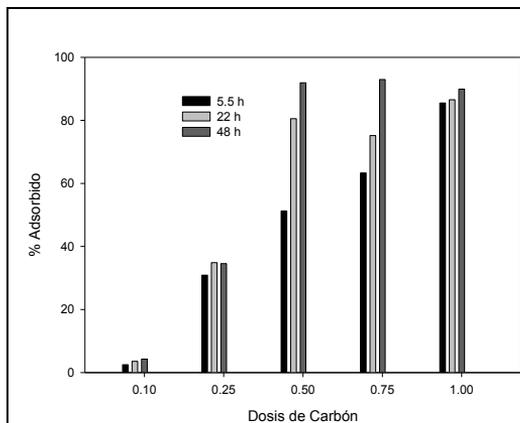


Figura 1. Porcentaje de BFA adsorbido por el carbón activo en función de la concentración del mismo y a diferentes tiempos de contacto

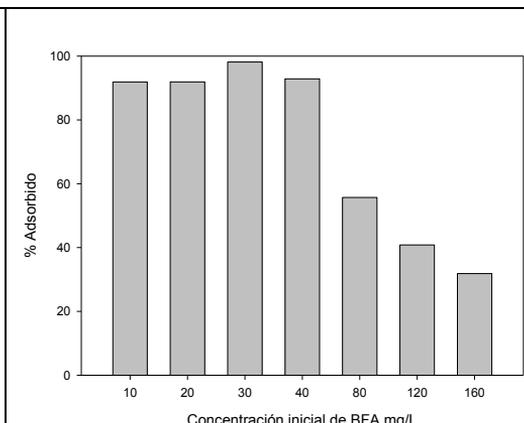


Figura 2. Porcentaje de BFA adsorbido por el carbón activo en función de la concentración inicial de contaminante

Se observa que, a medida que aumenta la concentración de carbón activo, se eleva el porcentaje de bisfenol A retirado prácticamente a todos los tiempos de contacto.

No obstante se observa que el máximo porcentaje de BFA adsorbido se obtiene para un tiempo de contacto de 48 h y una concentración de carbón activo superior a 0,5 g/L. Así, el máximo valor obtenido (93 %) se consigue con una concentración de carbón de 0,75 g/L. De acuerdo con los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración de carbón activo de 0,5 g/L.

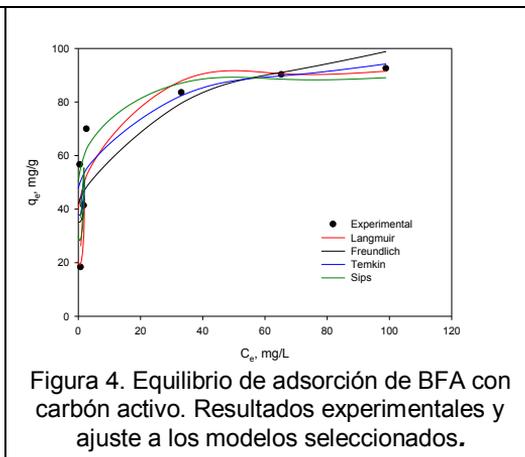
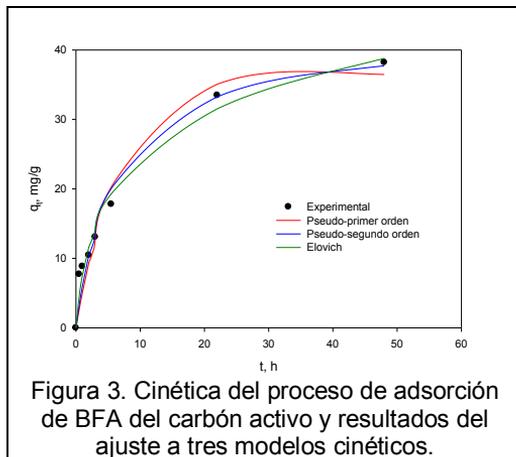
A continuación, se realizaron experimentos para comprobar el efecto de la concentración de BFA en el proceso de adsorción, seleccionando un pH del medio de 5, una concentración de adsorbente de 0,5 g/L y un tiempo de contacto de 48 h. La concentración inicial de BFA se modificó entre 10 mg/L y 160 mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 2.

Se observa que, la concentración de BFA no ejerce influencia en la adsorción, para valores <80 mg/L. Cuando la concentración es >40 mg/L se aprecia una disminución importante en el porcentaje adsorbido. En este sentido, a concentraciones <80 mg/L, la retención es más alta ya que los poros de la superficie de carbón son ocupados prácticamente en su totalidad, mientras que, cuando la concentración es demasiado alta, la superficie del carbón experimenta una sobresaturación de sus poros, por lo que una parte del BFA no es retenido por el adsorbente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se seleccionó una concentración inicial de bisfenol A de 20 mg/L para el resto de los experimentos.

Estudio de la cinética y el equilibrio del proceso

Para el estudio de la cinética, se han realizado experimentos con un tiempo total de contacto de 48 h, pH=5, una concentración inicial de BFA de 20 mg/L y una concentración de carbón activo de 0,5 g/L. Para estudiar el equilibrio del proceso, se han realizado experimentos variando la concentración inicial de bisfenol A de 10 a 160 mg/L; el tiempo de contacto se ha mantenido en

48 h, un pH de 5 y la concentración de carbón activo en 0,5 g/L. En las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados de ambos estudios.



Con respecto a la cinética, se observa que los tres modelos reproducen bien los resultados experimentales, siendo el modelo de Elovich el que presenta un valor de r^2 superior. La capacidad máxima de adsorción obtenida es similar en los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, con un valor cercano al obtenido experimentalmente (38 mg/g).

Con respecto al equilibrio, se observa que los modelos de Langmuir y de Sips son los que mejor reproducen los resultados experimentales, ya que el valor del parámetro n de la isoterma de Sips es igual a la unidad, lo que indica que este modelo tiende a la isoterma de Langmuir. Así mismo, se obtiene que el valor de la máxima capacidad de adsorción obtenida con ambos modelos es muy próximo al resultado obtenido experimentalmente (aproximadamente 90 mg/g).

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de un contaminante emergente, el bisfenol A, mediante un proceso de adsorción utilizando un carbón activo comercial. Los resultados han mostrado que el pH no juega un papel relevante en la adsorción de bisfenol A, para valores inferiores a 9, que el máximo valor obtenido de porcentaje de bisfenol A retirado, 93 %, se consigue con una concentración de carbón de 0,75 g/L y que, cuando la concentración inicial de bisfenol A es >40 mg/L se aprecia una disminución importante en el porcentaje adsorbido. El estudio cinético revela que el modelo de Elovich reproduce la cinética del proceso y con respecto al equilibrio se observa que los modelos de Langmuir y Sips son los que mejor reproducen los resultados experimentales, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción próxima a 90 mg/g.

Referencias

- Bautista-Toledo, M.I., Ferro-García, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. and Vegas, F.J. (2005) Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environment Science and Technology*, 39, 6246-6250.
- Estevinho, B.N., Martins, I., Ratola, N., Alves, A. and Santos, L. (2007) Removal of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 533-540.
- Méndez-Díaz, J.D., Abdel Daiem, M.M., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. and Bautista-Toledo, I. (2012) Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, 358-365.
- Soni, H. and Padmaja, P. (2014) Palm shell based activated carbon for removal of bisphenol A: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *U. Porous Materials*, 21, 275-284.
- Wang, X. and Yufeng, X. (2013) Removal of the endocrine disrupting chemical bisphenol A from water by activated carbon. *Advanced Material Research*, 671-674, 2726-2731.