

La adsorción como alternativa de tratamiento de contaminantes emergentes en aguas

Álvarez-Torrellas, S.^{1(*)}, Rodríguez, A.¹, Ovejero, G.¹, García, J.¹

1-Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense, s/n, 28040 Madrid, España.

()- satorrellas@ucm.es*

Resumen

El estudio de la presencia y adecuada eliminación de los contaminantes emergentes se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de numerosos grupos científicos nacionales e internacionales, así como organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, como la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de EEUU (EPA). De entre las alternativas de tratamiento que ofrecen una mejora en la eficiencia de eliminación de la contaminación emergente, el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid se ha centrado, entre otras, en la adsorción.

En este contexto, se han abordado los siguientes aspectos:

1. Adsorción de diferentes contaminantes emergentes –anti-inflamatorios, antibióticos, estimulantes, pesticidas, etc.- sobre diferentes adsorbentes comerciales carbonosos y de carácter arcilloso. Se ha trabajado tanto en discontinuo, determinando cinética e isothermas de adsorción, como en lecho fijo, estimando las curvas de rotura bajo diferentes condiciones de operación:
 - (i) estudio de la influencia de pH y temperatura sobre la capacidad de adsorción, y estimación de parámetros termodinámicos.
 - (ii) estudios de adsorción competitiva.
 - (iii) estudio de la regeneración del adsorbente, evaluando la reutilización del sólido en varios ciclos de adsorción-desorción.
2. Síntesis y caracterización de materiales carbonosos:
 - (i) síntesis de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos.
 - (ii) síntesis de xerogeles de carbón.
 - (iii) síntesis de materiales carbonosos de naturaleza estrictamente microporosa a partir de glicerol.
 - (iv) síntesis de nanoesferas de carbono mediante la ruta sol-gel.

Abstract

The study of the presence and efficient removal of emerging contaminants is one of the main research lines in several national and international scientific groups, and both in organisms on public health and environmental protection, as Health World Organization and the Environmental

Protection Agency in United States. Among the treatment alternatives for the improvement in the removal of emerging pollution from water, the Catalysis and Separation Processes group in the Chemical Engineering Department (Complutense University, Madrid) is working, among other technologies, on adsorption.

On this context, the next objectives have been deal:

1. Adsorption of several emerging contaminants, e.g., anti-inflammatories, antibiotics, stimulants, pesticides, etc., onto several commercial carbonaceous and clay adsorbents. Adsorption tests were carried out in batch mode, determining kinetic and equilibrium adsorption data, and in fixed-bed operation, where the breakthrough curves at different operational conditions could be estimated.

(i) the influence of pH and temperature on the adsorption capacity was studied, the thermodynamic parameters were calculated.

(ii) competitive adsorption tests were accomplished.

(iii) the regeneration of the adsorbent was evaluated, the reuse of the solid was studied by several adsorption-desorption tests.

2. Synthesis and characterization of carbonaceous materials:

(i) activated carbons from lignocellulosic wastes

(ii) synthesis of carbon xerogels.

(iii) synthesis of highly microporous carbonaceous materials from glycerol.

(iv) preparation of carbon nanospheres via sol-gel method.

1. Introducción

El Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, localizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, está formado por 16 miembros activos y un Profesor emérito. Las líneas de investigación que el grupo mantiene activas en la actualidad son las siguientes:

1. Síntesis y caracterización de materiales porosos y catalizadores;
2. Procesos catalíticos heterogéneos en química fina;
3. Tratamiento de aguas residuales: Adsorción, Oxidación húmeda y Supercrítica;
4. Síntesis y purificación de clorosilanos;
5. Catálisis básica heterogénea para la mejora de biocombustibles;
6. Procesos de adsorción/desorción en fase gas y líquida;
7. Simulación de procesos de separación.

Haciendo referencia a la línea de investigación nº 3, hay que destacar que el grupo de Catálisis y Procesos de Separación viene trabajando desde el año 1990 en el tratamiento de aguas residuales de carácter urbano e industrial, en el marco de distintos proyectos de investigación financiados tanto por empresas privadas como por la administración.

Así, el grupo CyPS, junto a otros importantes grupos de investigación, ha formado parte y forma, en la actualidad, de proyectos como “TRAGUA-Tratamiento y reutilización de aguas residuales para un desarrollo sostenible”, “Proceso Integrado oxidación húmeda catalítica y tratamiento biológico aerobio para la depuración de productos farmacéuticos presentes en aguas residuales”, “TRAGUANET-Tratamiento y reutilización de aguas residuales para una gestión sostenible” y “REMTAVARES-Red Madrileña de Tratamientos Avanzados para Aguas Residuales”.

El objetivo de estos programas es el estudio de diferentes tecnologías de tratamiento no convencionales para la mejora de la eficiencia de eliminación de compuestos considerados como no biodegradables y potencialmente tóxicos. En este sentido, y teniendo en cuenta que el número de sustancias de estas características que pueden alcanzar el medio ambiente es muy elevado, la atención por parte de la comunidad científica se ha extendido recientemente a lo que se denomina contaminación emergente; esto es, contaminantes de origen y propiedades muy diversas, en concentraciones muy bajas ($\mu\text{g/L}$ - ng/L), y que persisten en las aguas residuales tras el tratamiento de éstas en las plantas depuradoras convencionales. La lista de contaminantes emergentes, algunos de ellos tratados como prioritarios, incluye compuestos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, surfactantes, plaguicidas y pesticidas, drogas de abuso, aditivos de combustibles, retardantes de llama, policlorobifenilos (PCBs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos perfluorados, dioxinas, hormonas y otras sustancias, fundamentalmente de carácter orgánico (Barceló, 2003; Daughton, 2004).

Los procesos de oxidación avanzada son tecnologías altamente eficientes que permiten degradar contaminantes persistentes; sin embargo, en estos procesos, suelen generarse productos intermedios más tóxicos que los de partida. Sin embargo, la adsorción se presenta como una técnica robusta, sencilla de implementar y eficaz en la eliminación de contaminantes prioritarios de las aguas residuales (Sotelo et al., 2013; Faria et al., 2008). Así, numerosos estudios han evaluado la eficiencia del proceso de adsorción en la eliminación de contaminantes emergentes sobre carbones activados en agua pura y en competencia con materia orgánica natural, tales como fármacos y disruptores endocrinos. Se ha observado que compuestos ácidos y lipófilos (por ejemplo, hormonas, anti-inflamatorios, fluoroquinolonas, etc.) se eliminan de forma bastante eficaz mediante este proceso.

En esta comunicación se pretende hacer un resumen de los resultados científicos más relevantes obtenidos en los últimos años en el marco de los procesos de adsorción de contaminantes emergentes sobre una amplia variedad de materiales adsorbentes, así como en la síntesis y caracterización de nuevos adsorbentes de naturaleza carbonosa.

2. Adsorción de contaminantes emergentes sobre adsorbentes comerciales

Se ha estudiado la adsorción de contaminantes emergentes, pertenecientes a diferentes categorías, tanto en modo discontinuo, para determinar los datos cinéticos y de equilibrio, como en lecho fijo, obteniendo las curvas de rotura del sistema a diferentes condiciones de operación, sobre adsorbentes de diversa naturaleza.

Haciendo referencia a los compuestos tratados, se ha trabajado con fármacos anti-inflamatorios (ibuprofeno, naproxeno, diclofenaco), antibióticos (flumequina, tetraciclina), medicamentos β -bloqueantes (atenolol), anticonvulsivos (carbamazepina), sustancias estimulantes, como la cafeína, y pesticidas (isoproturon, diuron). Los adsorbentes comerciales estudiados que se recogen aquí son carbón activado granular Calgon F-400, y tela de carbón Zorflex FM100, ambos de naturaleza fundamentalmente microporosa, así como nanotubos, nanofibras de carbono y sepiolita comercial, de carácter eminentemente mesoporoso.

Algunas de las isoterma de adsorción obtenidas se muestran en las Figuras 1a-d. En general, se ha demostrado que los materiales microporosos conducen a cinéticas más lentas, puesto que la resistencia difusional tiene mayor presencia en el proceso. Asimismo, los adsorbentes mesoporosos, como las nanofibras, nanotubos de carbono y sepiolita, ofrecen cinéticas más rápidas pero menores capacidades de adsorción; así, por ejemplo, en el caso de la cafeína, los valores varían desde 28 y 45 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para nanofibras y nanotubos de carbono, respectivamente, hasta 280 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para el carbón F-400.

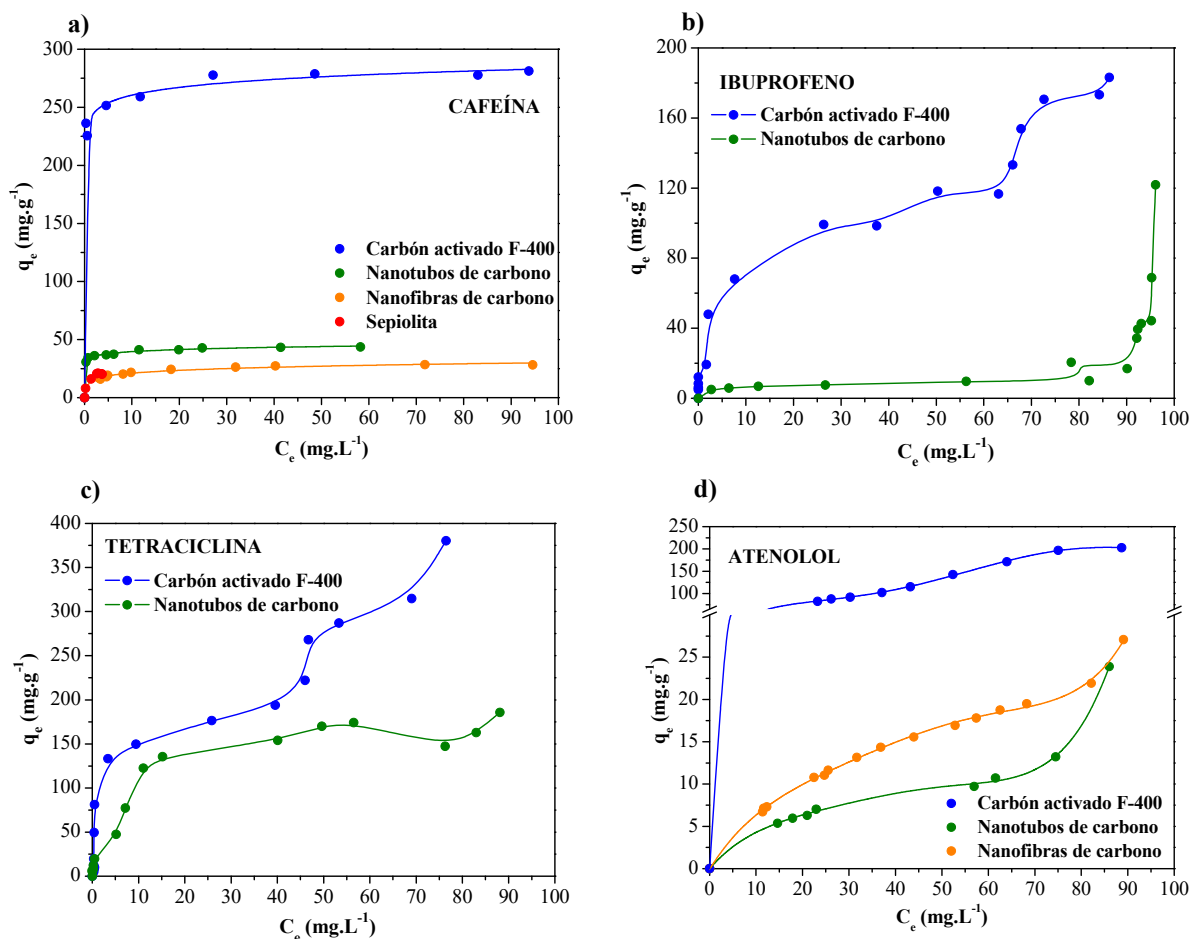


Fig. 1. Isothermas de adsorción de (a) cafeína, (b) ibuprofeno, (c) tetraciclina y (d) atenolol sobre carbón activado F-400, nanotubos y nanofibras de carbono.

En las Figuras 2a-b se recogen las curvas de rotura de diclofenaco y carbamazepina obtenidas sobre carbón activado F-400 bajo diferentes condiciones de operación: masa de adsorbente y caudal volumétrico.

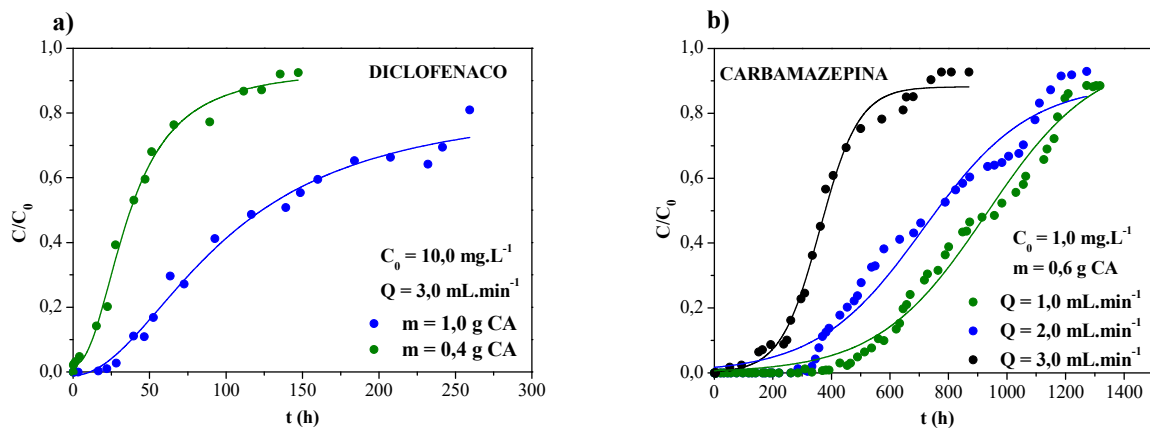


Fig. 2. Curvas de rotura de (a) diclofenaco, (b) carbamazepina sobre carbón activado F-400 a diferentes condiciones de operación.

En el caso del diclofenaco se observa que las curvas de rotura muestran un perfil en forma de S con mucha cola, característicos de procesos de adsorción en los que se está produciendo un gran efecto difusional de la molécula, atribuible a impedimentos estéricos.

3. Síntesis y caracterización de materiales carbonosos

Se han llevado a cabo diferentes rutas de síntesis con el objeto de preparar materiales carbonosos con propiedades mejoradas respecto a las que ofrecen los adsorbentes comerciales. La síntesis de carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos es una alternativa de recuperación de residuos de origen vegetal (huesos, cáscaras y cortezas de frutas, maderas, serrín, etc.) que conlleva la preparación de un sólido con valor añadido. En este caso, se han sintetizado carbones activados a partir de diferentes precursores (hueso de melocotón, cáscara de arroz y serrín mezclado con cardo) mediante activación química, proceso éste que consta de dos etapas: una impregnación del precursor utilizando H_3PO_4 , a $85\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, y posterior activación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas en presencia de un caudal de aire de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y con velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los materiales resultantes muestran propiedades texturales, morfológicas y químicas que varían sustancialmente en función de la naturaleza del precursor. En este caso, los precursores leñosos, como el hueso de melocotón y el serrín permiten obtener carbones con elevada presencia de microporosidad en su estructura (valores de superficie específica de 1521 y $796\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente), mientras que la cáscara de arroz genera un carbón de carácter mesoporoso ($S_{\text{BET}} = 278\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), con alto porcentaje de cenizas.

Se han sintetizado xerogeles de carbón mediante reacción de policondensación de resorcinol con formaldehído (relación molar 1:2), siguiendo el procedimiento tradicional establecido por Pekala et al. (Pekala et al., 1990). Tras el proceso de gelación, el gel obtenido fue secado en horno

durante varios días desde 60 °C hasta 150 °C, estableciendo una rampa de calentamiento de 20 °C.día⁻¹. Después, fue calcinado en atmósfera de N₂ a 120 °C, 400 °C y 600 °C durante 60 min a cada temperatura y por último, a 800 °C durante 240 min. Asimismo, el material resultante fue modificado con objeto de estudiar la influencia de su química superficial en las propiedades adsorbentes. Se le realizaron tratamientos de oxidación con ácido sulfúrico y ácido nítrico, así como un tratamiento con disolución de urea. Todos los materiales obtenidos presentaron propiedades texturales eminentemente mesoporosas, con isothermas de adsorción de N₂ tipo IV.

Asimismo, se ha trabajado en la obtención de carbones activados a partir de glicerol, un residuo procedente de la producción de biodiesel. Se realizó una carbonización parcial *in situ* del glicerol mezclado con H₂SO₄, una posterior calcinación del material resultante hasta 800 °C en presencia de N₂ (100 mL.min⁻¹), y finalmente una activación en atmósfera oxidante (aire) a diferentes temperaturas. Estos materiales presentan una estructura estrictamente microporosa, y un contenido en grupos oxigenados en la superficie que viene condicionado por la temperatura de activación.

También se ha trabajado en la preparación de nanoesferas de carbón empleando una síntesis sol-gel. En este caso, se utilizó el copolímero Pluronic F127, que actúa como agente controlante de la morfología y estabilizante de la interfase de las estructuras esféricas. La síntesis se realizó en medio ácido (2M HCl), empleando resorcinol y formaldehído, y utilizando unas condiciones de envejecimiento de 18 horas a 70 °C. Posteriormente, el material fue calcinado hasta 800 °C en atmósfera inerte. El adsorbente obtenido presenta altas proporciones de microporosidad y una superficie específica de 327 m².g⁻¹. En la Fig. 3a se pueden ver las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K del carbón activado a partir de hueso de melocotón (AC_PS), carbón a partir de glicerol (GBCM) y nanoesferas de carbono (MCN-3). Finalmente en la Fig. 3b se muestran las imágenes SEM de diversos materiales sintetizados.

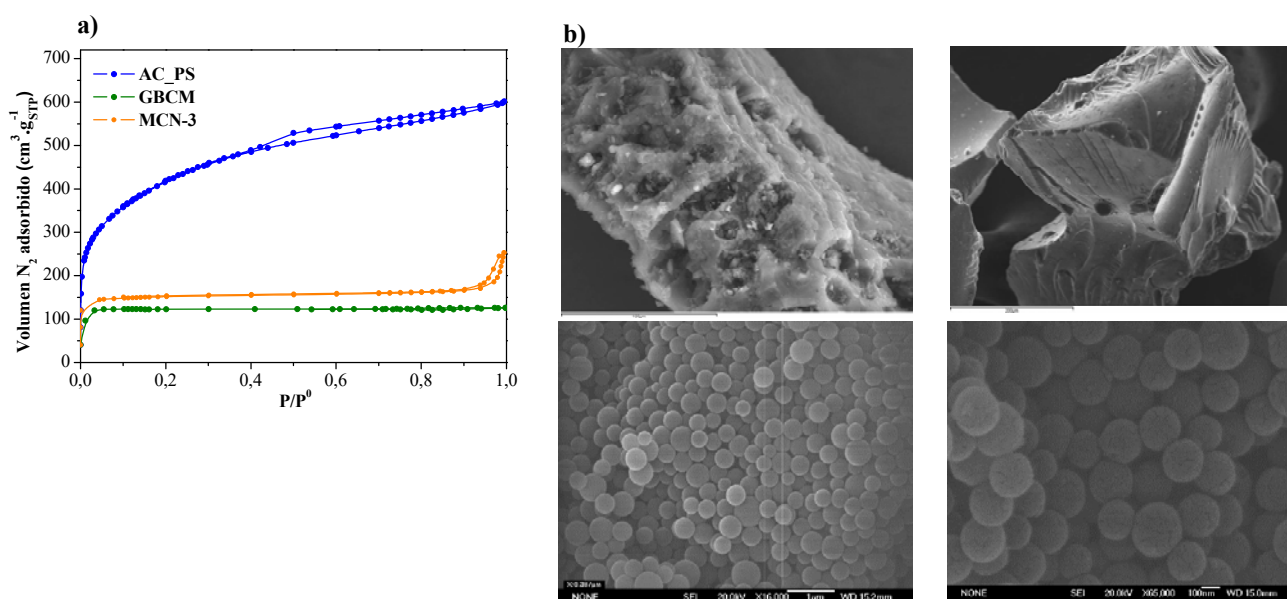


Fig. 3. (a) Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K, (b) Imágenes SEM de diversos adsorbentes sintetizados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida a través del Proyecto CTQ2014-59011-R del Ministerio de Economía y Competitividad, y a la Comunidad de Madrid, a través de la Red REMTAVARES, S-2013/MAE-2716.

Referencias

- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends Anal. Chem.* 22, xiv-xvi.
- Daughton, C.G. (2004). Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ. Impact Asses.* 24, 711-732.
- Faria, P.C.C., Órfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., and Pereira, M.F.R. (2008). Adsorption of aromatic compounds from the biodegradation of azo dyes on activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 254, 3497-3503.
- Pekala, R.W., Alviso, C.T., LeMay, J.D. (1990). Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *J. Non-Cryst. Solids* 125, 67-75.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S. and García, J. (2013). Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. *Chem. Eng. J.* 228, 102-113.