

Adsorción de cobalto en materiales carbonosos

I. Bernabé^(*), P. Sáez, J.M. Gómez, E. Díez, A. Rodríguez, S. Álvarez y J. García

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España
^(*) ignaciobernabe@ucm.es

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la eliminación de iones cobalto presentes en aguas residuales mediante el empleo de carbón activado comercial, F-400, como adsorbente. Se ha estudiado en discontinuo el efecto del pH, la temperatura, la dosis y el tamaño de partícula del adsorbente sobre la capacidad de adsorción.

El proceso muestra una máxima eliminación de cobalto del 75% en condiciones óptimas. Los datos experimentales se han analizado mediante tres diferentes modelos de isotermas, Freundlich, Langmuir y Toth. La cinética de adsorción se ha realizado con respecto a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y Bangham.

Se han determinado las constantes de velocidad de adsorción de los modelos cinéticos, mostrando que la difusión interna es el paso limitante en la velocidad del proceso.

Palabras clave: Adsorción, carbón activo, cobalto, metales, activación química.

Introducción

El agua es un bien natural empleado en todo tipo de actividades humanas. Actualmente, debido a la actividad industrial, la presencia de metales pesados en las aguas ha ido en aumento, pasando a ser un problema. Además de su toxicidad, estos se acumulan en la cadena alimentaria, llegando hasta los seres humanos. Entre todos ellos, existen varios metales, llamados estratégicos, cuya recuperación es interesante debido a su escasez y su elevado valor añadido. El cobalto es un metal estratégico cuya demanda va en aumento debido a su uso en la industria minera, metalúrgica y electrónica. Este metal en concentraciones bajas es beneficioso para el cuerpo humano, ya que es primordial en la producción de vitamina B12. En cambio sí se sobrepasa ese límite puede producir, problemas en la tiroides, vómitos y problemas cardíacos. Según el Real Decreto 1620/2007, el agua regenerada no debe sobrepasar una concentración superior a 0,05 mg/L.

La extracción con disolventes, la adsorción, el intercambio iónico y la nanofiltración son métodos que nos permiten reducir la contaminación de efluentes industriales además de retenerlos para su posterior recuperación. Una de las metodologías físico-químicas más eficaces en una amplia gama de aplicaciones es, la adsorción debido a su bajo coste y a su vez, el uso de carbón activo como adsorbente es interesante, debido a su elevada superficie específica y su capacidad para adsorber metales (Kobya, 2005).

El carbón activo es un tipo de material carbonoso de estructura desordenada y muy porosa. Contiene diferentes grupos oxigenados, como grupos carbonilos, fenólicos y carboxilo. Esto es debido fundamentalmente, a la tendencia de la mayoría de los materiales de carbono a oxidarse incluso a temperatura ambiente, incorporando dichas funcionalidades oxigenadas. La modificación superficial de los carbones activados puede realizarse mediante el tratamiento en fase líquida con el empleo de varios oxidantes, como peróxido de hidrógeno, permanganato, ácido nítrico, etc., promoviendo la formación de más grupos oxigenados (Shamsi, 2010).

Materiales y métodos

En cada ensayo se introduce en botes auclavables de 250 mL una disolución acuosa de cobalto de concentración conocida, a la que se añade el carbón objetivo de estudio (F-400). La disolución se agita a temperatura controlada de manera orbital en una incubadora (New Brunswick).

En cuanto al método de análisis, se realiza a partir de espectroscopia ultravioleta-visible en un espectrómetro Shimadzu UV-2401. Para ello se debe acomplejar el cobalto con tiocianato (SCN⁻). La preparación de la muestra se hace en un matraz aforado de 10 mL: se añaden 2 mL de la muestra, 0,8 mL de HCl 2,1M, 2 mL de disolución de KSCN de 50% en peso, 4,8 mL de acetona y se enrasa hasta 10 mL con agua mili-Q. Las medidas de pH se hacen con un pH-metro CRISON micro pH 2002.

Resultados y Discusión

Se ha estudiado el efecto de la temperatura, dosis y tamaño de partícula del F-400, cuyos resultados y las condiciones de trabajo se representan en las figuras [1] y [2].

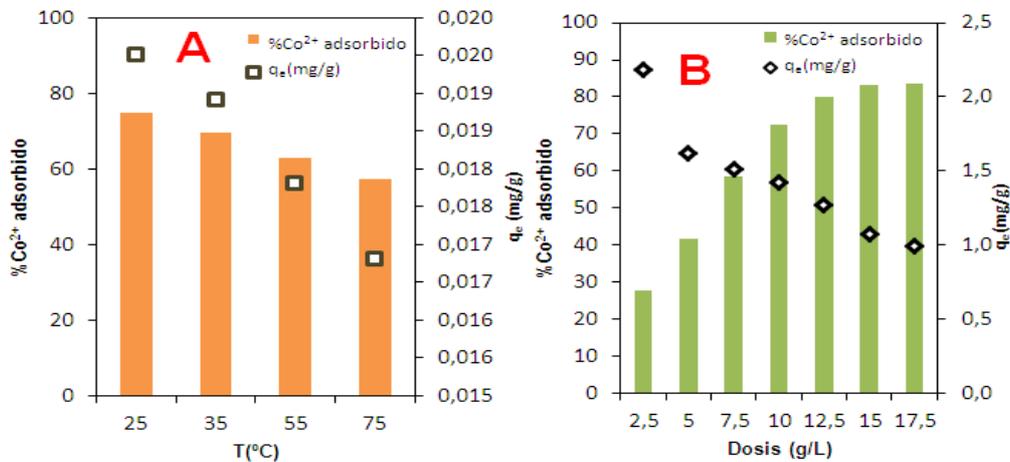


Figura 1: Estudio de la temperatura (A) y de la dosis de adsorbente (B) sobre la adsorción de cobalto en F-400 ([Co²⁺]=20ppm, 25°C (B), dosis de adsorbente 12,5 g/L (A), pH 6).

Como se puede observar en la figura A, cuanto mayor es la temperatura menor es la capacidad de adsorción del carbón activo F-400, con lo que se trata de un proceso exotérmico y espontáneo que se favorece a bajas temperaturas. Esto es debido a que la adsorción es principalmente física (Navarrete, 2006). Respecto al estudio de la dosis de adsorbente (Figura B), cuanto mayor es, más alta es la cantidad de cobalto adsorbido pero a su vez menor es la capacidad de adsorción.

Esta tendencia termina a partir de una dosis de 12,5 g/L, a partir de la cual se adsorbe la misma cantidad de cobalto. Esto puede ser debido a que el método de agitación no permita un grado de mezcla idóneo, ya que no existiría el contacto apropiado entre fase fluida y la sólida. Aun así el grado de retención de cobalto (80%) es aceptable.

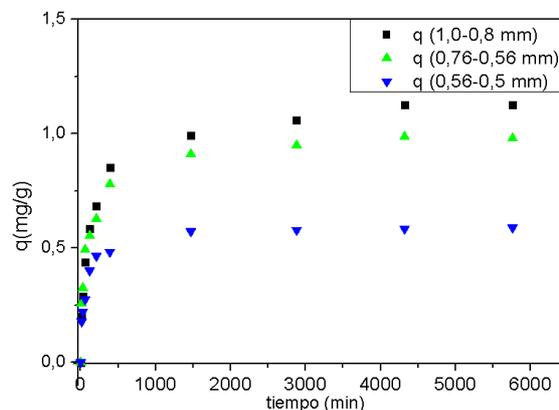


Figura 2: Estudio del tamaño de partícula en la adsorción de cobalto sobre F-400 ([Co²⁺]=20 ppm, 25°C, pH 6, dosis de adsorbente 12,5 g/L)

En la figura [2] se puede apreciar que cuanto menor es el tamaño peor es la capacidad de adsorción del carbón F-400. Deokar y colaboradores atribuyen este hecho a un descenso de la superficie de contacto con la disolución (Deokar, 2016). También podría producirse la agregación de estas pequeñas partículas por fuerzas interparticulares lo que produciría zonas de difícil acceso para el adsorbato.

Una vez más en tipo de agitación no es el mejor para evitar esto, ya que predomina la componente tangencial de la velocidad de agitación, la cual no favorece la mezcla. Sin embargo, el grado de retención del cobalto es bueno (80%).

En la figura [3] se representa la isoterma de adsorción de cobalto en carbón F-400 a 25°C.

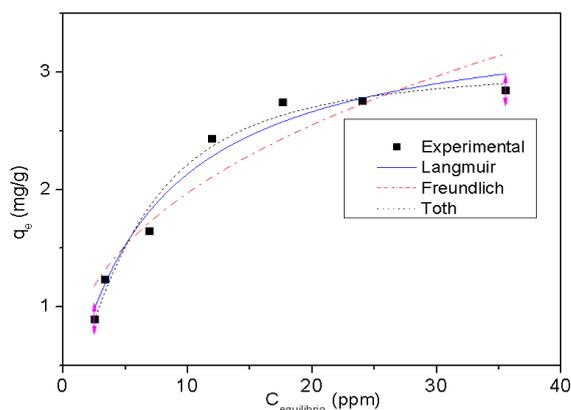


Figura 3: isoterma de adsorción de cobalto en F-400. (25°C, pH 6, tamaño 1,0-0,8 mm, dosis de adsorbente 12,5 g/L).

Tabla 1: parámetros de modelos de ajuste para la isoterma de adsorción

Langmuir		Freundlich		Toth	
R^2	0,9359	R^2	0,7724	R^2	0,9445
$q_0(\text{mg/g})$	3,54	K_F	0,84	$K_T(\text{mg/g})$	3,06
$b(\text{L/mg})$	0,15	n_F	2,69	$a_T(\text{mg/L})$	29,66
				t	1,63

Como puede observarse en la figura [3], cuanto menor es la concentración de metal menor es la capacidad de adsorción, ya que parte de los centros activos del carbón no están siendo ocupados debido a la baja concentración de cobalto en el medio.

La isoterma de adsorción podría ser del tipo S, ya que no parece ir al origen de coordenadas, lo cual es típico de isotermas de adsorción con bajas concentraciones de equilibrio o (<5ppm). Sin embargo, a concentraciones superiores parece alcanzar la monocapa característica de isotermas de adsorción tipo L. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos descritos en la tabla [1], de entre los cuales el que mejor ajusta, en el intervalo estudiado, es el modelo de Toth, característico de adsorción en monocapa que no ha alcanzado su capacidad total.

En la Figura [4] se muestra el estudio cinético. En la tabla [2] se representan los parámetros de ajuste a varios modelos empleados.

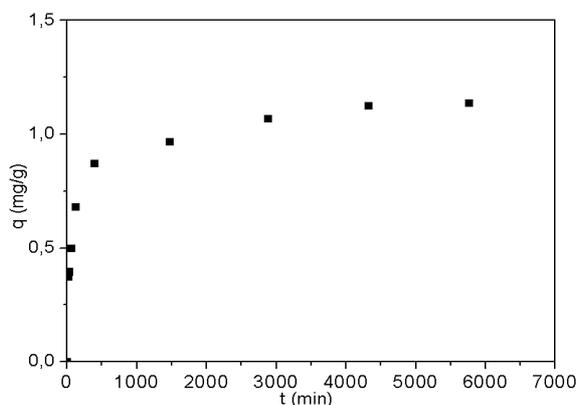


Figura 4: resultados del estudio cinético de la adsorción de cobalto en F-400. ($[\text{Co}^{2+}] = 20 \text{ ppm}$, 25°C, pH 6, tamaño 1,0-0,8 mm, dosis de adsorbente 12,5 g/L)

Tabla 2: parámetros de ajuste a los modelos cinéticos de adsorción.

Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden		Modelo de Elovich		Modelo de Bangham	
R^2	0,883	R^2	0,997	R^2	0,952	R^2	0,957
$q_e(\text{mg/g})$	8,223	$q_e(\text{mg/g})$	1,151	$\beta(\text{g/mg})$	3,173	α	0,027
$K_1(\text{min}^{-1})$	4,17	$K_2(\text{g/mgmin})$	0,463	$\nu_0(\text{g/mgmin})$	0,005	$K_0(\text{g})$	0,182

Como puede apreciarse en la figura [4], se alcanza la saturación del sólido en aproximadamente 3 días, debido a que la adsorción se ve impedida por la difusión interna, al tratarse de un material muy microporoso ($S_{\text{microporos}} = 787 \text{ m}^2/\text{g}$ y $S_{\text{BET}} = 1117 \text{ m}^2/\text{g}$). La cinética de pseudo-segundo orden es la que mejor describe el proceso de adsorción de cobalto. El modelo de Bangham es característico de sistemas en los que la difusión es la etapa controlante, luego tiene sentido que ajuste bien (Vasco, 2014).

Conclusiones

El carbón F-400 es un buen adsorbente de cobalto, ya que en condiciones óptimas es capaz adsorber el 75% del cobalto inicial. Respecto a la cinética de adsorción, es lenta, alcanzándose el equilibrio a los 3 días. La adsorción del cobalto sobre el carbón activo es física, siendo óptima a temperaturas bajas. La isoterma de adsorción presenta monocapa, siendo de tipo L, y se ajusta al modelo de Toth.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad CTM2014-53485-REDC (TRAGUANET) y CTQ2014-59011-R (REMEWATER), así como por la Dirección General de Universidades e Investigación de la Comunidad de Madrid a través de la red REMTAVARES S2013/MAE-2716 y el Fondo Social Europeo.

Referencias

1. S.K. Deokar, S.A. Mandavgane, B.D. Kulkarni (2016) "Agro-industrial waste: a low cost adsorbent for effective removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid herbicide in batch and packed bed modes" *Environ Sci Pollut Res* DOI 10.1007/s11356-016-6769-z
2. M. Kobyra, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince (2005) "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone" *Bioresource Technology* 96 1518-1521.
3. R. Navarrete Casas, A. García Rodríguez, F. Rey Bueno, A. Espínola Lara, C. Valenzuela Calahorra, A. Navarrete Guijosa (2006) "Interactions of xanthenes with activated carbón II. The adsorption equilibrium", *Appl. Surf. Sci.* 252 6026-6030.
4. H. Shamsi Jazeyi, T. Kaghazchi (2010) "Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 852-858
5. A.P. Vasco, M.V. Betancur (2014) "Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas" *Revista Investigaciones Aplicadas* Vol. 8, No. 2 131-139.
6. Real Decreto 1620/2007: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2007-21092