

Eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción empleando xerogeles de carbón

Álvarez-Torrellas, S.^{1()}, Ribeiro, R.S.², Gomes, H.T.², Sotelo, J.L.¹, Rodríguez, A.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.

2-LCM - Laboratory of Catalysis and Materials - Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical and Biological Technology, School of Technology and Management, Polytechnic Institute of Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança, Portugal.

()- satorrellas@ucm.es*

Resumen

El objetivo del trabajo es la eliminación de los contaminantes emergentes cafeína y diclofenaco, presentes en disolución acuosa, empleando adsorbentes basados en xerogeles de carbón: CX, CXS, CXN y CXNUT. Se realizaron ensayos de caracterización textural, morfológica y de la química superficial de los materiales, que fueron preparados mediante una reacción de policondensación de resorcinol con formaldehído (empleando una relación molar de 1:2). Las isothermas de adsorción fueron correlacionadas empleando los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips, encontrando que éste último reprodujo de forma más satisfactoria los datos experimentales. Asimismo, los datos cinéticos fueron reproducidos por las ecuaciones de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, siendo éste el más adecuado para describir la cinética de todos los sistemas ensayados. La capacidad máxima de adsorción encontrada, de cafeína sobre el xerogel tratado con urea, fue de 182,5 mg.g⁻¹, atribuible a la presencia de bases de tipo Lewis en la superficie carbonosa, lo que, en general, incrementa la afinidad de los compuestos orgánicos por los materiales carbonosos. Comparando estos resultados con los encontrados en bibliografía, se puede afirmar que los sistemas probados muestran valores aceptables de capacidad de adsorción, especialmente en el caso de la eliminación de cafeína.

Abstract

This work involves the application of carbon xerogels in the removal of two emerging contaminants, caffeine and diclofenac, from aqueous solutions. Textural characterization of carbon xerogels, prepared by polycondensation of resorcinol with formaldehyde (with a molar ratio of 1:2), has been investigated using N₂ adsorption-desorption at 77 K. Therefore, studies of chemical surface groups were dealt by FTIR spectrum, elemental microanalysis and determination of isoelectric point. The equilibrium tests were carried out using different weights of adsorbent and the experimental data were best correlated by Sips isotherm equation. The kinetic experimental data were described using pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, being well described by pseudo-second order model. The maximum adsorption capacity was

observed for adsorption of caffeine onto xerogel treated with urea solution ($182.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), due to the presence of Lewis bases on its surface, which, as it is established in the literature, increase the adsorption affinity for organic compounds. Comparing these data with other reported in scientific works, these carbon xerogels were found to exhibit acceptable adsorption capacity values for the removal of caffeine from aqueous solutions.

1. Introducción

En la actualidad el número de sustancias químicas potencialmente peligrosas que pueden llegar a alcanzar el medio ambiente es muy amplio, por lo que la atención por parte de la comunidad científica de la contaminación del agua se ha extendido recientemente a lo que se denomina contaminación emergente; es decir, la contaminación causada por sustancias químicas de origen y propiedades muy diversas, en concentraciones muy bajas, y que persisten en las aguas residuales tras el tratamiento de éstas en las plantas depuradoras convencionales. Dentro de estas sustancias, se puede encontrar la cafeína, un estimulante del sistema nervioso, considerado como marcador de la contaminación doméstica y cuya presencia es extremadamente habitual en las aguas residuales, fundamentalmente de carácter urbano y hospitalario.

Asimismo, el diclofenaco sódico es un compuesto representativo del grupo de los anti-inflamatorios no esteroideos (AINE's), utilizado como analgésico en multitud de patologías, y que presenta bajos porcentajes de eliminación en las depuradoras convencionales (21-40%).

Los procesos de oxidación avanzada son tecnologías altamente eficientes que permiten degradar contaminantes refractarios; sin embargo, en estos procesos, suelen generarse productos intermedios más tóxicos que los de partida. Así, la adsorción se presenta como una técnica robusta y eficaz en la eliminación de contaminantes prioritarios de las aguas residuales (Sotelo et al., 2013a; Sotelo et al., 2013b; Faria et al., 2008).

Los adsorbentes comerciales, como el carbón activado, suelen presentar un carácter altamente microporoso, lo que conlleva largos tiempos de operación, con la consiguiente ineficiencia a nivel industrial. El desarrollo de materiales mesoporosos, como los xerogeles de carbón, permite adsorber moléculas de gran tamaño, como colorantes u otros compuestos orgánicos, mejorando notablemente las propiedades cinéticas del proceso.

En este trabajo se ha sintetizado un xerogel de carbón y se ha sometido posteriormente a tres tratamientos con objeto de modificar la naturaleza de los grupos funcionales superficiales, obteniéndose cuatro materiales con propiedades químicas notablemente diferenciadas. Estos adsorbentes fueron empleados en la adsorción en discontinuo de cafeína y diclofenaco, determinando la cinética del proceso y las isothermas de adsorción de cada uno de los contaminantes estudiados. El objetivo del estudio es, pues, estudiar el efecto que la naturaleza de la química superficial de los adsorbentes tiene sobre las propiedades adsorbentes de los contaminantes seleccionados.

2. Materiales y métodos

Síntesis del xerogel de carbón: El material, al que denotaremos como CX, fue preparado mediante una reacción de policondensación de resorcinol con formaldehído (relación molar 1:2), siguiendo el siguiente procedimiento (Gomes et al., 2008): se disolvieron 9,91 g de resorcinol en agua destilada, añadiendo después 13,5 mL de disolución de formaldehído. Con objeto de conseguir un valor de pH de 6,1, se añadió una disolución de hidróxido sódico gota a gota bajo agitación continua y control del pH. El proceso de gelación transcurrió a 85 °C durante 3 días. A continuación, 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 bajo caudal 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 (con rampa de calentamiento de 2 °C.min⁻¹).

Modificaciones del xerogel de carbón: En primer lugar, se preparó una disolución de carbón CX de concentración 50 g.L⁻¹ con ácido sulfúrico (18 mol.L⁻¹), manteniéndola durante 3 h a 200 °C. Los sólidos recuperados fueron lavados hasta eliminar totalmente los restos de ácido y secados en horno durante 18 h a 110 °C, obteniéndose el material nombrado como CXS. Por otra parte, una disolución de concentración 50 g.L⁻¹ de xerogel CX con ácido nítrico (5 mol.L⁻¹) se mantuvo en ebullición durante 3 h, lavando a continuación los sólidos hasta neutralidad. Posteriormente, el material fue secado a 110 °C durante 18 h, obteniendo el xerogel CXN. Por último, el carbón CXN se puso en contacto con una disolución de urea (1 mol.L⁻¹) a una concentración de 40 g.L⁻¹, en condiciones de alta presión y 200 °C durante 2 h; los sólidos recuperados se lavaron hasta neutralidad y secaron a 110 °C durante la noche; posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento térmico en fase gas en corriente de N₂ a temperaturas de 120 °C, 400 °C y 600 °C durante 60 min cada una y finalmente a 800 °C durante 240 min, obteniéndose el carbón CXNUT.

Caracterización de los sólidos: La caracterización textural se llevó a cabo a través de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. La morfología de los sólidos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la determinación de la naturaleza de los grupos superficiales se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microanálisis elemental y determinación del punto isoeléctrico.

Ensayos de adsorción: Los experimentos de adsorción, a 30 °C y agitación controlada, se llevaron a cabo en un agitador orbital en viales de plástico de 25 mL, poniendo en contacto diferentes masas de adsorbente con disoluciones de cafeína o diclofenaco de concentración inicial de 100 mg.L⁻¹. El análisis de las muestras se realizó mediante espectrofotometría UV/vis.

3. Resultados y discusión

Estudio de la cinética de adsorción de cafeína y diclofenaco: En las Figuras 1 a-b) se muestra la evolución de la concentración de los contaminantes ensayados con el tiempo sobre los xerogeles de carbón.

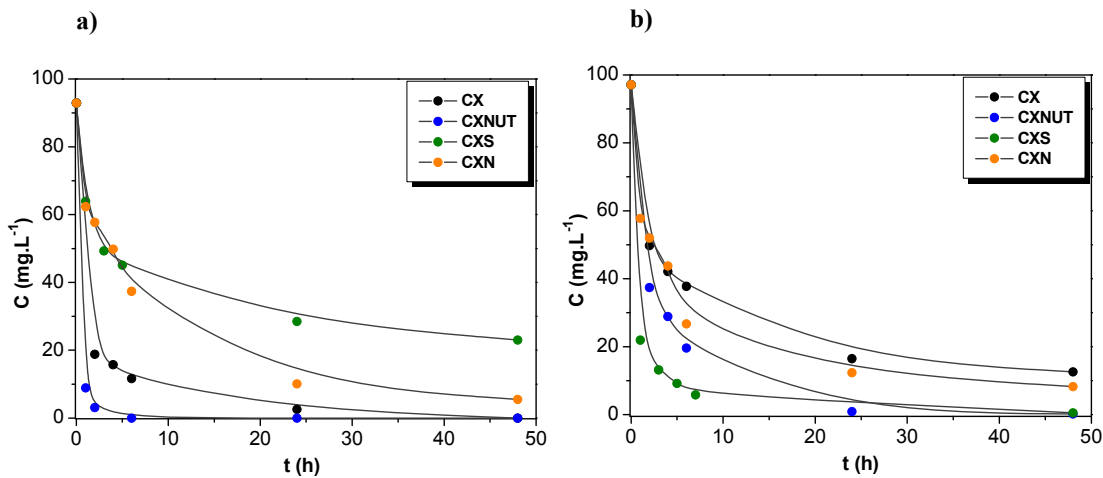


Fig. 1. Evolución de la concentración de (a) cafeína y (b) diclofenaco en la adsorción sobre xerogeles de carbón.

Se observa, comparando el comportamiento cinético con materiales microporosos (como el carbón activado comercial F-400), que el tiempo de equilibrio es sustancialmente menor, en torno a 48 h, debido a la existencia de un buen desarrollo mesoporoso en el material, lo que evita la existencia de impedimentos estéricos en el interior de los poros más estrechos.

Isotermas de adsorción de cafeína y diclofenaco: Las isotermas de adsorción de cafeína y diclofenaco sobre los xerogeles de carbón se pueden ver en las Figuras 2 a-b), habiéndose reproducido los datos experimentales a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Sips. Se encontró que el modelo de Sips reprodujo, en general, de forma más adecuada los datos experimentales.

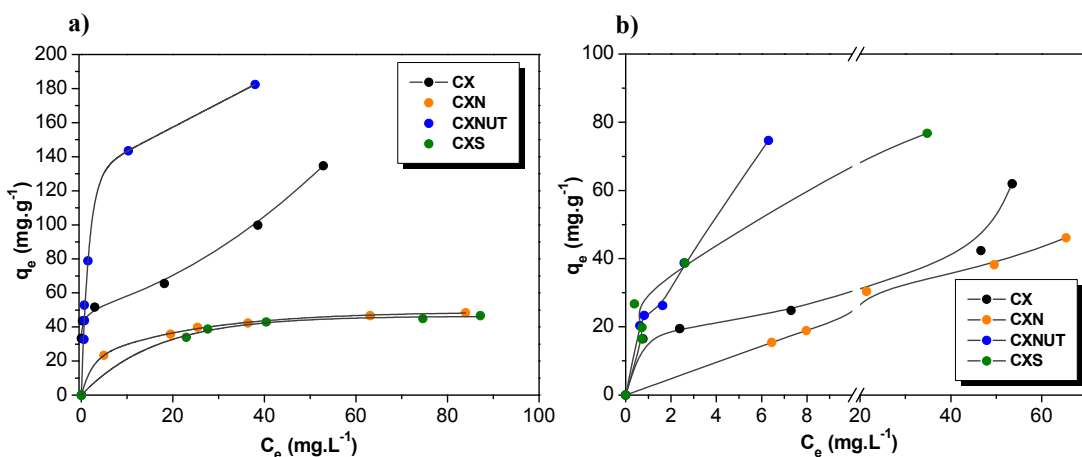


Fig. 2. Isotermas de adsorción de (a) cafeína y (b) diclofenaco en la adsorción sobre xerogeles de carbón.

Las isotermas de adsorción de cafeína sobre los materiales CX y CXNUT y de diclofenaco sobre CX, CXNUT y CXS son del tipo S, según la clasificación de Giles (Giles et al., 1960), indicativo de que la energía de adsorción del contaminante en disolución es dependiente y que el disolvente contribuye de forma negativa en la adsorción; esto es, las moléculas de agua compiten con la

cafeína y el diclofenaco por los sitios activos disponibles. Asimismo, a medida que la concentración de soluto en la fase acuosa aumenta, el proceso de adsorción ocurre más favorablemente debido a un efecto sinérgico en el que las moléculas adsorbidas facilitan la adsorción de nuevas moléculas de adsorbato, efecto conocido como adsorción cooperativa (Gómez et al., 2007).

En la Figura 3 se muestra una comparación entre las capacidades de adsorción encontradas para cafeína y diclofenaco sobre los xerogeles de carbón estudiados. Para la cafeína, el orden de mayor a menor capacidad de adsorción fue: CXNUT>CX>CXN~CXS, mientras que para el diclofenaco, fue el siguiente: CXS~CXNUT>CX>CXN. Por tanto, en términos generales, la cafeína ofrece mayor capacidad de adsorción sobre todos los materiales estudiados, excepto para CXS.

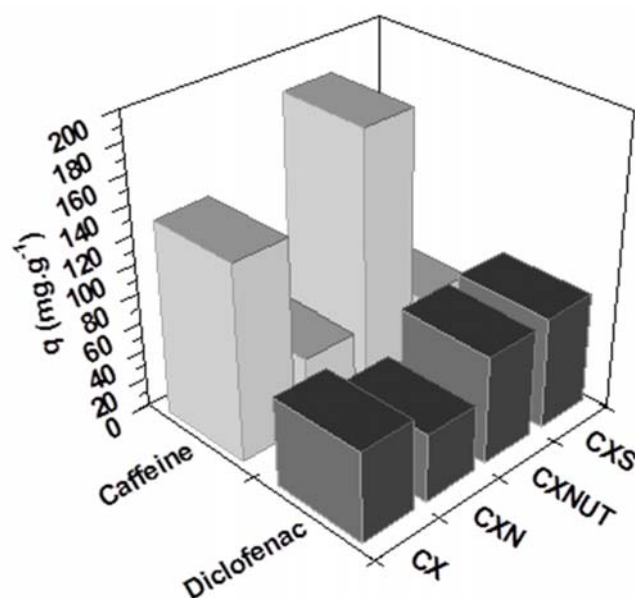


Fig. 3. Capacidades de adsorción de (a) cafeína; (b) diclofenaco sobre xerogeles de carbón.

4. Conclusiones

A partir de este trabajo se puede concluir que las propiedades químicas de los xerogeles de carbón juegan un papel fundamental en la adsorción de cafeína y diclofenaco presentes en disolución acuosa. Concretamente, se observó una eficiencia destacable de los materiales CXNUT y CXS en la eliminación de cafeína y diclofenaco, respectivamente. En el caso del xerogel CXNUT, su buen comportamiento puede asociarse a una mayor presencia de bases de Lewis en la superficie carbonosa, mejorando así el proceso de adsorción de cafeína. Por otra parte, la mayor capacidad de adsorción de diclofenaco obtenida para el adsorbente CXS se puede explicar a través del establecimiento de enlaces π entre los anillos bencénicos de la molécula de diclofenaco (aceptores de electrones) y la superficie del carbón (donante de electrones).

Por tanto, si se establece una comparación entre diferentes carbones comerciales, los xerogeles de carbón se revelan como una alternativa interesante en la adsorción de cafeína y diclofenaco,

fundamentalmente desde el punto de vista cinético. Así, por ejemplo, el tiempo de equilibrio en la adsorción de diclofenaco puede reducirse desde 450 horas, para un carbón activado comercial F400, a 48 horas, para los xerogeles de carbón empleados en este estudio.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer la financiación recibida a través del proyecto REMTAVARES financiado por la Comunidad de Madrid (S2013/MAE-2716), proyecto TRAGUANET financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad-Acciones de Dinamización “Redes de Excelencia” (CTM2014-53485-REDC), proyecto PTDC/AAC-AMB/110088/2009 y PEst-C/EQB/LA0020/2013, co-financiado por FEDER a través de COMPETE, QREN y ON2, y por FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Referencias bibliográficas

- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., García, J. (2013). Adsorption of carbamazepine in fixed bed columns. *Separ. Sci. Technol.* 48, 2626-2637.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., 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.
- Faria, P.C.C., Órfao, J.J.M., Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R. (2008). Adsorption of aromatic compounds from the biodegradation of azo dyes on activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 254, 3497-3503.
- Gomes, H.T., Machado, B.F., Ribeiro, A., Moreira, I., Rosário, M., Silva, A.M.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L. (2008). Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. *J. Hazard. Mater.* 159, 420-426.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 3973-3993.
- Gómez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P. (2007). Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere* 69, 1151-1158.