

CARBONES ACTIVADOS REGIONALES EN LA ADSORCIÓN DE TRIHALOMETANOS

Fabiana Sardella¹, Cristina Deiana¹, Hugo Silva¹

Recibido: 01/08/01 Aceptado: 14/12/01

Palabras clave: adsorción, carbón activado, trihalometanos.

Keywords: adsorption, activated carbon, trihalomethanes.

RESUMEN

Se presentan los resultados de los estudios de adsorción de trihalometanos (THM) (cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo) sobre carbones activados (CA) obtenidos a partir de materiales carbonosos de la región de Cuyo de la República Argentina, (carozos de damascos, escobajo de uva y madera de eucaliptus). El programa de experimentación incluyó dos etapas básicas: la preparación de los carbones activados y los ensayos para obtener las isoterms de adsorción de cada trihalometano.

Las isoterms correspondientes a cada sistema adsorbato-adsorbente fueron correlacionadas adecuadamente por la ecuación de Freundlich, y se determinaron los parámetros correspondientes. Se evaluó la influencia sobre la capacidad adsorbente de cada carbón activado

el tipo de trihalometano a retener, la materia prima empleada para preparar el CA, la temperatura y la concentración inicial de los THM en los ensayos de adsorción. Los resultados mostraron que el tipo de materia prima empleada para la preparación de los carbones activados influye notablemente sobre las capacidades de adsorción, capacidades éstas que no pueden ser explicadas solamente por sus valores de superficies específicas. Por el contrario, la capacidad adsorbente de los carbones activados es sólo levemente influenciada por la temperatura a la que se desarrollan las pruebas de adsorción.

ABSTRACT

The results of the studies about trihalomethanes (chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, or bromoform) adsorption on activated carbons, which were obtained from carbonaceous materials of the Cuyo Region in Argentina, involving apricot stone, grape stalk and eucalyptus wood, are presented. The experimental program included two main stages, the prepara-

¹ Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de San Juan, Av. Libertador 1109 (oeste) - 5400, San Juan, Argentina. E-mail: cdeiana@unsj.edu.ar

tion of activated carbons and the test to obtain adsorption isotherms of each trihalomethane.

The isotherms for each adsorbate-adsorbent system were appropriately correlated by the Freundlich equation, and the corresponding parameters were determined. The influence of the type of trihalomethane, the raw material to prepare activated carbon, the temperature and initial concentration of trihalomethane, on the adsorption capacities of the activated carbons, was evaluated. The results showed that the type of raw material employed to prepare activated carbons influences markedly its adsorption capacity, which can not be only explained from their surface area values. On the opposite, the adsorbent capacity of the activated carbons is slightly influenced by the temperature of the adsorption test.

INTRODUCCIÓN

Los trihalometanos (THM) son compuestos monocarbonados halógeno sustituidos. Los cuatro miembros más importante del grupo son: bromoformo (CHBr_3), diclorobromometano (CHBrCl_2), bromo diclorometano (CHBr_2Cl) y cloroformo (CHCl_3). Pueden encontrarse en el agua potable, generados principalmente como subproductos del proceso de cloración. Constituyen riesgos para los ecosistemas y la salud humana, provocando desde anestesia aguda hasta inducción de carcinomas (1). La mayor exposición a los THM ocurre por ingesta de agua potable y por inhalación. Diversos estudios indican que todos los THM se absorben rápidamente por vía gastrointestinal, mientras que el

cloroformo es rápidamente absorbido por los pulmones. Este último compuesto es un depresor del sistema nervioso central y puede afectar las funciones hepática y renal (2).

Las Guías sobre la Calidad del Agua de la Organización Mundial de la Salud (OMS) del año 1992, establecen límites para los cuatro THM más importantes, desde $60 \mu\text{g/L}$, para el bromodichlorometano, hasta $200 \mu\text{g/L}$ para el cloroformo. En 1994, la USEPA estableció en $80 \mu\text{g/L}$ el nivel máximo para THM totales.

Desde hace mucho tiempo se conoce que un sólido poroso puede tomar o retener determinadas sustancias contenidas en medios líquidos o gaseosos. El carbón activado (CA) es uno de los materiales adsorbentes más empleados en la actualidad (3). Las cantidades de sustancias adsorbidas por un carbón activado dependen de su superficie específica y de su estructura de poros. Estas propiedades están fuertemente condicionadas por la materia prima y por el proceso de activación empleados para su preparación (4).

En este trabajo se presentan los resultados de los ensayos de adsorción de trihalometanos sobre carbones activados obtenidos mediante activación de materiales carbonosos de la región de Cuyo de la República Argentina. Se preparó carbón activado a partir de carozos de damascos, escobajo de uva y madera de eucaliptus; los dos primeros constituyen residuos de industrias de alimentos de la zona, que fueron considerados materiales novedosos para los estudios propuestos.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se desarrolló en dos fases. La primera incluye la preparación de los carbones activados en condiciones controladas, a través de los procesos de carbonización y activación. La segunda etapa comprende los ensayos de adsorción de los THM sobre los distintos carbones activados, a fin de obtener las isotermas correspondientes a diferentes condiciones de operación.

Preparación de carbones activados

Las materias primas fueron seleccionadas en función de su disponibilidad en la región y de sus características como materiales novedosos para la preparación de materiales adsorbentes. En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis aproximado de carozos de damasco, escobajo de uva y madera de eucaliptus, materiales seleccionadas para este estudio.

Tabla 1: Análisis aproximado de materias primas

| Material carbonoso | Cenizas (%) | Humedad (%) | Volátiles (%) | Carbono Fijo (%) |
|--------------------|-------------|-------------|---------------|------------------|
| Eucaliptus | 1,88 | 10,51 | 69,14 | 18,47 |
| Escobajo de uva | 10,66 | 15,69 | 53,08 | 20,57 |
| Carozos de damasco | 0,79 | 20,27 | 70,22 | 8,72 |

Estas materias primas fueron activadas mediante dos procesos alternativos: los carozos de damasco y la madera de eucaliptus con vapor de agua, y el escobajo de uva fue tratado térmicamente luego de su impregnación con ácido fosfórico. En el primer caso –activación gaseosa–, los materiales triturados y tamizados a tamaños comprendidos entre 1 y 3,35 mm fueron calentados a una velocidad de 1,4 K/min, en una retorta de acero inoxidable de 2000 g de capacidad, hasta 773 K, temperatura que se mantuvo durante 2 horas hasta que se produjo la carbonización del material crudo. Las partículas carbonizadas (char) fueron introducidas en un reactor de acero inoxidable de 30

mm de diámetro y 300 mm de longitud, calentado hasta la temperatura de activación, etapa en la que se produjo una carbonización adicional. Ambos reactores contienen dispositivos electrónicos de control de temperatura. La activación se llevó a cabo mediante el pasaje de una corriente de vapor de agua a través del lecho de char alojado en el reactor, a temperatura, tiempo y caudal de gas controlados, con valores de 1153 K, 110 minutos y 1 g/h. g char, respectivamente. Más detalles de la metodología e infraestructura utilizadas en esta fase se han reportado en un trabajo anterior (5).

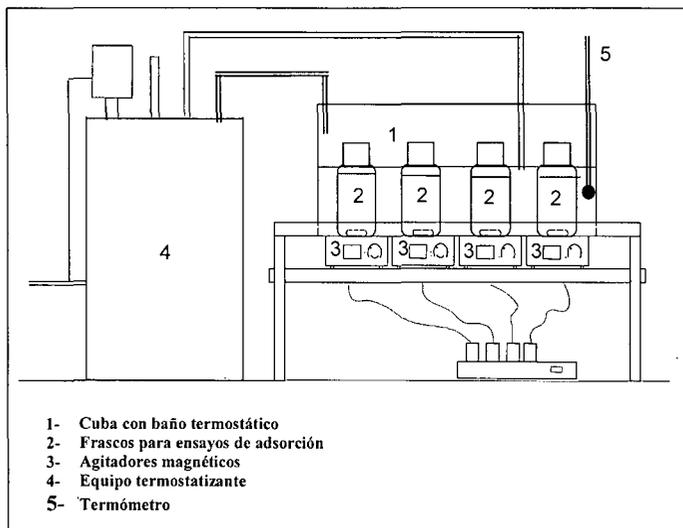


Figura 1: Equipo para ensayos de adsorción.

El escobajo de uva fue activado por vía química, mediante impregnación del material previamente secado con ácido fosfórico al 30% (v/v), y tratamiento térmico a 873 K.

Los carbones activados obtenidos fueron caracterizados a través de sus superficies específicas, determinadas en un equipo Micrometrics ASAP 2010, mediante adsorción de nitrógeno a 77 K.

Ensayos de adsorción

En la segunda etapa, se llevaron a cabo ensayos batch de adsorción de cada trihalometano sobre muestras de los carbones activados bajo estudio. Para ello, se pusieron en contacto cantidades predeterminadas de carbón activado, comprendidas entre 1 y 10 mg, con volúmenes iguales de soluciones acuosas de THM de concentraciones preestablecidas, en frascos de 80 mL de

capacidad, los que fueron introducidos en una cuba de 54 cm de largo, 16 cm de ancho y 20 cm de altura, alimentada con agua acondicionada a través de un baño termostático, a fin de asegurar temperatura constante durante cada ensayo. En su interior era posible alojar cuatro frascos que contenían las soluciones de trihalometanos y las dosis de carbón activado prefijadas. Estas mezclas fueron agitadas magnéticamente mediante dispositivos colocados debajo de la cuba termostatzada. La figura 1 muestra un esquema del equipamiento experimental utilizado en esta etapa.

El programa de experimentación, en su primera fase, comprendió ensayos para determinar el tiempo mínimo necesario para que el proceso de adsorción alcanzara el equilibrio. Estos ensayos se aplicaron a mezclas de carbón activado de carozos de damasco, en cantidades entre 1 y 20 mg y soluciones de cloro-

formo, con concentraciones comprendidas entre 0,05 y 1 ppm. Se obtuvo la variación de la concentración del THM en función del tiempo, en un período comprendido entre 5 y 300 minutos. Se estableció que un tiempo mínimo de 90 minutos era suficiente para obtener las concentraciones de equilibrio. Se adoptó un tiempo de 120 minutos para todos las pruebas contempladas en el programa de experimentación tendientes a trazar las isotermas de adsorción.

En la segunda fase, se llevaron a cabo los ensayos para obtener los datos necesarios para el trazado de las isotermas de adsorción para los diferentes sistemas trihalometano-carbón activado. El conjunto de ensayos planeados involucró variaciones de: a) el adsorbato (cloroformo, bromoformo, diclorobromometano y dibromoclorometano); b) el adsorbente (carbón activado producido a partir de carozos de damasco, escobajo de uva y madera de eucaliptus); c) el nivel de temperatura (278, 288 y 298 K); y d) la concentración inicial de THM (50, 69 y 136 ppb).

La cantidades de THM adsorbido sobre el carbón activado, en cada ensayo, fueron calculadas a partir de los valores de concentración final de THM en la solución, determinados por cromatografía de gases (6). El equipo empleado fue un CHROMPACK CP9001, con columna capilar, inyección *on-column* y detector de captura electrónica. Previamente, se llevó a cabo la extracción de cada THM contenido en la solución sobrenadante de cada frasco, empleando éter metil-ter-butílico como solvente (7). Con la finalidad de determinar los grados de recuperación para cada THM en la etapa

de extracción líquido-líquido -fuente de error que debe ser considerada para corregir las concentraciones finales en la fase líquida-, se llevaron a cabo ensayos preliminares de validación y ajuste. Se establecieron valores de recuperación del 90% para el bromoformo y dibromoclorometano, y del 70% para el cloroformo y diclorobromometano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los carbones activados se caracterizaron mediante sus superficies específicas, obteniéndose valores de 928,32 m²/g para el CA de carozos de damasco, de 1140,77 m²/g para el CA de madera de eucaliptus y de 1414,40 m²/g para el CA de escobajo de uva. Este último material fue activado por vía química debido a las dificultades operativas presentadas durante el proceso de activación gaseosa y el escaso desarrollo de áreas superficiales obtenido en los productos. El estudio específico de este material como precursor de carbón activado es motivo de un trabajo complementario, cuyos resultados parciales han sido presentados (8).

Los valores experimentales obtenidos de los ensayos de adsorción fueron correlacionados con el modelo propuesto por Freundlich (9), cuya expresión matemática, en forma logarítmica, es:

$$\log q = \log k + 1/n \log C_L$$

Donde q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente, en mg/g; C_L es la concentración final de soluto en la solución tratada, en

equilibrio con la fase sólida, en mg/L; y k, n son constantes empíricas.

La tabla 2 resume las condiciones de operación de cada ensayo, los valores de los parámetros $1/n$ y k de la ecuación de Freundlich, y los coeficientes de correlación (r) de los datos experimentales con esta expresión.

En la figura 2 se presentan los resultados correspondientes a la adsorción de los cuatro trihalometanos sobre carbón activado de carozos de damasco, a 298 K, pH = 6 y tiempo de contacto de 120 minutos. Puede observarse que las isothermas de adsorción sobre este CA poseen similares pendientes para tres THM, excepto la correspondiente al Br_3CH , la cual presenta un valor de $1/n$

superior. La capacidad de adsorción de este carbón activado para el Cl_3CH se evidencia como la más baja, lo cual podría estar asociado con la alta volatilidad de este compuesto, que presenta una presión de vapor a 298 K de 26,70 kPa, muy alta comparada con la correspondiente al bromoformo, 0,75 kPa, el compuesto menos volátil del grupo.

La figura 3 presenta los resultados de la adsorción de Br_3CH sobre los tres carbones activados estudiados. La capacidad de adsorción del carbón activado preparado a partir de carozos de damasco aparece como la más elevada, siendo la correspondiente al escobajo de uva la inferior, aproximadamente siete veces más baja. Este comportamiento no se corresponde estrictamente

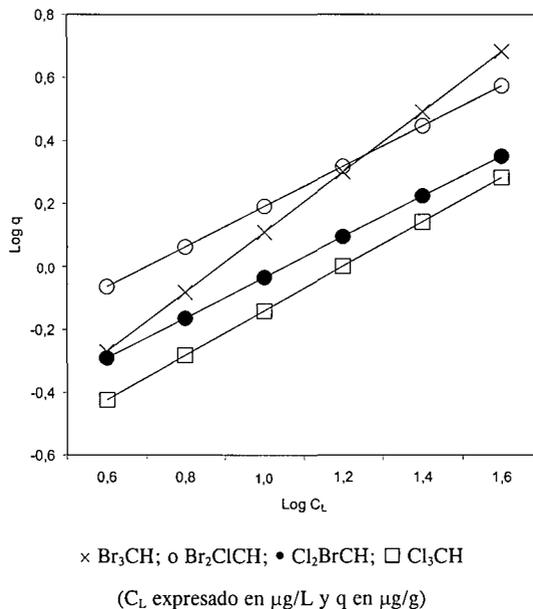
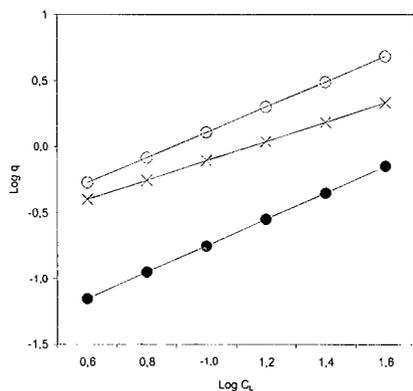


Figura 2. Isothermas de adsorción de THM sobre CA de carozos de damasco a 298 K.

Tabla 2. Resumen de condiciones experimentales y coeficientes de Freundlich

| Ensayo | Condiciones experimentales | | | | | k (*) | 1/n | r |
|--------|----------------------------|--------------------------|-----------------|---|--|--------|--------|--------|
| | Carbón preparado con: | THM | Temperatura (K) | Concentración inicial ($\mu\text{g/L}$) | | | | |
| 1 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 298 | 69 | | 0,0942 | 0,6975 | 0,9591 |
| 2 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 298 | 136 | | 0,0413 | 0,8912 | 0,9556 |
| 3 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 278 | 69 | | 0,0914 | 0,5938 | 0,9123 |
| 4 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 288 | 69 | | 0,1070 | 0,6207 | 0,9387 |
| 5 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 298 | 50 | | 0,1420 | 0,7055 | 0,9776 |
| 6 | Carozos de damascos | Br_3CH | 298 | 50 | | 0,1430 | 0,9542 | 0,9528 |
| 7 | Madera de eucaliptus | Br_3CH | 298 | 50 | | 0,1451 | 0,7317 | 0,9877 |
| 8 | Escobajo de uva | Br_3CH | 298 | 50 | | 0,0173 | 1,0073 | 0,8527 |
| 9 | Carozos de damascos | Br_2ClCH | 298 | 50 | | 0,3533 | 0,6405 | 0,9038 |
| 10 | Carozos de damascos | BrCl_2CH | 298 | 50 | | 0,2097 | 0,6434 | 0,9712 |
| 11 | Carozos de damascos | Cl_3CH | 298 | 50 | | 0,1420 | 0,7055 | 0,9776 |

(*) ($\mu\text{g/g}$) ($\mu\text{g/L}$)^{-1/n}



○ CA de carozos de damasco; × CA de madera de eucalipto; • CA de escobajo de uva.

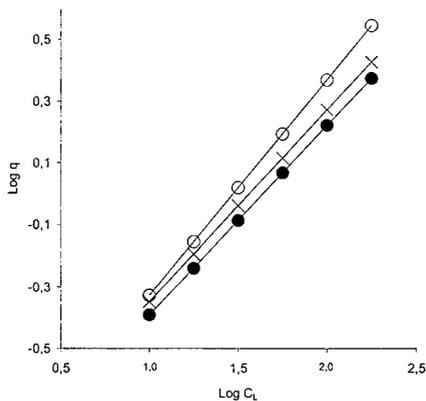
(C_L expresado en µg/L y q en µg/g)

Figura 3. Isotermas de adsorción de Bromoformo sobre diversos carbonos activados a 298 K.

con los valores de superficies específicas presentadas por estos adsorbentes. Esta aparente anomalía podría ser atribuida a una menor accesibilidad del adsorbato a los microporos del carbón activado preparado con escobajo de

uva, responsables del elevado valor del área de superficie en el mismo.

En la figura 4 se representan las isotermas de adsorción de cloroformo sobre CA de carozos de damasco, a diferentes niveles de temperatura, y en



○ 278 K; × 288 K; • 298 K

(C_L expresado en µg/L y q en µg/g)

Figura 4. Isotermas de adsorción de Cloroformo sobre CA de carozos de damasco a distintas temperaturas.

la figura 5, las correspondientes a distintas concentraciones iniciales de la solución de cloroformo.

La dependencia de la adsorción con la temperatura es un tema de tradicional interés, ya que permite el acceso a funciones termodinámicas, tales como el calor de adsorción. Debido a que la adsorción es un proceso exotérmico, las capacidades de adsorción determinadas experimentalmente deberían incrementarse con el descenso de la temperatura (10). Esto se manifiesta en la figura 4, donde se representan las isotermas correspondientes a ensayos de adsorción realizados a 278, 288 y 298 K. La disminución de la temperatura en 20 K provoca un aumento de la capacidad de adsorción de cloroformo sobre CA de

carozos de damasco de un 32%, a un nivel de concentración final de THM en la solución acuosa de 1,5 $\mu\text{g/L}$.

En la figura 5 se evidencia que una mayor concentración en la solución inicial que se pone en contacto con el carbón activado, favorece la carga de cloroformo sobre el CA. Una variación de 86 $\mu\text{g/L}$ en la concentración inicial cuadruplica la carga de este THM sobre el carbón activado, a un nivel de concentración final de 1,5 $\mu\text{g/L}$.

A partir del análisis de los valores presentados en la tabla 2, puede observarse que los coeficientes de correlación de los datos experimentales con el modelo de Freundlich fueron superiores al 90% en casi todos los casos. Esto indica

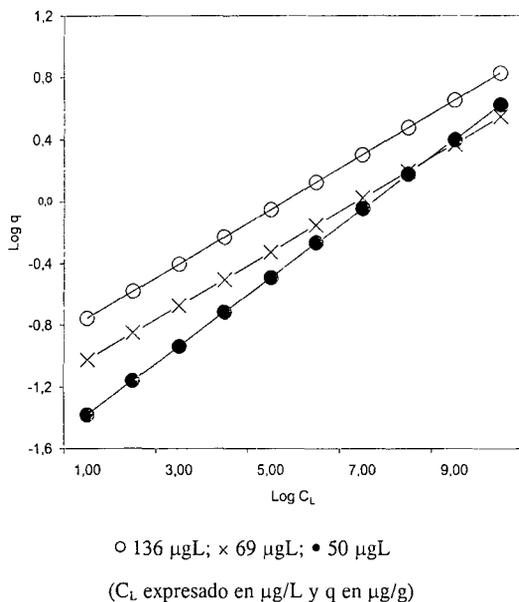


Figura 5. Isotermas de adsorción de cloroformo sobre CA de carozos de damasco con distinta concentración inicial de soluto.

que el modelo elegido es una buena representación del proceso de adsorción estudiado. Los valores obtenidos para los parámetros de la ecuación de Freundlich son comparables a otros citados en bibliografía (10, 11) para carbones granulares.

Los resultados de los estudios desarrollados mostraron la importancia del análisis específico de cada sistema adsorbato-adsorbente, ya que el comportamiento particular del mismo no sólo depende de las características propias de cada componente sino también de la forma en que ambos interactúan en determinadas condiciones de operación. El tipo de materia prima empleada para la preparación de los carbones activados influyó notablemente sobre las capacidades de adsorción de éstos, capacidades que no pueden ser explicadas solamente por sus valores de superficies específicas. Por el contrario, la capacidad adsorbente fue sólo levemente influenciada por la temperatura a la que se desarrollaron las pruebas de adsorción, lo cual hace de ésta la variable de menor impacto sobre este proceso.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bloemen, H.J.; Burn, J.(1993). *Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment*. Londres: Blackie Academic and Professional.
2. Fry, B.J.; Taylor, T.; Hathaway, D.E. (1972). Pulmonary Elimination of Chloroform and its Metabolite in Man. *Archivos Internacionales de Pharmacodynamie et de therapie* **196** 98-111.
3. Najm, I.N.; Snoeyink, V.L.; Linkins Jr., B. W.; Adams, J. Q. (1991). Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review. *Journal AWWA. Research and Technology*. 65-76.
4. Bansal, R.C.; Donnet, J.; Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*. Nueva York: Marcel Dekker.
5. Deiana, C.; Petkovic, L.; Noriega, S. (1998). Carbón activado a partir de materias primas regionales. *Rev. Int. Inf. Tecnológica* **9**, 5 89-93.
6. Grob, K. (1973). Organic Substances in Potable Water and in its Precursor. Part I: Methods for their Determination by Gas-Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography* **84** 255- 273.
7. Hodgeson, J.W.; Cohen, A.L. (1990). Determination of Chlorination Disinfection Byproducts and Chlorinated Solvents in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. *Environmental Monitoring Systems Laboratory - Office of Research and Development - USEPA*.
8. Deiana, C.; Noriega, S. (1997). Carbón activado a partir de escobajo de uva. *Actas del Congreso Regional Ambiental* 97.
9. Dobbs, R.A.; Cohen J.M. (1980). Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics. *EPA-600/8-80-023m*.
10. Alben, K.; Shpirt, E.; Kaczmarczyk, H. (1988). Temperature

Dependence of Trihalomethane Adsorption on Activated Carbon: Implications for Systems with Seasonal Variations in Temperature

and Concentration. *Environ. Sci. Technol.* **22** 406-412.

11. Sakoda, A.; Suzuki, M.; Hirai, R.; Kawazoe, K. (1991). Trihalomethanes Adsorption on Activated Carbon Fibers. *Wat. Res* **25** 219-225.