

ADSORCION DE MERCURIO EN SOLUCION SOBRE CARBONES ACTIVADOS SULFURIZADOS

Silva, H.S., Santángelo J.M., Ruiz, S.V., Granados D.L., Deiana, A.C.

Instituto de Ingeniería Química – Facultad de Ingeniería – Univ. Nac. de San Juan
Av. Libertador San Martín 1109 (oeste) – Capital - (5400) San Juan, Argentina
(0264) 4211700 – FAX 54-264-4200289
Correo electrónico: hsilva@unsj.edu.ar

Resumen

El mercurio es uno de los metales más tóxicos en la naturaleza. Puede causar importantes problemas de salud en humanos y animales cuando se acumula en concentraciones inadecuadas. Algunas actividades industriales pueden causar contaminación por este metal en fuentes de agua. La eliminación de mercurio en solución puede llevarse a cabo mediante la captación del metal por un adsorbente. El carbón activado es un adsorbente universal que ha demostrado ser efectivo para la remoción de metales pesados en fase líquida

El azufre ha sido reportado como un elemento que favorece la captación del mercurio, de manera que los tratamientos de modificación de la química superficial que incorporen azufre, deberían mejorar el entrapamiento de este contaminante.

Se ha estudiado la adsorción de mercurio contenido en solución acuosa sobre carbones obtenidos a partir de madera de eucaliptus, activados con vapor de agua, sin modificación de su química superficial y modificados introduciendo azufre como heteroátomo, por tratamiento con ácido sulfúrico y con sulfuro de carbono.

La variación del pH_{PZ0} de los carbones modificados es importante con respecto al del adsorbente sin modificar, lo que se traduce en un comportamiento a la adsorción marcadamente diferente. La temperatura es una variable de operación que no muestra influencia en la cinética o en el equilibrio.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a en una cuba termostatzada poniendo en contacto una cantidad fija de solución de $HgCl_2$ con cantidades variables de adsorbente, bajo agitación constante. El mercurio remanente en solución se determinó por espectrofotometría. Los datos de adsorción tienen un buen ajuste al modelo de Freundlich

1 Introducción

El mercurio es considerado como uno de los metales más tóxicos presentes en el medioambiente. Una vez que el mercurio penetra en la cadena de alimentación, concentraciones altas de este elemento se acumulan en humanos y animales, causando numerosos inconvenientes en la salud. La industria minera, por ejemplo, que es una importante actividad económica en San Juan, Argentina, puede causar un incremento en la concentración de mercurio en fuentes naturales de agua.

Los carbones activados son adsorbentes universales que han demostrado ser una alternativa efectiva para la remoción de mercurio en agua (Budinova y col., 2008; Mullett y col., 2007; Velicu y col., 2007; Goel y col., 2005; Kadirvelu y col., 2004)

La adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo porque todos los componentes (solutos y solvente) compiten por la superficie del adsorbente. Dada la naturaleza esencialmente inerte y no polar del carbón, un soluto no polar será adsorbido con preferencia, pero debido a que hay una competencia entre soluto y disolvente, éste debe ser polar para que la adsorción del soluto sea favorecida. En términos generales, la adsorción de un determinado soluto depende de su tamaño molecular y propiedades químicas, de las propiedades estructurales del carbón activado (básicamente superficie específica, distribución de tamaño de poros) y de la naturaleza química de los grupos funcionales superficiales (Pastor-Villegas y col., 2007; Perez-Cadenas y col., 2003).

La efectividad con que un contaminante es captado por la superficie de un sólido depende de la carga de la especie química en que el contaminante se encuentra en solución y de la carga neta de la superficie del adsorbente, siendo ambas, a su vez dependientes del pH del sistema .

El azufre ha sido reportado como un elemento que favorece la captación del mercurio, de manera que los tratamientos de modificación de la química superficial que incorporen azufre, debería mejorar el entrapamiento de las especies que contienen el mercurio (Manchón-Vizuete y col., 2005).

Las condiciones de operación en que se realiza la adsorción también influyen no sólo en la capacidad de adsorción del carbón, sino también en el tiempo en que se alcanza el equilibrio de adsorción. La determinación de las condiciones óptimas para la adsorción de un contaminante depende de cada sistema en particular. Si las condiciones de pH del efluente no pueden modificarse (por ejemplo, cuando se tratan grandes volúmenes de fluido o cuando esta variación significa un problema medioambiental), la captación de la especie de interés puede mejorarse por la modificación de la superficie del adsorbente con tratamientos adecuados. En otros casos, la modificación del pH de la fase fluida puede ser la alternativa para potenciar la adsorción.

Este trabajo presenta un estudio comparativo de tres carbones obtenidos a partir de madera de eucaliptos, activados con vapor de agua, como adsorbentes de mercurio en fase líquida. El primer adsorbente no recibió un tratamiento posterior a la activación para modificar su química superficial. El segundo adsorbente fue tratado con ácido sulfúrico para incorporar azufre a los grupos funcionales superficiales del carbón activado y el tercero fue obtenido luego de tratar el carbón activado con sulfuro de carbono para sulfurizar la superficie.

Se realizaron ensayos de adsorción de mercurio en solución acuosa en diferentes condiciones de operación (básicamente temperatura y pH de la solución). La temperatura no tiene una influencia notable en la adsorción del contaminante, sin embargo la captación del mercurio es fuertemente dependiente del pH de la solución. Los datos de adsorción, medidos como moles de mercurio captados por unidad de masa del adsorbente, tienen un ajuste razonable al modelo de Freundlich.

2 Objetivos

- Producir la entrada de azufre a los grupos funcionales superficiales del carbón activado, para mejorar la captación de mercurio por el adsorbente.
- Estudiar los cambios fisicoquímicos provocados en la estructura porosa y en la química superficial por los tratamientos de sulfurización.
- Verificar la influencia de la temperatura y pH en la adsorción de mercurio en cada uno de los adsorbentes sintetizados.

3 Metodología

- Preparación de los adsorbentes

Se utilizó madera de eucalipto como materia prima para obtener los adsorbentes. La madera se carbonizó, en ausencia de aire, en una retorta de acero inoxidable de 5 L de capacidad, calentada eléctricamente. El material sólido se llevó desde temperatura ambiente hasta 773K en forma de rampa en 2 horas y se mantuvo a esa temperatura por 2 horas.

El material carbonizado se trituró y clasificó por tamizado. La fracción (-15+30) se colocó, en la forma de un lecho fijo, en un reactor de acero inoxidable de 5 cm de diámetro interno, calentado eléctricamente. El material carbonizado se activó con vapor de agua, según el protocolo detallado en Sardella y col, 2000, que consiste básicamente en elevar la temperatura del reactor, bajo corriente de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta la temperatura de activación (1153 K). En esas condiciones, se pasa una corriente de vapor (1,7 g de vapor /g de carbonizado y por hora). El tiempo de activación fue de 105 minutos. Finalizado el periodo de activación, el horno se enfrió hasta temperatura ambiente, manteniendo el sólido activado bajo corriente de nitrógeno. Del total de material activado se separaron dos porciones para realizar los tratamientos de incorporación de azufre a la superficie del carbón activado. Uno de los tratamientos de sulfurización consistió en poner en contacto 50 g de carbón activado con 250 mL de ácido sulfúrico, por 24 horas. El sólido sulfurado se filtró y lavó con agua destilada hasta que el pH del filtrado coincidió con el del agua destilada. El carbón activado se secó en estufa a 383 K. El otro tratamiento de sulfurización se llevó a cabo poniendo en contacto 50 g de carbón activado con 250 mL de sulfuro de carbono, por 24 horas. El sólido se filtró y el sulfuro de carbono residual se evaporó bajo campana de gases.

- Caracterización de los adsorbentes

La determinación de la superficie específica y la distribución de tamaño de poros del carbón activado sin tratamiento ulterior (AC), el modificado por tratamiento con ácido sulfúrico (AC-SO₄H₂) y el modificado con sulfuro de carbono (C-CS₂), se realizó por adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Quantachrome Nova 2200. Los resultados de la adsorción fueron modelados por BET para la superficie específica y por BJH para la distribución de tamaño de poros.

- Determinación de los grupos ácidos y básicos superficiales

La determinación de grupos ácidos superficiales se realizó poniendo en contacto aproximadamente 0,200 g de adsorbente con 20 mL de solución aproximadamente 0,1 M de NaOH. Las muestras se mantuvieron en agitación por 24 h. El exceso de NaOH se tituló con HCl aproximadamente 0,1 M.

La determinación de los grupos básicos superficiales se realizó poniendo en contacto aproximadamente 0,200 g de adsorbente con 20 mL de solución aproximadamente 0,1M de HCl. El exceso de HCl se tituló con solución de NaOH aproximadamente 0,1M.

- Determinación del punto de carga cero

El pH correspondiente al punto de carga cero, esto es el pH por encima del cual la superficie del adsorbente tiene una carga neta negativa, se determinó por el método de titulación másica desarrollado por Noh y Schwartz, 1990 .

- Ensayos de adsorción de mercurio

Se llevaron a cabo poniendo en contacto una solución de 40 mg/L de HgCl_2 con cantidades variables de carbón activado. Las condiciones experimentales se resumen en la Tabla 1. La determinación contenido de mercurio remanente en solución se llevó a cabo por espectrofotometría en un equipo HACH modelo DR/2010, siguiendo la absorbancia de la longitud de onda 575 nm.

El mercurio se compleja con KI y rhodamina, siguiendo el protocolo detallado por Muralidhara, (1998).

4 Resultados

- Caracterización física de los adsorbentes

Las Figuras 1 y 2 muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y DTP, modeladas por BJH, respectivamente. La Tabla 1 resume los valores de las propiedades estructurales de los adsorbentes.

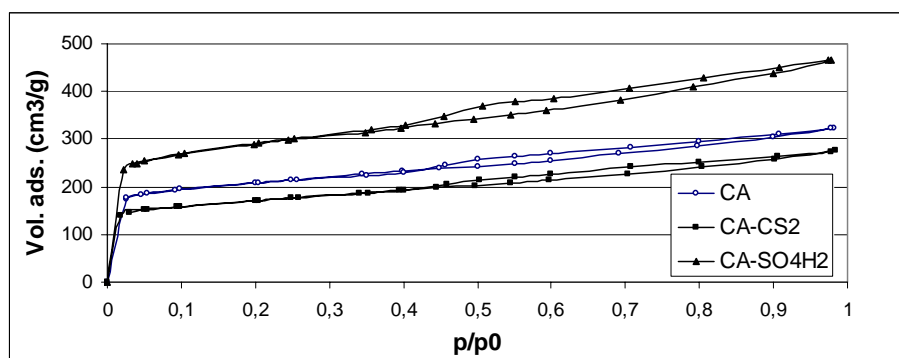


FIGURA 1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

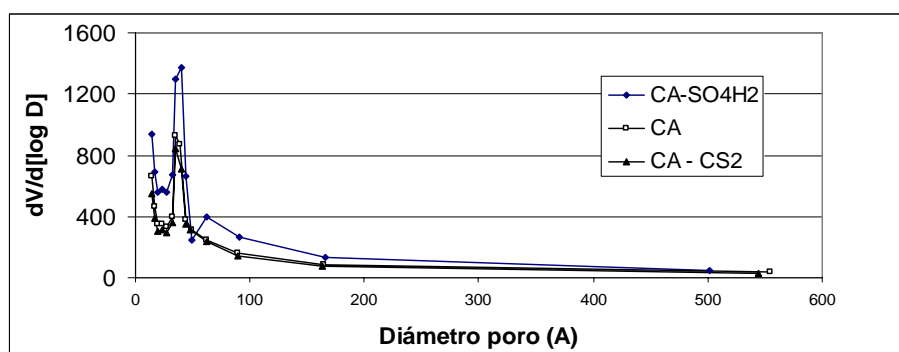


FIGURA 2 Distribución de tamaño de poros modelado por BJH

TABLA 1 Propiedades estructurales de los adsorbentes

Muestra	Sup. Esp. (m ² /g)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Vol.microp (cm ³ /g)	Vol. Mesop (cm ³ /g)
AC	701	0,500	0,262	0,248
AC-SO ₄ H ₂	979	0,719	0,350	0,369
AC-S ₂ C	582	0,425	0,216	0,209

Las isothermas de adsorción muestran variaciones notables de las muestras tratadas superficialmente respecto a la que corresponde al adsorbente sin tratamiento de sulfurización. Las variaciones se producen fundamentalmente en la posición de la rodilla de la isoterma, indicando que la población de microporos ha variado en forma sustancial respecto de la muestra sin tratar. El hecho de que “aparezcan nuevos poros” en la muestra tratada con sulfúrico podría atribuirse a una activación química producida por este ácido.

La disminución en la población de microporos en la muestra tratada con CS₂, podría ser causada por obturaciones de los poros por los grupos azufrados superficiales.

La población de mesoporos en el carbón activado tratado con ácido sulfúrico es mayor que la que presentan el sólido sin tratar y el sulfurizado con CS₂. La activación química por el ácido también puede justificar esta observación. La forma de los lazos de histéresis se ha conservado a pesar de los tratamientos de sulfurización. Esto último hace pensar que no ha variado en forma sustancial la geometría de los poros y la conectividad media de la red.

Grupos ácidos y básicos

La Tabla 2 resume los resultados de la determinación de grupos ácidos y básicos superficiales para cada uno de los adsorbentes.

TABLA 2 Propiedades superficiales de los adsorbentes

Muestra	Grupos ácidos (mEq/g)	Grupos básicos (mEq/g)	pH _{PZ0}
CA	1,089	4,52	13,1
CA- SO ₄ H ₂	1,464	4,94	6
CA – CS ₂	1,061	2,306	8,5

Ensayos de adsorción

La temperatura no produce variaciones importantes en la capacidad de adsorción de los carbones. Los ensayos realizados a 298 y 318 K sobre las muestras del carbón CA-CS₂, que se muestran en la Figura 3, son representativos del comportamiento que exhiben los tres adsorbentes.

El pH del ensayo de adsorción, sin embargo es una variable de operación que influye sensiblemente en la capacidad de adsorción de mercurio. La Figura 4 muestra la diferencia de comportamiento del CA-CS₂, con el pH de la solución. La

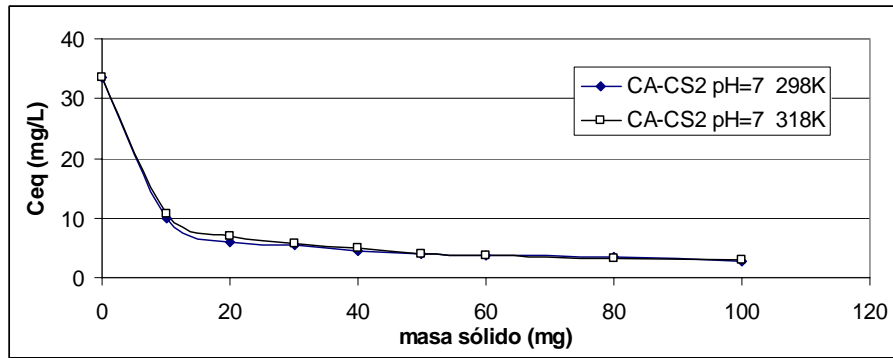


FIGURA 3 Adsorción de mercurio sobre CA- CS₂ a diferentes temperaturas

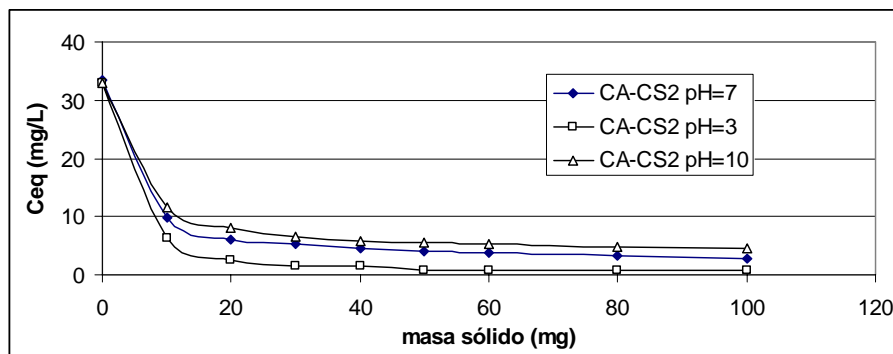


FIGURA 4 Adsorción de mercurio sobre CC-CS₂ a diferentes pH

diferencia debe apreciarse en los primeros puntos de la curva, donde la masa de adsorbente es insuficiente para captar todo el mercurio en solución. La dependencia de la capacidad de adsorción con el pH es el resultado de un análisis entre la carga superficial neta del sólido y la especie química que contiene el ion mercurio en la solución. Si el pH_{PZ0} es alto, como es el caso del carbón activado sin modificar, el signo de la carga neta superficial no cambia en el rango de pH ensayado. En cambio, para los carbonos sulfurizados, el signo de la carga neta superficial es diferente a pH=3 que a pH=10. Es de esperar entonces que si la especiación no cambia en ese rango de pH, se observen capacidades y fuerzas de captación diferentes para los ensayos a esos pH. El resultado de los ensayos de adsorción, modelados por Freundlich, para los ensayos a pH=3 y 298 K se muestra en la Tabla 3

TABLA 3 Parámetros del modelo de Freundlich para los diferentes adsorbentes

Muestra	log k	1/n	R ²
CA	1,33	0,83	0,981
CA-SO ₄ H ₂	1,74	0,35	0,984
CA-CS ₂	1,48	0,75	0,978

Conclusiones

Los tratamientos de sulfurización provocan cambios notables en la población de grupos ácidos y básicos superficiales. El tratamiento con ácido sulfúrico aumenta la

población de grupos ácidos respecto al carbón original mientras que el tratamiento con sulfuro de carbono disminuye la población de grupos básicos respecto al adsorbente sin tratar. Estos cambios se ven reflejados en la variación del pH_{PZ0} , lo que a su vez permite, de acuerdo de la especiación, seleccionar el adsorbente más adecuado.

En las condiciones en que se han llevado a cabo los ensayos de adsorción, la mejora en la captación del mercurio fue evidente para el adsorbente tratado con ácido sulfúrico. Esto está de acuerdo con los valores de las constantes de la ecuación de Freundlich. La mayor capacidad de adsorción de la muestra sulfurizada con ácido puede atribuirse tanto a la más alta superficie específica del adsorbente como a la fuerza con que el mercurio es captado por el sólido. La selección del adsorbente más adecuado será el resultado de un estudio de las propiedades estructurales del adsorbente y de su química superficial y de la especiación del soluto en las condiciones de pH de la fase líquida.

Bibliografía

- Budinova, T.; Petrov N.; Parra, J.; Baloutzov, V. (2008), Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, Vol 88, Issue 1, 165 – 172.
- Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Garg, V.K. (2005), Removal of mercury(II) from aqueous solution by adsorption on carbon aerogel: Response surface methodological approach. *Letters to the Editor, Carbon*, 43, 195–213.
- Kadirvelu, K.; Kavipriya, M.; Karthika, C.; Vennilamani, N.; Pattabhi, S. (2004), Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste. *Carbon*, 42, 745–752.
- Manchón-Vizueté, E. ; Macías-García, A. ; Nadal Gisbert, A. , Fernández-González, C.; Gómez-Serrano, V. (2005), Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, *Journal of Hazardous Materials B*, 119, 231–238.
- Mullett, M.; Tardio, J.; Bhargava, S.; Dobbson C. (2007) Removal of mercury from an alumina refinery aqueous stream. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 274–282.
- Muralidhara, B. (1998), Indirect complexometric determination of mercury using potassium iodide as selective masking agent. *RAO, Turk J. Chem.*, 22, 215- 219.
- Noh, J. S.; Schwartz, J. A. (1990), Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon*, vol. 25, N° 5, 675-682.
- A Pastor-Villegas, J.; Meneses Rodríguez, J.M.; Pastor-Valle, J.F.; García García M. (2007) Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80, 507–514.
- Perez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hodar, F. J.; Moreno-Castilla, C. (2003), On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons, *Carbon* 41, 473–478.
- Sardella, F.; Deiana, C.; Silva, H. (2001), Carbones Activados Regionales en la Adsorción de Trihalometanos. *Revista Colombiana de Química*, vol. 30, N° 2, 109-119.
- Velicu, M.; Fu, H.; Suri, R.; Woods, K. (2007) Use of adsorption process to remove organic mercury thimerosal from industrial process wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 599–605.