

# Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula

## Removal of pollutants from industrial wastewater using activated carbon from pine pátula

José Herney Ramírez Franco, PhD, MSc<sup>1\*</sup>; Óscar Mauricio Martínez Ávila, MSc<sup>2\*</sup>; Luisa María Fernández Ospina<sup>3\*</sup>.

<sup>1</sup>Ingeniero Químico, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia; \*jbramirezfra@unal.edu.co

<sup>2</sup>Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia; \*ommartineza@unal.edu.co

<sup>3</sup>Ingeniero Químico, Estudiante MSc Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia; \*lmfernandezo3@gmail.com

Fecha de recepción del artículo: 30/05/2013 Fecha de aceptación del artículo: 05/06/2013

### Resumen

El tratamiento de aguas residuales continúa siendo un problema de significativa importancia. De la buena comprensión que se tenga sobre el sistema a tratar, así como de los requerimientos mismos de calidad del agua, depende en buena medida el nivel de efectividad con el que se realice dicho tratamiento. Metales pesados como el Cu, Mn, Fe y Zn, así como residuos orgánicos recalcitrantes, son ejemplos claros de los contaminantes presentes en este tipo de efluentes. La adsorción de estos analitos sobre carbón activado derivado de pino pátula, fue estudiada en el presente documento. Se pudo describir el comportamiento individual de cada contaminante empleando el modelo de isothermas de Freundlich, encontrando una gran correlación entre los parámetros determinados. Por otra parte, se estableció el grado de remoción de cada contaminante sobre un efluente residual industrial proveniente de un laboratorio químico, encontrando remociones entre 50% y 99 %.

### Palabras clave

Adsorción, Agua residual, Carbón activado, COT, Metales pesados.

### Abstract

Wastewater treatment continues being a problem of significant importance nowadays. A proper understanding about the system to be treated, as well as the requirements of water quality, will help to improve the effectiveness of the treatment. Heavy metals like Cu, Mn, Fe and Zn, or recalcitrant organic wastes are typical pollutants presented in this type of effluents. The adsorption of those contaminants, using activated carbon from pine pátula was investigated. A proper description of adsorption behavior was achieved through Freundlich isotherm model, getting suitable correlations for each contaminant. At the same time, it was determine the pollutant removal for a real effluent derived from the residues of a chemical analysis laboratory, achieving removal between 50% and 99%.

### Keywords

Activated carbon, Adsorption, Heavy metals, TOC, Wastewater.

## 1. Introducción

Los efectos que tienen los contaminantes presentes en los efluentes residuales industriales sobre los cuerpos de agua, el entorno en el que se vierten, y en la salud humana, son diversos y con características bastante heterogéneas. De éste panorama se puede inferir entonces que, el adecuado tratamiento de dichos contaminantes, permite no solo reducir sus efectos nocivos, sino que a la vez, incrementa la posibilidad de un posterior re-uso del agua en la actividad originaria de los residuos o en otras complementarias. En ese sentido, el papel que juegan los tratamientos al final del tubo (posproceso), siguen siendo de vital importancia en busca de acercarse cada vez más a una condición favorable, en la cual, los efectos negativos sobre el medio ambiente se mitigan, y se promueve la reutilización de los efluentes tratados.

Uno de los casos en los que los efluentes son difíciles de tratar, es el de los residuos químicos generados en laboratorios de análisis químico. Estos residuos son subproductos de la investigación, enseñanza y realización de ensayos en general. Estos pueden ser considerados como uno de los más contaminantes, y al mismo tiempo, quizá los que más desafíos presentan para el tratamiento y posterior disposición, debido a sus características [1]. Dentro de sus constituyentes pueden estar los desechos formados durante la operación de los laboratorios, que incluyen los experimentos: químicos, biológicos y microbiológicos sobre una gran variedad de muestras sintéticas y naturales. Metales pesados, altas cargas orgánicas, bajos pH y una innumerable cantidad de sustancias nocivas son frecuentes en este tipo de efluente residual.

En la actualidad, los procedimientos más comunes para tratar estos efluentes, se reducen a procesos físicos y de neutralización elemental [2], los cuales dejan en el medio, cantidades significativas de material contaminante que se vierte en las fuentes hídricas; derivándose esto, en un deterioro significativo del agua [3]. Por otra parte, hay tratamientos efectivos como la oxidación con ozono o hipoclo-

rito, que son difícilmente implementados, dado el alto costo del equipamiento y de su operación [4]. Es así, como en la mayoría de las veces, los productos de tratamiento no son aptos para ser eliminados con seguridad en el alcantarillado [1].

La adsorción con carbón activado (CA), principalmente de metales, es considerada un método físico-químico eficiente, sencillo y rentable, el cual ha sido adoptado ampliamente para retener estos contaminantes [5]. A menudo, ésta se lleva a cabo en lotes o en modo continuo, donde la superficie de los CA, caracterizada por un tamaño de poro definido, determina su capacidad de adsorción. A su vez, la estructura química del mismo influye en su interacción con adsorbatos polares y no polares, y los sitios activos que determinan el tipo de reacciones químicas con otras moléculas [6].

Uno de los éxitos del uso de los CA, es el origen de los mismos. Encontrando así, carbones activados de fuentes baratas y fácilmente disponibles como: carbón, coque, turba, carbón de madera, bagazo de caña de azúcar y cáscara de arroz; todos ampliamente empleados para la retención de contaminantes con resultados exitosos [7]. Por otra parte, su capacidad de mejorar la biodegradabilidad de los efluentes, reduciendo el contenido de compuestos recalcitrantes que no pueden ser degradados por los tratamientos biológicos, lo convierte en un tratamiento versátil.

Dicha capacidad de retención, se debe en buena medida a la elevada área superficial que se consigue con estos materiales, alcanzando entre 500 y 1500 m<sup>2</sup>/g. A su vez, su superficie presenta una significativa variedad de grupos funcionales y su estructura a base de carbono de grafito, le permite mantener vértices iguales con bordes capaces de acomodar elementos como: el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno [8]. Los carbones activados presentan además, superficies heterogéneas que se originan en dos fuentes, por la geometría del material, en razón al tamaño y forma de los poros y hendiduras, y por la química funcional del material, relacionada con la ubicación de grupos oxígeno en las extremidades de la estructura del grafito [9].

Autores como [6, 7 y 11], han evaluado la remoción de metales pesados en agua, particularmente: Zn, Ni, Cu y Pb; de tal forma, que han identificado para diferentes tipos de carbón activado, la eficiencia de remoción de cada metal, empleando soluciones de concentración conocida. Sin embargo, dichos estudios se han enfocado en estudiar de forma individual el comportamiento del material en la remoción de cada metal de interés, lo cual les permite establecer las isothermas de adsorción de cada caso; pero deja un vacío en cuanto a la interacción que tienen los contaminantes en sistemas reales, donde existirán más de un tipo de moléculas a ser adsorbidas.

Al mismo tiempo, algunos autores [10, 12 y 13] han estudiado el efecto combinado de la presencia de múltiples metales pesados en efluentes residuales reales, ante la presencia de diferentes carbones activados. En dichos casos, se ha medido principalmente la eficiencia de remoción de los contaminantes ante el cambio de variables de operación como el pH, el tamaño de partícula del CA y la temperatura del sistema. En este tipo de estudios, se resalta la capacidad de generar información acorde con los efectos sobre la adsorción en sistemas reales, en los que existen múltiples tipos y concentraciones de moléculas potencialmente adsorbibles sobre el carbón activado. Con ello es posible definir efectivamente las condiciones de tratamiento para la remoción de todos los contaminantes.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales

Las muestras de agua residual se obtuvieron del afluente de la planta de tratamiento del laboratorio ambiental de la CAR en Bogotá. La recolección se realizó mediante un muestreo compuesto de seis horas, al cabo de las cuales se almacenaron a 4°C. Las muestras compuestas fueron caracterizadas antes y después del tratamiento con CA, respecto de la normatividad local vigente, tal como se aprecia en la tabla 1.

Por otra parte, las soluciones de Cu, Mn, Fe y Zn se prepararon a partir de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Merck,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Merck,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Merck y  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Merck, y la solución simuladora de carga orgánica fue establecida mediante una mezcla de Fenol G.A. Merck y  $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , Merck en proporción 1:3. Todas preparadas en agua tipo I o libre de trazas de metales.

**Tabla 1.** Caracterización del efluente residual antes y después de la adsorción con CA.

Parámetro medido	Unidad	Efluente inicial	Efluente final*
COT	mg/L	150.5	67.80
DBO <sub>5</sub>	mg/L	4.3	3.1
DQO	mg/L	689.9	228.9
Aceites y grasas	mg/L	N.D.	N.D.
Sol suspendidos	mg/L	189.9	17.0
pH	-	2.50	5.10
Conductividad	μS-cm	1415	231
Fenoles totales	mg/L	0.45	N.D.
Oxígeno disuelto	mg/L	4.7	4.5
Temperatura	°C	18.1	20.2
Al	μg/L	1451	569.2
Cu	μg/L	395.3	N.D.
Cr	μg/L	10.21	N.D.
Hg	μg/L	100.3	20.1
Mn	μg/L	3950	1700
Ni	μg/L	524.8	100.3
Pb	μg/L	7.89	N.D.
Zn	μg/L	2523	830
Fe	mg/L	3.99	0.04

N.D.: no detectado. \*Valores para la máxima remoción encontrada.

### 2.2 Preparación del carbón activado

La preparación del CA de pino pátula, se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por [14], el cual se ilustra en la figura 1. Posterior a la obtención del material adsorbente, este fue caracterizado tal como se aprecia en la tabla 2.

**Tabla 2.** Caracterización del CA obtenido.

Caracterización inicial*		Metales traza**	
Parámetro	Valor	Elemento	Valor (mg/Kg)
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	551.0	Hierro	52.79
Índice de Azul de metileno (mL/0.1g)	8.2	Aluminio	31.06
Número de yodo	550	Manganeso	5.44
Humedad (%)	7.4	Cobre	0.74
Contenido de cenizas (%)	1.2	Zinc	2.26
pH del carbón	4.1	Plomo	58.31

\*Datos obtenidos siguiendo la metodología [15], \*\* Análisis realizado siguiendo el método 1 de [16]

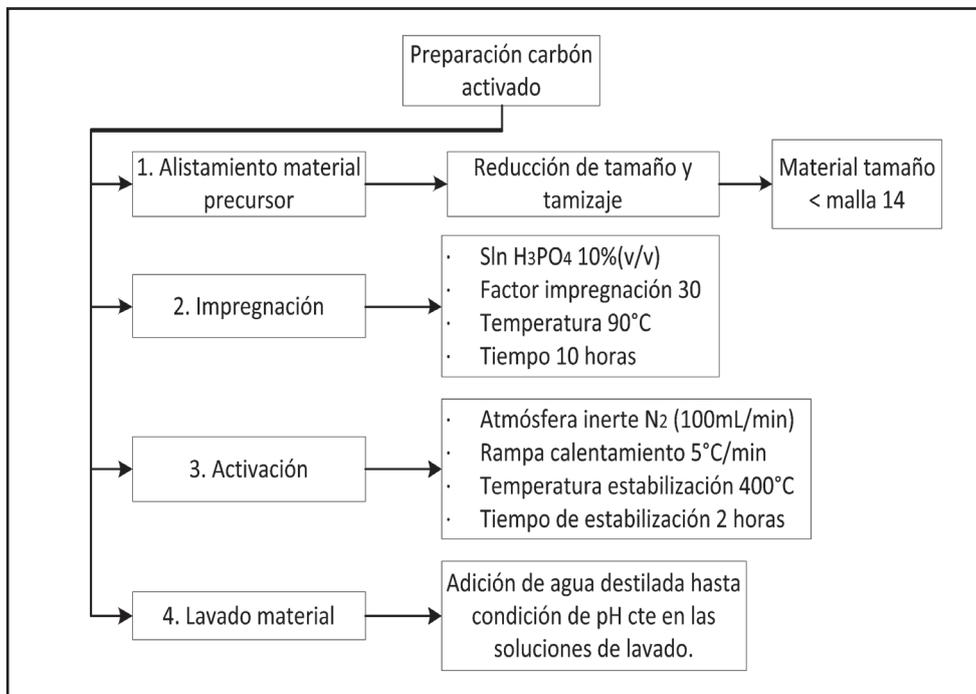
### 2.3 Ensayos de adsorción

Para obtener las isothermas de adsorción en fase líquida, se siguió el procedimiento expuesto por [17], quien propone preparar soluciones de concentración conocida para cada analito a adsorber, y

realizar ensayos de adsorción para diferentes cantidades de carbón activado presentes en la solución, de manera que puedan alcanzar el equilibrio. Para alcanzar tal condición, el tiempo de exposición de la solución ante el material adsorbente se fijó en 48h; el doble de lo propuesto por [17], pero a la vez el mismo planteado por autores como [7].

Al mismo tiempo, las isothermas se definieron para 20°C, 220 RPM de agitación constante y tamaño del material adsorbente de <2mm (Tamiz 10). Para ello se prepararon alícuotas de 100mL y se pusieron en contacto con seis diferentes cantidades de carbón activado. De esta forma, las isothermas quedan definidas en términos de la cantidad de contaminante adsorbido ( $x_i$ ), la cantidad de carbón activado empleado en la adsorción ( $m$ ), y las concentraciones inicial ( $C_i$ ) y final de la solución o concentración de equilibrio ( $C_f$ ), en concordancia con la ec 1.

$$x_i = 100 * \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (1)$$



**Figura 1.** Secuencia de preparación del carbón activado empleado.

Para evaluar la máxima remoción de cada contaminante sobre el efluente residual, se emplearon seis diferentes cantidades de carbón activado (0.1, 0.2, 0.4, 0.55, 0.70 y 1.0 g) sobre 100mL de muestra, siguiendo el esquema planteado atrás para la elaboración de las isothermas de adsorción. Finalmente, una vez determinada la máxima remoción, se estableció el perfil de remoción con el tiempo, al valorar el proceso de adsorción durante las primeras cuatro horas.

## 2.4 Métodos analíticos

La concentración de Cu, Mn, Fe y Zn, fue medida mediante absorción atómica de llama, usando un espectrofotómetro UNICAM-989. El carbono orgánico total se determinó por oxidación catalítica a alta temperatura, empleando un analizador Skalar Formacs-HT equipado con automuestreador. La caracterización de las muestras de agua se realizó siguiendo los métodos estandarizados [18], mientras la caracterización del material adsorbente se realizó siguiendo los lineamientos de la norma [15].

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Isothermas de adsorción

En la figura 2 se aprecian las isothermas de adsorción determinadas para cada contaminante. Para cobre y zinc, se definieron valores para  $q_i$  acordes a la información reportada por autores como [7, 10, 17] de 24 mg/L y 26 mg/L respectivamente. En el caso de hierro, manganeso y carga orgánica, las concentraciones iniciales se establecieron con base en la caracterización del efluente residual, fijándolas en 44 mg/L, 25 mg/L y 243 mg/L respectivamente.

Como se aprecia de la figura 2, el hierro adsorbido alcanza hasta un 47% de remoción, equivalente a una retención de casi 21 mg/L; claramente una cantidad significativa. En el caso del zinc, se encuentra que la máxima remoción tan solo alcanza un 11%,

comportamiento que es reflejo de resultados encontrados previamente por otros autores [10 y 17] para distintos tipos de materiales a base de carbón activado. Esto refleja, en primera medida, la dificultad de remover este contaminante; pero al observar el total removido equivalente a 3 mg/L, se espera que sea suficiente para remover una proporción significativa de la encontrada en el efluente real.

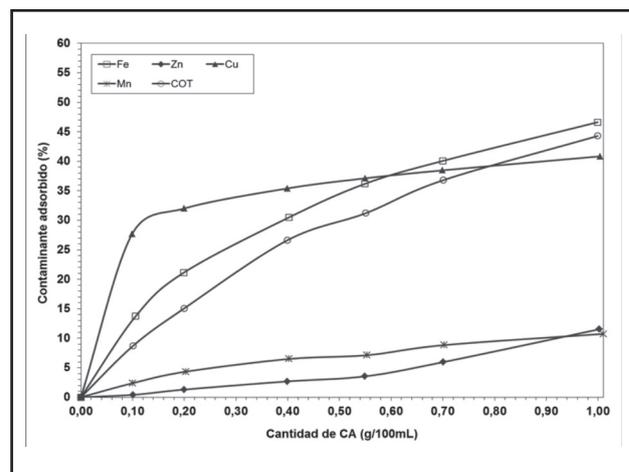


Figura 2. Isothermas de adsorción determinadas. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 48h.

De forma semejante a lo encontrado para el Zn, con el manganeso se alcanzó una remoción máxima de 10.6%, de lo cual se infiere la poca afinidad del material adsorbente con este tipo de molécula. No obstante, para los analitos restantes, cobre y carga orgánica, se pudo evidenciar un comportamiento mucho más efectivo, permitiendo remociones máximas de 41% (9.8 mg/L) y de 44% (107.8 mg/L), retenciones

Con la información recopilada en cada isoterma de adsorción, se realizó el ajuste de los datos a uno de los modelos que representa el fenómeno. En particular, se ajustó el comportamiento de las isothermas al modelo de Freundlich, ya que ha probado correlacionar apropiadamente la adsorción en fase líquida de gran variedad de compuestos orgánicos y metálicos sobre materiales de carbón activado [6, 10, 17 y 19]. Este modelo es con frecuencia empleado para correlacionar el comportamiento de

adsorbatos con superficies heterogéneas (Sitios de adsorción energéticamente diferentes). Se basa en la suposición de una disminución logarítmica del calor de adsorción, respecto del aumento en el grado de cubrimiento. La ec 2 presenta el modelo de Freundlich, donde  $k$  y  $n$  son constantes particulares para cada tipo de molécula.

$$\theta_a = kC^{1/n} ; n > 1 \quad (2)$$

En la tabla 3, se resume el resultado del ajuste de las isotermas de la figura 2 al modelo de Freundlich.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste al modelo de Freundlich para la adsorción en fase líquida de los contaminantes estudiados.

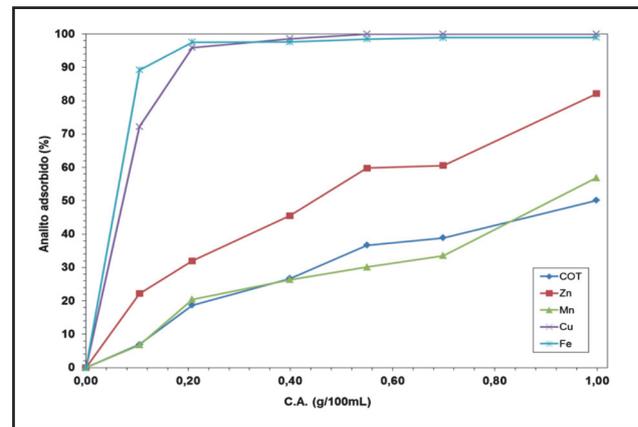
Contaminante	Parámetros		
	$n$	$k$	$R^2$
Fe	0.4645	0.0022	0.994
Zn	0.0526	$1.03 \cdot 10^{-26}$	0.946
Cu	0.1111	$1.23 \cdot 10^{-11}$	0.996
Mn	0.0388	$2.83 \cdot 10^{-34}$	0.963
COT	0.7535	0.0160	0.987

De los resultados encontrados, se aprecia que del parámetro  $n$  se intuye la efectividad para remover el contaminante dado, esperando que entre mayor sea el valor de éste, mejor sea el proceso de adsorción en fase líquida; lo cual concuerda con las isotermas generadas atrás. Al mismo tiempo, los valores encontrados para Cu y Zn se ubican dentro del rango esperado para este tipo de sistemas, tal como lo sugiere [17], mejorando en gran medida el coeficiente de correlación  $R^2$  que no es inferior a 0.94, en ninguno de los casos.

### 3.2 Remoción sobre efluente residual

De la misma manera a lo hecho con las soluciones preparadas, con el fluente residual se buscó determinar la máxima remoción de los contaminantes,

para analizar el comportamiento de la adsorción ante la combinación de moléculas presentes en el medio. Como se aprecia en la figura 3, el carbón activado de pino pátula, permite una remoción cercana al 100% para hierro y cobre, en concentraciones de CA por encima de 0.2g/100mL, mientras que para los tres contaminantes restantes, se obtuvo una remoción máxima de 82%, 56% y 50% para Zn, Mn y COT respectivamente, cuando se empleó 1.0 g/100mL. Por su parte en la tabla 4, se encuentran detalladas las concentraciones finales al cabo de cada ensayo. De estos resultados, se observa que los niveles de concentración obtenidos para la mayoría de los contaminantes, llegan a reducirse por debajo de 1 mg/L; siendo esto suficiente para cumplir con la normatividad vigente asociada.

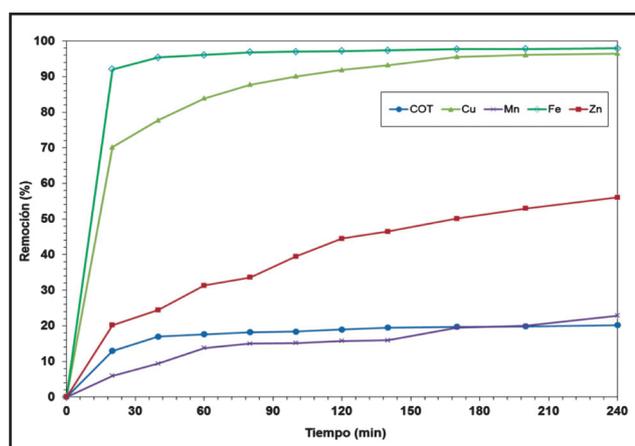


**Figura 3.** Porcentaje de analito adsorbido sobre el efluente residual de laboratorio.  $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5.0$ , 220 RPM, 48h.

Por otra parte, se estableció el perfil de remoción con el tiempo, al valorar el proceso de adsorción durante cuatro horas para el carbón activado; en este caso, evaluando una única condición a 1.0g CA/100mL de solución. Como puede observarse en la figura 4, buena parte de la remoción máxima se alcanza después de los primeros 120 minutos de contacto (dos horas) para la mayoría de los analitos, siendo el Zn, Mn y COT, quienes requieren un mayor tiempo de contacto para ser removidos; lo cual a su vez se denota por la pendiente que lleva la remoción con el tiempo.

**Tabla 4.** Concentraciones inicial y final para la adsorción de contaminantes en el efluente residual

C.A. (g)	COT (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)
0,000	135,92	4,67	3,95	1,08	3,99
0,105	126,52	3,63	3,68	0,30	0,43
0,208	110,46	3,17	3,14	0,04	0,10
0,399	99,64	2,54	2,91	0,02	0,09
0,550	86,06	1,88	2,76	0,00	0,06
0,699	83,03	1,84	2,62	0,00	0,04
0,999	67,80	0,83	1,70	0,00	0,04



**Figura 4.** Perfil de remoción para el efluente de laboratorio. T=20°C, pH=5.0, 220 RPM, 1.0g C.A./100mL

## 4. Conclusiones

Se obtuvo un carbón activado a partir de residuos de pino patula, material muy usado en la industria maderera. Mediante la caracterización, se pudo observar que se obtuvo un material con alta área específica (550 m<sup>2</sup>/gr aprox.).

Las pruebas de adsorción muestran una alta afinidad de este material por el hierro, el cobre y por la carga orgánica presente en el agua residual tratada. Sin embargo, se comprobó que el carbón activado obtenido, no tuvo buena remoción de Zn.

Con la información recopilada en cada isoterma de adsorción, se realizó el ajuste de los datos a uno de los modelos que representa el fenómeno. En particular, se ajustó el comportamiento de las isotermas al modelo de Freundlich.

## Referencias

1. Benatti, C., Granhen, C.R. & Guedes, T.A., 2006. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 80(1), 66-74.
2. Mañunga, T. et al., 2010. Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e Investigación*, 30(2), 87-95.
3. Tchobanoglous, G. et al., 2004. *Wastewater engineering: Treatment and reuse 4th edition.*, McGraw Hill, Boston, Massachusetts.
4. Malik, P.K., Saha, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and purification technology* Vol. 31, 2003, 241-250.
5. Lehmann, M., Zouboulis, A.I. & Matis, K.A., 1999. Removal of Metal Ions from Dilute Aqueous Solutions : a Comparative Study of Inorganic Sorbent Materials. *Chemosphere*, 39(6), 881-892.
6. Kalavathy, H., Karthik, B. & Miranda, L.R., 2010. Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *Hevea brasiliensis*: batch and column studies. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 78(2), 291-302.
7. Ahmad, M.A., Amano, Y. & Machida, M., 2010. Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1-3), 552-60.
8. Muranaka, C., 2010. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade

- de Sao Paulo, Sao Paulo, Brasil.
9. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K., 1999. Adsorption by powders & porous solids 1st edition., Academic Press. San Diego, Boston.
  10. Amuda, O.S., Giwa, A.A. & Bello, I.A., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174-181.
  11. Tsibranska, I. & Hristova, E., 2010. Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 49(10), 1122-1127.
  12. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. & Namasivayam, C., 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Biosource Technology*, 76, 2000-2002.
  13. Mohan, D., Singh, K.P. & Singh, V.K., 2008. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1045-1053.
  14. Fernández, Luisa María, 2011. Evaluación de un proceso de adsorción para el tratamiento de aguas residuales industriales. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
  15. ICONTEC, 1998. Norma técnica colombiana NTC 4467. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, Bogotá. 28.
  16. Mester, Z. et al., 1999. Digestion methods for analysis of fly ash samples by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 395, 157-163.
  17. Bansode, R.R. et al., 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology*, 89, 115-119.
  18. Standard methods. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21th ed. 2005. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation., Washington D.C.
  19. Uysal, M. & Ar, I., 2007. Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption Part I : Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 482-491.