

Removal of Ni (II) from aqueous solution using waste tire activated carbon

Remoción de Ni (II) en soluciones acuosas utilizando carbón activado de neumáticos fuera de uso

Mariluz Betancur, Cindy Natalia Arenas, Juan Daniel Martínez

Grupo de Investigaciones Ambientales (GIA), Universidad Pontificia Bolivariana (UPB). Circular 1 N° 70-01 Medellín, Colombia. mariluz.betancur@upb.edu.co

Abstract:

Ni (II) is a toxic metal that is present in wastewater effluents, for example in the electroplating industry. This work shows the potential for Ni (II) removal using activated carbon from waste tires. The waste tires were pyrolyzed at controlled conditions and the resulting char was subsequently treated with HCl (1M) and impregnated with calcium prior to the activation process using CO₂. Subsequently, the effect of the adsorbent dose and the pH of the aqueous solution were identified, finding that the optimal conditions for a suitable adsorption were 0.175g/25mL and 6, respectively, for 65% of removal. Additionally, studies of kinetics and adsorption isotherms were carried out in order to demonstrate the behavior of the experimental data and the interaction between the adsorbate-adsorbent.

Resumen:

El Ni (II) es un metal tóxico presente en efluentes de aguas residuales, por ejemplo, en la industrial de galvanoplastia. Este trabajo presenta el potencial de remoción de Ni (II) usando carbón activado de neumáticos fuera de uso (NFU). Los NFU fueron pirolizados a condiciones controladas y el sólido resultante fue posteriormente tratado con HCl (1M) e impregnado con calcio previo al proceso de activación usando CO₂. Posteriormente, se identificó el efecto de la dosis de adsorbente y el pH de la solución acuosa, encontrando que las condiciones óptimas para una adecuada adsorción fueron de 0.175g/25mL y 6, respectivamente, para una remoción del 65%. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de cinética y de las isothermas de adsorción con el fin de evidenciar el comportamiento de los datos experimentales y la interacción entre el adsorbato-adsorbente.

1. Introducción

La disposición de neumáticos fuera de uso (NFU) a nivel mundial es un tema que cada vez adquiere mayor importancia desde la perspectiva social, ambiental y económica. Debido al incremento en el uso de vehículos, la generación de este residuo en el mundo ha llegado a cifras del orden de 1000 millones de unidades [1]. Los NFU se caracterizan por su alta resistencia a la degradación física, química y biológica, lo que representa un reto para su posterior reciclado [2,3]. Dentro de las alternativas de aprovechamiento que actualmente están siendo

utilizadas, se destaca su uso como combustible en cementeras y su procesamiento mecánico para la obtención de diferentes tipos de granulados con mercado en el sector de los materiales. Otra alternativa que involucra la recuperación energética y también material de los NFU es la pirólisis. Este proceso permite la generación de combustibles líquidos y gaseosos a partir del caucho natural y sintético presente en los NFU, y una fracción sólida carbonosa que considera principalmente los diferentes negros de carbono usados en la manufactura del neumático.

Esta fracción sólida, llamada en este trabajo negro de carbono pirolítico (NCp) representa entre el 30-40% del peso del neumático, y puede ser usado como precursor para la producción de carbón activado (CA) [4]. Para ello, el NCp es sometido a un proceso de gasificación controlada a temperaturas entre 800 y 1100 °C durante tiempos de residencia del orden de horas. De esta manera, se crea un material poroso capaz de ser usado en procesos de adsorción [5]. La mejora de las propiedades texturales puede ser llevada a cabo implementando tratamientos previos que permitan remover los compuestos inorgánicos presentes en el NCp, de tal forma que exista más material carbonoso disponible para gasificar [6].

El CA procedente del NCp presenta un alto potencial para la remoción de especies orgánicas e inorgánicas de los efluentes generados en procesos industriales [2] y para el control de emisiones en el aire [7, 8]. Los compuestos inorgánicos juegan un papel importante en la carga contaminante de los efluentes líquidos, destacándose el cromo [9], el plomo, el cobre [10] y el níquel [11]. Este último elemento, está presente en la industria galvanoplastia, fabricación de baterías, en procesos mineros, de acabado de metales, esmaltado de porcelana y formulaciones de pinturas [12]. La presencia del ion Ni⁺² (Ni (II)) en soluciones acuosas puede causar problemas de salud en el hombre, afectando pulmones y riñones, malestar gastrointestinal, fibrosis pulmonar, edema renal, y dermatitis, entre otros [11, 12].

En este trabajo se utilizó CA proveniente del NCp obtenido de la pirólisis de NFU. Previo a la gasificación en un reactor de lecho fijo en presencia de CO₂, el NCp fue sometido a un proceso de desmineralización e impregnación con calcio al NCp, a fin de acelerar la reacción de activación. Posteriormente, fue caracterizado y probado para estudiar la remoción de Ni (II) en soluciones acuosas, encontrando eficiencias de remoción del 65%.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación del carbón activado

El NCp empleado para la elaboración del CA fue obtenido mediante la pirólisis de NFU granulado en atmósfera de N_2 ($5 L_N/min$) a $600\text{ }^\circ C$ [13]. Previo al proceso de gasificación, el NCp fue sometido a tratamientos químicos de desmineralización utilizando HCl (1 M) a temperatura ambiente. Posteriormente, el material resultante fue sometido

a un proceso de impregnación con calcio empleando el método de intercambio iónico [14]. Finalmente, se procedió con la activación utilizando un reactor de lecho fijo de 0.19 cm de diámetro y 75 cm de altura [5]. El proceso de activación se llevó a cabo a partir de 17 g de material, garantizando un flujo de CO_2 de $5 L_N/min$ de CO_2 a $950\text{ }^\circ C$ durante 6 h . El análisis elemental y las propiedades texturales del CA resultante generado se presentan en la Tabla 1.

Análisis elemental (wt.%)					Parámetros texturales			
C	H	N	S	Cenizas	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)
64.40	0.20	0.13	2.19	20.93	542.80	1.17	0.62	0.11

Tabla 1. Análisis elemental y propiedades de textura.

Table 1. Elemental analysis and textural properties.

2.2. Prueba de adsorción de níquel

Los experimentos de adsorción de iones de Ni (II) se realizaron de manera discontinua utilizando un sistema de agitación a 150 rpm y temperatura controlada. Para la preparación de las soluciones, se utilizaron reactivos de calidad analítica y se prepararon soluciones patrón de concentración de 1000 ppm mediante disoluciones de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en agua desionizada.

Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en recipientes herméticamente cerrados con 25 mL de solución. Los experimentos se realizaron a $298 \pm 1\text{ K}$ y una concentración inicial de solución (C_0) de 20 mg/L con el fin de evaluar el efecto de la dosis del adsorbente (entre 25 y 250 mg) y el pH (entre 1 y 8) en la remoción de Ni (II). Las muestras fueron filtradas y el sobrenadante fue analizado para la determinación de la concentración final de iones de Ni(II) en la solución (C_e , en mg/L) mediante un espectrofotómetro de adsorción atómica ICE 3000 Series AA Spectrometers. La capacidad de adsorción (q , en $mmol/g$) se determinó mediante la ecuación (1), donde D es la dosis del adsorbente empleado (g/L).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) D}{D} \quad (1)$$

2.3. Cinética de adsorción

La cinética se determinó a una concentración constante de 20 ppm , 298 K , pH de 6 y a la dosis determinada en la curva de dosis. Las pruebas se realizaron en discontinuo variando el tiempo de contacto ($15, 30, 60, 240, 360, 600$ y 1440 min). Posteriormente, las muestras fueron filtradas y analizadas por medio de adsorción atómica. Los parámetros cinéticos se determinaron mediante un método no lineal, utilizando la función MS de Excel con el fin de adaptar dichos parámetros a los datos experimentales. Para esto se ajustó el

modelo cinético de pseudo segundo orden [15], el cual considera que la velocidad de la reacción está controlada por la adsorción en la superficie del adsorbente. Este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir el tiempo de evolución de la adsorción en condiciones de no equilibrio, en el caso de iones metálicos divalentes y colorantes orgánicos [16, 17]. La ecuación (2) describe el modelo de pseudo segundo orden donde, q_e y q_t son las cantidades de Ni (II) adsorbidas en equilibrio y en cualquier momento (t), en $mmol/g$; mientras que k_{MPS} es la constante de velocidad en $g/(mmol \cdot min)$.

$$q_t = \left(\frac{t \cdot k_{MPS} \cdot q_e^2}{1 + q_e \cdot k_{MPS} \cdot t} \right) \quad (2)$$

2.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de equilibrio se determinaron utilizando una dosis fija de $0.2g/25mL$ y una concentración inicial de Ni(II) variando de 10 hasta 100 ppm . Las muestras se sometieron a agitación continua a 298 K y 6 de pH, constantes durante el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, establecido a partir de los ensayos cinéticos. Los datos experimentales de equilibrio de adsorción fueron ajustados por medio de los modelos Langmuir [18], Freundlich [19], Langmuir-Freundlich [20], y Radke-Prausnitz [21], los cuales dan información importante sobre las características de la adsorción (Tabla 2). Los datos experimentales se ajustaron por métodos no lineales. Los coeficientes de correlación (R^2) también fueron determinados a fin de evaluar la idoneidad de los modelos estudiados.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	$q_{m\acute{a}x}$: capacidad de adsorción máxima (mg/g) k_L : constante de Langmuir (L/mg)
Freundlich	$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F}$	k_F : medida de la capacidad de adsorción (mg/g)(L/mg) ^{1/n} $1/n_F$: factor adimensional que mide la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie, puede estar entre 0 y 1.
Langmuir- Freundlich	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_{LF} \cdot C_e^{n_{LF}}}{1 + k_{LF} \cdot C_e^{n_{LF}}}$	$q_{m\acute{a}x}$: capacidad de adsorción máxima (mg/g) k_{LF} : constante de afinidad (L/mg) ^{n_{LF}} n_{LF} : factor adimensional relacionado con la heterogeneidad
Radke - Prausnitz	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_{RP} \cdot C_e}{1 + k_{RP} \cdot C_e^{n_{RP}}}$	$q_{m\acute{a}x}$: capacidad de adsorción máxima (mg/g) k_{RP} : constante de Radke-Prausnitz (L/mg) ^{n_{RP}} n_{RP} : factor adimensional puede ser menor o igual a 1.

Tabla 2. Modelos aplicados en las isothermas de adsorción.

Table 2. Applied models in the adsorption isotherms.

3. Análisis de resultados

3.1. Efecto de la dosis de adsorbente

La Figura 1, muestra la influencia de la dosis del CA en la adsorción de iones Ni (II). En general, se observa que para una concentración inicial de

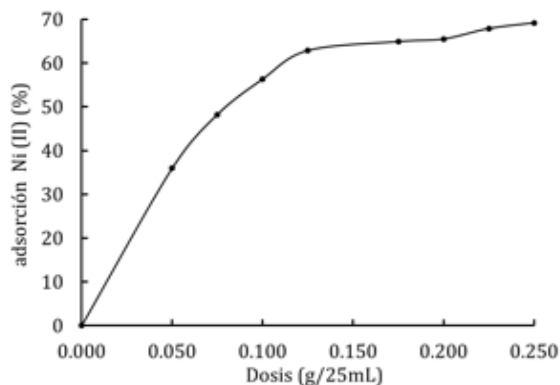


Figura 1. Efecto de la dosis del adsorbente en la remoción de Ni(II).
Figure 1. Effect of adsorbent dose on the Ni(II) removal.

3.2. Efecto del pH de la solución en la adsorción de iones de Ni (II) en el equilibrio

El efecto del pH de la solución en la adsorción de iones Ni (II) en el equilibrio se presenta en la Figura 2. Como se observa, la remoción aumenta con el incremento del pH. Bajos valores de pH (≤2), la remoción es casi nula. Lo anterior se atribuye a las fuerzas de repulsión electrostáticas entre los cationes metálicos y la superficie de las muestras cargadas positivamente. Un rápido incremento en la adsorción de Ni (II) se presenta para valores de pH entre 2 y 4, mientras que para los valores de pH entre 5 y 8, la remoción tiende a estabilizarse, aunque con pequeños aumentos. A medida que el pH de la solución aumenta, las repulsiones tienden a reducirse y, por ende, la capacidad de adsorción se

adsorbato, el aumento de la dosis lleva a aumentar o favorecer la adsorción de iones de Ni (II), lo que se puede atribuir posiblemente a una mayor cantidad de sitios disponibles [11]. Se alcanzan remociones del 65% a partir de una dosis de 0.175g/25mL.

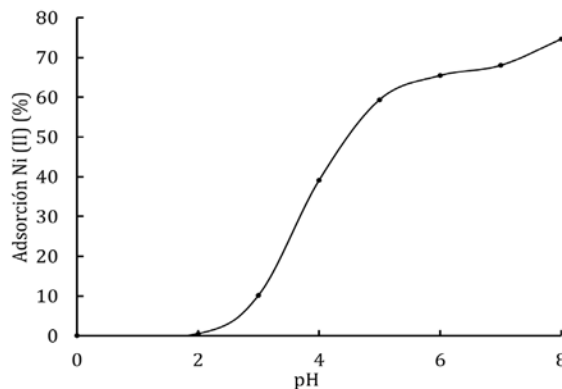


Figura 2. Efecto del pH de la solución en la adsorción de Ni(II).
Figure 2. Effect of pH on the Ni(II) removal.

incrementa. Con base a los resultados de esta curva se definió un pH de 6 para llevar a cabos los ensayos para la isoterma de adsorción y el estudio cinético.

3.3. Cinética de adsorción del metal

La Figura 3 muestra como el proceso de adsorción incrementa rápidamente durante un intervalo de contacto corto para luego aproximarse al equilibrio. Dicho comportamiento puede ser consecuencia del progresivo agotamiento de los sitios activos de la superficie del CA, a medida que transcurre el proceso de adsorción. El equilibrio se alcanza en un tiempo de 6 h aproximadamente. Adicionalmente, los resultados obtenidos para q_e (0.110 mmol/g) y k_{MPS} (2.555 g/(mmol.min)) son similares a los reportados en la literatura [22].

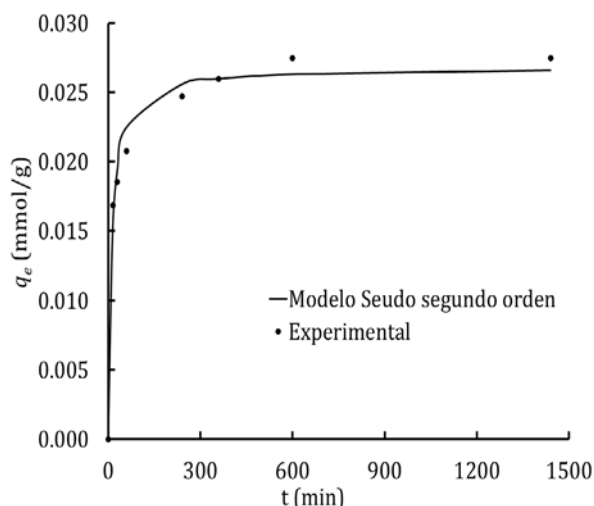


Figura 3. Curva de cinética de adsorción del Ni(II).

Figure 3. Adsorption kinetics curve of Ni(II).

3.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción a partir de los diferentes modelos ajustados se presentan en la Figura 4. Como es posible apreciar, el perfil obtenido puede ser considerado de Tipo I, lo que sugiere que el proceso de adsorción es en la monocapa. Asimismo, los resultados mostrados en la Tabla 3 indican que los modelos aplicados describen satisfactoriamente el proceso de adsorción del Ni (II) a partir de un CA generado a partir de NFU, con valores de R^2 cercanos a uno. El significado físico de los parámetros $q_{m\acute{a}x}$ y k_f son característicos de los modelos Langmuir, Langmuir-Freundlich y Radke-Praunitz, mientras que el exponente n_f de los dos últimos modelos en

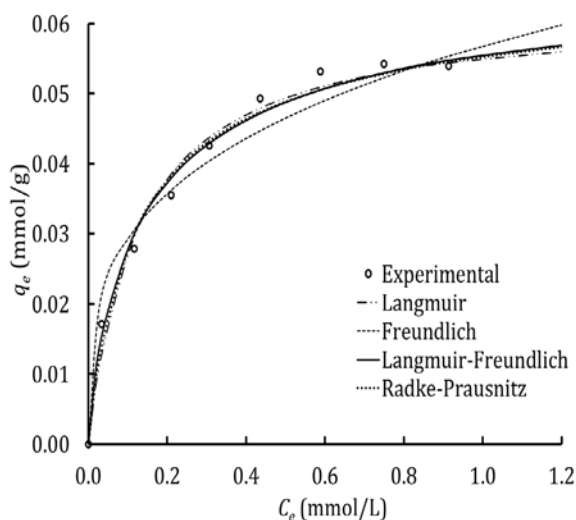


Figura 4. Isotermas de adsorción de Ni(II).

Figure 4. Adsorption isotherms of Ni(II).

conjunto con el moldeo de Freundlich, representa un factor empírico de corrección, de tipo adimensional. Con estos parámetros es posible evidenciar la importancia del mecanismo de adsorción, las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbato-adsorbente [23]. Como se observa en la Tabla 3, el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ presenta valores similares para todos los modelos. Sin embargo, la constante k_f difiere en todos los casos. En la literatura se ha reportado que las diferentes constantes de adsorción muestran una amplia variación, mientras que para los valores de $q_{m\acute{a}x}$ obtenidos en esta investigación coinciden con los reportados por Mancera (2008) [22].

Modelo	Parámetro		R^2
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0.062	0.986
	k_L (L/mmol)	7.780	
Freundlich	k_F (L/g)	0.057	0.965
	n_F	0.289	
Langmuir- Freundlich	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0.068	0.989
	k_{LF} (L/mmol)	4.300	
	n_{LF}	0.797	
Radke - Praunitz	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0.061	0.987
	\bar{k}_{RP} (L/mmol)	9.44	
	n_{RP}	0.943	

Tabla 3. Parámetros de las isotermas para la adsorción de Ni(II).

Table 3. Isotherms parameters for Ni(II) adsorption.

4. Conclusiones

- Es posible adsorber Ni (II) de soluciones acuosas a partir de un CA obtenido de NFU, alcanzado porcentajes de remoción del 65% usando una dosis de 0.175g/25mL.
- El modelo de pseudo segundo orden describe la cinética de adsorción de Ni (II).
- Los modelos Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich y Radke-Praunitz describen satisfactoriamente las isotermas de adsorción del Ni (II) usando CA obtenido de NFU.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado parcialmente por COLCIENCIAS, la Universidad Pontificia Bolivariana y el Instituto de Carboquímica (ICB) del CSIC de España.

Referencias

- [1] World Tires, Industry Study 3105. The Freedonia Group, 2014.
- [2] Mui E, Ko D, McKay G. Production of active carbons from waste tyres- a review. *Carbon* 2004; 42: 2789-2805.
- [3] San Miguel, G, Fowler G, Sollars, C. Pyrolysis of tire rubber: porosity and adsorption characteristics of the pyrolytic chars. *Ind Eng Chem Res* 1998; 37: 2430-2435.
- [4] Martínez J, Puy N, Murillo R., García T, Navarro M, Mastral A. Waste tyre pyrolysis – A review. *Renew Sust Energ Rev* 2013; 23: 179-213.
- [5] Betancur, M. Obtención de carbón activado a partir de neumáticos usados mediante la incorporación de calcio y su aplicación en procesos de adsorción, Tesis de Doctorado, Universidad Pontificia Bolivariana, 2010.
- [6] Ariyadelwanich P, Tanthapanichakoon W, Nakagawa K, Mukai SR, Tamon H. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. *Carbon* 2003; 41: 157-164.
- [7] Murillo R, Navarro M, López J, García T, Callén M, Aylón E, Mastral A. Production and application of activated carbons made from waste tire. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44: 7228-7233.
- [8] Skodras G, Diamantopoulou R, Zabaniotou A, Staveopoulos G, Sakellariopoulos G. Enhanced mercury adsorption in activated carbons from biomass materials and waste tires. *Fuel Process Technol* 2007; 88: 749-758.
- [9] Hamadi K, Chen D, Mohammed F, Lu G. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chem Eng J* 2001; 84: 95-105.
- [10] Helleur R, Popovic N, Ikura M, Stanciulescum M, Liu D. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *J Anal Appl Pyrolysis* 2001; 58-59: 813-824.
- [11] Basso M, Cerrella E, Cukierman L. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and nickel (II) from dilute aqueous solutions. *Ind Eng Chem Res* 2002; 41: 180-189.
- [12] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. *J Hazard Mater B* 2004; 108: 85-94.
- [13] Aylón E. Diseño y optimización de una instalación para el tratamiento de neumáticos fuera de uso, Tesis de Doctorado, Universidad de Zaragoza, 2007.
- [14] Macías-Pérez M, Bueno-López A, Lillo-Rédenas M., Salinas-Martínez de Lecea C, Linares-Solano A. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part I: importance of calcium loading and dispersion. *Fuel* 2007; 86: 677-683.
- [15] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999; 34, 451-465.
- [16] Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 2006; 136: 681-689.
- [17] Hanif MA, Nadeem R, Zafar MN, Akthar K, Bhatti HN. Kinetic studies for Ni (II) bisorption from industrial wastewater by Cassia fistula (Golden Shower) biomass. *J Hazard Mater* 2007; 145: 501-505.
- [18] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 1918; 40: 1361-1403.
- [19] Freundlich HM. Over the adsorption in solution. *J Chem Phys* 1906; 57: 385-471.
- [20] Sips R. On the structure of a catalyst surface. *J Chem Phys* 1948; 16: 490-495.
- [21] Khan AR., Ataullah R, Al-Haddad A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *J Colloid Interface Sci* 1997; 194: 154-165.
- [22] Macera A. Remoción de metales pesado de la industria de galvanoplastia mediante carbón activado obtenido de licores negros, Tesis de Maestría, Universidad Pontificia Bolivariana, 2008.
- [23] Arenas C, Vasco A, Betancur M, Martínez JD. Removal of Indigo Carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA). *Process Saf Environ Prot* 2017; 106: 224-238.