

VALORIZACIÓN COMO ADSORBENTE DEL CARBÓN ACTIVADO PROCEDENTE DE LA CENTRAL NUCLEAR DE ALMARAZ

LEDESMA CANO, Beatriz; GONZÁLEZ GARCÍA, Carmen
SABIO REY, Eduardo; GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Juan Félix

beatrizlc@unex.es

Universidad de Extremadura, Escuela de Ingenierías Industriales, Departamento de Física Aplicada

RESUMEN

El presente trabajo se enmarca dentro de las líneas de investigación que se desarrollan en el grupo de investigación GAIRBER (Grupo de Aprovechamiento Integral de Residuos Biomásicos y Energías Renovables) de la Universidad de Extremadura (UEX).

El inicio de este trabajo surge a raíz del convenio que tiene la Central Nuclear de Almaraz (CNA) con la UEX, centrado en el aprovechamiento del carbón activado (CA) residual, el cual ha sido diseñado para su empleo en los filtros de retención de materiales radiactivos, fundamentalmente en la forma de ^{131}I . A pesar de que no se haya requerido su uso, al no haber sido expuesto a gases radiactivos, dicho carbón debe ser reemplazado periódicamente, debido a la modificación de sus características texturales y/o superficiales por el envejecimiento.

En este sentido, el grupo de investigación está estudiando múltiples opciones para su aprovechamiento. Entre ellas, se contempla su aplicación como adsorbente.

En este estudio, se ha utilizado el CA de la central sin tratar y tratado, tanto mediante un ciclo de lavado, como por oxidación del mismo, con el objeto de disponer de adsorbentes que presenten diferencias superficiales, las cuales condicionarán la eficacia de su posterior aplicación. En los mencionados carbones se ha llevado a cabo la adsorción de un tinte, Azul de Metileno.

Palabras clave: azul de metileno, carbón activado, Central Nuclear.

1. Introducción

1.1. Colorantes y su problemática con el medio ambiente

Los colorantes o tintes son compuestos orgánicos de color y se usan principalmente en la ropa, cueros, papel, comida, cosméticos y otras manufacturas; por lo que normalmente están presentes en los vertidos de estas industrias. Sin un proceso de gestión razonable pueden causar graves problemas en el medio ambiente, ya que son tóxicos para los microorganismos, y pueden dificultar la fotosíntesis de la flora acuática. Además, la mayor parte de los colorantes orgánicos son perjudiciales para los seres humanos, debido a su potencial mutagénico y los efectos cancerígenos. Por lo tanto, la eliminación de estos colorantes a través de las aguas produce serias preocupaciones.

Se han estudiado y aplicado para el tratamiento de dichos componentes varias técnicas como la adsorción, tratamiento biológico, oxidación química, coagulación/floculación, separación de membrana y el intercambio iónico; sin embargo, debido a los grupos aromáticos y a las estructuras químicas complejas de la mayoría de los tintes, son difíciles de separar, ya sea de forma biológica o por tratamientos químicos. Además, los tratamientos biológicos y químicos pueden producir productos tóxicos para los seres vivos y son generalmente costosos. Uno de los procesos más útiles para el tratamiento de estos contaminantes es la adsorción, debido a su eficiencia, bajo coste y facilidad de operación.

Se han llevado a cabo un gran número de investigaciones con nuevos adsorbentes tales como nanomateriales y materiales de polímeros sintéticos. Las nanopartículas se pueden usar como un adsorbente eficiente debido a su pequeña resistencia a la difusión y la gran superficie específica que benefician el contacto entre adsorbentes y adsorbatos. Recientemente, se ha investigado la adsorción del azul de metileno en nanotubos de carbono y en materiales poliméricos sintéticos, ya que es posible diseñar la morfología de su superficie, los grupos funcionales y las estructuras internas [1].

En este estudio se ha utilizado el carbón activado procedente de la Central Nuclear de Almaraz con el objetivo de dar valor añadido a un residuo sólido que de otro modo hubiese sido desechado.

2. Método de Trabajo

En este capítulo se describen los materiales utilizados, así como las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización textural y de química superficial de los adsorbentes. Se describen también los equipos y el procedimiento utilizado para los ensayos de Azul de Metileno en el carbón activado.

2.1. Azul de Metileno

El Azul de Metileno o Cloruro de Metiltionina ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) se usa como tintura para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante la cirugía. Su uso es principalmente como antiséptico y cicatrizante interno. También se utiliza como colorante en las tinciones para la observación en el microscopio, y para teñir resultados en los laboratorios.

Se ha elegido este colorante debido a su conocida adsorción elevada en sólidos porosos, y que a menudo sirve como compuesto modelo para la eliminación de contaminantes orgánicos y cuerpos de color a partir de soluciones acuosas [2].

El producto fue suministrado por Panreac con riqueza 82% y sin purificación adicional. Se prepararon diferentes disoluciones utilizando agua ultra-pura.

a. Aparatos e instrumental

En la realización del trabajo se han requerido dispositivos para la preparación y medición de las muestras, a continuación se detallan los equipos más trascendentes.

Balanza analítica (*Mettler-Toledo, modelo AB54-S*): se emplea para pesar las muestras de carbones; sensibilidad de 0,0001g.

Estufa (*Raypa "Termodry"*): para el secado de carbones. Temperatura regulable desde ambiente hasta 250°C.

Espectrofotómetro (*Helios Gamma Unicam*): Para determinar la concentración del adsorbato en disolución.

pH-metro (*Crison, Basic 20*): Para medir el punto de carga cero de los carbones.

Baño termostático (*P SELECTA, Unitronic*): Para mantener las muestras en agitación y a una temperatura elegida.

2.2. Carbón Activado. Tratamientos aplicados. Caracterización textural y química

Como ha sido indicado, el punto de partida de este trabajo se sitúa en la disponibilidad del carbón activado de la Central Nuclear de Almaraz (en lo sucesivo carbón CNA).

Se trata de un carbón suministrado directamente sin haber sido utilizado, sólo ha estado situado en los filtros de ventilación (sin haber estado expuesto a escapes radiactivos). Éste es el primer carbón que se utilizará en el estudio y al que se le ha denominado durante la experimentación, CNA_{original}. A partir de éste, se obtendrán mediante diferentes tratamientos los otros dos carbones utilizados.

El primer tratamiento es un proceso de lavado con una de las aguas utilizadas en el circuito de refrigeración de la central, para eliminar el boro impregnado en el carbón CNA_{original} y obteniendo así un carbón con huecos libres denominado CNA_{lavado}.

El segundo tratamiento al que se somete el carbón es un tratamiento de oxidación con ácido nítrico concentrado con el objetivo de modificar sus características superficiales. El carbón al cual se somete al tratamiento es el CNA_{lavado}, consiguiendo por tanto a través de éste, el CNA_{oxidado}.

Para la caracterización textural de los carbones activados se ha empleado la técnica de adsorción física de N₂ a 77 K. Las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K se han determinado en un equipo semiautomático AUTOSORB-1 (Quantachrome) dotado de dos estaciones para desgasificación y análisis de muestras. Previo al análisis, la muestra a analizar era desgasificada a 300 °C durante 12 h. La masa inicial empleada fue aproximadamente de 0,1 g.

En cuanto a la caracterización química, para llevar a cabo la determinación del pcz (punto de carga cero) se emplea el método propuesto por Carrot y col. [3] se opera del siguiente modo: se pesan aproximadamente 0,3 g de cada uno de los carbones activados a los cuáles se les añade 5 mL de disolución de NaNO₃, 0,1 M. Las suspensiones se introducen en un baño termostático con agitación durante 48 horas a temperatura constante de 25°C. Posteriormente son filtradas con papel Whatman #1 y se mide el pH de cada una de las disoluciones con un microelectrodo CRISON.

2.3. Adsorción de azul de metileno en los carbones activados

El método experimental seguido para estudiar la adsorción en nuestros sistemas ha sido el método de inmersión que, en líneas generales, consiste en mantener en contacto en régimen de agitación y temperaturas constantes, una determinada cantidad del sólido con un volumen de disolución de adsorbato de concentración conocida hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción. Debido a la adsorción del adsorbato en el adsorbente, se producirá una variación de la concentración de la disolución, que permitirá cuantificar la cantidad de adsorbida como la diferencia entre la concentración inicial y de equilibrio. De este modo, si disoluciones de adsorbato de diferentes concentración se ponen en contacto con una misma cantidad de adsorbente o viceversa, se puede definir la correspondiente isoterma de adsorción.

Previamente, se realizaron ensayos para determinar el tiempo en el cuál se alcanza el equilibrio entre la fase adsorbida y la fase líquida. En dichos ensayos se pesaron 10 mg de adsorbente en matraces erlenmeyer y se adicionaron 10 mL de disolución de Azul de Metileno, de concentración determinada. Estos experimentos se realizaron en un baño termostático, P SELECTA (Unitronic), con agitación en movimientos vaivén a una temperatura de 25,0 ± 0,1 °C. La concentración de las suspensiones fue

determinada mediante espectrofotometría UV-Vis. (663 nm en un espectrofotómetro UNICAM, Helios- α), hasta detectar estabilidad en las medidas dándose por alcanzado el equilibrio de adsorción.

Para la determinación de las isothermas de adsorción, la forma de operar fue la misma que la descrita anteriormente para la estimación del tiempo de equilibrio. A valores prefijados del tiempo de contacto, se procedió al reposo de las muestras para la posterior medición de concentración. Con estos valores se conformarán las isothermas para cada tipo de solución acuosa y carbón. Las concentraciones fueron elegidas, para cada caso de forma individual, de tal manera que los puntos definan de forma exacta dicha isoterma.

3. Resultados alcanzados

En este capítulo se exponen, analizan y discuten los resultados obtenidos en este trabajo. Dado el objeto del mismo, en primer lugar se aborda el estudio de las características texturales y química superficial de los carbones activados empleados. Posteriormente, y en conjunción con el conocimiento del mecanismo de adsorción de azul de metileno, se podrán dilucidar las propiedades que deben presentar los carbones activados para ser óptimos en dicha aplicación.

3.1. Caracterización de los carbones activados

A continuación se estudiarán las características del carbón activado de la CNA original, así como el mismo sometido a un proceso de lavado y oxidación. En la Tabla 1 se muestra el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno de los carbones activados (sin modificar y modificados) obtenido del análisis elemental de los mismos.

A partir de dicha tabla puede observarse el elevado contenido en carbono fijo, lo cual es habitual en carbones activados obtenidos a partir de residuos biomásicos. Como puede observarse a su vez, los tratamientos aplicados en el carbón activado original conllevan ciertas modificaciones en el análisis elemental. En ambos casos hay una disminución en la proporción en carbono fijo. Por otra parte, la introducción de grupos oxigenados como consecuencia del proceso de oxidación, se corresponde con una mayor presencia de oxígeno y un incremento de nitrógeno en detrimento de la proporción de carbono. El efecto de la modificación de los grupos funcionales superficiales en el comportamiento de adsorción de los carbones activados ha sido de gran interés en los últimos años, y debido, a la cada vez más estricta legislación de contaminación del agua, el interés por la preparación de carbones activados con ciertos grupos funcionales superficiales se está estudiando para la eliminación particular de distintos tipos de sustancias [4].

Tabla 14: Análisis elemental de los carbones activados.

	C, %	H, %	N, %	O*, %
CNA _{original}	78,17	0,36	0,75	20,72
CNA _{lavado}	77,84	0,16	0,64	21,36
CNA _{oxidado}	76,67	0,01	1,02	22,30

*(Determinado por diferencia al 100%)

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K del carbón CNA original, lavado y oxidado. A partir de esta Figura puede deducirse que las curvas son del tipo I de la clasificación B.D.D.T.[5], característica de sólidos microporosos. Se observa que el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores de P/P₀ y luego, una vez llenados los microporos con el adsorbato, la cantidad adsorbida es más o menos constante, con lo que existe un plateau bien definido, es decir, corresponde a una adsorción en monocapa, en la que la cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por unamocapa.

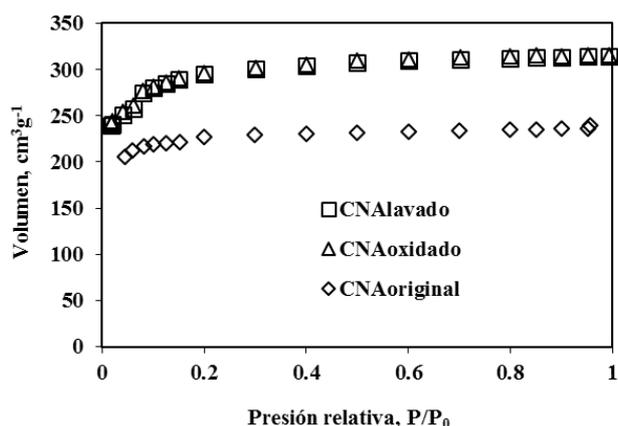


Figura 1: Isoterma de adsorción de N₂ a 77 K de los carbones.

Mediante la aplicación a los datos de adsorción de N₂ a 77 K del modelo B.E.T., Dubinin-Radushkevich y Greg y Sing [6], se determinó el valor del área superficial específica BET (S_{BET}), volumen de microporos (V_{mi}) y mesoporos (V_{me}), respectivamente. Del mismo modo, mediante la aplicación del método α_S de Sing se evaluó la superficie externa (S_{EXT}). El valor correspondiente al porcentaje de superficie interna (S_{INT}), se calculó asumiendo S_{INT} = S_{BET} - S_{EXT}. Los valores obtenidos se encuentran tabulados en la Tabla 2.

La ecuación B.E.T. suele expresarse de la forma:

$$P/[V(P_0-P)] = 1/(V_m C) + [(C-1)P/P_0]/V_m C \quad (1)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido a la presión relativa P/P₀, P₀ es la presión de saturación del adsorbato, V_m es el volumen correspondiente a la monocapa y C un parámetro relacionado con la energía puesta en juego en el proceso. Una vez conocido el volumen de la monocapa (V_m), el cálculo de la superficie específica (m²g⁻¹) se realiza según la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = (V_m N_A A_m) / 22414 \quad (2)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A_m es el área que ocupa la molécula adsorbida (N₂) a la temperatura de trabajo (77 K) en la superficie del sólido (0,162 nm²).

Tabla 15: Características texturales de los carbones obtenidas de la adsorción de N₂ a 77 K.

	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{mi} (cm ³ g ⁻¹)	V _{me} (cm ³ g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	S _{INT} (%)
CNA _{original}	684	0,360	0,005	10	99
CNA _{lavado}	921	0,475	0,011	24	97
CNA _{oxidado}	923	0,476	0,010	24	97

Como puede observarse, existen importantes diferencias entre el carbón original y los dos carbones derivados de éste. En el caso de los carbones que han sido tratados puede apreciarse que ha aumentado su superficie específica así como el resto de características texturales, lo cual podría hacerlo mucho más apto para determinadas aplicaciones. Como se puede estimar a partir de los valores obtenidos, se trata de carbones microporosos con una despreciable mesoporosidad. De hecho, los valores obtenidos de S_{EXT} son muy pequeños, representando la S_{INT} casi la totalidad.

Finalmente, al objeto de estudiar la química superficial de los carbones, se analizó su punto de carga cero (PCZ) (Tabla 3). Como puede observarse, el lavado del carbón ha conllevado una leve disminución de su basicidad. Es decir, el lavado permite eliminar una fracción de los compuestos básicos fisisorbidos en el carbón, o bien, reaccionan mediante reacciones ácido-base (por medio del OH^- del agua) con los mismos. El descenso del PCZ es particularmente importante para el carbón oxidado, consecuencia de la incorporación de funcionalidades ácidas durante el tratamiento.

Tabla 16: Punto de Carga Cero de los Carbones Activados.

$CNA_{original}$	CNA_{lavado}	$CNA_{oxidado}$
8,8	7,5	2,6

3.2. Estudio de la cinética de adsorción en batch

En la Figura 2 se muestra la cantidad de azul de metileno adsorbida (q_{eq}) frente al tiempo (t), para los carbones activados utilizados en el presente trabajo: $CNA_{original}$, CNA_{lavado} , $CNA_{oxidado}$, para la concentración inicial de 0,05 g/L y 0,1 g/L, respectivamente.

Puede observarse que, la velocidad de adsorción de azul de metileno es más alta en todos los casos al inicio del proceso, encontrándose un tramo recto inicial de elevada pendiente, seguido de una zona convexa para alcanzar seguidamente un tramo en el que la cantidad adsorbida apenas varía. Ello es coherente con el llenado de los microporos en las primeras etapas del proceso. Para el caso de menor concentración, la secuencia obtenida es $CNA_{original} > CNA_{oxidado} > CNA_{lavado}$; mientras que en el caso de una concentración mayor, se invierte la secuencia $CNA_{oxidado} \approx CNA_{lavado} > CNA_{original}$. No obstante en este caso, la diferencia entre los tres carbones es menos acusada que en el caso anterior. Como puede comprobarse la adsorción más favorable de azul de metileno corresponde al carbón activado $CNA_{original}$ para la menor concentración, 0,05 g/L.

También, es interesante resaltar que el empleo de mayores concentraciones conlleva una mejoría de los datos de adsorción para el carbón CNA una vez ha sido lavado.

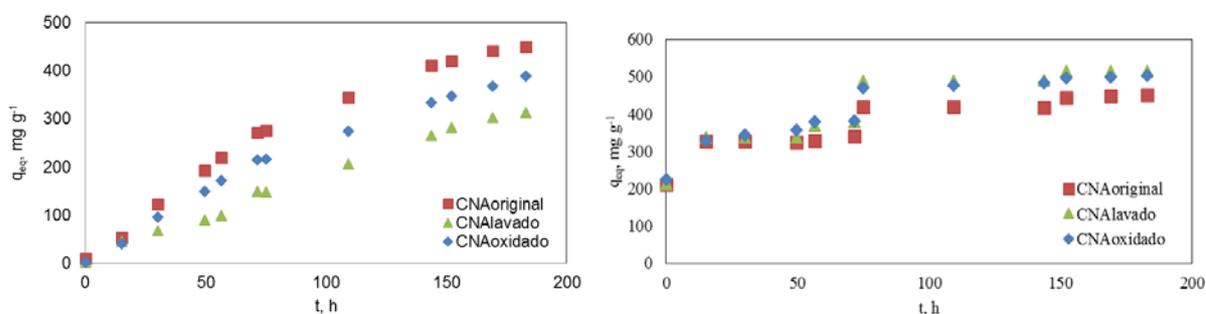


Figura 2: Cantidad de adsorbato adsorbido con respecto al tiempo (Concentración inicial 0,05 g/L izqda; 0,01 g/L dcha).

3.3. Adsorción de azul de metileno en los carbones activados

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los estudios de adsorción de azul de metileno. Las isothermas expresan la cantidad de azul de metileno adsorbido por unidad de masa de carbón (q_{eq} , $mg\ g^{-1}$) en función de la concentración de equilibrio (C_{eq} , $mg\ L^{-1}$).

La primera herramienta para analizar el proceso de adsorción es la forma que poseen las isothermas de adsorción (Figura 3). En nuestro caso, todas las isothermas están asociadas al tipo L, de acuerdo con la clasificación de Giles [7]. Este tipo de isoterma suele presentarse cuando el adsorbente muestra una elevada afinidad por el soluto. Hasta tal punto sucede así, que cuando el material se pone en contacto con disoluciones diluidas del adsorbato se produce la retención de casi la totalidad de éste. Como consecuencia de ello, la cantidad retenida a valores bajos de concentración de equilibrio aumenta rápidamente, y esto se traduce en la aparición de una primera rama casi vertical en la isoterma.

En el caso del carbón activado original, puede observarse que la isoterma de adsorción del azul de metileno presenta para concentraciones pequeñas una pendiente muy elevada para luego alcanzar un valor casi constante a mayores concentraciones de equilibrio.

Esta elevada afinidad inicial puede ser debida a la existencia de interacciones de tipo Π - Π . Estas interacciones fundamentalmente se basan en la afinidad existente entre los electrones π del anillo bencénico y los electrones deslocalizados presentes en los planos basales del carbón. En este sentido, al ser el carbón de carácter básico, se explica la mayor capacidad de adsorción de moléculas de azul de metileno por la existencia de un elevado número de anillos bencénicos en este adsorbato. La elevada afinidad inicial también puede ser asociada con el llenado de los microporos, poros de $d < 2\ nm$, ya que el diámetro molecular del azul de metileno es de $0,8\ nm$, en los que podría disponerse de forma paralela a la superficie.

En cuanto al carbón activado lavado se observa que la isoterma es muy parecida al caso anterior, y al igual que en él, presenta una forma asociada al tipo L. En este caso la pendiente para concentraciones pequeñas también es pronunciada como en el caso del $CNA_{original}$. La elevada afinidad inicial puede ser explicada, al igual que en el caso anterior, debida a la existencia de interacciones de tipo Π - Π . Ya que aunque se hayan limpiado los poros del carbón, retirando el boro que tenía impregnado, éste también tiene un carácter básico.

En el caso del carbón oxidado, como se puede observar, el comportamiento de la isoterma en este caso es muy similar al de los otros dos carbones.

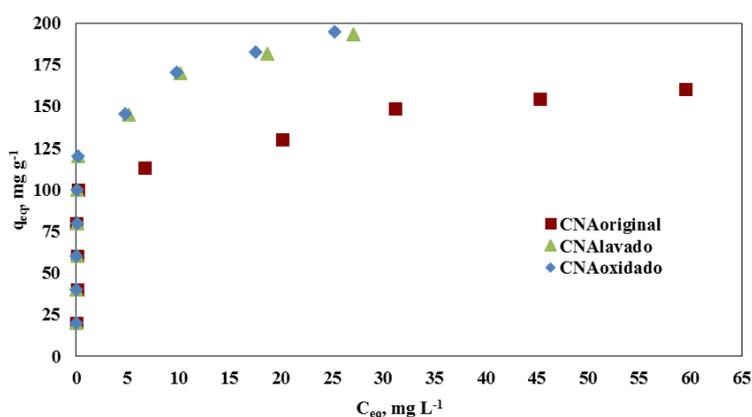


Figura 3: Isothermas de adsorción de azul de metileno

En general se puede observar como para bajas concentraciones, el comportamiento es similar, si bien a medida que aumenta la concentración de azul de metileno, el $CNA_{oxidado}$ y CNA_{lavado} evolucionan de forma similar, quedando el carbón $CNA_{original}$ por debajo para mayores concentraciones. Estos resultados obtenidos indican que tras los tratamientos realizados al carbón original, lavado y oxidado,

se mejora la capacidad de adsorción del azul de metileno. Ya que el comportamiento obtenido en el caso del carbón lavado y oxidado es muy semejante, desde un punto de vista del aprovechamiento del carbón CNA resulta más interesante sólo realizar el proceso de lavado.

Estos aumentos de adsorción en los carbones lavados y oxidados son significativos, especialmente teniendo en cuenta la sencillez de los tratamientos. Por otra parte, podría sugerirse que los tratamientos son también efectivos en el caso de otros adsorbatos orgánicos, aunque en todo caso debería comprobarse esta hipótesis experimentalmente.

4. Conclusiones y consideraciones finales

En este trabajo se ha estudiado la adsorción de azul de metileno en distintos carbones activados. Por un lado, el carbón original, obtenido directamente de la CNA, que lleva boro impregnado, otro el carbón lavado, después de retirar del carbón el boro, y por último el carbón oxidado tras ser sometido ante el pertinente tratamiento de oxidación.

El conocimiento de las características físicas y químicas más favorables de los carbones activados hacia un proceso concreto de adsorción resulta esencial para optimizar el diseño de los sistemas de adsorción.

En definitiva, se puede afirmar que para concentraciones bajas de colorante de azul de metileno, el carbón que mejor actúa es el CNA_{original}; mientras que para concentraciones más altas de azul de metileno, los carbones que tienen un mejor comportamiento adsorbente son el CNA_{lavado} y el CNA_{oxidado}.

Como conclusión final, se indica que dependiendo de la concentración que exista de contaminante, así se puede utilizar uno u otro. Esto es importante a la hora de ahorrar costes, ya que si las concentraciones de contaminante son bajas, se puede usar directamente el carbón activado residual que procede de la central sin someterlo a ningún proceso ni tratamiento. Sin embargo, si la concentración del contaminante es más elevada, se puede utilizar el CNA_{lavado}, ya que el comportamiento es similar al CNA_{oxidado} y se ahorra los costes y el tiempo empleado en el tratamiento de oxidación con ácido nítrico para la obtención del CNA_{oxidado}.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Central Nuclear de Almaraz-Trillo permitir este tipo de investigación

6. Referencias

- [1] AFKHAMIA., NOROOZ-ASLR. Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids SurfaceA* 346, 2009, pp. 52–57.
- [2] HAMEEDB.H, DINA.T.M., AHMAD A.L. *Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies*. *Journal of Hazardous Materials* 141, 2007, pp. 819–825.
- [3] CARROTP.J.M., NABAISJ.M.V., RIBEIRO CARROTTM.M.L., MENENDEZJ.A., *Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace*. *Microporous and Mesoporous Materials* 47, 2001, pp. 243–252.
- [4] GONZÁLEZ-GARCÍA C.M., ROMÁN S., GONZÁLEZ J. F., SABIO E., LEDESMA B. *Surface free energy analysis of adsorbents used for radioiodine adsorption*. *Applied Surface Science* 282, 2013, pp. 714-717.

- [5] BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E., TELLER E. *On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society 62, 1940, pp.1723-1729.
- [6] GREGG S.J., SING K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 1967. Ed. Academic Press, Londres.
- [7] GILES, C., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. *Studies in adsorption part. XI. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids*. Journal of Chemical Society 786, 1960, 3973-3993.