

# TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON FENOL POR ADSORCION SOBRE CARBON ACTIVADO: INFLUENCIA DEL MEDIO.

Pablo Bonelli, Santiago Milhas y Miryan Cassanello

PINMATE - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina. FAX: 784-0208. e-mail: mcc@di.fcen.uba.ar

## RESUMEN

La eliminación de compuestos fenólicos presentes en aguas residuales de plantas industriales, por adsorción sobre carbón activado es un proceso de gran aplicación. En este trabajo se estudia la influencia de la atmósfera bajo la cual se realiza la eliminación de fenol de agua por adsorción sobre carbón activado. Se analiza como varía la cantidad de fenol adsorbida y como se modifica el área específica del carbón utilizado en el proceso, examinándose el efecto sobre la regeneración por degradación térmica de los compuestos adsorbidos.

## INTRODUCCION

Los compuestos fenólicos son contaminantes frecuentemente encontrados en efluentes acuosos de plantas industriales. El uso de carbones activados, tanto en polvo como granular, para eliminar estos compuestos por adsorción es un proceso ampliamente empleado [1]. En consecuencia, numerosos trabajos han estudiado la capacidad adsorptiva del carbón activado frente a distintos fenoles sustituidos encontrándose resultados contradictorios, los cuales aún no han sido explicados [2]. Recientemente, O'Cooney y Xi [3] pusieron en evidencia la existencia de reacciones secundarias entre los compuestos fenólicos adsorbidos, las que afectarían la cantidad eliminada. Estas reacciones tendrían un efecto favorable sobre la cantidad de fenol adsorbida pero, a su vez, podrían disminuir más rápidamente la capacidad de adsorción del carbón activado obligando a una regeneración más frecuente de este material.

El proceso de regeneración de carbón activado más utilizado es el tratamiento térmico ya sea en atmósfera inerte (pirólisis) o en una atmósfera oxidante controlada (gasificación). El proceso en atmósfera inerte elimina los compuestos adsorbidos por carbonización de los mismos. Si éste resulta insuficiente para que el carbón activado recupere sus propiedades de adsorción, es decir su elevada área específica, se realiza posteriormente una etapa de gasificación de los compuestos adsorbidos carbonizados utilizando vapor de agua,  $\text{CO}_2$  o concentraciones muy pequeñas de oxígeno como oxidantes. El inconveniente de este último proceso es que siempre existe una pérdida simultánea por oxidación del carbón.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia del medio durante el tratamiento de agua contaminada con fenol. Se analiza su efecto sobre la cantidad de fenol adsorbida y sobre las características del carbón activado luego de haber sido utilizado para este fin. Asimismo, se analiza la influencia de éste sobre la posterior etapa de regeneración por descomposición térmica de los compuestos adsorbidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió básicamente en poner en contacto soluciones fenólicas con carbón activado a 298 K durante un lapso de 7 días. Para estudiar la influencia del medio, la adsorción se realizó bajo burbujeo de aire (atmósfera oxidante), de nitrógeno (atmósfera inerte) o sin burbujeo alguno. Las soluciones de fenol se prepararon utilizando fenol p.a. a una concentración 20mM. Se reguló el pH de las soluciones con buffer  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  0.1M para que éste no se modificara durante las experiencias. A cada batch de 1 litro de solución se agregaron 5 g de carbón activado previamente lavado y tamizado, de tal manera de disponer de una cantidad adecuada para poder realizar ensayos posteriores sobre el carbón cargado con fenol. A fin de comparar con las condiciones del carbón activado libre de fenol, se realizó un sistema "blanco" dejando en contacto 5g del carbón activado con 1 litro de solución de buffer. Se utilizó un carbón activado comercial, el cual se lavó con HCl diluído y agua destilada para eliminar sales que pudieran tener algún tipo de efecto catalítico y luego se secó en estufa 24 hs. Se tamizó para eliminar finos, es decir se utilizó carbón activado granular.

La variación de concentración de fenol en las soluciones se siguió mediante espectrofotometría UV-visible. Se determinó la concentración de fenol cada 24 hs, excepto el primer día de contacto, en el cual se realizaron dos mediciones pues inicialmente la variación de fenol es más significativa por la adsorción. Luego de 7 días de contacto se separó el carbón activado por filtración y se secó en estufa a 323 K hasta llegar a peso constante.

Posteriormente se evaluó la superficie específica de las distintas muestras cargadas con fenol, por medio de la determinación de isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K en un equipo Micromeritis Gemini 2360.

Con el fin de analizar la influencia del medio durante la adsorción sobre la regeneración de los carbones activados cargados con fenol por descomposición térmica de los compuestos adsorbidos, se realizaron estudios de termogravimetría de las muestras. Los ensayos se realizaron con una termobalanza NETZSCH, Geratebau, STA 409 en atmósfera inerte para analizar el rango de temperaturas en el cual ocurre la devolatilización en cada caso. La temperatura se mantuvo inicialmente en 390 K durante 10 minutos para eliminar el agua adsorbida en las muestras y luego se elevó hasta 1000 K con velocidad de calentamiento de 10 K/min. Las termogravimetrías se llevaron a cabo con 10 mg de muestra y con un caudal de  $N_2$  de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se presenta la variación de la concentración de fenol con el tiempo para los distintos medios estudiados.

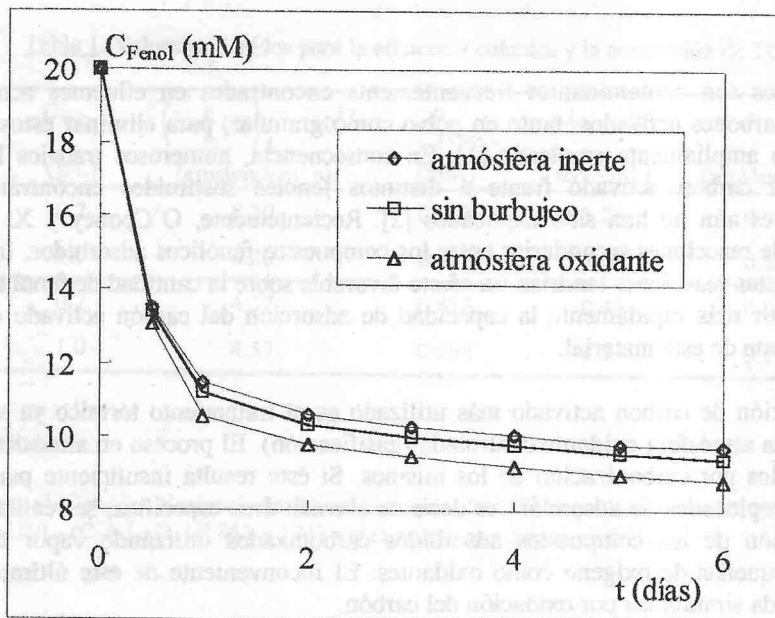


Fig. 1 Variación de la concentración de fenol con el tiempo por contacto de las mismas con carbón activado.

La concentración de fenol cae abruptamente el primer día por adsorción. Posteriormente, se aprecia una variación mucho menos significativa que podría atribuirse al efecto de reacciones secundarias de polimerización superficial del fenol adsorbido, catalizadas por el carbón activado. Se observa que la concentración disminuye más en el caso de trabajar con burbujeo oxidante en concordancia con lo informado en [3], lo cual indicaría que estas reacciones se favorecen en este medio.

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre 0.5 g de las muestras de carbón activado cargado con fenol se presentan en la Fig. 2. Puede apreciarse que la forma de las isotermas no se modifica sustancialmente sugiriendo que no hay un cambio en el tipo de poros predominantes. Se observa además que el volumen de  $N_2$  adsorbido por las muestras cargadas con fenol disminuye fuertemente respecto del blanco y que existe una diferencia apreciable que depende del medio durante la adsorción de fenol.

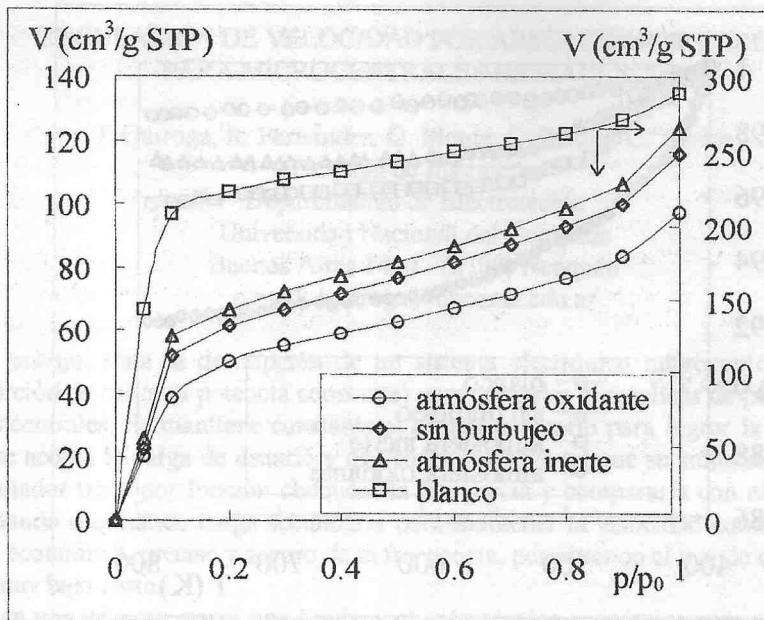


Fig. 2 Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K sobre los carbonos activados cargados con fenol y el blanco.

A partir de las isothermas de la Fig. 2, se determinó el área específica de las muestras aplicando el método de BET. Las áreas evaluadas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Area específica y pérdida de área respecto del blanco de las muestras cargadas con fenol determinadas utilizando en método de BET.

Muestra	Area específica ( $m^2/g$ )	Pérdida de área
carbón activado utilizado para el blanco	671	—
adsorción en atmósfera inerte	219	67%
adsorción sin burbujeo	202	70%
adsorción en atmósfera oxidante	166	75%

La disminución de área es muy alta en todos los casos pero es casi un 10% mayor si la adsorción de fenol se realiza en atmósfera oxidante. En consecuencia, si bien la eliminación del contaminante resulta más completa, es probable que el carbón activado utilizado agote sus propiedades adsorptivas más rápidamente, requiriéndose una regeneración más frecuente. También es posible que el tipo de compuesto formado sea diferente y presente por lo tanto más dificultades para su eliminación durante la regeneración térmica.

Por último, se realizaron análisis termogravimétricos de las muestras cargadas con fenol y del "blanco" para analizar los efectos sobre la etapa de regeneración. En primer término se mantenían las muestras a 390K durante unos minutos para eliminar el agua adsorbida y determinar la masa seca de muestra a tratar a fin de realizar comparaciones representativas. En la Fig. 3 se presenta la variación de masa referida a masa "seca" de las distintas muestras junto con el blanco. Este último prácticamente no modifica su masa excepto por una pequeña deriva atribuible a la línea de base o a trazas de oxígeno que podrían promover cierta oxidación del carbón.

Se observa que la mayor pérdida de masa ocurre a temperaturas inferiores a los 600 K, disminuyendo mucho más la masa de la muestra en la cual la adsorción se realizó en atmósfera oxidante.

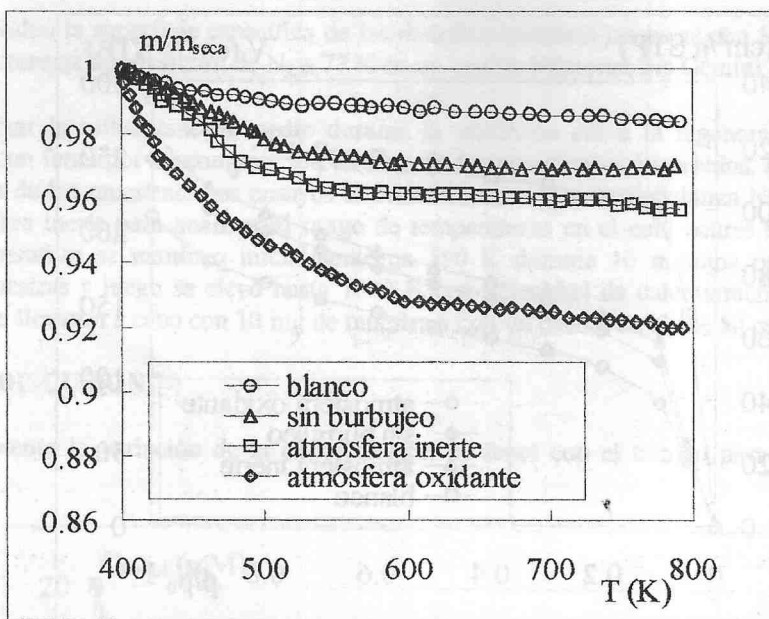


Fig. 3 Variación de la masa de muestras de carbón cargadas con fenol con la temperatura. Masas referidas a masa inicial seca.

Desafortunadamente, es posible que en los casos en los cuales la adsorción se realizó en atmósfera inerte o pobre en oxígeno (sin burbujeo), los cuales dan pérdidas de masa similares, gran parte del fenol adsorbido permanezca como tal y se vaporice lentamente durante el período en el cual se seca la muestra. Intentos de verificar esta hipótesis por análisis de los gases liberados se encuentran actualmente en realización. Podría suponerse, entonces, que la pérdida de masa a temperaturas mayores a 390 K está asociada a compuestos formados por reacción entre las moléculas de fenol adsorbidas o de éstas con el carbón. Luego, es razonable que la pérdida de masa sea mayor para el caso en el cual la adsorción de fenol se realizó en atmósfera oxidante.

## CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de la atmósfera bajo la cual se elimina fenol de agua por adsorción sobre carbón activado. Se encuentra que la concentración de fenol baja abruptamente el primer día de contacto, luego del cual continúa decreciendo mucho más lentamente. La progresiva disminución posterior de la concentración de fenol podría estar asociada a reacciones secundarias de polimerización oxidativa del fenol adsorbido, tal vez catalizada por el carbón, como ha sido sugerido recientemente [3].

El efecto del medio durante la adsorción de fenol se ve reflejado en una variación en la pérdida de área específica del carbón activado utilizado. Este área disminuye más significativamente, en casi un 10%, cuando el medio es oxidante lo cual conduciría a regeneraciones más frecuentes. Además, a partir de los resultados obtenidos por termogravimetría, se infiere que el tipo de compuesto formado luego de la adsorción sería diferente según el medio pues la descomposición térmica encontrada es sensiblemente distinta, influyendo por lo tanto sobre las condiciones de regeneración.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo financiero de la Universidad de Buenos Aires y del CONICET.

## REFERENCIAS

1. Corbitt, R. (Ed.), *Standard Handbook of Environmental Engineering*, McGraw-Hill Inc., New York (1990).
2. Juang, R-S., Wu, F-Ch. and Tseng, R-L., Adsorption Isotherms of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Fibers, *J. of Chem. & Eng. Data*, **41**, 487-492 (1996).
3. O'Cooney, D. O. and Xi, Z., Activated Carbon Catalyzes Reactions of Phenolics During Liquid-Phase Adsorption, *AIChE J.*, **40**, 361-364 (1994).