

Oxidación de cianuro en disolución acuosa mediante ozonización en presencia de carbón activado modificado

Oxidation of cyanide in aqueous solution by ozonisation in the presence of modified activated carbon

C. V. Reyes Guzmán⁽¹⁾, F. R. Carrillo Pedroza⁽²⁾, M. A. Sánchez Castillo⁽³⁾

(1) Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Autónoma de Coahuila, México.

(2) Facultad de Metalurgia - Universidad Autónoma de Coahuila, México.

(3) Facultad de Ciencias Químicas – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

* Corresponding author: claverreyes@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo fue analizar el papel que desempeña el carbón activado en el proceso de ozonización del anión cianuro. Los resultados obtenidos muestran que el carbón activado previamente tratado con amoníaco incrementó considerablemente la velocidad de eliminación del anión cianuro. Los resultados obtenidos mediante FTIR y XPS muestran un incremento en la concentración de grupos carbonilo, los cuales con la interacción con el ozono podrían potenciar la generación de radicales altamente oxidantes en el medio justificándose así los resultados obtenidos.

Abstract

The aim of this study was to analyze the role of activated carbon on cyanide ozonation in aqueous phase. The results show that activated carbon previously treated with ammonia had a marked effect on the kinetics of cyanide removal. According to the results obtained by FTIR and XPS techniques, ammonia treatment increase the superficial concentration of carbonyl groups, which in the interaction with ozone could potentiate the generation of highly oxidizing radicals on the medium, justifying the results obtained.

1. Introducción

La creciente demanda de la sociedad para eliminar los contaminantes a las aguas, materializada en regularizaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta, fundamentalmente, la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.).

El carbón en sus diferentes formas juega un papel importante para la adsorción de contaminantes de las aguas residuales industriales. La mayoría de carbones son producidos a partir de materiales carbonosos naturales como huesos de frutas, lignitos, carbón de hulla, turba, etc., a los cuales se les aplica un tratamiento térmico en ausencia de aire a temperaturas inferiores a 900°C [2], previamente impregnados con una disolución concentrada de agentes químicos [3]. Los agentes de activación química más utilizados son hidróxido de sodio [4], sulfato, hipoclorito y fosfato de sodio, fosfato y cloruro de calcio [5] e hidróxido de calcio, cloruro y sulfato manganoso, ácidos bórico, nítrico [6], sulfúrico y fosfórico [7], cloruros férrico [8] y de zinc [9], sulfuro, tiocianato y carbonato de potasio, azufre, dióxido

de manganeso, dolomita, cianuros, peróxido de hidrógeno [10], etanotiol [11], 8-Hidroxiquinolina [12], ácidos cítrico y tartárico, cloruro de bario [5], y gases como ozono [13], dióxido de carbono [14], dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno [15] y cloro [11], entre otros. La química de superficie de los materiales carbonosos esta básicamente determinada por el carácter básico o ácido de su superficie. Los tratamientos con agentes oxidantes fijan en su superficie complejos oxigenados tales como carboxilos, lactonas, fenoles, cetonas, quinonas, alcoholes y éteres, adecuados para la formación de complejos metálicos [16]. Esta modificación de la superficie de los carbones activados va a ser determinante en la adsorción de contaminantes como gases e iones metálicos de plomo [17], cadmio [11, 12], y otros metales pesados.

La oxidación de cianuro empleando ozono ha sido estudiada desde hace varias décadas [18]. La mayoría de estos estudios han señalado que el cianuro es oxidado rápidamente por el ozono, reacción que es de orden cero a 1 con respecto a la concentración del cianuro, y de primero a segundo orden con respecto a la concentración del ozono, y que cuya velocidad de reacción está limitada principalmente por la transferencia del ozono gaseoso a la solución. La revisión de estos estudios indica que las diferencias observadas en el orden de reacción y en las constantes cinéticas de velocidad dependen de la complejidad del sistema (presencia de otros compuestos), de la concentración del ozono empleada y del tipo y diseño de los reactores usados para la reacción.

El uso del carbón activado como catalizador de los procesos de ozonización se ha propuesto para la oxidación de diferentes compuestos difíciles de degradar. En estos casos, el carbón activado se emplea para adsorber compuestos inorgánicos (como iones metálicos) y orgánicos, los cuales pueden formar compuestos con los grupos funcionales del carbón u otros compuestos adsorbidos, o incrementan el área de contacto de las fases, favoreciendo su eliminación y/o incrementando su velocidad de oxidación. De esta forma se ha propuesto la oxidación catalítica del propanol [19], ácido oxálico [20], polifenoles y nitrofenol [21]. Es importante hacer notar que la oxidación o degradación de los compuestos mencionados se puede deber a radicales OH•, los cuales se pueden generar por la descomposición del ozono, potenciada por el carbón activado, gracias a su alta área superficial específica. Estas observaciones son retomadas [22] para estudiar la oxidación del cianuro con ozono empleando carbón activado.

El objetivo de este trabajo fue analizar el papel que desempeña el carbón activado en el proceso de ozonización del anión cianuro. Para ello se prepararon carbones activados a partir de cáscara

de coco (ccc) mediante carbonización a 440°C y una activación con amoníaco. Una vez modificado el material carbonoso se estudió el papel que desempeñan estos materiales en el proceso de eliminación mediante ozonización del anión cianuro en disolución acuosa.

2. Experimental

Para llevar a cabo la obtención de los materiales estudiados, en primer lugar se hace una molienda y tamizado a los carbones activados hasta alcanzar el tamaño deseado de partícula. Posteriormente se pone en contacto con las disoluciones de amoníaco durante 3 días. Al término de la impregnación, se procede a llevarlos a un horno previamente calentado a 440°C por 3 horas y después del tratamiento térmico se procede a un lavado de los carbones con agua desionizada hasta alcanzar el pH constante. Finalmente, se procede a su calentamiento en un horno a 110°C para quitarles la humedad durante 24 horas.

Los experimentos de eliminación de cianuro se llevaron a cabo en un reactor de 250 mL, con un dispositivo poroso a través del cual se inyecta ozono, generado por un ozonizador marca Pacific Ozone Technology. La disolución fue preparada con cianuro de sodio grado reactivo y agua desionizada, ajustando el pH a 12 con una solución de NaOH. En las pruebas con carbón activado, este fue añadido (1g) a la solución, a la cual se le hizo pasar el gas ozono a un flujo de 300 mL/min. Una vez iniciado cada experimento, se tomaron muestras a diferentes intervalos de tiempo, para las determinaciones de cianuro por titulación de nitrato de plata (método APHA-AWWA 4500-CN D); el cianato se determinó indirectamente por medio de electrodo específico de amonio. Asimismo, se estuvo analizando continuamente el caudal ozono a la entrada y salida del reactor, empleando para ello el método iodométrico.

Los sitios ácidos y básicos del carbón activado se determinaron por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm. El procedimiento usado consistió en pesar 0.5 g de masa de carbón y mezclarlo con agua destilada hasta obtener una dispersión de 100 mL. Posteriormente se toma una alícuota de 50 mL de la solución y después se agita se coloca en un baño a temperatura constante a 25°C durante 5 días para alcanzar la condición de equilibrio. Durante este tiempo, se agita manualmente el recipiente dos veces al día. Finalmente se toma una alícuota de 20 mL de la solución y se titula usando el valorador 794 Basic Titrimo marca Metrohm.

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los resultados al llevar a cabo la ozonización del ión cianuro en presencia y ausencia de carbón activado. Los experimentos de ozonización con cianuro en presencia de carbón mostraron un incremento en la cantidad de cianuro oxidado con respecto a no usar carbón. La bibliografía revisada [24-27] muestran que la presencia de carbón durante el proceso de degradación del anión cianuro potencia la generación de radicales del tipo $\bullet\text{HO}_2$, que junto con la producción del peróxido, debida al oxígeno presente en el flujo de gas, aumenta la presencia de agentes oxidantes, favoreciendo la oxidación de cianuro a cianato, como se muestra en la Figura 1.

Con el fin de aclarar el papel que desempeña la

características químicas del carbón activado en el proceso de ozonización del ión cianuro, se llevó a cabo el estudio en presencia de carbones modificados químicamente, observando que el carbón modificado potencia aún más la velocidad de eliminación del ión cianuro (ver Figura 2).

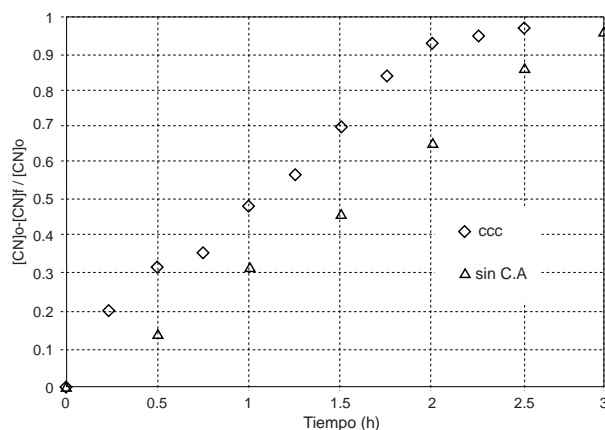


Figura 1. Ozonización de soluciones de cianuro en presencia y ausencia de carbón activado y sin carbón.

Figure 1. Ozonization of cyanide solutions in the presence and absence of activated carbon.

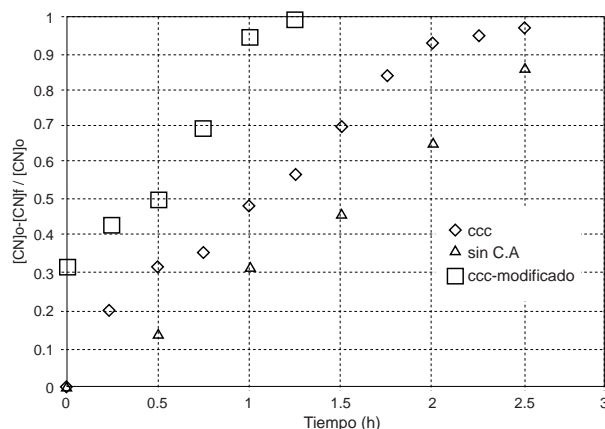


Figura 2. Efecto del tratamiento con amoníaco sobre la actividad del carbón en el proceso de eliminación del ión cianuro.

Figure 2. Effect of ammonia treatment on activated carbon activity in the cyanide removal process.

Finalmente, se llevó a cabo la caracterización de la muestra tratada con amoníaco mediante XPS, FTIR. Además, la concentración de grupos superficiales fue determinada volumétricamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3 y 4 y Tablas 1 y 2.

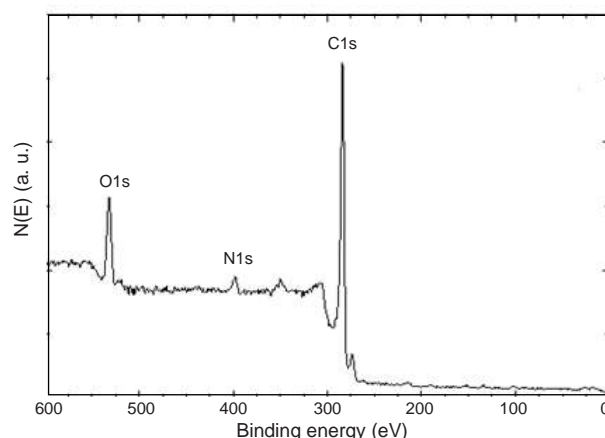


Figura 3. Espectro XPS de C_{1s} O_{1s} y N_{1s} obtenido para el carbón activado tratado con amoníaco.

Figure 3. C_{1s} O_{1s} y N_{1s} XPS spectrum of ammonia-treated activated carbon.

En la Figura 4 se muestra el espectro de IR de la muestra tratada con amoníaco, los resultados presentados en la Figura 4 y Tabla 1 indican que la intensidad de las bandas situadas en 3300 a 3500 es muy débil, lo que podría deberse a una amina primaria. Las intensidades alrededor de 3000 indica que la amina puede estar en forma de ion $+NH_3$ o también puede ser causado por la presencia del grupo $-COOH$. El pico a 1600 también se trata de sales de amonio, lo que puede estar solapando al pico $C=C$. Cabe mencionar que se puede notar la presencia del grupo ciano a 1250-1350 lo que demuestra que absorbió este grupo durante el proceso.

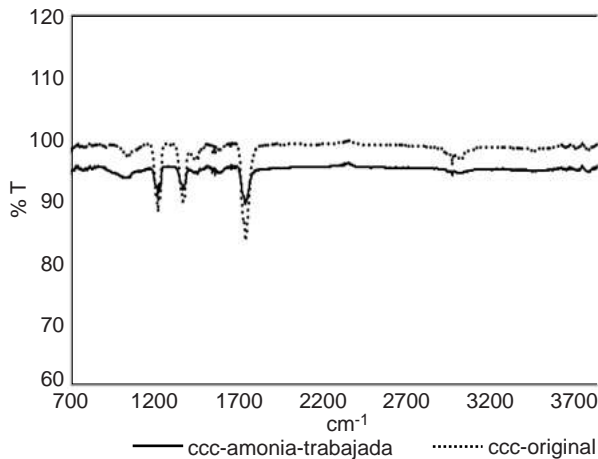


Figura 4. Espectro FTIR del carbón modificado con amoníaco.
Figure 4. FTIR spectrum of modification carbon with ammonia.

Tabla 1. Asignación de bandas del espectro IR de la muestra tratada con amoníaco.

Table 1. Bands assignment of IR spectrum of ammonia treated activated carbon.

Picos	Agrupamiento	Rangos	Observación
3000 - 3100	N-H	3130 - 3030	Amina primaria
2800 - 3000	C-H	2850 - 2960	Alcanos
1750	C=O	1750	
1600	C=C	1600	Anillo aromático
1470	C-H	1430 - 1470	CH_2
1350	C-N	1310 - 1360	
1250	C-N	1250 - 1340	

Para corroborar la modificación, se hizo una caracterización fisicoquímica por el método de Boehm y se obtuvo como resultado un incremento en los grupos superficiales ácidos y el valor del pH del punto cero de carga.

Tabla 2. Caracterización del carbón modificado con amoníaco por el método de Boehm.

Table 2. Characterization of carbon modified with ammonia by the method of Boehm.

TIPO DE CARBON	Grupos ácidos (meq/g)	Grupos básicos (meq/g)	pH _{pzc}
C. A. inicial	0.1630	0.5097	7.405
C. A. modificado con amoníaco	0.4293	0.4442	5.795
C. A. modificado con amoníaco tras el tratamiento de cianuración	No Detecto	0.6218	8.069

4. Conclusiones

La presencia de carbón durante el proceso de ozonización de cianuro acelera su velocidad de

eliminación, debido a la generación de radicales altamente oxidantes en el medio. Además, el tratamiento con amoníaco mejora considerablemente este efecto, debido a la generación de grupos básicos sobre su superficie que potencian la generación de radicales altamente oxidantes en la interacción ozono/carbón activado.

5. Agradecimientos

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 176351 para cursar el Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales dentro del programa de Doctorado de la Universidad Autónoma de Coahuila en la Facultad de Ciencias Químicas de Saltillo, Coahuila, México.

6. Referencias

- Water Treatment Handbook, Degremont 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris 1991.
- Marsh H, Heintz EA, Rodríguez-Reinoso F. Introduction to Carbon Technology. Capítulo 2. Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones. Alicante, España, 1997.
- Rodríguez Reinoso F, Molina Sabio M. Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. Química e Industria 1998; 45(9):563-571.
- Hao YN, Wang XM. Adsorption of Basic Fuchsin onto Xanthoceras Sorbifolia Bunge Crust Activated Carbon Developed by Sodium Hydroxide. Adv Mater Res 2010; 156-157:272-278.
- Rajakovic LV, Ristic MD. Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. Carbon 1996. 34(6):769-774.
- Shamsijazeyi H, Kaghazchi T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. J Ind Eng Chem 2010 16(5):852-858.
- Rosas JM, Bedia J, Rodriguez Mirasol J, Cordero T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel 2009 88(1):19-26.
- Cui HS, Turn Q. Adsorption/desorption of dimethylsulfide on activated carbon modified with iron chloride. Appl Catal B Environ 2009 88(1-2):25-31.
- Li Y, Dua Q., Wang X, Zhang P, Wang D, Wang Z, Xia Y. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from Enteromorpha prolifera by zinc chloride activation. J Hazard Mat 2010 183(1-3):583-589.
- Gan T, Wu K. Sorption of Pb (II) using hydrogen peroxide functionalized activated carbon, Colloids Surf. A: Physicochem Eng Aspects 2008 330(2-3):91-95.
- Kim D, Jung YW, Kwon S, Park JW. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solutions by thiol-functionalized activated carbon. Water Sci. Technol.: Water Suppl. 2011(1):61-66.
- Garoma T, Shah S, Badriyha B. Removal of Cadmium, Copper, and Zinc from Aqueous Solution by Activated Carbon Impregnated with 8-

Hydroxyquinoline. *J Environ Sci Eng* 2010 4(5):14-21.

¹³He XC, Zheng JT,, Yu WZ, Wang GC, Qu XF. Modification of activated carbon by ozone and its thermodynamics and kinetics of the adsorption for thiophene. (Petrol. Proc. Section). 2008-04.

¹⁴Singh B, Lal P. Preparation and characterization of activated carbon spheres from polystyrene sulphonate beads by steam and carbon dioxide activation. *J Appl Polym Sci* 2010 115(4):2409-2415.

¹⁵Macias Garcia A, Gomez Serrano V, Alexandre-Franco MF, Valenzuela Calahorro C. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon. *J Hazard Mat* 2003 103(1-2):141-152.

¹⁶Moreno Castilla C, Lopez Ramon MV, Carrasco Marin F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 2000 38(14):1995-2001.

¹⁷Song X, Liu H, Chenga L, Qu Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination* 2010 255(1-3):78-83.

¹⁸Somboonchai W, Nopharratana N, Songkasiri W. Kinetics of Cyanide oxidation by ozone, 2008.

¹⁹Kastner J, Ganagavanram R, Catalytic ozonation of propanal using wood fly ash and metal oxide nanoparticle impregnated carbon, *Environ, Sci, Technol* 2008 42:556-562.

²⁰Beltran FJ, Rivas FJ, Fernández LA, Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon *Ind, Eng, Chem.* 2002 41:6510-6517.

²¹Gu L, Zhang X, lei L, Degradation of aqueous p-Nitrophenol by ozonation integrated with Activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (18): 6809–6815.

²²Fraga Tovar FMM, Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, (2008) .

²³Rivera Utrilla, J., Sanchez Polo, M., Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Appl. Catal. B Environ.* 2002. 39, 319–329.

²⁴Sanchez Polo, M., Salhi, E., Rivera Utrilla, J., Von Gunten, U., Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes. *Ozone Sci. Eng.* 2006.28, 237–245.

²⁵Sanchez Polo, M., Von Gunten, U., Rivera Utrilla, J. Efficiency of activated carbon in ozone decomposition into OH radicals: influence of operational variables. *Water Res.* 2005. 39, 3189–3198.

²⁶Sanchez Polo M., Rivera Utrilla J., Prados Joya G., Ferro Garcia M.A., Bautista Toledo I., Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system., *water research* 2008,42, 4163 – 4171.