

Perspectives of the intensification of adsorption processes using activated carbon for the removal of priority water pollutants

Perspectivas de la intensificación de procesos de adsorción empleando carbón activado para la remoción de contaminantes prioritarios del agua

A. Bonilla-Petriciolet ¹, D.I. Mendoza-Castillo ¹, H.E. Reynel-Avila ¹, I.A. Aguayo-Villarreal ¹

¹ Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos 1801, CP. 20256, Aguascalientes, México. * Autor de correspondencia: petriciolet@hotmail.com, (52) 4499105002.

Resumen

En este trabajo se describen brevemente tópicos relevantes para la intensificación de procesos de adsorción para el tratamiento y purificación de agua empleando carbones activados. Se analizan las posibles implicaciones y retos que existen en esta área dando énfasis a mejoras para procesos de adsorción en sistemas multicomponentes, los cuales son relevantes para sistemas de tratamiento en condiciones reales de operación.

Abstract

This paper describes relevant topics involved in the intensification of adsorption processes for water treatment and purification using activated carbons. We have analyzed some key issues and challenges related to this research area giving emphasis to improve adsorption processes in multicomponent systems, which are relevant for water treatment under real-life conditions.

1. Introducción.

Los adsorbentes a base de carbono, en sus diferentes modalidades, se encuentran dentro de las primeras opciones para su aplicación en procesos de adsorción en fase líquida y son útiles en el tratamiento de fuentes de abastecimiento de agua y efluentes industriales. En particular, los carbones activados son los materiales más empleados a nivel industrial y comercial debido a la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales pueden ser manipuladas en forma eficaz dentro del proceso de síntesis para una aplicación deseada. Este tipo de adsorbentes fueron los primeros en ser comercializados a nivel mundial y se estima que aproximadamente el 80% de la producción de carbones activados es empleado para procesos de separación en fase líquida [1].

Dentro del área de tratamiento de aguas residuales y fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano, el carbón activado y sus adsorbentes derivados son útiles para la remoción de una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los procesos de adsorción con carbón activado ofrecen diversas ventajas en términos de bajo costo, flexibilidad en el diseño y operación del equipo. La operación para la mayor parte de los procesos comprenden condiciones ambientales, y se ha demostrado su versatilidad en términos de eficacia para remover una variedad y diversidad de contaminantes sujeto, por supuesto, a la identificación y uso del adsorbente apropiado.

La intensificación de procesos en el área de adsorción empleando carbón activado básicamente se ha enfocado en la etapa de síntesis con la finalidad de

mejorar las propiedades de este adsorbente para la remoción específica de cierto tipo de contaminantes. Se pueden citar una variedad de ejemplos en este campo y comprenden, por mencionar algunos, los estudios reportados para la remoción de metales pesados, colorantes, compuestos orgánicos, entre otros. Sin embargo, el concepto de intensificación de procesos es más amplio y sus implicaciones en la mejora de sistemas de adsorción para el tratamiento de efluentes acuosos no han sido explotadas plenamente. En términos generales, la intensificación de un proceso comprende realizar mejoras en él para lograr reducir costos, incrementar eficiencias o desempeños, reducir tamaños de equipos, minimizar impactos ambientales, entre otras ventajas o beneficios que puedan obtenerse.

En forma estricta, el concepto de intensificación de procesos se encuentra implícito en los diferentes avances y desarrollos tecnológicos en el área de adsorción para el tratamiento y purificación del agua ya que ha existido, y sigue presentándose, el estudio de nuevas rutas de síntesis y desarrollo de materiales adsorbentes con propiedades sobresalientes. Algunos ejemplos son la síntesis de carbones activados con propiedades magnéticas o la aplicación de tecnología de microondas para el desarrollo de nuevos adsorbentes. No obstante, desde la perspectiva de los autores de este documento, este concepto de intensificación debe extenderse a otros aspectos relevantes asociados a la operación, diseño, control y optimización de los procesos de adsorción y, en particular, en aquellos sistemas involucrados en la remoción de contaminantes prioritarios del agua bajo condiciones reales de operación. En el presente manuscrito, los autores discuten brevemente tópicos relevantes para la intensificación de procesos de adsorción para el tratamiento y purificación de agua. Se pretende analizar las posibles implicaciones y retos que existen en esta área, dando énfasis a mejoras para implementar sistemas de tratamiento en condiciones reales de operación. También, se describen los esfuerzos que realiza el grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes (México) en este campo.

2. Retos en la intensificación de procesos de adsorción empleando carbón activado para el tratamiento y purificación de agua

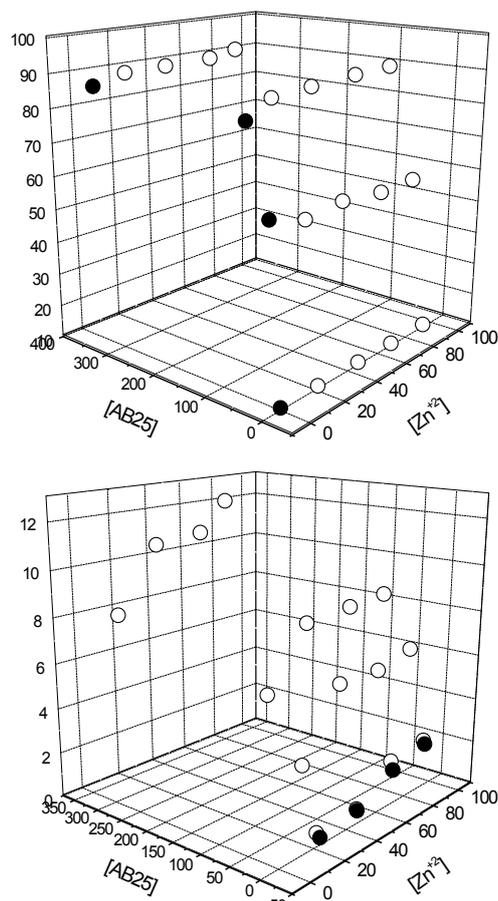
2.1 Síntesis selectiva de carbones activados para el tratamiento efectivo de soluciones acuosas con varios contaminantes

La síntesis de carbones activados para la remoción específica y selectiva de un contaminante en

particular ha sido el tema de estudio de una gran variedad de artículos reportados en la literatura. En general, el desarrollo de nuevos adsorbentes para la remoción de contaminantes tóxicos al organismo humano tales como metales pesados, colorantes, fluoruros, arsénico, pesticidas, medicamentos, entre otros, es un tópico relevante dentro del área especializada de adsorción. La ruta tradicional para la síntesis de carbones activados involucra dos etapas, la primera es la carbonización del precursor en atmósfera inerte y la segunda es su activación por medios físicos o químicos. La mayor parte de los estudios reportados en la literatura se centran en desarrollar un nuevo adsorbente partiendo de una materia prima o precursor alternativo, o en la mejora de las propiedades de materiales ya existentes, inclusive comercialmente, a través de diversos procedimientos que permiten modificar sus características fisicoquímicas. Algunos autores han analizado este tipo de procedimientos, los cuales han permitido disponer de carbones activados con propiedades mejoradas para procesos de adsorción en solución acuosa.

En los estudios reportados usualmente se emplean protocolos experimentales que utilizan diseños de experimentos completos o fraccionados y la identificación de las condiciones para sintetizar o modificar al adsorbente se puede realizar con herramientas estadísticas formales [2]. Si bien es cierto que estos estudios han permitido lograr avances significativos en el campo de la adsorción en fase líquida y han contribuido a la diversidad de opciones y materiales existentes para realizar estos procesos de separación, una de sus mayores desventajas es que la selección de las condiciones de síntesis o modificación se basa en experimentos de adsorción en soluciones donde se encuentra sólo el contaminante, es decir, sistemas monocomponentes. Prácticamente, es inusual que los contaminantes a remover se encuentren en los fluidos reales como soluciones monocomponentes. De hecho, el escenario real de operación es que los fluidos a tratar contienen una variedad de solutos que, en conjunto con el contaminante, conforman una solución multicomponente. El proceso de adsorción para un soluto específico en una solución multicomponente puede variar drásticamente con respecto a los resultados obtenidos para ese mismo soluto pero en una solución monocomponente. Diversos estudios han demostrado que la presencia de varios solutos presentes en la misma solución pueden ocasionar efectos de adsorción de competencia (antagónicos), de promoción (sinergia) o de no interacción [3]. Estos efectos de adsorción son altamente dependientes del tipo de solutos presentes, su concentración y, por supuesto, de las características fisicoquímicas del medio (pH, temperatura, fuerza iónica) y las propiedades del adsorbente. Por ejemplo, varios autores han demostrado que la remoción multicomponente de metales pesados empleando diversos carbones activados es un proceso de adsorción antagónico donde la presencia del co-ión metálico inhibe o interfiere en la adsorción de los otros co-iones causando un decremento sustancial en la eficacia del adsorbente [2]. Otros sistemas que muestran un comportamiento interesante son las mezclas multicomponentes conformadas por metales pesados y colorantes donde, dependiendo del tipo

de colorante, se pueden presentar efectos sinérgicos o antagónicos en la adsorción de la especie metálica [3,4], ver Figura 1. Recientemente, algunos estudios han reportado la adsorción multicomponente para otros sistemas que pueden presentarse en escenarios reales y que su análisis proporciona nuevas directrices para sintetizar carbones activados con propiedades más atractivas para el tratamiento y purificación de efluentes industriales y fuentes de abastecimiento de agua. Este tipo de sistemas incluye mezclas de especies metálicas y compuestos orgánicos tales como los medicamentos.



Concentración en el equilibrio de la mezcla binaria, mg/L

Figura 1. Adsorción del a) colorante azul ácido 25 (AB25) y b) iones de zinc (Zn^{2+}) en solución monocomponente (●) y multicomponente (○) empleando un carbón activado comercial. Esta figura ilustra el comportamiento de adsorción sinérgico para la remoción de los iones de Zn^{2+} causado por la presencia del colorante AB25 [4].

Figure 1. Adsorption of a) Acid blue 25 dye (AB25) and b) zinc ions (Zn^{2+}) in mono-component (●) and multi-component (○) solution using a commercial activated carbon. This figure illustrates the synergic adsorption behavior for the removal of Zn^{2+} ions caused by the presence of dye AB25 [4].

Estas condiciones implican que si un carbón activado ha sido sintetizado para remover eficazmente a un contaminante en solución monocomponente, no existe certeza de que el adsorbente sea capaz de adsorber a dicho contaminante bajo la presencia de otros solutos. Las características y complejidad de estos sistemas multicomponentes plantean nuevos retos en la síntesis de carbones activados, eficaces y de bajo costo, para el tratamiento y purificación de fluidos reales. Claramente, es utópico pensar en el desarrollo de un adsorbente universal que sea capaz de remover cualquier contaminante en forma efectiva en soluciones mono y multicomponente. No obstante, el carbón activado tiene la gran cualidad

de que sus propiedades fisicoquímicas pueden manipularse para desarrollar adsorbentes con un desempeño atractivo para una gama de compuestos y condiciones de operación.

Desde la perspectiva de los autores de este artículo, los estudios asociados a la síntesis y modificación de carbones activados para la remoción de contaminantes prioritarios del agua deben centrarse en identificar aquellas condiciones que permitan maximizar el desempeño del adsorbente pero en soluciones multicomponentes. Este tipo de síntesis permitiría que el adsorbente presente un comportamiento de adsorción satisfactorio en condiciones reales de operación y su desempeño no sea tan sensible a la presencia de otros solutos. Para lograr este propósito es necesario emplear diseños experimentales adecuados que permitan la manipulación simultánea de una cantidad significativa de variables que están asociadas a la síntesis del carbón activado y a sus procesos de activación o modificación fisicoquímica. Los diseños experimentales del tipo Taguchi y la metodología de superficie de respuesta son útiles para este tipo de estudios. También, se deben utilizar herramientas matemáticas que permitan realizar análisis estadísticos formales procesando varias respuestas del mismo diseño de experimentos. Es importante resaltar que la evaluación del desempeño de carbones activados en soluciones multicomponentes implica considerar la cantidad de solutos, su tipo y concentración en la solución, de forma tal que las respuestas obtenidas del diseño experimental sean adecuadas para seleccionar las condiciones para la síntesis o modificación del adsorbente. Este tipo de diseños pueden ser utilizados, por ejemplo, para reducir los efectos antagónicos entre solutos que compiten entre sí, para favorecer la selectividad del adsorbente hacia un soluto específico y para maximizar en forma simultánea el desempeño del adsorbente para los diferentes solutos de interés. Los autores de este manuscrito han realizado algunos esfuerzos en temáticas afines [5] y los resultados son prometedores para su implementación en procesos de adsorción con carbón activado. No obstante, es importante resaltar que el estudio, análisis y comprensión de la adsorción multicomponente de contaminantes prioritarios del agua con carbones activados es una temática relevante que aún presenta varias cuestiones fundamentales que deben ser resueltas con el objeto de lograr estrategias de purificación efectivas y de bajo costo.

2.2 Desarrollo de configuraciones de operación alternativas para procesos de adsorción dinámicos empleando carbón activado

Otra de las temáticas menos exploradas en términos de intensificación de procesos de adsorción corresponde a mejorar el desempeño de los carbones activados bajo un régimen de operación continuo. Tradicionalmente, cuando se sintetiza o desarrolla un nuevo adsorbente, sus propiedades son determinadas en procesos de adsorción por lotes. Esta configuración permite cuantificar cinéticas de adsorción, isothermas y otros parámetros termodinámicos asociados a la caracterización del desempeño del adsorbente bajo condiciones de equilibrio. Estos resultados son útiles para establecer las capacidades máximas de adsorción

a las condiciones de operación establecidas tales como pH, temperatura, fuerza iónica, etc. De hecho, las capacidades de adsorción en condiciones por lote son las respuestas tradicionales de los diseños de experimentos y protocolos establecidos para identificar las mejores condiciones de síntesis o modificación de un carbón activado. Desde un punto de vista práctico, las capacidades de adsorción determinadas en reactores por lote corresponden al valor máximo posible para un sistema adsorbato-adsorbente bajo condiciones ideales ya que los datos son obtenidos en el equilibrio y en condiciones donde las resistencias a la transferencia de masa han sido reducidas. A pesar de sus ventajas e implicaciones en estudios de adsorción, los procesos por lotes no son considerados para el tratamiento masivo de efluentes ya que se requieren, equipos de grandes dimensiones y tiempos de operación prolongados. En este contexto, las columnas de adsorción son los esquemas de operación más apropiados para el tratamiento de fluidos a gran escala. Estas columnas pueden operar con lechos, o empaques, fijos o fluidizados. Dentro de estas configuraciones, la columna empacada de lecho fijo es la más utilizada en el área de tratamiento y purificación de agua (Figura 2).

Las columnas de adsorción de lecho fijo, empacadas con carbón activado, ofrecen varias ventajas para el tratamiento y purificación de agua ya que permiten el procesamiento de cantidades significativas del líquido a tratar, el tiempo de tratamiento es relativamente corto, la instrumentación requerida para el equipo es baja y su operación es sencilla. Sin embargo, la mayor desventaja de esta configuración es que el porcentaje de aprovechamiento del adsorbente en la cama es afectado significativamente por las condiciones de operación, ya que el tiempo de contacto entre el carbón activado y el fluido es muy inferior al tiempo de equilibrio y, dependiendo del régimen de flujo, las resistencias a la transferencia de masa tienen un impacto sustancial en su desempeño. Estas condiciones ocasionan que la capacidad de adsorción bajo régimen continuo sea muy inferior al valor establecido en reactores por lotes a las mismas condiciones de operación. Los resultados obtenidos en diversos estudios, incluyendo aquellos realizados por este grupo de investigación, indican que las capacidades de adsorción en columnas empacadas varían entre el 20 – 40 % de los valores obtenidos para la isoterma de adsorción correspondiente a las mismas condiciones de pH y temperatura de operación [6]. Esta situación ocasiona que un porcentaje significativo del lecho empacado no sea utilizado para el proceso de tratamiento ocasionando incrementos en los costos. Adicionalmente, el desempeño de remoción de esta configuración está determinado por la concentración del contaminante en el fluido alimentado a la columna, el tamaño del lecho, y el flujo de alimentación. Las curvas de ruptura obtenidas en la remoción de contaminantes prioritarios del agua con columnas de adsorción de carbón activado y sus derivados usualmente presentan un comportamiento sigmoidal asimétrico, ver Figura 3.

El desarrollo de sistemas intensificados para procesos de adsorción dinámicos ha sido mayor en aplicaciones para fase gaseosa debido a que las

resistencias a la transferencia de masa son menores y las interacciones adsorbente – fluido son más efectivas. Para el caso de procesos en fase líquida, las contribuciones han sido muy limitadas. Las alternativas para mejorar el desempeño de procesos de adsorción en columnas empacadas con carbón activado se han centrado principalmente en modificar la configuración de la geometría del empaque. En particular, estudios recientes han demostrado que las columnas estratificadas son una opción para mejorar en forma sustancial el desempeño de carbones activados en columnas empacadas de lecho fijo [7]. En estas columnas, el carbón activado es empacado en función de su tamaño de partícula, generando capas (estratos) que por la diferencia de tamaños de partícula presentarán capacidades de adsorción distintas. Esta distribución favorece la adsorción del contaminante que atraviesa el lecho empacado y los resultados obtenidos en la remoción de algunos compuestos orgánicos empleando carbón activado muestran que esta configuración es prometedora para fines de intensificación.

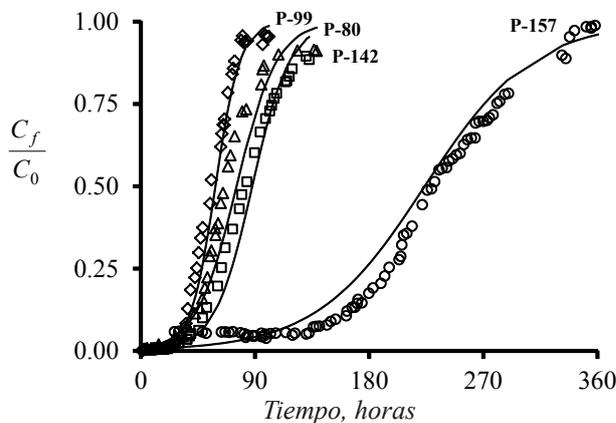


Figura 3. Curvas de ruptura para la remoción de fluoruros del agua empleando columnas empacadas de lecho fijo con carbón de hueso y agua de diferentes pozos de la Ciudad de Aguascalientes (México).

Figure 3. Breakthrough curves for fluoride removal from water using bone char packed-bed columns and ground water of different wells of Aguascalientes City (Mexico).

Por otra parte, otro de los retos que actualmente se presentan en la operación y diseño de columnas empacadas de lecho fijo comprenden la reducción

del tamaño del equipo para evitar la operación de varias columnas empacadas en serie. El desarrollo de configuraciones para reducir el tamaño de equipos de adsorción también debe favorecer las interacciones fluido – lecho de forma tal que las resistencias a la transferencia de masa sean significativamente menores aun operando con tiempos de contacto inferiores a las condiciones para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los autores del presente trabajo recientemente han estudiado la aplicación de columnas con configuración helicoidal para la adsorción de metales pesados empleando carbón de hueso y los resultados indican que esta configuración es una alternativa para alcanzar este objetivo.

Los estudios de adsorción multicomponente con carbón activado bajo condiciones dinámicas también representan un área que debe ser analizada en forma más intensa. Si bien es cierto que los efectos de adsorción antagónicos, sinérgicos o de interacción que se presentan en proceso de adsorción por lotes prevalecen bajo condiciones dinámicas, las condiciones de operación del sistema continuo, en particular el régimen de flujo, tienen un impacto sustancial en su presencia y magnitud, ver Figura 4. Estos estudios toman mayor relevancia por su aporte a la generación de información experimental útil para el escalamiento del proceso con fluidos reales. Es importante resaltar que este tipo de estudios también implica el desarrollo de modelos para la correlación y predicción de las curvas de ruptura en sistemas multicomponentes. En general, se carece de modelos robustos y confiables que puedan ser utilizados para modelar los efectos sinérgicos, antagónicos o de no-interacción presentes en procesos de adsorción multicomponente en columnas empacadas de lecho fijo con carbón activado.

2.3 Optimización del ciclo de vida de los carbones activados

Los estudios de ciclo de vida para carbones activados destinados al tratamiento y purificación de agua son escasos dentro de la literatura [8]. Como se indicó, durante las últimas décadas se han desarrollado una gran diversidad de carbones activados con diferentes características y propiedades para la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo,

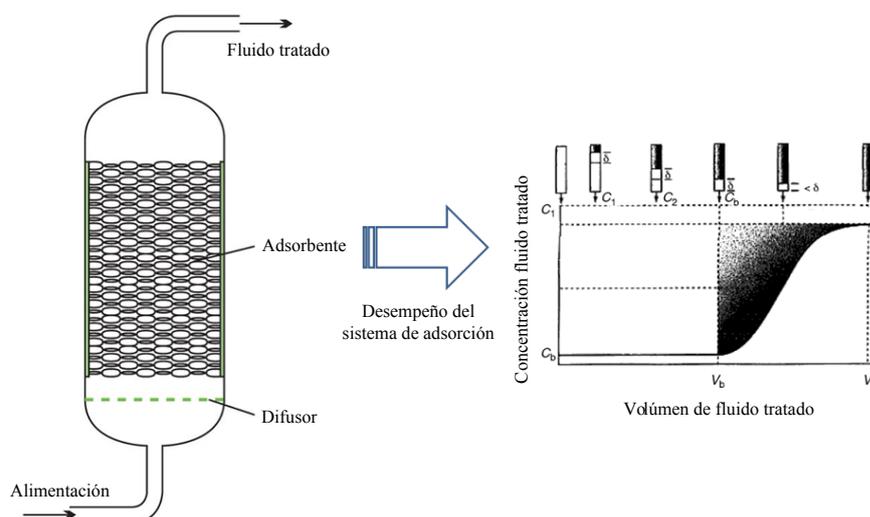


Figura 2. Ilustración de una columna empacada de lecho fijo y su desempeño en términos de la curva de ruptura.

Figure 2. Illustration of a packed-bed column and its performance via the breakthrough curve.

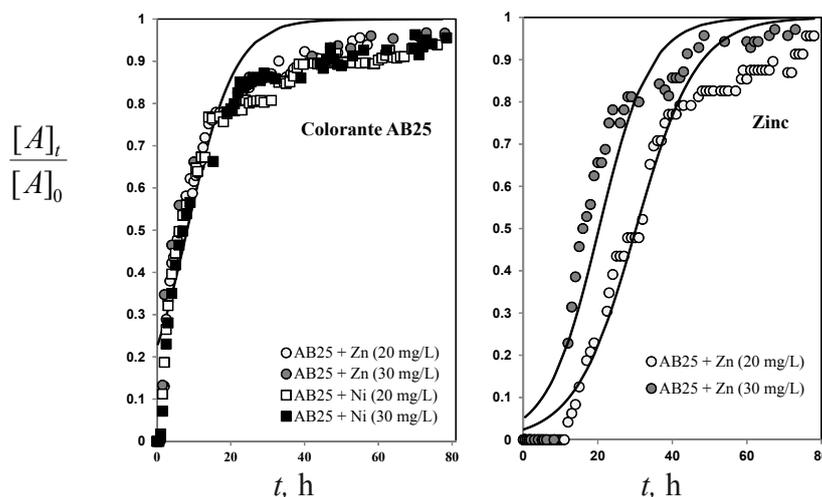


Figura 4. Adsorción multicomponente del colorante AB25 y iones de zinc en solución acuosa empleando columnas de lecho fijo empacadas con un carbón activado comercial. La presencia del ión metálico no afecta la adsorción del colorante mientras que éste tiene un efecto de adsorción sinérgico en la remoción del zinc.

Figure 4. Multicomponent adsorption of dye AB25 and zinc ions in aqueous solution using packed-bed columns with a commercial activated carbon. The presence of metallic ion does not impact the dye adsorption, while the dye has a synergic adsorption effect on zinc removal.

estos estudios se han centrado solamente en reportar las condiciones para la preparación del adsorbente a escala experimental y se desconoce si su producción a mayor escala es técnica y económicamente factible.

Las rutas para la síntesis de nuevos carbones activados deben considerar aspectos de disponibilidad y costo del precursor utilizado, consumos energéticos para la producción del mismo, costo y disponibilidad comercial de reactivos auxiliares empleados en los procesos de activación, impacto ambiental de las diferentes etapas involucradas en la preparación del adsorbente, mecanismos para la regeneración y reutilización del adsorbente así como estrategias para su disposición final. En general, se carece de estudios de ciclo de vida para una cantidad significativa de adsorbentes que han sido sintetizados y reportados en la literatura. Se desconoce si la implementación comercial e industrial de estos nuevos carbones activados es factible para resolver las problemáticas actuales asociadas al tratamiento y purificación de agua. Finalmente, uno de los aspectos relevantes a ser estudiados en el campo de los carbones activados corresponde a las estrategias para su regeneración. Esta etapa es fundamental para determinar la vida útil del carbón activado y el costo final del tratamiento o proceso donde se utilice. Es necesario realizar estudios sistematizados que permitan establecer procesos efectivos para la regeneración de carbones activados utilizados en el tratamiento y purificación de agua, incluyendo las alternativas y opciones para su correcta disposición final.

3. Conclusiones

La intensificación de procesos de adsorción es fundamental para el desarrollo de estrategias efectivas y de bajo costo para el tratamiento y purificación de agua y efluentes industriales. La síntesis de carbones activados con propiedades fisicoquímicas sobresalientes para la remoción de contaminantes acuosos ha sido una temática estudiada a profundidad. Sin embargo, se debe realizar investigación básica y aplicada en la adsorción multicomponente de contaminantes prioritarios del agua empleando carbones activados.

Este tipo de estudios debe comprender el desarrollo de configuraciones de operación alternativas para mejorar la efectividad de procesos bajo flujo continuo, estrategias para la regeneración del adsorbente y la determinación de ciclos de vida de los carbones activados disponibles. El grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes está contribuyendo al desarrollo de estas líneas de trabajo dentro del área de adsorción.

4. Referencias

- [1] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. *Mater Res Soc Bull* 2001; 26: 890–894.
- [2] Guijarro-Aldaco A, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA, Mendoza-Castillo DI. Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with egg shell wastes. *Ind Eng Chem Res* 2011; 50: 9354-9362.
- [3] Tovar-Gómez R, Rivera-Ramírez DA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Durán-Valle CJ, Montes-Morán MA. Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ -modified carbon. *J Hazard Mater* 2012; 199-200:290-300.
- [4] Aguayo-Villarreal IA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Tovar-Gómez R, Ramírez-López EM, Montes-Morán MA. Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} using activated carbons. *Dyes Pigments* 2013; 96:459-466.
- [5] Monroy-Figueroa J, Mendoza-Castillo DI, Bonilla-Petriciolet A, Pérez-Cruz MA. Chemical modification of *Byrsonima Crassifolia* with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water. *Int J Environ Sci Tech* 2015; In Press.
- [6] Tovar-Gómez, Moreno-Virgen MR, Dena-Aguilar JA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chem Eng J* 2013; 228: 1098-1109.
- [7] Sze MFF, McKay G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Res* 2012; 46: 700-710.
- [8] Hjalila K, Baccar R, Sarrá M, Gasol CM, Blázquez P. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. *J Environ Manage* 2013; 130:242-247.