

Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción - regeneración en carbón activado

[Sotelo, J.L.](#), [Ovejero, G.](#), [Delgado, J.A.](#) y [Martínez, I.](#)

Dpto. de Ingeniería Química, Fac. de Ciencias Químicas, Univ. Complutense de Madrid, España.

Email: govejero@eucmos.sim.ucm.es

1.-Introducción.

Como consecuencia del uso del agua (industrial, agrícola o uso urbano) se produce la contaminación de ésta por la presencia de diferentes tipos de sustancias, entre ellas, sustancias químicas como los compuestos organoclorados sobre los que se va a centrar el presente trabajo.

Los compuestos organoclorados son ampliamente usados, como algunos pesticidas en agricultura, disolventes, etc., y en muchos casos no es posible su sustitución. Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado que muchos de ellos tienen efectos nocivos sobre los seres vivos que se agravan por su capacidad de acumulación en los organismos vivos.

Los efluentes acuosos conteniendo compuestos organoclorados se caracterizan por su baja concentración dada su solubilidad en agua. A pesar de su baja concentración, tiene una gran peligrosidad debido a su persistencia en el medio y su capacidad de contaminar corrientes acuosas naturales, introduciéndose en la cadena trófica de los seres vivos. Estos efluentes se pueden dividir en efluentes industriales cuya fuente de emisión está localizada y es fácil someterlos a tratamiento, y efluentes lixiviados de tierras agrícolas que contienen fundamentalmente pesticidas clorados, y cuyo origen no se encuentra localizado.

La elección del tratamiento de un agua contaminada depende de factores como la naturaleza de los contaminantes, su concentración, volumen a tratar y toxicidad. Los métodos de tratamiento disponibles son tratamientos químicos, físicos (adsorción, ósmosis inversa,...), biológicos, oxidación húmeda, incineración, ...Normalmente, la combinación de varios de estos métodos permite obtener mejores resultados. El tratamiento más empleado para la eliminación de compuestos organoclorados es la adsorción en fase líquida sobre carbón activado. La regeneración del carbón activado es muy importante para hacer que este proceso sea económicamente atractivo. La adsorción no es un método de destrucción de contaminantes, sino un proceso de concentración.

En el presente trabajo se presenta una revisión de los procesos de eliminación de compuestos organoclorados de aguas mediante el empleo de la adsorción en carbón activado y su regeneración posterior.

2.- Fundamento teórico.

2.1.- Adsorción.

De forma general se puede definir la adsorción como un fenómeno superficial que implica a un adsorbato y un adsorbente debido a la aparición de fuerzas de interacción entre ambos. En el proceso de descontaminación de aguas con carbón activado el mecanismo de adsorción implicado es de tipo físico fundamentalmente, lo cual permite desorber el contaminante una vez que se ha agotado la capacidad del adsorbente gracias al carácter reversible de este tipo de adsorción.

Un parámetro de especial importancia en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes mediante adsorción es la capacidad del adsorbente, la cual depende de muchos factores. En primer lugar se encuentran las propiedades del adsorbato tales como su geometría, tamaño molecular, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales que contiene y su solubilidad en agua. En segundo lugar se pueden citar las condiciones de la disolución tales como su pH, temperatura, concentración del contaminante, fuerza iónica y solutos competitivos. Por último se pueden citar las características del carbón, que incluyen el área superficial, la distribución de tamaños de poro, la distribución de grupos funcionales en la superficie y el contenido en

cenizas.

Otro aspecto importante para describir el proceso de adsorción es la proposición de modelos que expliquen el comportamiento de las fases involucradas en el equilibrio, el cual está relacionado con la capacidad de adsorción descrita anteriormente. El estado de equilibrio puede describirse como el resultado de un proceso dinámico de adsorción-desorción. La representación más habitual del equilibrio desde el punto de vista práctico es mediante la isoterma de adsorción que es la función que relaciona la concentración en el adsorbente frente a la concentración en la fase acuosa, manteniendo constante el resto de variables involucradas (P, T, pH, etc.). A continuación se presentan, como ejemplos de ecuaciones para describir las isotermas de equilibrio para un solo componente, la isoterma de Langmuir (Ecuación [1]), de origen teórico, y la isoterma de Freundlich (Ecuación [2]), de origen empírico:

$$n_e = \frac{n_0 \cdot K \cdot c_e}{1 + K \cdot c_e} \quad [1]$$

$$n_e = K_F \cdot c_e^{n_F} \quad [2]$$

donde n_e y c_e representan las concentraciones de equilibrio en el adsorbente y en la fase líquida, respectivamente, K es la relación entre las dos constantes cinéticas de adsorción y desorción, n_0 es la concentración de saturación del adsorbente. Los parámetros K_F y n_F son constantes empíricas que dependen del sistema.

Para terminar con la descripción teórica del proceso es necesario comentar el aspecto cinético del sistema. Durante el proceso de adsorción y debido a la estructura porosa del adsorbente, el adsorbato pasa por una serie de etapas desde el seno de la disolución hasta alcanzar la superficie interna del adsorbente: 1.- Transferencia del adsorbato desde el seno de la disolución hacia la superficie de las partículas de adsorbente. 2.- Difusión de las moléculas de adsorbato por el interior de los poros del adsorbente (microporos y macroporos). 3.- Adsorción sobre la superficie interna del adsorbente.

El modelo empleado para describir la cinética del proceso depende del tipo y carácter de la instalación empleada (tanque agitado, lecho fijo, adsorbente granular, adsorbente en forma de polvo, etc.). Por otro lado, el modelo puede variar entre riguroso y simplificado dependiendo del número de suposiciones consideradas a la hora de llevar a cabo el diseño de la instalación. Así, por ejemplo, para un sistema en tanque agitado con adsorbente en forma de polvo, se puede considerar que la etapa controlante del proceso es la transferencia de adsorbato desde la disolución a la superficie de las partículas, de modo que la ecuación de diseño resultante es: donde V es el volumen de la disolución, W la masa de adsorbente, C la concentración de

$$V \frac{dC}{dt} = -\frac{3W}{\rho_p R} \cdot k_L \cdot (C - C^*) \quad [3]$$

adsorbato, R el radio de la partícula supuesta esférica, ρ_p la densidad de las partículas, C^* es la concentración de equilibrio en la superficie de las partículas y k_L es el coeficiente de transferencia de materia. La condición de contorno se deduce de la situación inicial, es decir, para $t=0$, $C=C_0$ concentración inicial.

Para otros sistemas en los que es necesario tener en cuenta la difusión del adsorbato en las partículas de adsorbente se emplea la ley de Fick:

$$J = -D(c) \cdot \frac{dc}{dx} \quad [4]$$

donde J representa el flujo de adsorbato por unidad de tiempo y área, $D(c)$ es el coeficiente de difusión, c es la concentración de la fase líquida en los poros del adsorbente y x es la

coordenada espacial.

Como resultado de la combinación de los diferentes tipos de suposiciones empleadas para describir el sistema se pueden emplear diferentes modelos, de los cuales existe una extensa revisión en la bibliografía (*Ruthven, 1984; Suzuki, 1990*).

2.2.- Regeneración del carbón activado saturado.

El fundamento teórico de la regeneración del carbón activado es el mismo que se ha visto anteriormente para la adsorción teniendo en cuenta que es el proceso inverso. Siendo la adsorción un proceso favorecido por la disminución de la temperatura y de la presión, se va a tratar de lograr la desorción de las sustancias adsorbidas con un aumento de la temperatura o bien una disminución de la presión. Algunos procesos logran también la reducción de los contaminantes mediante descomposición térmica, degradación por microorganismos, oxidación, etc.

Los métodos más utilizados para la regeneración del carbón activado saturado son tratamiento biológico, extracción con disolvente y regeneración térmica.

El tratamiento biológico no es posible cuando los contaminantes se encuentran en niveles tóxicos para el lodo activo o son no biodegradables. La extracción con disolvente no es económicamente viable a menos que el compuesto adsorbido tenga un alto valor añadido.

La regeneración térmica y la oxidación húmeda dan lugar a la regeneración del carbón y la destrucción de los contaminantes adsorbidos simultáneamente. En el primer método se produce la descomposición térmica de los contaminantes y el segundo comprende una regeneración térmica y una oxidación con aire que transcurre por un mecanismo de radicales libres.

En la oxidación húmeda existe un alto grado de restauración de las propiedades y de la estructura porosa del carbón original., con excepción de la superficie debida a poros de tamaño inferior a 10Å. El carbón regenerado tiene un contenido inorgánico, en oxígeno, hidrógeno y nitrógeno más alto, mayor área superficial y volumen de poro de tamaño superior a 37 Å de diámetro, tamaño de partícula más pequeño y mayor densidad real que el carbón virgen (*Mishra y col., 1995*).

En la regeneración del carbón activado por oxidación húmeda ocurren las siguientes etapas: 1.- Desorción de las especies adsorbidas desde la superficie activa del carbón. 2.- Transferencia de materia desde la superficie interna del carbón activado a la superficie externa de la partícula de carbón activado (difusión intrapartícula). 3.- Transferencia de materia desde la superficie externa de la partícula al seno del líquido (difusión en la película). 4.- Transferencia de materia del oxígeno desde el seno del gas a la fase líquida. 5.- Reacción entre el oxígeno disuelto y el adsorbato.

3.- Tecnologías establecidas.

De forma general, todos los equipos existentes para el tratamiento de aguas mediante adsorción, constan de dos partes: el sistema de contacto donde se lleva a cabo la adsorción y un sistema de regeneración para permitir la reutilización del carbón activado. A continuación se presenta una descripción de los tipos de tecnología más empleados en la actualidad para la eliminación de compuestos organoclorados, distinguiendo entre las etapas de adsorción y de regeneración.

3.1.- Tecnologías establecidas para la etapa de adsorción.

Se clasifican en función del sistema de contacto entre la fase acuosa y el carbón activado, de modo que existen sistemas en discontinuo o tanque agitado, sistemas semicontinuos o de lecho fijo y sistemas continuos.

En la operación en tanque agitado, una cantidad predeterminada de carbón activo en forma de polvo (PAC) se mezcla con la fase acuosa durante un periodo de tiempo y posteriormente se separa por filtración o sedimentación. La flexibilidad de este proceso lo hace adecuado para muchas aplicaciones, y en particular para la potabilización de aguas que contienen un bajo nivel de contaminante el cual puede variar estacionalmente. El pequeño tamaño de partícula ($<44\mu\text{m}$) permite una alta velocidad de adsorción y tiempos cortos de contacto. En situaciones en las que se requieren elevadas cantidades de carbón conviene utilizar un sistema con varias etapas que permite reducir el uso de carbón, tal y como muestra la Figura 3.1.

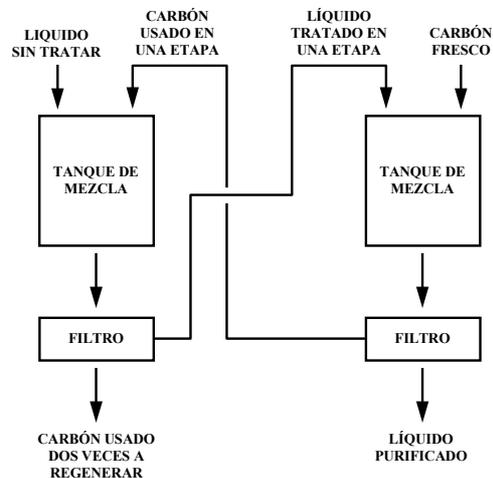


Figura 3.1

La operación en lecho fijo se emplea normalmente en instalaciones a gran escala, donde el fluido pasa de forma continua por un lecho empacado de carbón activo. En estas instalaciones se usa carbón activado granular (GAC) con un intervalo de tamaños que oscila entre 0,55 y 1,35 mm, puesto que este tamaño permite un buen compromiso entre la velocidad de adsorción y la pérdida de carga del lecho. La operación en columna permite una utilización más eficiente del carbón activo, ya que se aprovecha toda la capacidad adsorbente del carbón. Una vez que el carbón se agota se reemplaza por carbón fresco. Un esquema de una columna de adsorción en lecho fijo se muestra en la Figura 3.2.

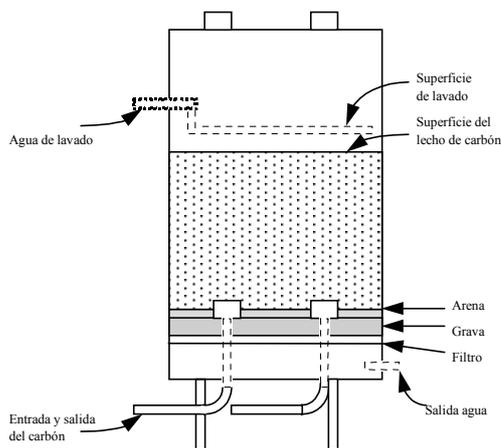


Figura 3.2.

En los sistemas de contacto en continuo, también denominados lechos móviles, la fase a tratar se introduce por la parte inferior del lecho de adsorción y se hace fluir hacia la parte superior, mientras que el carbón usado es eliminado por la parte inferior introduciendo un volumen igual de carbón fresco por la parte superior de la columna. El comportamiento de estos lechos móviles es el mismo que el de un conjunto de lechos fijos operando en serie. Este tipo de sistemas es adecuado en aquellos casos en los que se usan grandes cantidades de carbón.

3.2.- Tecnologías establecidas para la regeneración del carbón activado.

Las tecnologías que se encuentran más ampliamente desarrolladas y que se aplican comercialmente para la regeneración del carbón activado son: tratamiento térmico, tratamiento biológico y extracción con disolvente. Estas técnicas se describen a continuación en la siguiente tabla:

PROCESO	DESCRIPCIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS	REFERENCIA
TÉRMICO	Se calienta con una corriente de gas en un horno múltiple chimenea típico a una T entre 850-1000°C	+Para fase gas o líquida +Especies fuertemente adsorbidas +Recuperación de sustancias en alta concentración	-Elevado coste -Altas temperaturas: no puede ser <i>in situ</i> -No es útil en ciclos rápidos -Pérdida de capacidad	Ruthven, 1984
BIOLÓGICO	El carbón activado contiene bacterias en sus macroporos	+Mayor tiempo de vida del carbón activado +Mayor eficacia en la reducción de materia orgánica	-La actividad biológica sin control da lugar a una superproducción de biomasa, y es necesaria una fuerte desinfección posterior.	Scholz y Martin, 1997
EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE	Desplazamiento de la sustancia adsorbida mediante una corriente líquida o gaseosa.	+Ciclos rápidos +Sólo hay pérdida de capacidad en los primeros ciclos	-No hay destrucción del contaminante -Elección difícil del disolvente -Disolventes: son caros y suelen ser nocivos	Ruthven, 1984

4.- Tecnologías en desarrollo.

4.1.- Tecnologías en desarrollo para la adsorción en carbón activado

El tratamiento del agua mediante carbón activado se realiza habitualmente mediante el empleo de este adsorbente en forma granular o en forma de polvo. No obstante, en los últimos años se han buscado otras formas de empleo del carbón activado que permitan reducir el costo del tratamiento. Dos ejemplos de ello son las fibras de carbón activado (ACF) (*Basquet y Cloirec, 1997*) y las membranas obtenidas con este material (*Sakoda y col., 1996*).

Las **fibras de carbón activado** se obtienen mediante pirólisis de fibras de materiales poliméricos como el poliacrilonitrilo, celulosa y resinas fenólicas, así como a partir de residuos pesados del petróleo. Estas fibras se disponen en forma de tejido antes del proceso de activación. Sus características más significativas son que presentan una elevada velocidad de adsorción, superior a la del carbón granular, y además, la disposición de sus macroporos en la superficie de la fibra permite una menor resistencia a la transferencia externa.

Las **membranas de carbón activado** se obtienen a partir de películas de polímeros como polivinilalcoholes y el policloruro de vinilideno, soportadas sobre materiales cerámicos. El proceso de tratamiento mediante este tipo de membranas permite realizar en una única etapa el proceso de adsorción del contaminante y la filtración del efluente. Sin embargo, esta técnica se encuentra en fase experimental y es necesario mejorar el proceso de activación de la membrana para superar la eficacia del carbón activado granular (*Sakada y col., 1996*).

4.2.- Tecnologías en desarrollo para la regeneración del carbón activado.

Para paliar las desventajas del tratamiento térmico en la regeneración del carbón activado se han desarrollado nuevas tecnologías como son la regeneración con vapor de agua, oxidación catalítica y utilización de microondas.

El proceso de **regeneración con vapor de agua** es un tratamiento intermedio entre el tratamiento térmico y la extracción con disolvente. Se hace pasar una corriente de agua a elevada temperatura (250-300°C) a través del lecho de carbón activado durante una hora aproximadamente. El agua a elevada temperatura tiene excelentes propiedades como disolvente, además la temperatura de operación es relativamente baja respecto a la

regeneración térmica, y la estructura del carbón y sus propiedades se ven poco afectadas (Salvador y col., 1995).

En la regeneración por **oxidación catalítica** el carbón activado se modifica con óxidos de metales activos catalíticamente. La temperatura del aire caliente está entre 240-300°C, que es relativamente baja y permite llevar a cabo la regeneración *in situ* y en unidades pequeñas, lo que hace más económico el proceso. Se espera que sean posibles un gran número de ciclos de adsorción-regeneración sin pérdidas de capacidad. Sin embargo disminuye el área superficial del carbón activado debido a la impregnación con óxidos y se puede producir dilución de metales y presencia de éstos en los efluentes (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1997).

Se estudia la posibilidad de utilizar **radiación microondas** en el proceso térmico, se irradia la muestra en un horno microondas doméstico. Este método permitiría la regeneración del carbón activado en polvo y daría ciclos más rápidos de adsorción-regeneración (Fang y Lai, 1996).

Frente a la extracción con disolvente se está desarrollando la **extracción con fluidos supercríticos** (SFE), preferentemente dióxido de carbono ($T_c=31,1\text{ }^\circ\text{C}$), debido a las excelentes propiedades de solubilidad y difusividad. En esta técnica no hay residuos de disolvente ya que se puede recuperar y se observa que no disminuye la capacidad de adsorción del carbón activado. Este proceso tiene ciertas desventajas, como que el contaminante sólo es concentrado, se necesita una elevada presión y el coste es elevado (Tomasko y col., 1993).

Una aplicación de la **oxidación húmeda** es la regeneración de carbón activado saturado. Esta técnica regenera el carbón y simultáneamente destruye los contaminantes adsorbidos. Para la regeneración por oxidación húmeda el lodo de carbón activado (5-10% sólidos) es sometido a oxidación húmeda con aire, a una temperatura entre 200-240°C. Las ventajas de este tratamiento son que supone la regeneración directa del lodo sin pérdidas de agua, no hay emisiones de partículas, las pérdidas de carbón activado son inferiores al 7%, puede ser autosostenida y su coste es relativamente inferior a la regeneración térmica (Mishra y col., 1995).

5.- Bibliografía.

- BRASQUET, C. y CLOIREC, P.L., "Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments", Carbon, **1997**, Vol. 35, No.9, pp 1307-1313
- FANG, C.S. y LAI, P.M.C., "Microwave regeneration of spent powder activated carbon", Chem. Eng. Comm., **1996**, Vol.147, pp. 17-27
- FAUST, S.D., y ALY, O.M., "Adsorption processes for water treatment", Ed. Butterworth Publishers, **1987**
- MATATOV-MEY TAL, Y.I. y SHEINTUCH, M., "Abatement of Pollutants by Adsorption and Oxidative Catalytic Regeneration", Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, 36, 4374-4380
- MISHRA, V.S., MAHAJANI, V.V y JOSHI, J.B., "Review. Wet Air Oxidation", Ind. Eng. Chem. Res., **1995**, 34, 2-48
- RUTHVEN, D.M., "Principles of adsorption and adsorption processes", Ed. John Wiley & Sons, Inc., **1984**
- SAKODA, A., NOMURA, T. y SUZUKI, M., "Activated Carbon Membrane for Water Treatments: Application to Decolorization of Coke Furnace Wastewater", Adsorption, **1996**, 3, 93-98
- SALVADOR, F., SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, C. y MERCHÁN, M.D., "A new method for the regeneration of activated carbon", Coal Science, Vol. II, Edited by Pajares, J.A. and Tascón, J.M.D., Ed. Elsevier, **1995**
- SCHOLZ, M. y MARTIN, R.J., "Ecological equilibrium on biological activated carbon", Wat. Res., **1997**, Vol. 31. No. 12, pp. 2959-2968
- SUZUKI, M., "Adsorption Engineering", Ed. Elsevier, **1990**
- TOMASKO, D.L., HAY, K.J., LEMAN, G.W. y ECKERT, C.A., "Pilot Scale Study and Design of a Granular Activated Carbon Regeneration Process Using Supercritical Fluids", Env. Prog., **1993**, Vol. 12 No. 3, 208-217
- ORDOÑEZ, S., SASTRE, H. y DIEZ, F.V., "Emisiones de disolventes clorados ligeros. Problemática medioambiental y tratamientos", Ingeniería Química, Enero **1997**, 185-192