

Tesis Doctoral

Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable

Basso, María Cecilia

2004

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Master's and Doctoral Theses Collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Basso, María Cecilia. (2004). Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3731_Basso

Cita tipo Chicago:

Basso, María Cecilia. "Tratamiento de aguas contaminadas mediante biosorbentes y carbones activados sintetizados a partir de un precursor lignocelulósico renovable". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2004.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n3731_Basso

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

**TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS
MEDIANTE BIOSORBENTES Y CARBONES
ACTIVADOS SINTETIZADOS A PARTIR DE UN
PRECURSOR LIGNOCELULOSICO RENOVABLE**

**WASTEWATER TREATMENT BY BIOSORBENTS
AND ACTIVATED CARBONS SYNTHESIZED
FROM A RENEWABLE LIGNOCELLULOSIC
PRECURSOR**

RECONOCIMIENTOS

Esta Tesis integra los logros y completa una etapa fundamental en mi formación. Es con infinita gratitud que deseo destacar a aquellos que decididamente me acompañaron y orientaron en este laborioso proceso de indagación y reflexión.

En primera instancia, y expresando mi admiración por sus probadas solvencia científica y rectitud, he de considerar el eficaz asesoramiento, el continuo estímulo y la dedicación de mi directora, la Dra. A.L. Cukierman.

Asimismo, hago extensivo mi reconocimiento a la Dra. G.E. Cerrella y al Ing. P.R. Bonelli, quienes compartieron generosa y pacientemente conmigo su tiempo y valiosa experiencia.

Finalmente, agradezco, y me honra, el apoyo económico brindado por las entidades Universidad de Buenos Aires (UBA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT).

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES



**TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS
MEDIANTE BIOSORBENTES Y CARBONES
ACTIVADOS SINTETIZADOS A PARTIR DE UN
PRECURSOR LIGNOCELULOSICO RENOVABLE**

María Cecilia Basso

3731-

**Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires.
Area: Ciencias Químicas**

Director: Dra. Ana Lea Cukierman

~ 2004 ~

Resumen

Se sintetizan carbones activados a partir de un precursor lignocelulósico renovable, la especie herbácea *Arundo donax* L., mediante el proceso de activación química. Se emplean una solución de ácido H_3PO_4 como agente activante, condiciones moderadas de operación (500°C , 0.5 h) y distintas atmósferas de activación (autogenerada, bajo flujo de aire, CO_2 y N_2 , separadamente). Se explora sistemáticamente la incidencia de la atmósfera de activación sobre las características fisicoquímicas y texturales-morfológicas de los carbones activados resultantes y sobre su performance en la adsorción de algunos metales pesados y compuestos orgánicos volátiles representativos, a partir de soluciones acuosas diluidas empleadas como modelo de aguas con bajas concentraciones de estos contaminantes. La activación promueve transformaciones en el precursor, que conducen al desarrollo de las redes porosas que conforman los carbones activados y de la química de su superficie. La atmósfera de activación incide sobre las características químicas de los carbones activados. En particular, el contenido total de los grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables superficiales se incrementa conforme resultan más severas las condiciones oxidantes de la atmósfera de activación. En cambio, su influencia no resulta decisiva en el desarrollo de las matrices porosas; éstas se caracterizan por áreas específicas BET y volúmenes totales de poro similares ($1100\text{ m}^2/\text{g}$ y $1\text{ cm}^3/\text{g}$), y son predominantemente microporosas. El comportamiento de los carbones activados en la adsorción de las especies metálicas y orgánicas depende de la atmósfera de activación empleada. Las funcionalidades oxigenadas ácidas/polarizables parecen ejercer una influencia predominante sobre la adsorción de las especies metálicas, que resulta favorecida al usar los carbones con mayor contenido total de las mismas. Las muestras obtenidas bajo flujo de aire presentan, en condiciones de equilibrio pre-establecidas, la mayor eficiencia en la remoción de las especies metálicas a partir de soluciones diluidas monosoluto, incluso superior a la de un carbón comercial empleado como referencia. En oposición, la capacidad de los carbones activados de adsorber los compuestos orgánicos se incrementa al disminuir el contenido total de grupos ácidos/polarizables. Para estos compuestos, los carbones sintetizados bajo flujo de N_2 resultan los más efectivos. La cinética de adsorción de las especies metálicas y orgánicas, para las muestras que presentan la mejor performance, se describe satisfactoriamente mediante una expresión cinética de pseudo – segundo orden, mientras que las isothermas de adsorción se representan en forma adecuada y similar mediante modelos convencionales de dos y tres parámetros. Se determinan efectos de adsorción competitivos y diferencias en la selectividad al evaluar la performance de las mismas muestras empleando soluciones bi- y trisoluto. Además, los carbones saturados con las especies metálicas y orgánicas resultan regenerables mediante tratamientos químico y/o térmico, respectivamente, conservando prácticamente inalterada su capacidad adsorptiva original. En forma complementaria, se investiga la potencialidad de algunos materiales lignocelulósicos como biosorbentes de bajas concentraciones de metales pesados en medio acuoso. Se determinan las curvas de dosaje y las isothermas de sorción de los materiales seleccionados y de muestras de lignina pura, empleadas con fines comparativos, a partir de soluciones diluidas modelo. La efectividad de las muestras lignocelulósicas depende del contenido de los biopolímeros constituyentes, encontrándose una tendencia creciente entre la máxima capacidad de sorción, evaluada a partir de las isothermas y su modelado, y el contenido de lignina presente en las mismas. Los materiales lignocelulósicos con altos contenidos de lignina resultan potencialmente aptos para su empleo como sorbentes alternativos de bajas concentraciones de especies metálicas a partir de aguas contaminadas.

Palabras clave: tratamiento terciario de aguas contaminadas, carbones activados, activación química, adsorción, biosorbentes, materiales lignocelulósicos, biosorción

Abstract

Activated carbons are synthesized by chemical activation of a rapidly renewable lignocellulosic precursor, the herbaceous species *Arundo donax* L., using a solution of H_3PO_4 acid as activating agent, moderate process conditions (500 °C, 0.5 h) and different activation atmospheres (either self-generated or under a flow of air, CO_2 and N_2 , separately). The incidence of the activation atmosphere on chemical and textural-morphological features of the resulting carbons as well as on their performance to uptake some representative heavy metals and volatile organic compounds is systematically explored by using dilute aqueous solutions as models of wastewater with low concentrations of these pollutants. Activation promotes transformations in the precursor, which lead to the development of carbons porous networks and of surface chemistry. The activation atmosphere affects chemical features of the carbons. In particular, the total content of polar or acidic oxygen functional groups developed on the carbons' surface increases as more severe the oxidation conditions of the activation atmosphere. However, its effect on the porous networks' development is almost irrelevant. The carbons show similar BET surface area and total pore volume (1100 m²/g and 1 cm³/g) and are dominantly microporous. The behaviour of the activated carbons in adsorbing metallic and organic species is found to be influenced by the activation atmosphere. The carbons obtained under flowing air exhibit the best effectiveness to capture metal ions from dilute single-solute solutions, under pre-established equilibrium conditions, even superior to that determined for a commercial sample used as a reference. Acidic/polar oxygen groups seem to affect predominantly metal adsorption, taking place in a greater extent for the carbons possessing a larger content of these functionalities. In contrast, the capability of the activated carbons to adsorb the organic compounds decreases as smaller the content of acidic/polar oxygen groups. For the organic compounds, the carbons derived under flowing N_2 are the most effective ones. A pseudo-second order rate expression is found to represent properly adsorption kinetics for metal and organic species on the carbons showing the best performance, whereas conventional two, three-parameters models describe satisfactorily, in a similar manner, the isotherms obtained for the same systems. Adsorption competitive effects and differences in selectivity are also determined for the best performing carbons using binary and ternary solutions. Furthermore, the spent carbons loaded with metallic and organic species are regenerated through chemical and/or low temperature thermal treatments, respectively, with the samples almost keeping their original adsorptive capacity. Complementary, the potential of lignocellulosic materials as biosorbents of low-metal concentration from aqueous environment is examined. Dosage curves as well as biosorption isotherms are assessed using some selected materials and model dilute solutions. Pure lignin is additionally employed, for the sake of comparison. Effectiveness of the lignocellulosic samples depends on their content of constituent biopolymers. An increasing trend between maximum sorption capacities, as evaluated from isotherms modeling, and the lignin content of the samples is determined. Accordingly, lignocellulosic materials with larger lignin contents are found potentially adequate as alternative sorbents for metal species removal from dilute wastewater.

Keywords: wastewater tertiary treatment, activated carbons, chemical activation, adsorption, biosorbents, lignocellulosic materials, biosorption

CONTENIDOS

I.	INTRODUCCION	1
II.	CONSIDERACIONES GENERALES Y	
III.	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	6
II.1.	CARBONES ACTIVADOS	6
II.1.1.	Precursores empleados para la síntesis de carbones activados	7
II.1.2.	Procesos de activación	8
II.1.2.1.	Proceso de activación "física"	9
II.1.2.2.	Proceso de activación química	12
II.1.3.	Características de los carbones activados	15
II.1.3.1.	Estructura porosa	15
II.1.3.2.	Química de la superficie	17
II.1.4.	Aplicaciones de los carbones activados en fase líquida:	
	tratamiento de aguas	19
II.1.4.1.	Adsorción de iones metálicos pesados	21
II.1.4.2.	Adsorción de compuestos orgánicos	25
II.1.4.3.	Regeneración de carbones activados usados	29
II.2.	BIOSORBENTES	32
II.2.1.	Empleo de biosorbentes en el tratamiento de aguas	32
II.2.2.	Composición de los materiales lignocelulósicos	35
II.2.2.1.	Celulosa	35
II.2.2.2.	Hemicelulosas	37
II.2.2.3.	Lignina	38
II.2.2.4.	Extractivos	39
II.2.2.5.	Cenizas	40
II.2.2.6.	Composición de diferentes recursos biomásicos vegetales	40
III.	PARTE EXPERIMENTAL	43
III.1.	PREPARACION DE CARBONES ACTIVADOS	43
III.1.1.	Precursor: descripción y acondicionamiento	43
III.1.2.	Equipo, procedimiento y condiciones de operación empleados	44
III.2.	CARACTERIZACION DEL PRECURSOR Y DE LOS	
	CARBONES ACTIVADOS	48
III.2.1.	Caracterización fisicoquímica	48

III.2.1.1.	Análisis próximo	48
III.2.1.1.i.	Materiales volátiles	48
III.2.1.1.ii.	Cenizas	48
III.2.1.1.iii.	Carbono fijo	49
III.2.1.2.	Análisis elemental	49
III.2.1.3.	Determinación del contenido de fósforo	50
III.2.1.4.	Determinación de la densidad aparente	51
III.2.1.5.	Determinación del pH	51
III.2.1.6.	Determinación volumétrica de los grupos funcionales oxigenados de la superficie	51
III.2.1.7.	Análisis de la química superficial de los carbones activados por espectroscopía infrarroja	53
III.2.2.	Análisis termogravimétrico del precursor virgen e impregnado	53
III.2.3.	Caracterización textural - morfológica del precursor y los carbones activados	54
III.2.3.1.	Determinación de las isothermas de adsorción de N ₂	54
III.2.3.2.	Caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
III.3.	ENSAYOS DE LA PERFORMANCE DE LOS CARBONES ACTIVADOS EN LA ADSORCION DE BAJAS CONCENTRACIONES DE IONES METALICOS Y COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES	56
III.3.1.	Iones metálicos pesados	56
III.3.1.1.	Adsorbatos y métodos analíticos	56
III.3.1.2.	Condiciones experimentales y procedimientos para los ensayos de adsorción de los iones metálicos	57
III.3.1.3.	Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo monosoluto	59
III.3.1.3.i.	Ensayos comparativos de la capacidad de adsorción de los carbones activados	59
III.3.1.3.ii.	Ensayos cinéticos	59
III.3.1.3.iii.	Isotermas de adsorción	60
III.3.1.3.iv.	Efecto del pH inicial de la solución	61
III.3.1.3.v.	Efecto de la temperatura	61
III.3.1.4.	Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo bisoluto	61
III.3.2.	Compuestos orgánicos volátiles	62
III.3.2.1.	Adsorbatos y métodos analíticos	62
III.3.2.2.	Condiciones experimentales y procedimientos para los ensayos de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles	63
III.3.2.3.	Experiencias de adsorción a partir de soluciones monosoluto	64
III.3.2.3.i.	Ensayos comparativos de la capacidad de adsorción de los carbones activados	64
III.3.2.3.ii.	Ensayos cinéticos	64
III.3.2.3.iii.	Isotermas de adsorción	65

III.3.2.3.iv.	Efecto del pH inicial de la solución	65
III.3.2.3.v.	Efecto de la temperatura	65
III.3.2.4.	Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo bi y trisoluto	66
III.4.	EXPERIENCIAS DE REGENERACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS AGOTADOS	67
III.5.	BIOSORBENTES	72
III.5.1.	Materiales	72
III.5.1.1.	Descripción de los materiales lignocelulósicos empleados	72
III.5.1.2.	Acondicionamiento de los materiales lignocelulósicos	75
III.5.2.	Caracterización fisicoquímica de los materiales lignocelulósicos	76
III.5.2.1.	Análisis próximo	76
III.5.2.2.	Análisis elemental	76
III.5.2.3.	Determinación del contenido de los biopolímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos	76
III.5.2.3.i.	Determinación del contenido de extractivos	77
III.5.2.3.ii.	Determinación del contenido de lignina insoluble en ácido	80
III.5.2.3.iii.	Determinación del contenido de holocelulosa	81
III.5.2.4.	Determinación del contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables de los materiales lignocelulósicos	82
III.5.3.	Ensayos de performance de los materiales lignocelulósicos en la remoción de iones metálicos pesados	82
III.5.3.1.	Sorbatos y técnicas analíticas	82
III.5.3.2.	Condiciones experimentales y procedimientos	83
III.5.3.3.	Ensayos de biosorción de iones Cd (II)	83
III.5.3.3.i.	Variación de la dosis de biosorbente	83
III.5.3.3.ii	Determinación de las isothermas de sorción	84
III.5.3.3.iii	Variación del pH de la solución	84
III.5.3.3.iv.	Empleo de algas marinas	84
III.5.3.4.	Ensayos de biosorción de iones Ni (II)	85
IV.	RESULTADOS Y ANALISIS	86
IV.1.	CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS	86
IV.1.1.	Análisis próximo y elemental	86
IV.1.2.	Interrelación de los contenidos elementales del precursor y de los carbones activados	89
IV.1.3.	Contenido de fósforo residual	91

IV.1.4.	Grupos funcionales de la superficie de los carbones activados sintetizados y de la muestra comercial	94
IV.1.5.	Análisis mediante espectroscopía IR de la química superficial de los carbones activados sintetizados	96
IV.1.6.	pH de los carbones activados preparados y comercial	103
IV.1.7.	Densidad aparente del precursor y de los carbones activados	104
IV.2.	INCIDENCIA DE LA IMPREGNACION CON ACIDO FOSFORICO SOBRE EL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL PRECURSOR	105
IV.3.	CARACTERISTICAS TEXTURALES Y MORFOLOGICAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS	108
IV.3.1.	Isotermas de adsorción de N ₂	108
IV.3.2.	Análisis mediante microscopía electrónica de barrido	112
IV.4.	APLICACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS SINTETIZADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS	123
IV.4.1.	Performance de los carbones activados obtenidos en la remoción de iones metálicos pesados	123
IV.4.1.1.	Adsorción a partir de soluciones monosoluto	123
IV.4.1.1.i.	Comparación de la performance adsorptiva de los carbones activados sintetizados en las diferentes atmósferas	123
IV.4.1.1.ii.	Cinética de la adsorción de los iones metálicos	127
IV.4.1.1.iii.	Isotermas de adsorción de los iones metálicos	133
IV.4.1.1.iv.	Influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los iones metálicos	141
IV.4.1.1.v.	Influencia de la temperatura sobre la adsorción de los iones metálicos	143
IV.4.1.2.	Adsorción a partir de soluciones bisoluto de los iones metálicos	144
IV.4.2.	Performance de los carbones activados obtenidos en la remoción de compuestos orgánicos volátiles	147
IV.4.2.1.	Adsorción a partir de soluciones monosoluto	147
IV.4.2.1.i.	Comparación de la performance de los carbones activados obtenidos en las diferentes atmósferas	147
IV.4.2.1.ii.	Cinética de la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles	150
IV.4.2.1.iii.	Isotermas de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles	156
IV.4.2.1.iv.	Influencia del pH sobre la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles	161
IV.4.2.1.v.	Influencia de la temperatura sobre la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles	162
IV.4.2.2.	Adsorción a partir de soluciones bisoluto y trisoluto	163

IV.5.	REGENERACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS	166
IV.6.	BIOSORBENTES	169
IV.6.1.	Características fisicoquímicas de los biosorbentes	169
IV.6.2.	Aplicación de los biosorbentes en la remoción de iones metálicos	172
IV.6.2.1.	Efecto de la dosis de biosorbente	172
IV.6.2.2.	Influencia del pH de la solución	173
IV.6.2.3.	Isotermas de biosorción	175
IV.6.2.4.	Comparación de la performance de las muestras lignocelulósicas en la biosorción de iones cadmio con la de macroalgas marinas	186
V.	CONCLUSIONES	190
	APENDICE	200
	NOMENCLATURA	209
	BIBLIOGRAFIA	213

I. INTRODUCCION

La descarga en los cursos de agua de los efluentes generados como consecuencia de distintas actividades antropogénicas, conteniendo metales pesados y compuestos orgánicos volátiles, entre otros contaminantes, constituye un grave problema que afecta la calidad del agua. Con el propósito de asegurar la integridad de los ecosistemas acuáticos y proteger los recursos hídricos, las restricciones referidas al vuelco de efluentes resultan cada vez más estrictas, forzando la búsqueda de soluciones tecnológicas, eficientes y económicas, que posibiliten alcanzar los límites de admisibilidad establecidos.

En particular, la adsorción empleando carbones activados granulares es una tecnología probadamente exitosa para el tratamiento avanzado (terciario) de aguas residuales, municipales e industriales, con cantidades relativamente pequeñas de compuestos orgánicos solubles e inorgánicos, remanentes en las mismas luego del tratamiento secundario convencional mediante procesos biológicos o fisicoquímicos (EPA, 2000).

En los últimos años, el nivel internacional de demanda de carbones activados se ha incrementado debido a la mayor diversidad de aplicaciones, su relativo bajo costo, facilidad de regeneración y, especialmente, por su creciente utilización para la protección y remediación del medio ambiente. En este contexto, se ha suscitado un renovado interés sobre este adsorbente que se refleja en la literatura científica reciente en estudios de factibilidad sobre la utilización de nuevos precursores y/ o procesos para su producción, como así también sobre su uso en nuevas y variadas aplicaciones (Rouquerol, 1999; Kyotani, 2000; Rodríguez Reinoso, 2002; Avantaggiatto et al., 2004; Dand y Ali, 2004).

Los precursores convencionalmente utilizados en la manufactura de carbones activados comerciales son de origen botánico, maderas duras, cáscaras de coco y también, carbones minerales de distinto rango y algunos polímeros (Patrick, 1995). Sin embargo, la necesidad de contar con precursores abundantes, económicos y de disponibilidad segura, ha conducido al estudio de nuevas materias primas y procesos de activación para la producción de carbones activados que permitan satisfacer los requerimientos tecnológicos, económicos y medioambientales. En consecuencia, la conversión en carbones activados de algunas especies de rápido crecimiento,

pertenecientes al grupo de plantaciones denominadas genéricamente “energéticas”, constituye una alternativa interesante, debido a su alto rendimiento en biomasa y carácter renovable en períodos cortos, aunque escasamente explorada con este fin.

El desarrollo de las redes de poros de diferentes tamaños que conforman los carbones activados es complejo ya que depende de numerosos factores, las características inherentes al precursor, el proceso empleado para su preparación, y las variables de proceso aplicadas. Como consecuencia de esta complejidad, es aún difícil realizar *a priori* el *tailoring* de carbones activados a partir de un determinado precursor para aplicaciones específicas. En función del precursor y proceso de activación empleados, resulta necesario optimizar las variables de proceso involucradas a fin de controlar el desarrollo de matrices porosas y de la química de la superficie de los carbones activados resultantes, que son relevantes para su capacidad y eficiencia en la adsorción de moléculas de distintos tamaños y formas. Los trabajos de la literatura que abordan estas temáticas se centran, mayoritariamente, en la obtención y caracterización de carbones activados resultantes del proceso convencional de activación “física” (pirólisis del precursor + gasificación parcial del precursor pirolizado en condiciones estrictamente controladas) o en aplicaciones específicas empleando, generalmente, muestras comerciales (Molina Sabio et al., 1995 a; Nevskaja et al., 1999). Aquellos que contemplan en forma sistemática y conjunta la influencia de las variables de proceso sobre las características de los carbones activados, su efectividad en procesos específicos, y la factibilidad de regeneración de estos adsorbentes agotados son aún limitados (Toles et al., 2000). Resulta, por consiguiente, de interés llevar a cabo estudios sistemáticos que contemplen en forma integral estos diferentes aspectos, a partir de la conversión de precursores renovables en períodos cortos mediante procesos de desarrollo más reciente, activación química con soluciones de ácido fosfórico (pirólisis/ gasificación parcial del precursor impregnado con agentes activantes), con el objeto de favorecer la producción de carbones activados de bajo costo y alta performance para el tratamiento de aguas contaminadas.

Por otra parte, en años recientes, se han realizado considerables esfuerzos para el desarrollo de tecnologías de biosorción, basadas en la habilidad de ciertas biomásas para capturar especies metálicas de soluciones acuosas, por su potencialidad y conveniencia económica para el tratamiento de aguas contaminadas en gran escala. En la búsqueda de biosorbentes de bajo costo y carácter renovable, se han realizado numerosos estudios

empleando diferentes especies de microorganismos y macroalgas y se ha demostrado que las mismas poseen una alta capacidad de concentrar en sus estructuras iones metálicos presentes en medios acuáticos (Figueira et al., 2000; Suh et al., 2000). Sin embargo, son aún restringidos los trabajos que examinan la capacidad de los abundantes recursos lignocelulósicos, naturales y generados en el procesamiento de productos agroindustriales, con el mismo propósito (Wafwoyo et al., 1999). En este contexto, es de interés examinar la factibilidad de emplear, como sorbentes alternativos, materiales lignocelulósicos vírgenes, sin pretratamientos termoquímicos, para la remoción de especies metálicas del agua.

En el marco de estos antecedentes, el principal objetivo del presente estudio es examinar la incidencia de la estrategia de activación sobre las características fisicoquímicas y texturales – morfológicas de los carbones activados resultantes de la conversión de un precursor lignocelulósico renovable en períodos cortos (*Arundo donax* L.), y sobre su efectividad específica en la remoción de contaminantes del agua, a partir de los siguientes objetivos específicos:

- la síntesis de carbones activados mediante el proceso de activación química empleando una solución de ácido fosfórico y diferentes atmósferas de activación,

- la caracterización fisicoquímica y textural – morfológica de los carbones activados obtenidos, y

- la evaluación de su performance en la remoción selectiva de especies metálicas pesadas y compuestos orgánicos volátiles, a partir de soluciones acuosas empleadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de las mismas; con este propósito, se utilizan soluciones diluidas de iones cadmio y níquel, de benceno y tolueno, a modo representativo y por su reconocido efecto nocivo sobre la calidad del agua.

Con respecto al precursor seleccionado para la síntesis de los carbones activados, cabe señalar que *Arundo donax* L. es una planta herbácea perenne. Este tipo de especies ha recibido especial atención en los últimos años para la producción sustentable de biomasa. Entre la amplia variedad existente, *Arundo donax* L. ha sido identificada y seleccionada como una de las cuatro principales especies herbáceas, entre más de trescientas, que mejor satisface la demanda de altos rendimientos en biomasa (Lewandoski et al., 2003). El empleo de esta planta con fines no comestibles, tales

como la producción de pulpa y papel, o su aprovechamiento como fuente de energía (“cultivo energético”) despiertan creciente interés debido a su rendimiento en biomasa (20 a 100 ton/ha/año), escaso requerimiento de agroquímicos y carácter renovable en periodos cortos (Christou, 2001). Sin embargo, hasta el presente, los estudios sobre su conversión termoquímica en productos de utilidad son restringidos.

Además, como objetivo complementario y en la búsqueda de sorbentes alternativos, económicos y de carácter renovable para el tratamiento de aguas contaminadas, se investiga la capacidad de algunos recursos lignocelulósicos, seleccionados en función de su fácil disponibilidad, de remover iones metálicos pesados a partir de soluciones diluidas modelo y se analiza la influencia del contenido de los biopolímeros constituyentes de los mismos sobre su efectividad de biosorción.

En el Capítulo II, se revisan los precursores y procesos de activación más empleados en la síntesis de carbones activados, como así también las características principales de los mismos (estructura porosa y química superficial) que resultan determinantes en su performance adsorptiva. Asimismo, se abordan las aplicaciones de los carbones activados en fase líquida, enfocando particularmente los antecedentes sobre su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con especies metálicas y compuestos orgánicos, y su regeneración. En este capítulo, se presenta también una revisión de los antecedentes sobre el empleo de biosorbentes con miras al tratamiento de aguas contaminadas con especies metálicas, que incluye la descripción de los biopolímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos.

Las características del precursor, del equipo, procedimiento y condiciones de operación empleados para la síntesis de los carbones activados se detallan en el Capítulo III. En éste, también se describen las metodologías aplicadas para la caracterización fisicoquímica y textural-morfológica de los carbones activados y los materiales lignocelulósicos seleccionados con el fin evaluar su potencialidad como biosorbentes de iones metálicos. Estas abarcan un conjunto de técnicas complementarias: análisis próximo y elemental, determinación del contenido de fósforo residual, funcionalidades superficiales, pH y densidad aparente, análisis mediante espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido, determinación de las isothermas de adsorción de N₂, análisis de la composición biopolimérica. Asimismo, se describen los procedimientos y condiciones experimentales empleados en los ensayos de remoción de los iones metálicos y compuestos orgánicos volátiles representativos, a partir de soluciones

diluidas modelo, conjuntamente con las técnicas analíticas utilizadas para la determinación de la concentración de los mismos en solución. Se incluye, además, la descripción de diferentes experiencias de desorción, basadas en tratamientos térmicos y químicos, realizadas con el objeto de regenerar los carbones activados agotados luego de su empleo en la remoción de las especies metálicas y orgánicas.

En el Capítulo IV, se presenta la información experimental, su procesamiento, y el análisis de los resultados obtenidos. Se examina comparativamente la influencia de la atmósfera de activación empleada en la síntesis de los carbones activados sobre sus características fisicoquímicas y texturales – morfológicas y sobre su performance en la adsorción de las especies metálicas y orgánicas; la estimación de los principales parámetros texturales de los carbones activados a partir de la determinación de isotermas de adsorción se aborda en forma complementaria en el Apéndice, enfocando especialmente los modelos aplicados con este fin y sus fundamentos. Asimismo, este capítulo incluye la representación de los datos cinéticos y de las isotermas de adsorción de las diferentes especies investigadas para los carbones activados que demuestran la mejor performance mediante la aplicación de modelos convencionales, y el análisis de la influencia de las principales variables experimentales sobre la remoción de los adsorbatos. Se compara también la efectividad y selectividad de los carbones activados en la adsorción de las especies metálicas y orgánicas a partir de soluciones monosoluto con la alcanzada usando soluciones bi y trisoluto y se examinan los resultados de los tratamientos de regeneración aplicados a los carbones activados agotados. En último término, se presentan y discuten los resultados del estudio del comportamiento de biosorción de los materiales lignocelulósicos, con especial énfasis en la incidencia de su composición biopolimérica sobre el mismo. Finalmente, en el Capítulo V, se sintetizan las principales conclusiones alcanzadas.

II. CONSIDERACIONES GENERALES Y ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

II.1. CARBONES ACTIVADOS

Los carbones activados son materiales que se caracterizan por poseer una estructura porosa altamente desarrollada, que les confiere su reconocida capacidad adsortiva (Patrick, 1995). Su estructura, de tipo pseudo - gráfica (turbostrática), está conformada por pequeñas capas poliaromáticas dispuestas en forma irregular, de hibridación sp^2 , denominadas “planos basales”, (Toles et al., 1999). En la Figura II.1, se presentan comparativamente la estructura cristalina del grafito (a) y la de los carbones activados (b), en los que el desorden de las láminas que los componen determina la heterogeneidad de su superficie (Boehm, 2002).

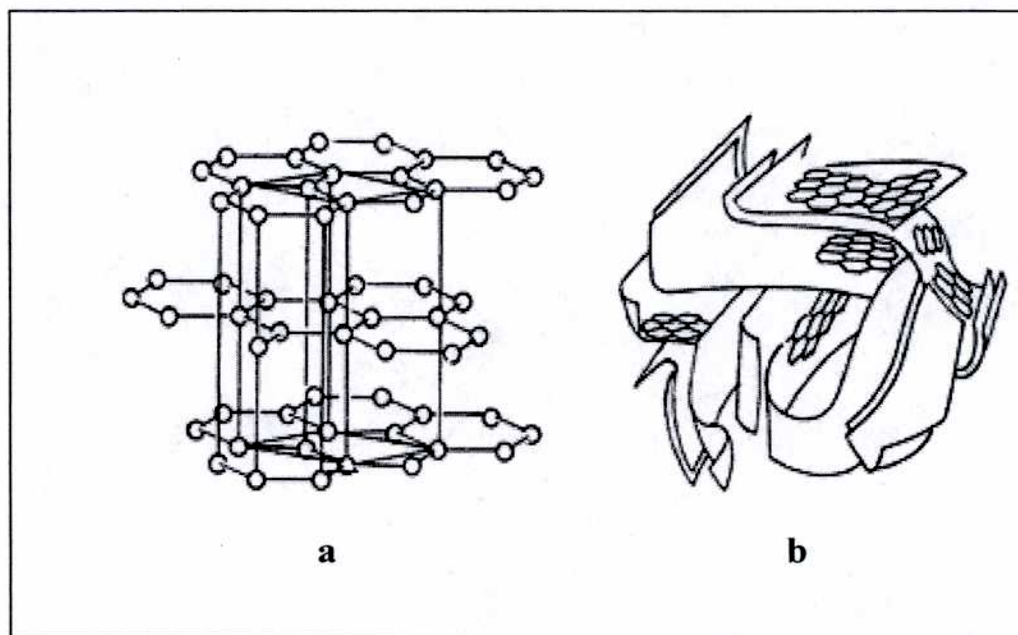


Figura II.1. Estructuras características del grafito (a) y de los carbones activados (b).

La naturaleza inherente del precursor o materia prima, como también el procedimiento y condiciones empleados en la síntesis de carbones activados influyen significativamente sobre las propiedades fisicoquímicas del producto resultante (Patrick, 1995, Botá et al, 1997; Shopova et al., 1997). Las características texturales y la química de la superficie de los carbones activados determinan su performance como adsorbentes (Ahmedna et al., 1997; Salame y Bandosz et al., 1999, 2000; Toles, 2000).

En este capítulo, se presentan, en primer término, los materiales usualmente empleados como materia prima y los principales procesos de síntesis de carbones activados. A continuación, se reseñan las propiedades fisicoquímicas relevantes para su comportamiento adsorptivo. Finalmente, se describen las aplicaciones de los carbones activados en fase líquida, fundamentalmente aquellas de índole medioambiental vinculadas con el tratamiento de aguas contaminadas.

II.1.1. Precursores empleados para la síntesis de carbones activados

Los mayoría de los materiales orgánicos, ricos en carbono y que no funden durante su tratamiento térmico en atmósfera inerte o con un contenido de oxígeno restringido, pueden emplearse como precursores para la preparación de carbones activados (Rodríguez Reinoso, 2002). Los materiales de naturaleza lignocelulósica, principalmente madera de diferentes especies y cáscaras de coco, suelen utilizarse como materia prima para la manufactura de carbones activados mediante el proceso de activación química (ver ítem II.1.2.2). Si bien algunos materiales lignocelulósicos pueden someterse al proceso de activación “física” (ver ítem II.1.2.1), éste se aplica, preferentemente, cuando se emplean turba, lignito y carbones minerales bituminosos como precursores (Toles et al., 1998; Salame y Bandosz, 2000).

Los materiales lignocelulósicos representan alrededor del 45 % de las materias primas empleadas en la producción de carbones activados. En los últimos años, se ha puesto especial énfasis en la obtención de carbones activados a partir de subproductos agroindustriales y/ o residuos agrícolas, dado su carácter renovable y costo reducido. En este sentido, en varias publicaciones recientes, se ha abordado la síntesis de carbones

activados en polvo o granulares, a partir de bagazo y residuos agrícolas de caña de azúcar (Blanco Castro et al., 2000), carozos de cereza, de damasco y semillas de uva resultantes de su industrialización y cáscaras de distintas especies de frutos secos, nueces y almendras (Toles et al., 1998, 1999, 2000; Bansode et al., 2003), entre otros. El empleo de este tipo de materiales como precursores contribuye simultáneamente a la disposición de los mismos, mediante su conversión en un producto de utilidad (carbones activados), impactando en forma favorable sobre el medio ambiente. No obstante, la selección del precursor supone un conjunto de consideraciones vinculadas con (Patrick, 1995):

- su abundancia y disponibilidad segura.
- la posibilidad de obtener a partir del precursor un carbón activado apto para las aplicaciones particulares previstas.
- su estabilidad durante el almacenamiento (resistencia a la degradación).
- la factibilidad de activación.
- un bajo contenido de componentes inorgánicos (cenizas).

Además de los materiales lignocelulósicos y de los carbones minerales, existen otros tipos de precursores que se utilizan en la fabricación de carbones activados con propiedades específicas. Entre éstos, se destacan algunos polímeros, como la resina fenol – formaldehído, a partir de la que se obtienen carbones extremadamente microporosos, el poliacrilonitrilo y el acrilonitrilo. (Rodríguez Reinoso, 2002).

II.1.2. Procesos de activación

Los dos tipos de procesos principalmente empleados para la síntesis de carbones activados se denominan de activación “física” (térmica) y química.

El proceso de activación “física” involucra dos etapas: la degradación térmica del precursor en atmósfera inerte (pirólisis) y la subsiguiente gasificación parcial del producto sólido resultante de la pirólisis (char), en condiciones estrictamente controladas. Para esta última, generalmente, se emplean vapor de agua o dióxido de carbono como agente activante y altas temperaturas (700 – 1100 °C) (Gergova et al., 1994; Petrov et al., 1994;

Xia et al., 1998; Dai et al., 1999). El rendimiento global de este proceso es próximo al 10 %, cuando se usan precursores lignocelulósicos (Rodríguez Reinoso, 2002).

El proceso de activación química consiste en la impregnación del precursor usualmente con ácidos inorgánicos, o con bases o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición, y en el tratamiento térmico del precursor impregnado a temperaturas relativamente moderadas ($< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). En la mayoría de los antecedentes de la literatura, este tratamiento se lleva a cabo en la atmósfera autogenerada por el mismo proceso, la cual involucra a los compuestos volátiles liberados a partir del sólido, o empleando un flujo forzado de nitrógeno (N_2). Como última etapa, el proceso requiere el lavado del sólido resultante, con el fin de remover el agente activante (Patrick, 1995). El rendimiento del proceso de activación química es superior al que se alcanza mediante el de activación “física”, obteniéndose valores próximos al 40 % (Jagtoyen y Derbyshire, 1998; Girgis e Ishak, 1999; Bennadi et al., 2000).

Los procesos de activación “física” y química se describen con mayor detalle a continuación.

II.1.2.1. Proceso de activación “física”

En la Figura II. 2 se presenta un diagrama de las etapas comprendidas en el proceso de activación “física”. En éste, se incluyen todas las etapas posibles que puede involucrar dicho proceso, aunque, dependiendo del precursor, del tipo de carbón activado deseado (granular o en polvo) y/ o de las aplicaciones previstas, algunas de ellas pueden resultar prescindibles (Patrick, 1995).

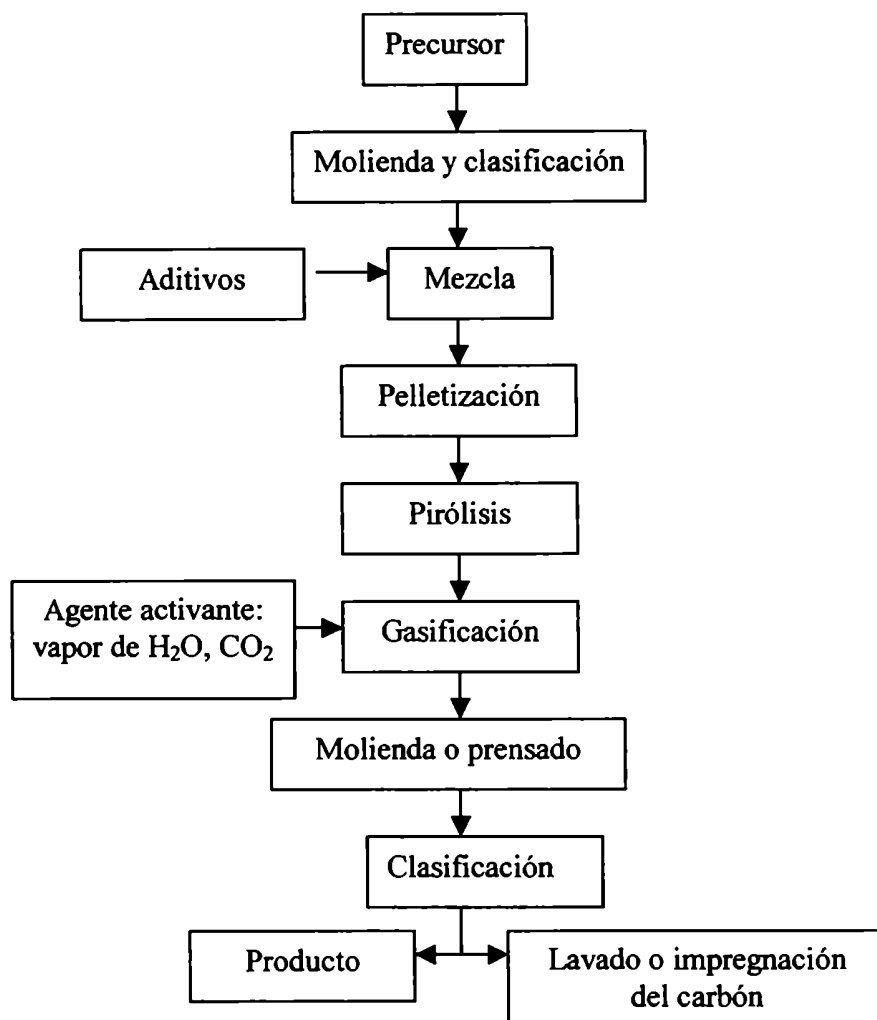


Figura II.2. Etapas comprendidas en el proceso de activación “física” para la síntesis de carbones activados (Patrick, 1995).

El tratamiento del precursor depende de su naturaleza y de la formulación (carbón activado en polvo o granular) prevista para el producto final. Algunos precursores, como por ejemplo las cáscaras de coco y de nueces, los carbones antracíticos y ciertas especies de madera, pueden carbonizarse directamente en forma de gránulos, obteniéndose carbones

activados de tipo granular. En cambio, otros precursores, que tienden a formar carbones fácilmente disgregables, requieren el empleo de agentes aglutinantes (*binders*), tales como melazas y alquitranes, para producir carbones activados granulares. Alternativamente, estos materiales pueden usarse para la fabricación de carbones activados en forma de polvo (Rodríguez Reinoso, 2002). Los carbones bituminosos son una fuente importante de carbones activados granulares. Sin embargo, con frecuencia, antes de someterlos a la etapa de pirólisis, éstos se muelen y posteriormente se reconstituyen formando briquetas, aplicando presión y, en ocasiones, añadiendo agentes aglutinantes. De esta forma, se eliminan las heterogeneidades macroscópicas del precursor y se logra desarrollar un producto con propiedades más homogéneas (Patrick, 1995).

En relación con las condiciones de operación, resulta conveniente llevar a cabo la pirólisis del precursor a temperaturas superiores a las empleadas en la etapa de activación, de modo de maximizar la liberación de compuestos volátiles. Durante esta primera etapa, se produce un ligero incremento de la porosidad en la estructura del precursor, si bien éste resulta insuficiente para generar una alta capacidad adsortiva (Rodríguez Reinoso y Molina Sabio, 1992; Horowitz et al., 1997).

En la etapa de gasificación, se completa el desarrollo de la estructura porosa a través de la oxidación parcial del carbono que contiene el precursor, a 850 – 1000 °C, empleando flujo de vapor de agua, CO₂ o mezclas de éstos. El oxígeno se usa con menos frecuencia como agente activante porque la reacción oxígeno – carbono es exotérmica y, consecuentemente, resulta más difícil de controlar; ésta puede causar un consumo excesivo de la superficie externa de las partículas del precursor pirolizado, sin que esto implique el desarrollo de porosidad (Villegas et al., 1999). El carácter endotérmico de las reacciones de gasificación utilizando flujo de vapor de agua o dióxido de carbono facilita el control de las condiciones experimentales pero torna imprescindible el calentamiento con el objeto de mantener la temperatura de reacción y se requiere operar a temperaturas más altas, con el consiguiente incremento de los consumos energéticos asociados. Durante la gasificación, la oxidación parcial del char induce, entonces, a la apertura y/ o creación de poros (González et al., 1997).

El tiempo total de activación constituye otra variable que incide significativamente sobre las propiedades de carbón activado resultante y el rendimiento (Cooney, 1999).

El tamaño del precursor no resulta crítico para la pirólisis, debido a que ésta procede uniformemente en todo el material. Por el contrario, durante la gasificación, las reacciones sólido – gas pueden estar limitadas por efectos difusivos. Cuando éstos son significativos, se alcanza un grado de activación relativamente mayor en la periferia de las partículas que en su interior. Si el tamaño de las partículas sometidas a la etapa de pirólisis resulta considerable, éstas deben molerse antes de la etapa de gasificación, con el propósito de asegurar que la misma ocurra uniformemente (Huidobro et al., 2001).

Luego de la activación, puede tener lugar una etapa adicional de reducción del tamaño de partícula de los carbones preparados. Asimismo, éstos pueden someterse a una etapa de lavado, destinada a remover sus constituyentes minerales. La reducción del contenido de material mineral aumenta la capacidad adsortiva, puesto que posibilita una mayor exposición de la superficie y propicia la eliminación de aquellos compuestos que podrían solubilizarse durante las aplicaciones. Los carbones activados también se someten, en ocasiones, a una etapa de impregnación con el fin de incorporar a su estructura determinadas especies químicas, que pueden favorecer su performance para las aplicaciones posteriores. Por ejemplo, los carbones impregnados con acetato de zinc resultan convenientes para la remoción selectiva de amoníaco y aminas y aquellos tratados con yodo o azufre son especialmente utilizados para la eliminación de mercurio a partir de aire contaminado (Rouquerol, 1999).

Cabe mencionar que, en algunos casos, se utilizan sales alcalinas a modo de catalizador, como carbonato de potasio (K_2CO_3), con el objeto de incrementar la velocidad de gasificación. Sin embargo, la recuperación del catalizador implica una etapa adicional en el proceso (Patrick, 1995).

II.1.2.2. Proceso de activación química

En la Figura II.3 se presenta un esquema de la secuencia de etapas típicamente involucradas en los procesos de activación química.

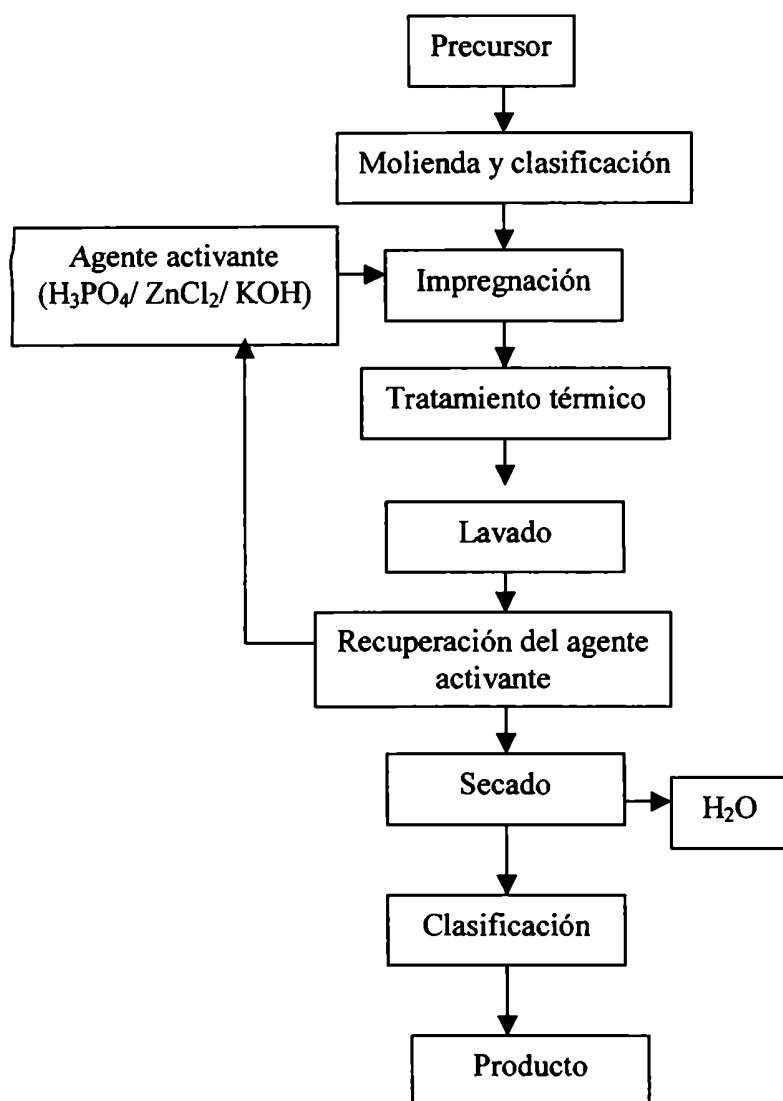


Figura II.3. Etapas comprendidas en el proceso de activación química para la síntesis de carbones activados (Patrick, 1995).

Históricamente, el proceso de activación química más aplicado hasta las décadas del 70 - 80 consistía en la impregnación del precursor con una solución acuosa de cloruro de zinc (ZnCl_2) y la digestión del sólido impregnado, a una temperatura de alrededor de 130 °C. Opcionalmente, éste se extrudaba antes de la etapa de tratamiento térmico, realizada a una temperatura comprendida en el rango de 600 a 850 °C. No obstante, en los últimos años, debido a problemas de corrosión, a la limitada recuperación del agente activante y a las tendencias medioambientales asociadas a la reducción del consumo de metales, el uso de ZnCl_2 ha decrecido, reemplazándose por ácido fosfórico (H_3PO_4) (Philips y Girgis, 1996).

El proceso de activación química empleando H_3PO_4 como agente activante presenta una serie de ventajas comparativas con respecto al de activación “física”. Este involucra una única etapa de tratamiento térmico, requiere temperaturas considerablemente menores (400-500 °C), permite recuperar eficientemente el ácido mediante extracción multi-etapas y alcanzar mayores rendimientos y capacidades de adsorción, atribuibles a las significativas modificaciones que produce el H_3PO_4 sobre el comportamiento de los precursores durante el tratamiento térmico, disminuyendo los costos de proceso. Además, éste permite una mayor flexibilidad en la combinación de las variables de operación con el fin de alcanzar el desarrollo de matrices porosas que resulten más adecuadas para obtener carbones activados de aplicación en fase líquida (Vernersson et al., 2002). Jagtoyen y Derbyshire (1998) estudiaron las transformaciones dimensionales y morfológicas experimentadas por algunas especies de madera tratadas con H_3PO_4 . De acuerdo con sus resultados, el efecto del ácido es la retención de los compuestos volátiles en la fase sólida y su incorporación mediante reacciones de entrecruzamiento que conducen a incrementar el rendimiento global del proceso. Molina Sabio et al. (1995 b) demostraron que la relación másica agente impregnante/ precursor y la temperatura del tratamiento térmico gobiernan el desarrollo de la estructura porosa del carbón activado resultante. La relación de impregnación óptima depende específicamente de la composición del precursor, generalmente de la relación entre los contenidos de celulosa y lignina.

El proceso de activación química empleando KOH (u ocasionalmente NaOH) como agente activante es también relativamente reciente, pero se limita a la obtención de carbones activados destinados, en forma casi exclusiva, a aplicaciones en fase gaseosa. El

mismo se lleva a cabo usando fundamentalmente, como precursores, coque y carbones minerales. Estos se muelen y mezclan con el agente alcalino según relaciones de impregnación reactivo/ precursor de 4:1 a 8:1. El proceso abarca las etapas esquematizadas en la Figura II.3. La temperatura del tratamiento térmico está comprendida, usualmente, entre 700 – 1000 °C (Patrick, 1995). Los carbones obtenidos resultan predominantemente microporosos, con superficies específicas superiores a 3000 m²/ g (Salame y Bandosz, 2000).

II.1.3. Características de los carbones activados

La capacidad adsortiva y la selectividad de los carbones activados dependen, esencialmente, de su estructura porosa y de la química de su superficie. Las condiciones de operación empleadas durante el proceso de activación determinan estas características para los carbones activados resultantes. En consecuencia, y considerando que en este trabajo se aplica un proceso de activación química, la revisión de los antecedentes, referidos a la estructura porosa y química de superficie, se centra principalmente en aquellos que involucran este tipo de proceso.

II.1.3.1. Estructura porosa

Las propiedades adsortivas de los carbones activados provienen, en parte, de su notable porosidad. Esta se evalúa en términos del área superficial interna (superficie específica) y del volumen total de poros. La primera se calcula, usualmente, aplicando el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), que describe la adsorción en multicapas de un gas condensado (N₂, -196° C) puesto en contacto con el sólido poroso (ver Apéndice), en tanto que el último, corresponde al volumen adsorbido a la presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo. En contraste con el área superficial interna, que condiciona la capacidad de adsorción en el equilibrio, la superficie externa determina el área de contacto entre el carbón y el medio circundante. De esta manera, la velocidad de transferencia del

adsorbato, desde el seno del medio hasta la fase sólida, resulta proporcional a la superficie externa del carbón (Rouquerol, 1999).

Las áreas superficiales internas de los carbones activados están comprendidas en el rango de 800 – 1500 m²/ g (Laine y Yunes, 1992; Molina Sabio et al., 1995 a,b; Blanco Castro et al., 2000), aunque se han informado áreas de alrededor de 3000 m²/ g, generalmente para carbones preparados mediante el proceso de activación química, empleando KOH como agente activante (Salame y Bandosz, 2000; Guo y Lua, 2002). Los valores de superficie específica que caracterizan a los carbones activados son significativamente superiores a los de otros sólidos porosos y esta propiedad los convierte en materiales atractivos para diversas aplicaciones en fase líquida y gaseosa (Rouquerol, 1999).

La microporosidad de los carbones activados deriva de consideraciones estructurales: los planos pseudografíticos que conforman su estructura presentan varios grados de desorientación y los espacios resultantes entre éstos constituyen los microporos (hasta 20 Å). Dependiendo del precursor y del proceso de activación, también pueden desarrollarse meso (20 a 500 Å) y macroporos (mayor a 500 Å) (Boehm, 1994). Si el precursor empleado en la obtención de los carbones es termoplástico, la presencia de una fase fluida durante la pirólisis facilita el alineamiento de las capas pseudografíticas y conduce a la pérdida de porosidad. Resulta, entonces, un requerimiento esencial que la pirólisis tenga lugar en fase sólida. En caso contrario, los precursores deben ser pretratados con el fin de suprimir su fluidez. Algunos carbones bituminosos se someten, por ejemplo, a un pretratamiento oxidativo con este propósito (Patrick, 1995).

El tamaño de los poros y su distribución afecta la capacidad de adsorción de moléculas de diferentes tamaños y formas, constituyendo un criterio para la selección de carbones activados para una aplicación particular. Los microporos contribuyen principalmente al área superficial y proveen una buena capacidad de adsorción para las moléculas de menor dimensión, tales como gases y algunos solventes. Los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas de mayor tamaño, tales como colorantes, resultando especialmente apropiados para las aplicaciones en fase líquida, mientras que los macroporos actúan como vías de alimentación, facilitando el transporte de las moléculas de adsorbato hacia los sitios de adsorción (Suzuki, 1990).

Solum et al. (1995) prepararon carbones activados a partir de madera de roble blanco mediante activación química con H_3PO_4 y estudiaron la dependencia de las características de la superficie de los carbones obtenidos con la temperatura del tratamiento térmico. Blanco Castro et al. (2000) investigaron la influencia de las variables del proceso de activación química, usando H_3PO_4 , sobre las propiedades texturales de los carbones activados obtenidos a partir de bagazo y residuos agrícolas de caña de azúcar. Al respecto, estos autores señalan que la temperatura del tratamiento térmico, la relación agente activante / precursor y el tiempo de pirólisis determinan el desarrollo de las matrices porosas que conforman los carbones activados. El área superficial y el volumen total de poros aumentan al incrementarse la temperatura del tratamiento térmico, manteniendo constantes las restantes condiciones experimentales, hasta alcanzar valores máximos a 500 °C. El aumento de la relación de impregnación induce a un mayor desarrollo poroso, si bien una relación de impregnación excesiva genera el efecto opuesto y conduce al debilitamiento de la estructura del carbón. Las condiciones de activación más severas favorecen la obtención de carbones más mesoporosos. El tiempo de tratamiento térmico ejerce un efecto similar al de la temperatura; cuando éste se prolonga por más de una hora, la porosidad se reduce. La influencia de las variables de operación resulta decisiva sobre las características texturales de los carbones activados resultantes. La tendencia encontrada con respecto a la incidencia de la temperatura del tratamiento térmico, concuerda con la determinada por Solum et al. (1995) y Jagtoyen y Derbyshire (1998), para otros precursores lignocelulósicos.

II.1.3.2. Química de la superficie

La superficie de los carbones activados es heterogénea y está conformada por las caras de las capas poliaromáticas, de naturaleza pseudografítica (planos basales) y por los bordes u orillas de las mismas (Figura II.1(b)). En estos bordes se localizan los sitios más reactivos para la adsorción de moléculas polares o polarizables, dada la presencia de valencias insaturadas o electrones desapareados (Boehm, 1994).

El contenido de heteroátomos e impurezas de los carbones activados se relaciona directamente con la naturaleza del precursor y las condiciones del proceso de activación o tratamientos de post – activación aplicados (López Ramón et al., 1999). Los principales heteroátomos son hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N), si bien el azufre (S) o el cloro (Cl) también pueden estar presentes. Los carbones activados preparados a partir de materiales lignocelulósicos poseen altos porcentajes de H y O, en tanto que en aquellos preparados a partir de resinas fenol – formaldehído dichos porcentajes resultan prácticamente nulos. No obstante, estos últimos pueden quimisorber O en contacto con aire.

El oxígeno puede encontrarse integrando distintos grupos funcionales de carácter básico, como las pironas, o ácidos, como los grupos carboxilos, fenoles, lactonas o anhídridos. La labilidad de los átomos de hidrógeno de naturaleza ácida presentes en los grupos carboxilos e hidroxilos se acentúa significativamente debido a la dispersión de la densidad electrónica hacia los sistemas Π de los planos basales. En particular, la presencia de óxidos superficiales en los carbones activados se promueve usualmente mediante su post – tratamiento con aire o vapor de agua, a temperaturas comprendidas en el rango de 300 – 500 °C, o bien empleando agentes oxidantes líquidos, tales como soluciones de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), peroxidisulfato de amonio $((NH_4)_2S_2O_8)$, hipoclorito de sodio ($NaClO$), nitrato de plata ($AgNO_3$) o ácido nítrico (HNO_3) a bajas temperaturas (20 – 100 °C) (Boehm, 2002). El HNO_3 es habitualmente utilizado porque sus propiedades oxidantes pueden controlarse convenientemente variando su concentración y la temperatura del sistema (Noh y Schwarz, 1990).

Toles et al. (1999) señalan que el uso de agentes oxidantes durante la etapa de tratamiento térmico del proceso de activación química, empleando cáscaras de nuez como precursor y H_3PO_4 , si bien no incide pronunciadamente sobre la porosidad, condiciona las características químicas de la superficie de los carbones activados resultantes. Además, Salame y Badosz (2000) informan que la oxidación post – activación de los carbones preparados a partir de madera, utilizando H_3PO_4 o KOH , provoca una disminución del 15 % en el área superficial y una notable reducción del volumen de microporos, si bien estos cambios están acompañados por un importante aumento del contenido de funcionalidades ácidas oxigenadas en la superficie de los carbones activados.

Por otra parte, los componentes inorgánicos que constituyen las cenizas de los carbones activados pueden interaccionar con los electrones de los anillos aromáticos de los planos pseudografíticos, alterando el carácter no polar inherente a los mismos y, por ende, afectando su comportamiento adsorbtivo (Benaddi et al., 2000).

II.1.4. Aplicaciones de los carbones activados en fase líquida: tratamiento de aguas

Las aplicaciones de los carbones activados en fase líquida son diversas e incluyen, entre otras, el tratamiento de aguas, la purificación de productos químicos, farmacéuticos y alimenticios, la separación y recuperación de compuestos valiosos, tales como el oro en minería, algunos usos medicinales, como la adsorción de toxinas bacterianas en el sistema digestivo, etc (Suzuki, 1990).

El tratamiento de aguas residuales implica el uso de más del 40 % del carbón activado disponible para las aplicaciones en fase líquida. Se utiliza tanto carbón activado granular como en polvo; en el último caso, se requiere una etapa adicional de sedimentación o filtración (Rodríguez Reinoso, 2002).

Los carbones activados resultan sumamente efectivos para eliminar la materia orgánica natural y los compuestos sintéticos contaminantes del agua. La primera está compuesta por residuos del metabolismo de los organismos vivos, que originan color y olores desagradables y puede constituir una peligrosa fuente de infecciones. En la Tabla II.1, se listan y ejemplifican compuestos sintéticos derivados de distintas actividades antropogénicas que suelen ser removidos del agua mediante el empleo de carbones activados (Corbitt, 1990; EPA, 2000).

Tabla II.1. Compuestos orgánicos contaminantes del agua removibles mediante carbones activados.

Clase	Ejemplos
Solventes aromáticos	Benceno, tolueno, xileno
Aromáticos polinucleares	Naftaleno, bifenilo
Aromáticos clorados	Clorobenceno, PCBs
Compuestos fenólicos	Fenol, cresol, resorcinol, nitrofenoles, clorofenoles, alquil – fenoles
Aminas aromáticas y alifáticas	Anilina, diaminas de tolueno
Surfactantes	Sulfonatos de alquil – benceno
Colorantes orgánicos solubles	Azul de metileno, colorantes textiles
Solventes clorados	Tetracloruro de carbono, percloroetileno
Pesticidas/ herbicidas	2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D), atracina, bentazona, carbaril (Servin)

Los carbones activados se emplean, también, en el saneamiento de las aguas involucradas en ciertos procesos industriales, que requieren ser desmineralizadas. Puesto que las resinas de intercambio iónico son extremadamente sensibles a la presencia de compuestos orgánicos, el agua puede ser pretratada con carbón activado.

En la literatura científica existen numerosos estudios sobre el empleo de carbones activados en la remoción de contaminantes de diferente naturaleza, a partir de soluciones acuosas diluidas. A continuación, se reseñan algunos trabajos representativos que abordan la adsorción de iones metálicos pesados y compuestos orgánicos mediante carbones activados, tendientes a examinar su performance en el tratamiento de aguas contaminadas, como así también aquellos en los que se estudia su regeneración.

II.1.4.1. Adsorción de iones metálicos pesados

La presencia de iones metálicos pesados en el agua ha sido severamente legislada a nivel internacional dada la ecotoxicidad de estas especies químicas. Si bien el empleo de carbones activados para la remoción de compuestos orgánicos en fase líquida es de larga data, la utilización de estos adsorbentes en la eliminación de iones metálicos del agua es más reciente y ha sido especialmente recomendada por organismos internacionales (Environmental Protection Agency, EPA; Bureau Européen de l' Environnement, BEE).

En la Tabla II.2 se presenta una síntesis de los principales antecedentes bibliográficos más recientes que abordan la adsorción de especies metálicas a partir de soluciones acuosas diluidas, empleando carbones activados sintetizados con este fin y muestras comerciales, algunas de ellas sometidas a tratamientos oxidativos previos a su empleo en los ensayos de adsorción. En la misma, se detallan los materiales usados como precursor, el tipo de proceso de activación, la temperatura y el agente activante empleados en la síntesis de los carbones activados y/ o los tratamientos post – activación aplicados, como así también las especies metálicas investigadas, las principales características de los ensayos de adsorción y/ o desorción realizados y las correspondientes referencias bibliográficas.

Tabla II.2. Adsorción de iones metálicos pesados a partir de soluciones acuosas diluidas empleando carbones activados (CAs).

Precursor/ Muestra	Síntesis/ tratamiento de CAs	Adsorbatos	Características de los ensayos	Referencia
Semillas de uva, carozos de durazno y cereza	* AF: H ₂ O (v) 700 °C	Ni (II) As (II)	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones mono y trisoluto.	Petrov et al. (1993)
Carozos de durazno, cáscaras de coco, lignito	* AF: H ₂ O (v) 700 °C	Pb (II) Cu (II) Zn (II) Cd (II)	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones mono y tetrasoluto.	Budinova et al. (1994)
Cáscaras de maní	* AQ: Na ₂ CO ₃ 550 °C	Cd (II) Ni (II)	Isotermas y cinética de adsorción. Soluciones monosoluto. Experiencias de desorción.	Periasamy y Namasivayam (1994, 1995)
Aserrín de madera	* AQ: H ₂ SO ₄ 450 °C	Pb (II) Hg (II) Cd (II)	Isotermas y cinética de adsorción. Soluciones monosoluto. Experiencias de desorción.	Raji et al. (1997)
Cáscaras de almendra y nuez	* AQ: H ₃ PO ₄ 450 °C * OP	Cu (II)	Adsorción en condiciones de equilibrio.	Toles et al. (1997, 1999)

* AF: activación física; AQ: activación química; OP: oxidación post – activación.

Continuación de la Tabla II.2.

Precursor/ Muestra	Síntesis/ tratamiento de CAs	Adsorbatos	Características de los ensayos	Referencia
Carbones activados comerciales	* OP	Cr (III) Cr (VI)	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	Aggarwal et al. (1999)
Carbón activado comercial		Cd (II) Cu (II)	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	Seco et al. (1999)
Carozos de aceituna	* AF: CO ₂ 850 °C * OP	Ni (II) Cr (III)	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	López Ramón et al. (2002)

* AF: activación física; AQ: activación química; OP: oxidación post – activación.

A continuación, se describen los resultados más relevantes de los trabajos listados en la Tabla II.2.

- Características del adsorbente:

En el trabajo de Petrov et al. (1993) se relacionan las características fisicoquímicas de los precursores empleados en la síntesis de los carbones activados con su capacidad y selectividad en la remoción de iones metálicos pesados a partir de soluciones acuosas modelo.

Toles et al. (1997, 1999) prepararon una serie de carbones activados a partir de diferentes precursores, aplicando el proceso de activación química con H₃PO₄ y distintas estrategias con el objeto de promover la oxidación de su superficie. En este trabajo se

evalúa comparativamente su capacidad adsortiva usando soluciones acuosas modelo de Cu (II) y manteniendo la concentración inicial y la dosis de adsorbente constantes. Los resultados obtenidos indican que las características químicas superficiales de los carbones activados, fundamentalmente el grado de oxidación, ejercen una influencia determinante sobre la adsorción de los iones metálicos.

En el trabajo de Aggarwal et al. (1999) se distingue el comportamiento de las especies metálicas catiónicas, cuya adsorción se encuentra favorecida por la presencia de las funcionalidades oxigenadas ácidas, del correspondiente a las especies aniónicas (dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Estas últimas se adsorben predominantemente en los carbones activados con menor grado de oxidación. Budinova et al. (1994) señalan un comportamiento similar para la adsorción de plumbito (HPbO_2^-).

- Características del adsorbato:

En los trabajos de Petrov et al. (1993), Budinova et al. (1994) y Raji et al. (1997) se encuentra que la adsorción selectiva de un determinado adsorbato metálico depende de sus propiedades fisicoquímicas (tamaño, hidratación, carga, potencial iónico).

- Influencia de las condiciones experimentales sobre el comportamiento adsortivo de los carbones activados:

Periasamy y Namasivayam (1994, 1995), Raji et al. (1997) y Seco et al. (1999) demuestran la importancia del efecto del pH de la solución sobre la performance de los carbones activados en la adsorción de iones metálicos a partir de soluciones acuosas diluidas modelo. Además, en estos trabajos se determina la dosis mínima de adsorbente necesaria para alcanzar una remoción significativa del adsorbato. Se obtienen, también, las cinéticas de adsorción, con el propósito de determinar el tiempo mínimo requerido para alcanzar el equilibrio y las isothermas de adsorción, variando la concentración inicial de adsorbato y usando una dosis fija de adsorbente. Los datos experimentales se describen mediante modelos convencionales: Langmuir y Freundlich, para las isothermas de adsorción, y Lagergreen, en el caso de las cinéticas. Ho y McKay (1998) realizan un estudio cinético minucioso aplicando diversos modelos (primer orden, pseudo – segundo orden, Elovich) a

datos experimentales de la literatura, obtenidos para la adsorción de diversos contaminantes, entre éstos, iones metálicos pesados sobre carbones activados y otros sorbentes. En el trabajo de López Ramón et al. (2002), se examina y constata, en particular, la influencia de la fuerza iónica de la solución sobre la adsorción de equilibrio de dos cationes metálicos.

II.1.4.2. Adsorción de compuestos orgánicos

En la Tabla II.3, se presenta una síntesis de algunos antecedentes representativos de la bibliografía referida a la adsorción de compuestos orgánicos; se enfoca, en particular, la remoción de compuestos aromáticos, a partir de soluciones acuosas diluidas, mediante carbones activados obtenidos con dicho propósito y muestras comerciales. En la misma, se detallan los materiales usados como precursor, el tipo de proceso de activación, la temperatura y el agente activante empleados en la síntesis de los carbones activados y/ o los tratamientos post – activación aplicados, como así también las especies orgánicas investigadas, las principales características de los ensayos de adsorción y/ o desorción realizados y las correspondientes referencias bibliográficas.

Tabla II.3. Adsorción de compuestos orgánicos a partir de soluciones acuosas diluidas empleando carbones activados (CAs).

Precursor/ Muestra	Síntesis/ tratamiento de CAs	Adsorbatos	Características de los ensayos	Referencia
Carbones activados comerciales		Benceno mono o bisustituido. Heterociclos	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	Bahrani y Martín (1976)
Carbón activado comercial		Tolueno	Isotermas y cinéticas de adsorción y desorción.	Chatzopoulos y Varma (1993)
Carbones activados comerciales	* OP o tratamiento térmico	Anilina Nitrobenceno	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	Radovic et al. (1997)
Carbones activados comerciales		Fenol p – clorofenol p - nitrofenol	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones monosoluto.	Khan et al. (1997)
Carbones activados comerciales		Fenoles Bencil - alcohol	Isotermas y cinética de adsorción. Soluciones monosoluto y bisoluto.	Ravi et al. (1998)
Cáscaras de almendra y nuez	* AQ: H ₃ PO ₄ 450 °C * OP	Benceno Tolueno 1,4 - dioxano Metanol Acetonitrilo Acetona	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones polisoluto.	Toles et al. (1998)

* AQ: activación química; OP: oxidación post – activación.

Continuación de la Tabla II.3.

Precursor/ Muestra	Síntesis/ tratamiento de CAs	Adsorbatos	Características de los ensayos	Referencia
Carbones activados comerciales – mezclas con arcilla activada		Colorantes ácidos	Cinética de adsorción. Soluciones monosoluto.	Ho y Chiang (2001)
Cáscaras de nuez	* AQ: H ₃ PO ₄ 450 °C * AF: CO ₂ H ₂ O (v) 900 °C	Benceno THM	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones polisoluto.	Bansode et al. (2003)
Residuos agrícolas	* AQ: H ₃ PO ₄ 500°C *OP	Benceno Tolueno Etilbenceno Xileno	Adsorción en condiciones de equilibrio. Soluciones tetrasoluto	Daifullah y Girgis (2003)

* AF: activación física; AQ: activación química; OP: oxidación post – activación.

A continuación, se resumen los resultados más relevantes de los trabajos que se presentan en la Tabla II.3.

Bahrani y Martín (1976) analizaron la influencia de la estructura molecular de compuestos aromáticos de bajo peso molecular (benceno, tolueno y algunos heterociclos) sobre su adsorción de equilibrio, usando un carbón activado comercial y soluciones acuosas diluidas como modelo. En este trabajo, se investiga el efecto de la presencia de distintos

sustituyentes en el adsorbato ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$). Entre los factores determinantes para la remoción preferencial de los compuestos examinados se destacan el tamaño, la solubilidad, polaridad, y posibilidad de formar puentes hidrógeno de los adsorbatos.

Chatzopoulos y Varma (1993) estudiaron la adsorción de tolueno en condiciones de equilibrio y la cinética de adsorción a partir de soluciones acuosas empleando un carbón comercial. Los autores aplicaron varios modelos convencionales, de dos y tres parámetros, para ajustar las isothermas de adsorción y formularon un modelo cinético, que considera la transferencia externa de materia y la difusión intrapartícula para describir los resultados obtenidos al utilizar muestras de diámetro de partícula de 1 – 1.6 mm, para las que los efectos difusionales son significativos.

En el trabajo de Radovic et al. (1997), se estudia la importancia relativa de las interacciones electrostáticas y dispersivas en la adsorción de anilina y nitrobenzeno, usando carbones activados comerciales modificados con el objeto de incrementar o reducir su contenido de funcionalidades superficiales con características ácidas. Se examina la influencia del pH de la solución sobre la remoción de los compuestos, encontrándose diferencias apreciables de acuerdo con la naturaleza del sustituyente presente en éstos y la química superficial del carbón activado empleado.

Khan et al. (1997) emplearon carbones activados comerciales con el propósito de evaluar la adsorción de fenol, p- clorofenol y p- nitrofenol, individualmente, determinando las isothermas de adsorción a diferentes pH y temperaturas. Los datos experimentales se representaron mediante distintas isothermas modelo de dos, tres y cuatro parámetros característicos. En este estudio, se discute la conveniencia de la aplicación de cada uno de ellas en función de los resultados experimentales obtenidos y de otros publicados en la literatura para la adsorción de varios compuestos orgánicos aromáticos y algunos alifáticos. Se concluye que los modelos de tres parámetros describen adecuadamente la adsorción de prácticamente todos los compuestos. Ravi et al. (1998) también estudiaron la remoción de fenoles y bencil - alcohol usando un carbón activado comercial y propusieron que la adsorción procede según un mecanismo de formación de complejos dador – aceptor de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.

Ho y Chiang (2001) realizaron un estudio cinético de la adsorción de colorantes ácidos sobre carbones activados comerciales y mezclas de los mismos con arcilla activada. Los datos experimentales se describieron mediante un modelo empírico de pseudo – segundo orden.

Más recientemente, Daifullah y Girgis (2003) estudiaron la remoción de benceno y tolueno, individualmente, usando carbones activados preparados mediante el proceso de activación química a partir de residuos agrícolas. En general, sus resultados y conclusiones concuerdan con los del trabajo de Bahrani y Martín (1976). Asimismo, Bansode et al. (2003) emplearon carbones activados preparados a partir de cáscaras de nuez, mediante el proceso de activación química, con H_3PO_4 , y “física”, con CO_2 y vapor de agua. En este trabajo, se evalúa comparativamente su performance en la adsorción de COVs (benceno y trihaluometanos) y se encuentra que las características fisicoquímicas del adsorbato y la química de la superficie de los carbones activados ejercen una influencia determinante sobre su capacidad adsorptiva, en concordancia con los resultados informados por Radovic et al. (1997) y Toles et al. (1998).

II.1.4.3. Regeneración de carbones activados usados

La regeneración de los carbones activados luego de su empleo como adsorbentes, resulta de gran importancia, tanto para restablecer su capacidad adsorptiva, tornando su superficie nuevamente disponible para la captación de adsorbatos, como para recuperar las especies adsorbidas (Rodríguez Reinoso, 2002).

La clase de interacciones adsorbato - adsorbente que se establecen en la adsorción determina las características del proceso de desorción (Mattson et al., 1969). Si la adsorción es de tipo química (quimisorción), involucra energías del mismo orden de magnitud de aquellas implicadas en una reacción química. Las especies quimisorbidas, que se unen específicamente a los sitios reactivos de la superficie del carbón, experimentan una transformación y pierden su identidad. La quimisorción es, entonces, irreversible y la desorción requiere, en este caso, del empleo de un reactivo adicional (Rouquerol, 1999). Además, en fase líquida, la quimisorción puede estar acompañada por la precipitación de

los adsorbatos en la superficie del carbón activado, dificultándose aún más el proceso de desorción (Toles et al., 1998). Por el contrario, la adsorción de tipo física (fisisorción), que involucra, fundamentalmente, fuerzas de van der Waals, es un proceso reversible, con bajo grado de especificidad. En consecuencia, las especies fisisorbidas conservan su identidad y, por desorción, retornan a la fase fluida manteniendo su estructura molecular original (Rouquerol, 1999).

El proceso convencional de regeneración consiste en el tratamiento térmico del carbón usado con vapor de agua, en un lecho fijo y a una temperatura inferior a la utilizada en el proceso de activación. Debido a los costos energéticos asociados con este proceso y la pérdida de alrededor del 8 al 15 % del carbón ocasionada por la gasificación, se han propuesto y aplicado procesos de regeneración alternativos, tales como desorción bajo vacío o por extracción con solventes (Patrick, 1995; Torrents et al., 1997).

Tamon et al. (1990) evaluaron la performance de diferentes solventes orgánicos con el propósito de regenerar los carbones activados agotados, luego de su empleo en la remoción de varios compuestos orgánicos. Chatzopoulos y Varma (1993) también estudiaron la desorción de tolueno a partir de muestras de carbón activado comercial, en fase acuosa y mediante extracción con metanol, alcanzando eficiencias del 95 y 98 %, respectivamente. Sin embargo, Rodríguez Reinoso (2002) señala que los principales inconvenientes de la desorción empleando solventes son la lenta velocidad de desorción y la dificultad para la recuperación del solvente usado.

En los trabajos de Periasamy y Namasivayam (1994, 1995) y Raji et al. (1997) se investiga la posibilidad de desorber los iones metálicos en medio ácido a partir de carbones activados agotados, con el propósito de recuperar los adsorbatos y adsorbentes. Además, se determina la capacidad adsortiva de los carbones regenerados en nuevas etapas de adsorción, encontrándose que ésta se conserva prácticamente inalterada luego del primer tratamiento regenerativo.

Jonge et al. (1996) investigaron la reversibilidad de la adsorción de algunos compuestos aromáticos en fase acuosa empleando un carbón preparado por activación química de madera y otro obtenido a partir de turba mediante activación física, mientras que Ravi et al. (1998), en su trabajo sobre la adsorción de fenoles y bencil – alcohol,

también realizaron algunas experiencias de desorción en fase acuosa con el objeto de recuperar los adsorbentes.

Por otra parte, Torrents et al. (1997) propusieron un proceso de desorción térmica a temperaturas reducidas (110 – 400 °C) y realizaron ensayos de desorción de tolueno, constatando la eficiencia del mismo.

Recientemente, se ha comprobado la eficiencia de la regeneración de carbones activados agotados empleando fluidos supercríticos, en especial, CO₂ y agua (Rodríguez Reinoso, 2002).

II.2. BIOSORBENTES

Como se señaló en la introducción, varios estudios han demostrado que distintas especies de algas, bacterias, hongos y levaduras son capaces de concentrar en sus estructuras iones metálicos pesados que se encuentran en ambientes acuáticos (Aksu et al., 1997; Suh y Kim, 2000). Asimismo, se ha evaluado la performance como biosorbentes de turbas de diferente procedencia (Ho et al., 1994, 1995; Ho y McKay, 1999). Más recientemente, los estudios se han extendido al empleo de diferentes recursos biomásicos, naturales y generados como subproductos agroindustriales, los que resultan sumamente atractivos, en virtud de su amplia disponibilidad a bajo costo. Este conjunto de estudios ha originado una nueva área temática que se denomina “biosorción”.

Se describen a continuación, algunos trabajos de la literatura que abordan el uso de diversos biomateriales, microorganismos, macroalgas y materiales lignocelulósicos, para el tratamiento de aguas contaminadas con especies metálicas. Además, dado que en este trabajo se explora la factibilidad de emplear materiales lignocelulósicos como biosorbentes y la incidencia de su composición sobre su performance, se detallan las características de los principales constituyentes de estos materiales.

II.2.1. Empleo de biosorbentes en el tratamiento de aguas

El empleo de biomasa no viviente presenta ciertas ventajas con respecto al de organismos vivos. Una de éstas radica en que es posible disponer de la primera prácticamente sin costo, puesto que constituye, por lo general, un residuo. Por otra parte, la toxicidad de los metales no afecta su performance y tampoco se requiere el suministro de nutrientes. La captación de metales en las biomasas no vivientes es un fenómeno pasivo, generalmente rápido, que tiene lugar en las paredes celulares y otras superficies externas usualmente fragmentadas. Se han informado capacidades de biosorción altas para algunas de ellas, comparables e incluso superiores a las determinadas para muestras de biomasas vivientes (Ozer et al., 2000; Klimmek et al., 2001). A continuación, se presentan los principales estudios de la literatura que focalizan el empleo de biomasas no vivientes.

En algunos trabajos se examina con especial interés el comportamiento de la biomasa de algas pardas, especialmente del género *Sargassum*, en la captación de especies metálicas, encontrándose que éstas poseen una notable capacidad de remover cationes cadmio, cobre, níquel, zinc y plomo, a bajos pH (Leusch et al., 1995; Figueira et al., 1997).

Aksu et al. (1997) estudiaron la eliminación de iones Cr (VI) y Fe (III), a partir de soluciones acuosas mono y bisoluto, usando biomasa de *Chlorella vulgaris*, un alga verde unicelular. A partir de las experiencias realizadas comprobaron la existencia de efectos competitivos entre ambas especies metálicas y la influencia determinante del pH de la solución sobre la biosorción de las mismas. En este trabajo, los modelos de Langmuir y Freundlich permitieron representar en forma satisfactoria los datos correspondientes a la biosorción de equilibrio. Ozer et al. (2000) investigaron la factibilidad de emplear muestras de otra especie de alga verde, *Cladophora crispata*, y determinaron las condiciones óptimas (tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio, dosis de muestra, pH de la solución) para la bioremovición de iones Zn (II).

Klimmek et al. (2001) evaluaron el comportamiento de treinta especies de algas en la biosorción de iones cadmio, plomo, níquel y zinc a partir de soluciones acuosas diluidas, y determinaron un amplio rango de capacidades de biosorción entre las diferentes especies y los cuatro metales. Estos investigadores señalan que el pH óptimo para la biosorción está comprendido en el rango de 3 a 7. Entre las diferentes especies evaluadas, se encontró que la cianoalga *Lyngbya taylorii* evidencia la mayor eficiencia en la remoción selectiva de los metales. Su exposición a un pretratamiento de fosforilación mejora su performance y permite ampliar el rango de pH para su utilización, sin alterar significativamente su selectividad.

En el trabajo de Zouboulis et al. (1999) se demuestra la conveniencia de emplear biomasa de bacterias (*Streptomyces rimosus*), hongos (*Penicillium chrysogenum*) y levaduras (*Saccharomyces carlsbergensis* y *Saccharomyces cerevisiae*) para la remoción de especies metálicas. Con fines comparativos, se aplican también tres tratamientos de separación convencionales: filtración, centrifugación y flotación. Los resultados obtenidos indican que la biosorción resulta más apropiada que los tratamientos convencionales examinados, en términos de eficiencia de remoción, incluso a valores de pH bajos. Los autores señalan que ciertas funcionalidades presentes en la superficie de las biomásas

estudiadas, atraerían y, subsiguientemente, capturarían las especies metálicas. Estas corresponderían, principalmente, a los grupos acetamida de la quitina, los grupos amino y fosfato de los ácidos nucleicos y amino, amido, imino, sulfuro y carboxilo de las proteínas.

Con respecto a la potencialidad de empleo de materiales lignocelulósicos como biosorbentes, las publicaciones existentes en la literatura son más restringidas. Walfwoyo et al. (1999) encontraron que la capacidad y selectividad evidenciadas por muestras de cáscaras de maní, sin pretratar y modificadas con diferentes agentes químicos (reactivos alcalinos, ácido cítrico y fosfórico), en la remoción de diversos iones metálicos pesados resulta comparable con la determinada para tres resinas de intercambio iónico comerciales.

Previamente, Holan y Volesky (1995) exploraron la biosorción de iones plomo, cadmio y níquel sobre aserrín de dos especies vegetales, *Tilia americana* y *Picea engelmannii*, sin pretratar y modificados químicamente. Los reactivos empleados en este último caso, con el fin de promover el entrecruzamiento de los grupos funcionales que integran la estructura de los materiales, fueron formaldehído, 1-cloro-2,3-epoxipropano, agentes oxidantes, como periodato e hipoclorito de sodio, o agentes fosforilantes, sulfoetilantes y carboximetilantes. Estos autores compararon la capacidad de biosorción de las muestras con la de una resina de intercambio iónico comercial; los resultados obtenidos indicaron que los ácidos glucurónicos, fosfatos, hidroxilos y sulfuros no estructurales son los grupos intervinientes en la captación de los metales, sugiriendo que la biosorción tiene lugar mediante un mecanismo de intercambio iónico.

Baig et al. (1999) analizaron la factibilidad de utilizar muestras de una especie vegetal, *Solanum elaeagnifolium*, sin pretratar y modificadas con NaOH, con el objeto de remover diversos cationes metálicos a partir de soluciones acuosas diluidas. El estudio comprende la determinación de la capacidad de biosorción del material, la influencia del pH sobre la misma, la cinética y algunas experiencias de desorción en medio ácido, similares a las descritas por Periasamy et al. (1994) para la regeneración de carbones activados. La biosorción de los metales resulta considerablemente dependiente del pH y tiene lugar, probablemente, en las paredes celulares de la planta.

Tiwari et al. (1997) probaron la biosorción de iones Pb (II) y Cr (III) en muestras de hojas de té y corteza de *Acacia arabica*, pretratadas con formaldehído y H₂SO₄. Gravitis et al. (1999) investigaron la capacidad y selectividad de diferentes maderas duras y blandas,

ligninas y aminoligninas comerciales, en la bioremediación de cobre y cromo, demostrando la importancia del grado de lignificación de los materiales sobre su performance. Más recientemente, Fiol et al. (2002) determinaron que los grupos funcionales asociados con la lignina, celulosa, proteínas y, principalmente, polifenoles de carozos de aceituna están involucrados en el proceso de biosorción de Cu (II), Ni (II), Cr (VI) y Cd (II).

II.2.2. Composición de los materiales lignocelulósicos

La biomasa vegetal se produce por fotosíntesis. Está formada por diferentes tipos de células muertas y vivas de las plantas. Las células vivas, como las que constituyen las hojas verdes, contienen proteínas en su protoplasma, considerable cantidad de agua en las vacuolas, que contribuyen a mantener su turgencia, y celulosa, hemicelulosa y lignina en las paredes de las células. El tejido que conforma la madera está compuesto por algunas células vivas (parénquima) y numerosas células muertas (prosénquima) dispuestas en varias capas y un material intercelular (laminilla media) (Shafizadeh y Chin, 1977).

Las paredes de las células están constituidas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de hemicelulosa y lignina, conformando sus tres principales componentes. Existen, además, algunas grasas e hidrocarburos (terpenos) solubles en éter y varios tipos de compuestos fenólicos, carbohidratos y proteínas que pueden solubilizarse en benceno, alcohol o agua. Este conjunto de compuestos se denomina genéricamente extractivos. Generalmente, las hojas y la corteza de los árboles contienen más extractivos y menos componentes de las paredes celulares que la madera (Shafizadeh, 1982).

A continuación, se describe detalladamente cada componente de la biomasa.

II.2.2.1. Celulosa

La celulosa es un polímero de unidades de d – glucosa ($C_6H_{10}O_5$) unidas entre sí mediante uniones glicosídicas; la glucosa es un azúcar de seis átomos de carbono (hexosa).

El polímero de celulosa se esquematiza en la Figura II.4.

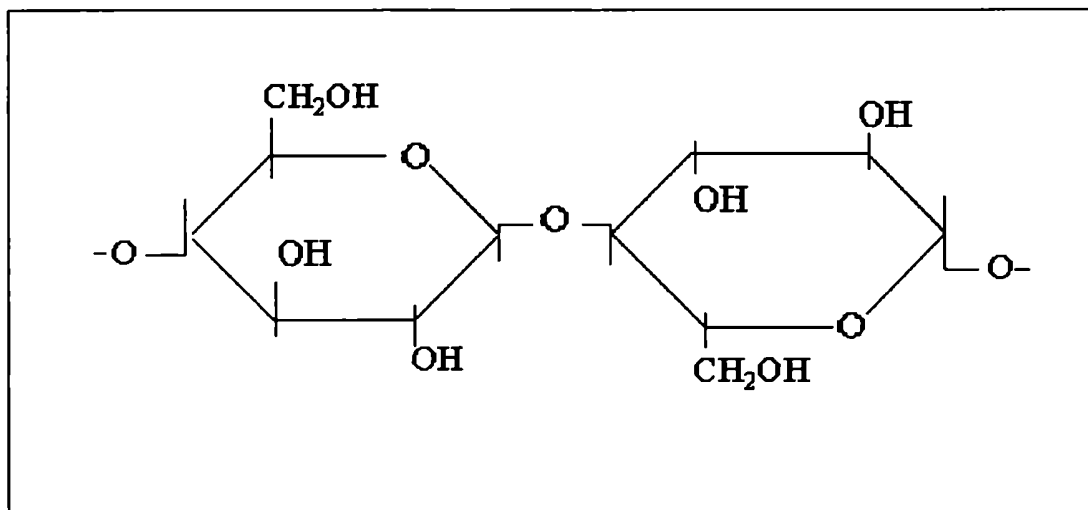


Figura II.4. Polímero de celulosa.

En la madera, este polímero se encuentra formando cadenas lineales de monómeros de peso molecular mayor que 10000 (Yaman, 2004). Estas largas cadenas se pueden enrollar o doblar pero, debido a las uniones glicosídicas, las mismas resultan rígidas. Las uniones hidrógeno, entre el hidrógeno del grupo hidroxilo y el oxígeno del anillo del monómero adyacente, contribuyen también a conferirles rigidez. Las largas cadenas lineales formadas se entrelazan en un arreglo al azar, conocido como celulosa amorfa. Asimismo, se disponen formando láminas que se unen por medio de fuerzas de Van der Waals y uniones puente de hidrógeno entre las cadenas. Estas láminas se unen entre sí conduciendo a arreglos cristalinos. Las uniones más débiles son glicosídicas C – O con una energía de unión de 50 Kcal. Evidencias experimentales, obtenidas mediante difracción de rayos X, indican que las regiones cristalinas están interrumpidas cada 600 Å por zonas amorfas. Esta disposición se repite en toda la longitud de la molécula de celulosa (Walker, 1993).

Entre las distintas especies de biomasa, la celulosa no varía, es decir, es un polímero de d - glucosa que sólo difiere en su grado de polimerización. La característica principal de la celulosa es su extrema insolubilidad en agua, si bien puede disolverse en ácidos sulfúrico, clorhídrico y fosfórico.

II.2.2.2. Hemicelulosas

En las paredes celulares, entrelazadas con la celulosa, existen otros polisacáridos denominados hemicelulosas. Estos muestran variaciones significativas en cuanto a composición y estructura entre las distintas especies biomásicas. Los monómeros que componen las hemicelulosas son: d - xilosa, d - glucosa, d - manosa, d - galactosa, l - arabinosa, ácido d - glucurónico y ácido 4 o - metil - d - glucurónico.

La mayoría de las hemicelulosas contienen de dos a cuatro y, ocasionalmente, hasta cinco a seis de estas unidades de hidratos de carbono. Los polímeros de hemicelulosas generalmente contienen de 50 a 200 unidades y exhiben una estructura ramificada, en lugar de lineal, como la que presenta la celulosa. El número y la proporción de monómeros diferentes presentes en las hemicelulosas (grado de heteropolimerización) determinan distintas propiedades físicas. La heteropolimerización disminuye la formación de zonas cristalinas y, en consecuencia, provoca que las hemicelulosas sean más solubles que la celulosa. La solubilidad también aumenta debido a las ramificaciones, que disminuyen las uniones hidrógeno intermoleculares, y al menor grado de polimerización de las hemicelulosas respecto a la celulosa. Las hemicelulosas son solubles en soluciones acuosas débilmente alcalinas. En la Figura II.5 se presenta la estructura molecular típica de la hemicelulosa.

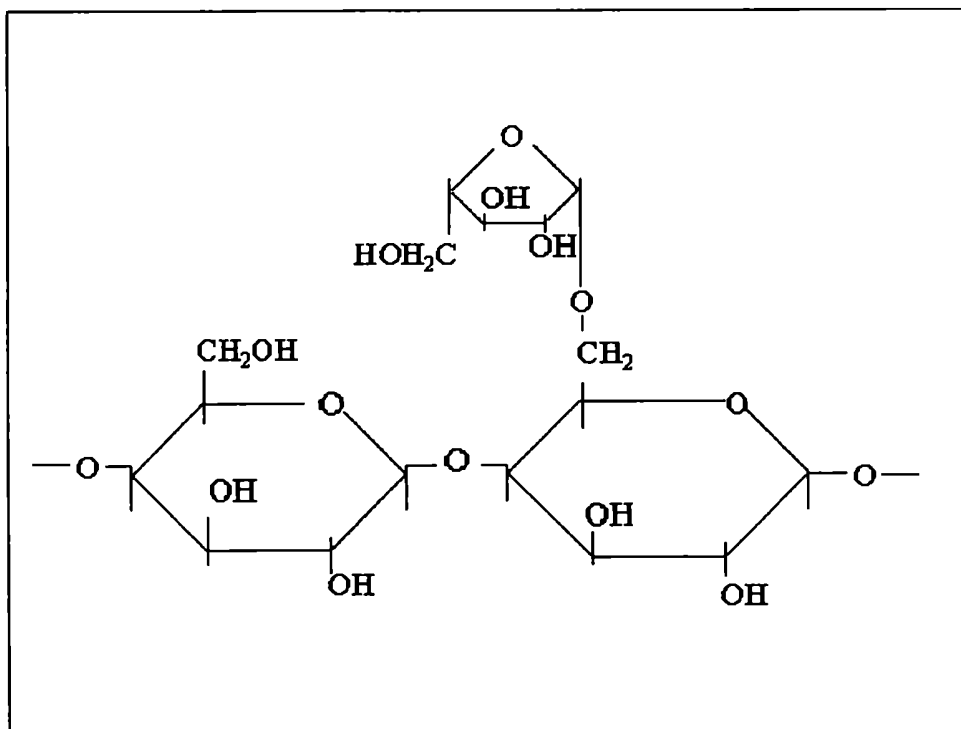


Figura II.5. Estructura molecular típica de la hemicelulosa

II.2.2.3. Lignina

Es un polímero tridimensional constituido por unidades fenilpropano. Su estructura exacta es desconocida, aunque se cuenta con información acerca de su reactividad química. Las unidades aromáticas le confieren características hidrofóbicas y su estructura tridimensional le otorga rigidez a la pared celular.

La lignina es el agente de adhesión de las fibras de celulosa, uniéndose a esta última por medio de uniones éter (Walker, 1993). Los estudios de la literatura indican que los monómeros p-hidroxifenilpropano, siringilpropano y guayacilpropano, se combinan para formar este polímero mediante distintos tipos de uniones que involucran anillos aromáticos

y grupos funcionales. En la Figura II.6, se representa esquemáticamente la estructura de la lignina correspondiente a una conífera (Goldstein, 1977).

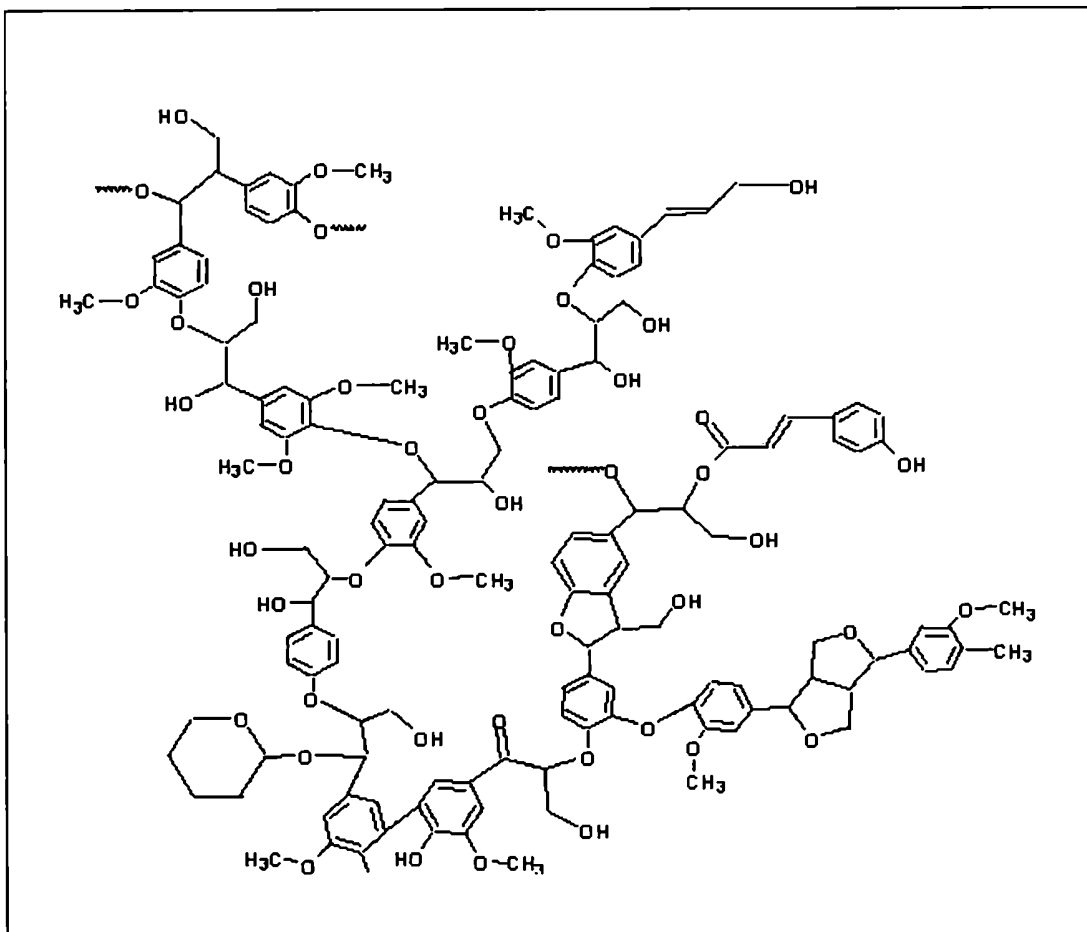


Figura II.6. Estructura de la lignina de una conífera.

II.2.2.4. Extractivos

Los extractivos están formados por sustancias derivadas de las células vivas tales como resinas, ácidos grasos, aceites volátiles como terpenos, sesquiterpenos y otros derivados oxigenados, pigmentos y carbohidratos como almidones, azúcares simples y ácidos orgánicos.

La cantidad y el tipo de extractivos presentes en la biomasa varían considerablemente dependiendo de cada especie particular.

II.2.2.5. Cenizas

El contenido de cenizas de la biomasa y la composición de las mismas también dependen del tipo de recurso. En la mayoría de las maderas, éste es del orden del 1 %; las cenizas se componen de CaO, K₂O, Na₂O, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, etc. El óxido de calcio representa el 50 % del total de las cenizas y el óxido de potasio el 20 %. Los análisis de trazas de metales indican la presencia de Al, Pb, Zn, Cu, Ti, Ni y Ta (Yaman, 2004).

II.2.2.6. Composición de diferentes recursos biomásicos vegetales

En la Tabla II.4 se presentan, a modo de ejemplo, los contenidos de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa), lignina y cenizas informados en la literatura para distintas muestras biomásicas.

Tabla II.4. Composición de diferentes muestras biomásicas vegetales.

Material	Holocelulosa ^a [%]	Lignina ^a [%]	Cenizas ^b [%]	Referencia
Semillas de uva	48	49	2.5	Petrov et al. (1994)
Carozos de cereza	55	40	0.9	Petrov et al. (1994)
Carozos de damasco	58	37	0.2	Petrov et al. (1994)

^a Base seca, libre de extractivos; ^b Base seca.

Continuación de la Tabla II.4.

Material	Holocelulosa ^a [%]	Lignina ^a [%]	Cenizas ^b [%]	Referencia
Maderas duras	75	19	0.4	Zanzi (1994)
Maderas blandas	71	28	0.3	Zanzi (1994)
Paja de trigo	76	16	5.5	Di Blasi et al. (1999)
Cáscaras de arroz	78	14	15.3	Di Blasi et al. (1999)
Carozos de aceituna	48	48	5.5	www.ecn.nl
Cáscaras de almendra	56	42	1.3	www.ecn.nl
Cáscaras de semilla de girasol	45	27	6.8	www.ecn.nl
Cáscaras de semillas de algodón	31	16	4.0	www.ecn.nl
Cáscaras de coco	42	36	3.1	www.ecn.nl

^a Base seca, libre de extractivos; ^b Base seca.

Los resultados de la Tabla II.4 indican que las cáscaras duras y carozos poseen, en general, los mayores contenidos de lignina, contrariamente a los materiales menos densos (paja de trigo, cáscaras de arroz y de semillas de algodón). Asimismo, las maderas duras presentan un menor contenido de lignina que las blandas. Por otra parte, los porcentajes de cenizas

resultan inferiores al 7 % en todos los casos, con excepción de las cáscaras de arroz (~ 15 %).

III. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta, en primera instancia, la descripción del precursor y del procedimiento empleado para su conversión en carbones activados mediante el proceso de activación química, usando ácido fosfórico como agente activante.

A continuación, se describen las metodologías aplicadas para la caracterización fisicoquímica y textural - morfológica del precursor y de los carbones activados sintetizados, como así también los fundamentos de las mismas.

Se detallan, luego, los ensayos batch realizados con el propósito de examinar la performance de los carbones activados obtenidos en la adsorción de iones metálicos pesados y compuestos orgánicos volátiles (COVs) a partir de soluciones acuosas diluidas de iones Cd (II) y Ni (II), benceno y tolueno, empleadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de este tipo de especies. Asimismo, se describen las experiencias llevadas a cabo con el fin de analizar la factibilidad de regeneración de los carbones activados agotados.

Finalmente, se describen los materiales lignocelulósicos seleccionados para el estudio de su potencial como biosorbentes de especies metálicas. Se detallan, luego, las metodologías aplicadas en la caracterización fisicoquímica de los mismos. Por último, se describen las experiencias realizadas con el fin de evaluar la capacidad de sorción de iones metálicos pesados de los biomateriales examinados, empleando, como modelo, soluciones acuosas diluidas de iones Cd (II) y Ni (II).

III. 1. PREPARACION DE CARBONES ACTIVADOS

III.1.1. Precursor: descripción y acondicionamiento

La preparación de los carbones activados se llevó a cabo empleando *Arundo donax l.* como materia prima o precursor. Esta planta perenne, perteneciente a la familia de las Gramíneas (*Poaceae*), está dotada de tallos altos, que superan los 5 metros, erguidos y huecos, divididos por nudos, que brotan en grupos a partir de un rizoma (tallo subterráneo).

Esta especie herbácea, vulgarmente conocida como Caña Brava, o Giant Reed en la literatura inglesa, crece velozmente, 50 cm por semana en promedio, y se propaga con gran facilidad en terrenos húmedos. Se cree que la misma es oriunda de Asia, si bien también se la considera una especie nativa en las regiones que circundan el mar Mediterráneo. Como resultado de su notoria capacidad de adaptación a una gran variedad de suelos, la misma se encuentra ampliamente diseminada en todo el mundo, principalmente en el norte de Africa, la región del Mediterráneo y América (Lewandoski et al., 2003).

Las plantas utilizadas en este trabajo se obtuvieron en un establecimiento agrícola ubicado en la provincia de Buenos Aires. Las cañas, libres de hojas y penachos, se cortaron, molieron y tamizaron, seleccionándose las fracciones con diámetro de partícula comprendido en el rango de 0.5 a 1.0 mm. La caracterización fisicoquímica y textural del material, conjuntamente con la correspondiente a los carbones activados, se presenta en los ítems sucesivos.

III.1.2. Equipo, procedimiento y condiciones de operación empleados

Se prepararon carbones activados a partir de la caña mediante el proceso de activación química empleando una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente activante. Este consta básicamente de tres etapas secuenciales: *impregnación* del precursor con el agente activante, *tratamiento térmico* en condiciones estrictamente controladas y *lavado*, destinado a eliminar el agente activante presente en el producto obtenido.

Impregnación

Se preparó una solución de H_3PO_4 de concentración 6.7 M (50% P/p), por dilución de H_3PO_4 14.7 M (85% P/p), de calidad analítica, con agua destilada.

En primer término, se realizaron ensayos preliminares a fin de determinar la relación másica ácido/ precursor (R) a emplear. Con este propósito, se prepararon carbones activados variando R entre 1 y 2.5. A partir de los mismos, y de algunos resultados obtenidos previamente, utilizando el mismo precursor (Vernersson et al., 2002), se infirió que el máximo desarrollo de las matrices porosas de los carbones

activados se alcanzaba con una R de 2. En consecuencia, ésta fue la R adoptada para la preparación de los carbones en el presente trabajo.

Para la síntesis de cada muestra de carbón activado se procedió como se detalla a continuación: se colocaron 100 g de precursor en un recipiente de vidrio y se agregaron, gradualmente, 300 ml de la solución de ácido, agitando con una varilla de vidrio hasta homogeneizar. El recipiente se tapó con una lámina fina de aluminio y se mantuvo durante 2 h en estufa a 110 °C, con el objeto de favorecer la impregnación de la muestra. Mediante experiencias adicionales se determinó que la realización del mismo procedimiento, a temperatura ambiente, requería un tiempo mínimo de 24 h para asegurar la absorción completa del ácido por la muestra.

Tratamiento térmico

En esta etapa se utilizó un reactor tubular de lecho fijo, construido en acero inoxidable, de 23 cm de longitud y 10 cm de diámetro. Este estaba provisto de dos tubos externos. Uno de éstos permitía la conexión a un sistema de alimentación, regulación y medición del flujo gaseoso; el otro posibilitaba la salida al exterior de los volátiles liberados durante el proceso, previo pasaje por un filtro y dilución con N₂, y la entrada de una termocupla, destinada a registrar la temperatura en el interior del reactor. En la Figura III.1 se presenta un esquema del equipo empleado.

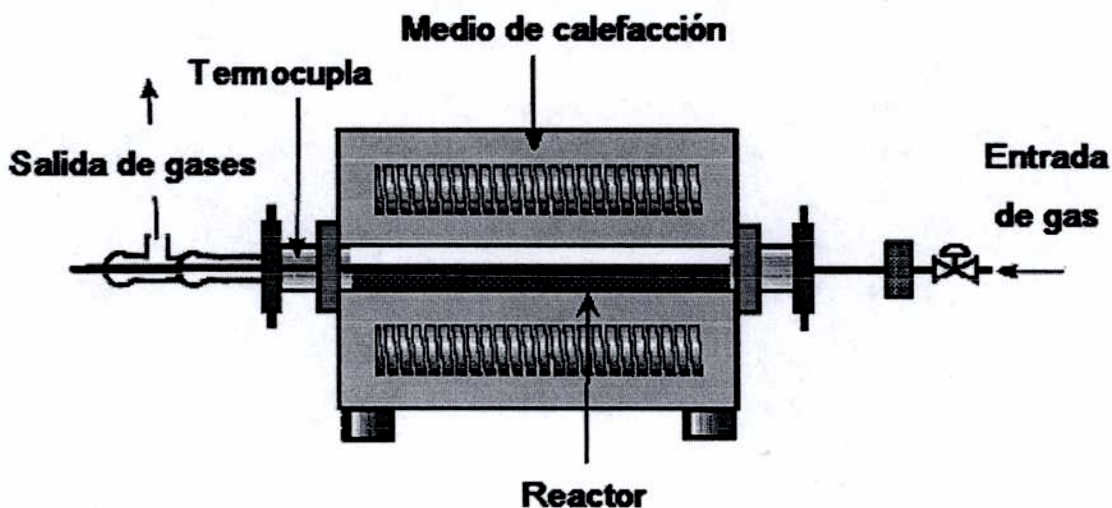


Figura III.1. Esquema del equipo empleado para el tratamiento térmico de las muestras de *Arundo donax* impregnadas con ácido fosfórico.

El precursor impregnado con el ácido se transfirió al reactor. Este se posicionó horizontalmente y se calefaccionó mediante un horno eléctrico, provisto de un controlador de temperatura programable. Se operó incrementando la temperatura a una velocidad de calentamiento de 3 °C/ min, desde temperatura ambiente y hasta alcanzar 500 °C. El sólido se mantuvo a esta temperatura durante 0.5 h y luego de ese lapso, se procedió a su enfriamiento, hasta temperatura ambiente. Este programa de temperaturas se seleccionó en función de los resultados obtenidos a partir de ensayos previos, en los que se trabajó variando la temperatura del tratamiento térmico (300 – 600 °C) o la duración del mismo, y en base a otros resultados publicados (Solum et al., 1995; Jagtoyen y Derbyshire, 1998; Blanco Castro et al., 2000; Vernersson et al., 2002).

La atmósfera involucrada en la etapa de tratamiento térmico se varió con el objeto de examinar su influencia sobre las características, eficiencia y selectividad adsorptiva de los carbones activados obtenidos. Se realizaron ensayos utilizando cuatro atmósferas diferentes. La activación se llevó a cabo en la atmósfera generada por el propio proceso dentro del reactor (atmósfera autogenerada), involucrando así a parte del aire del espacio libre del reactor luego de cargar la muestra impregnada y de los compuestos volátiles que se liberan a partir del sólido, o bajo flujo forzado (0.1 m³/ h) de diferentes gases, por separado: nitrógeno (N₂), dióxido de carbono (CO₂) o aire. Cada uno de éstos se hizo circular tanto durante la etapa de calentamiento como, posteriormente, durante el período de enfriamiento de las muestras, hasta alcanzar temperatura ambiente.

Lavado

El producto resultante de la etapa de tratamiento térmico se colocó en un embudo revestido internamente con una malla de acero inoxidable (44 µm) y se lavó añadiendo alícuotas de una solución alcalina (alrededor de 0.007 eq. KOH/ g precursor virgen).

Finalmente, se enjuagó reiteradamente, con agua destilada (~ 70 °C), hasta alcanzar un pH cercano al neutro (6 – 7) en las aguas de lavado.

Se realizó un ensayo cualitativo, siguiendo un procedimiento detallado en la bibliografía, con el propósito de constatar la ausencia de fosfatos en el sólido (Toles et al., 1999). Este consistió en agregar, aproximadamente, 50 ml de agua destilada a una pequeña muestra del carbón lavado. La suspensión resultante se calentó hasta ebullición

y, luego de unos segundos, se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Se agregaron, posteriormente, gotas de una solución de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) de concentración 0.08 M, preparada por disolución de la droga pura en agua destilada. La ausencia de un precipitado insoluble, correspondiente al fosfato de plomo, permitía confirmar la eficiencia del procedimiento de lavado. En caso contrario, el lavado con la base y subsiguiente enjuague debían repetirse hasta que el resultado del test del nitrato de plomo resultase definitivamente satisfactorio, puesto que la retención de fosfatos en el carbón activado impide el desarrollo completo de su estructura porosa. Asimismo, la ausencia de éstos resulta importante para las aplicaciones posteriores, ya que cuando el carbón se encuentra inmerso en solución, los fosfatos libres o débilmente unidos a la superficie del mismo pueden precipitar los iones metálicos presentes como fosfatos insolubles.

El carbón activado lavado se secó en estufa a 110 °C hasta alcanzar peso constante, evaluándose el rendimiento global del proceso de preparación (r) según:

$$r = 100 (m_f / m_o) \quad (\text{III.1})$$

donde m_o representa la masa del precursor virgen sometida al proceso de activación y m_f , la masa de carbón activado obtenido al final del mismo. Los rendimientos obtenidos en todos los casos resultaron de 37 a 41%. Todas las muestras se prepararon por duplicado.

Se designa con el acrónimo CA1 al carbón activado preparado en la atmósfera autogenerada, en tanto que las muestras sintetizadas bajo flujo de aire, CO_2 y N_2 se identifican como CA2, CA3 y CA4, respectivamente. Además, se denomina CC a un carbón activado comercial, fabricado por activación química de madera con H_3PO_4 y recomendado para el tratamiento del agua, que se utilizó a modo de referencia en los ensayos de adsorción.

III.2. CARACTERIZACION DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS

III.2.1. Caracterización fisicoquímica

III.2.1.1. Análisis próximo

Se llevó a cabo el análisis próximo de la caña *Arundo donax L.*, de los carbones activados preparados a partir de la misma y de la muestra del carbón activado comercial, con el fin de determinar el contenido de materiales volátiles, carbono fijo y cenizas de los mismos. Se procedió de acuerdo con las normas ASTM; los resultados se expresan en base seca.

III.2.1.1.i. Materiales volátiles (ASTM D-3175-77)

Se determinó el porcentaje de productos gaseosos liberados como consecuencia del calentamiento gradual de cada muestra en condiciones controladas, excluyendo el vapor de agua.

La muestra, libre de humedad (por secado en estufa a 110 °C hasta peso constante), se calentó en una mufla, bajo flujo de N₂ (50 ml/h), a una velocidad de calentamiento de 50 °C/min, desde temperatura ambiente hasta alcanzar 950 °C. Esta se mantuvo a dicha temperatura durante una hora; finalmente, se dejó enfriar bajo el flujo de N₂ hasta temperatura ambiente. Se calculó la pérdida porcentual relativa de peso, que corresponde a los materiales volátiles.

III.2.1.1.ii. Cenizas (ASTM D 2866-83(88))

La cantidad y composición de las cenizas de los carbones activados dependen del material empleado como precursor y del proceso de activación, y pueden incidir sobre su capacidad de adsorción (Rodríguez Reinoso, 2002). La determinación del contenido de cenizas de los carbones activados y del precursor se llevó a cabo como se

resume a continuación. Una muestra seca de cada sólido, de peso conocido, contenida en una cápsula de porcelana, se colocó en una mufla a 650 ($\pm$ 25) °C. A partir de las 3 h de tratamiento, la muestra se retiró periódicamente, se dejó enfriar en un desecador y se pesó. Este procedimiento se reiteró hasta registrar peso constante. El contenido de cenizas se expresó como porcentaje en peso de la muestra original.

III.2.1.1.iii. Carbono fijo

El contenido de carbono fijo se estimó por diferencia, según:

$$\text{Carbono fijo (base seca) [\%]} = 100 - \text{Volátiles [\%]} - \text{Cenizas [\%]} \quad (\text{III.2})$$

III.2.1.2. Análisis elemental

Este análisis se llevó a cabo con el objeto de determinar el contenido porcentual de carbono (C), hidrógeno (H), azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O) del precursor y de los carbones activados. Los resultados se expresan en base seca y libre de cenizas.

El análisis se realizó en un analizador elemental Carlo Erba EA 1108. El principio de funcionamiento del mismo se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra (oxidación flash), que convierte a todas las sustancias, orgánicas e inorgánicas, en productos de combustión. La mezcla de productos gaseosos circula a través de un lecho de catalizador de Cu, que remueve el exceso de oxígeno y reduce los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental. La mezcla resultante es arrastrada hacia una columna cromatográfica (Porapak PQS) que permite la separación de los componentes individuales, los cuales son eluidos como N₂, CO₂, H₂O y SO₂. El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica cuya señal alimenta un integrador que informa el tiempo de retención, el área de integración y el porcentaje de cada elemento. El contenido de oxígeno se obtiene por diferencia.

Se llevó a cabo una calibración previa, empleando BBOT (2,5 – Bis – (5 – ter – butil – benzoxazol – 2- il)- tiofeno) como estándar. Se obtuvieron los tiempos de retención y los porcentajes de los elementos para esta sustancia.

III.2.1.3. Determinación del contenido de fósforo

Se determinó el porcentaje de fósforo (P) en las cenizas de las muestras de los carbones activados de acuerdo con el procedimiento que describe la norma ASTM D 271-58, al que se le introdujo una ligera modificación concerniente, fundamentalmente, a la técnica analítica implementada. En las condiciones estipuladas para el análisis ($\text{pH} = 0.5$), se forma un complejo de fosfomolibdato de amonio de color amarillo; por reducción del mismo, se obtiene un complejo de color azul, cuya intensidad, que es proporcional a la concentración de fósforo, se mide aplicando una técnica espectrofotométrica.

En primer término, se obtuvieron las cenizas de las muestras de los carbones activados, siguiendo la norma ASTM D 2866-83(88) que se describe en el ítem III.2.1.1.ii. Las cenizas, cuya masa se registró previamente, se mezclaron con una solución de ácido clorhídrico (HCl) de concentración 5 M; la mezcla resultante se calentó, manteniendo la ebullición por 5 minutos; luego se filtró y la solución se llevó a 1 litro, añadiendo agua destilada.

Por otra parte, y a fin de construir la curva de calibración, se prepararon soluciones estándar de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), con una concentración de P comprendida en el rango de 5×10^{-6} a 3×10^{-5} M.

Además, se preparó una solución disolviendo 20 g de sulfato de metol (p-metilaminofenol, $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}$) en agua destilada, añadiendo 175 g de piro sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), disolviendo y llevando a 1 litro con agua destilada. A 20 ml de esta solución se añadieron 25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (1+1), 5 ml de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$) de concentración 0.5 M y 40 ml de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) de concentración 0.08 M. Se mezcló, sin llevar a volumen, obteniéndose la solución S. Todo este procedimiento se llevó a cabo bajo campana.

Luego, se procedió según se detalla a continuación: se agregaron 4.5 ml de la solución S a 25 ml de solución estándar o solución muestra (esta última convenientemente diluida). Se agitó y, posteriormente, se dejó estabilizar durante 20 minutos. La absorbancia se midió a 720 nm, contra agua destilada. Se determinó aparte el blanco de reactivos.

III.2.1.4. Determinación de la densidad aparente

Esta propiedad se determinó siguiendo el método propuesto por Ahmedna et al. (1997). Este consistió en llenar un tubo graduado de 10 ml, previamente tarado, con una muestra seca del sólido. El tubo tapado se golpeó repetidamente con el fin de apisonar el material del interior, minimizando su volumen, y finalmente se pesó. La densidad aparente se estimó como la relación del peso (g) con respecto al volumen (cm^3) del material.

III.2.1.5. Determinación del pH

El pH de un carbón activado se asigna al valor de pH que presenta la suspensión del mismo en agua en condiciones preestablecidas (JIS K 1474 – 1991).

Con el objeto de determinar el pH de los carbones activados, se contactó 1 g de muestra seca de cada uno de los mismos con 100 ml de agua destilada y se calentó suavemente hasta el inicio de la ebullición, prolongándose la misma durante 5 minutos. A continuación, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se llevó a 100 ml con agua destilada y se agitó para promover el mezclado. El valor de pH de las suspensiones resultantes se registró usando un pH-metro Orion 9107WP.

III.2.1.6. Determinación volumétrica de los grupos funcionales oxigenados de la superficie

Se empleó un procedimiento basado en el método de Boehm (1966, 1994), similar al propuesto por Toles et al. (1999), con el fin de determinar el contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables (GFOA) presentes en la superficie de las muestras de los carbones activados y del precursor. Estos comprenden, fundamentalmente, grupos carboxilos, fenoles, lactonas y carbonilos.

El método consiste en una serie de titulaciones volumétricas en las que se utiliza reactivos de distinta fuerza alcalina: hidróxido de sodio (NaOH), bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y etóxido de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$). El NaOH, una base fuerte en agua, capaz de

neutralizar ácidos con distinto potencial de ionización, se utilizó en la cuantificación de carboxilos, fenoles y lactonas. El carácter más débilmente alcalino del NaHCO_3 limita su acción a los átomos de hidrógeno fácilmente ionizables presentes en los ácidos relativamente fuertes, tales como los grupos carboxilos. El $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}$, que participa en diferentes reacciones de adición con carboxilos, fenoles, lactonas y carbonilos, se aplicó para el dosaje del total de estos grupos. De esta forma, la cantidad de grupos carbonilos presentes en la superficie se estimó como la diferencia entre los grupos titulados por el etóxido y aquellos determinados por el hidróxido de sodio, en tanto que el contenido de fenoles y lactonas se calculó substrayendo los grupos carboxilos de aquellos titulados con NaOH .

Para estas determinaciones, se contactaron 0.5 g de sólido con 50.0 ml de solución de concentración 0.05 N de etóxido, hidróxido o bicarbonato de sodio. Las suspensiones se agitaron durante 24 h a 28 °C y luego, se filtraron a través de membranas de nylon Magna, con diámetro de poro de 0.45 μm . Se tomaron alícuotas del filtrado de 10.0 ml, agregándose 15.0 ml de una solución de HCl 0.05 N, con el objeto de neutralizar la base que no hubiera reaccionado y prevenir posibles reacciones con el CO_2 atmosférico. Finalmente, estas soluciones se titularon por retorno con NaOH 0.05 N.

El contenido total de funcionalidades con características básicas de los carbones activados, es decir estructuras de tipo γ - pirona y sistemas de electrones π de sus planos basales (Carrasco – Marin, 1999), se determinó contactando 0.5 g de muestra con 50.0 ml de solución de concentración 0.05 N de HCl . Las suspensiones se agitaron durante 24 h, a 28 °C y luego, se filtraron, procediendo como se indicó para los GFOA. Posteriormente, se tomaron alícuotas del filtrado de 10.0 ml y éstas se titularon con NaOH 0.05 N.

Se llevaron a cabo triplicados de todos los ensayos, resultando la diferencia entre éstos, en todos los casos, menor que el 2%. Los resultados se informan empleando los valores promedio, como mequivalentes/g de muestra de carbón o precursor.

III.2.1.7. Análisis de la química superficial de los carbones activados por espectroscopía infrarroja

Se examinaron muestras de los carbones activados preparados en las diferentes atmósferas mediante espectroscopía infrarroja (IR). Este análisis permite complementar la identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados.

Cada muestra de carbón, finamente molido usando un mortero, se secó en estufa a 110 °C, hasta peso constante y se dejó enfriar en un desecador. Posteriormente, ésta se mezcló con bromuro de potasio (KBr) en una proporción de 1:100, prensando hasta obtener discos de aproximadamente 10 mm de diámetro. Sobre estos últimos, se registraron los espectros por transmitancia, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , usando un equipo Nicolet Magna IR 550. Antes de cada medición, se corrigió en forma automática la línea de base.

III.2.2. Análisis termogravimétrico del precursor virgen e impregnado

Con el propósito de examinar el efecto de la impregnación con H_3PO_4 sobre el comportamiento térmico de la caña *Arundo donax*, se llevaron a cabo experiencias mediante termogravimetría en condiciones no isotérmicas.

Los ensayos termogravimétricos se realizaron utilizando una termobalanza Netzsch STA 409 (Netzsh – Gerätebau, Selb/ Bayern, Germany), equipada con sistemas de alimentación y regulación de flujo gaseoso y de adquisición de datos, que permite registrar la pérdida de peso de la muestra, en función de la temperatura aplicada. De esta forma, se obtiene información sobre el comportamiento térmico del material expuesto al calentamiento.

Se emplearon muestras del precursor, *Arundo donax*, sin impregnar y muestras del mismo impregnadas. En este último caso, las muestras se trataron con H_3PO_4 , de concentración 6.7 M, según una R de 2, durante 2 h, a 110 °C. Se utilizaron fracciones de diámetro de partícula comprendido entre 37 y 45 μm . Se colocó, aproximadamente, 10 mg de muestra en la termobalanza y se calentó a una velocidad de 10 °C/min, desde

temperatura ambiente hasta 500 °C. Los análisis se realizaron bajo flujo de N₂ (100 cm³/min).

III.2.3. Caracterización textural – morfológica del precursor y los carbones activados

III.2.3.1. Determinación de las isothermas de adsorción de N₂

Se determinaron las isothermas de adsorción para el precursor, los carbones activados preparados y el carbón comercial, usando N₂ como adsorbato a -196 °C. A partir de las mismas, es posible obtener la información necesaria para calcular el área superficial específica y el volumen de poros de las muestras.

En primer término, las muestras se desgasaron en condiciones moderadas con el fin de no alterar sus propiedades superficiales: los sólidos secos se mantuvieron bajo circulación de una corriente de He, durante un tiempo mínimo de 3 h, a una temperatura de 110 °C.

La determinación de las isothermas se llevó a cabo en un instrumento Micromeritics modelo Gemini 2360. Este permite determinar el volumen de gas adsorbido a la temperatura del N₂ líquido en función de la presión de equilibrio. El gas fluye hacia dos recipientes: uno de ellos contiene la muestra, previamente desgasada y pesada, y el otro, un material inerte, que se emplea como referencia. La velocidad de suministro del adsorbato al portamuestras se halla condicionada por la celeridad con que la muestra lo adsorbe. A medida que ésto ocurre y la presión decrece en el portamuestras, un servomecanismo actúa continuamente restableciendo la igualdad de presiones entre el portamuestras y el recipiente que contiene el material de referencia, enviando más gas al primero. Antes del inicio de las corridas, se estableció el rango de presiones de trabajo y el número de puntos de la isoterma.

III.2.3.2. Caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de los carbones activados obtenidos a partir de la caña *Arundo donax* usando diferentes atmósferas de activación, CA1, CA2, CA3, CA4, y una muestra del precursor se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El funcionamiento del microscopio electrónico se basa en la emisión de electrones, producidos por un cátodo de tungsteno, calefaccionado a alrededor de 2700 K, y la detección de las señales provenientes de la interacción de los mismos con la muestra. La imagen de la micrografía se obtiene secuencialmente, punto a punto, desplazando el haz de electrones primarios sobre la superficie de la muestra y se reconstruye usando la señal generada por el detector de los electrones secundarios, emitidos nuevamente por la muestra.

El objeto de este análisis fue visualizar las características morfológicas de cada sólido y los cambios estructurales producidos en el precursor por la activación. En primer término, cada muestra, libre de humedad, se adhirió, usando cinta bifaz, a la superficie de un taco metálico con un diámetro de 12.7 mm. Luego, se sometió a un proceso de metalizado con oro – paladio, en un metalizador Termo VG Scientific SC 7620. Finalmente, se obtuvieron las micrografías empleando un microscopio Philips serie XL, modelo 30, controlado mediante el software Análisis, de interfase gráfica, que opera bajo condiciones de alto vacío. Las muestras se observaron con magnificaciones de 80, 300 y 1000 aumentos.

III.3. ENSAYOS DE LA PERFORMANCE DE LOS CARBONES ACTIVADOS EN LA ADSORCIÓN DE BAJAS CONCENTRACIONES DE IONES METALICOS PESADOS Y COMPUESTOS ORGANICOS VOLATILES

III.3.1. Iones metálicos pesados

III.3.1.1. Adsorbatos y métodos analíticos

Se exploró la capacidad de adsorción de iones metálicos pesados de los carbones activados preparados y del carbón activado comercial usando, como modelo, soluciones acuosas diluidas de iones cadmio (Cd (II)) y níquel (Ni (II)). Estos se seleccionaron debido a su recurrente presencia en los ecosistemas acuáticos y a su impacto medioambiental negativo.

Se prepararon soluciones patrón, de concentración 1.7×10^{-2} M, mediante la disolución de Cd (NO₃)₂.4H₂O y Ni (NO₃)₂.6H₂O en agua destilada, utilizando reactivos de calidad analítica (Carlo Erba y Merck, respectivamente). Se prepararon soluciones modelo (estándares), de concentración comprendida entre 4×10^{-5} y 1.7×10^{-3} M, por dilución de las soluciones patrón.

*** Determinación de la concentración de iones Cd (II)**

La concentración de iones Cd (II) en solución se determinó usando un electrodo de ion selectivo Cole – Parmer 27502-07 conectado a un pH-metro – voltímetro Orion modelo 290 A. Este posibilita trabajar en un amplio rango de pH (2 - 12), siendo sus límites de detección superior e inferior de 0.1 y 1×10^{-7} M, respectivamente. La reproducibilidad que se alcanza es de ± 2 %, independientemente de la concentración.

Se emplearon soluciones estándares de Cd (II) para calibrar el equipo (operación requerida con intervalos de 2 h). La fuerza iónica de los estándares y las muestras se fijó en un valor alto y constante, usando una solución de NaNO₃ 5 M (2.0 ml de la misma cada 100 ml de estándar o muestra).

Durante las mediciones, las soluciones se agitaban en forma suave y constante mediante un agitador magnético.

* Determinación de la concentración de iones Ni (II)

La concentración de iones Ni (II) en solución se determinó siguiendo la norma ASTM D 1886-65. Esta se basa en la formación de un complejo color rojo de Ni con dimetilglioxima amoniacal ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$) en presencia de I_2 . La intensidad del color, proporcional a la concentración, se evaluó mediante espectrofotometría.

Se prepararon soluciones estándar de concentración comprendida en el rango de 1.7×10^{-7} a 8.5×10^{-5} M, con el propósito de construir la curva de calibración.

El siguiente procedimiento se llevó a cabo bajo campana y se aplicó a las soluciones estándar y a las muestras:

Se colocaron 5.0 ml de cada estándar o muestra en dos matraces de 25 ml, añadiéndose 1.0 ml de citrato de amonio ($\text{C}_6\text{NO}_7\text{H}_{11}$) de concentración 2.7 M, con el fin de eliminar las interferencias causadas por el hierro, y 0.5 ml de una solución de I_2 (en KI) de concentración 0.05 M. Se agregó 5.0 ml de una solución de amoníaco (NH_3), de concentración 6.7 M, en uno de los matraces, se llevó a volumen con agua destilada y se dejó estabilizar durante 10 minutos; esta solución se empleó como referencia. En el otro matraz, se agregó 5.0 ml de solución amoniacal de dimetilglioxima ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) de concentración 0.01 M, se llevó a volumen y también se dejó estabilizar 10 minutos. La absorbancia de las soluciones se registró a 530 nm. Se alcanzó una reproducibilidad de ± 0.5 %.

III.3.1.2. Condiciones experimentales y procedimientos para los ensayos de adsorción de los iones metálicos

Las experiencias de adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II), individualmente, para los carbones activados preparados en las diferentes atmósferas y la muestra de carbón activado comercial se llevaron a cabo en modo batch y condiciones preestablecidas.

Para todas las muestras de carbón, se emplearon las fracciones con un diámetro promedio de partícula de 325 μm . Se utilizó un shaker Cat S50 (hand – motion), con el fin de agitar los sistemas adsorbato – adsorbente y los blancos, contenidos en

erlenmeyers de vidrio herméticamente cerrados, a 500 rpm (el equipo posibilita trabajar hasta 800 rpm).

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura constante, 28 ± 1 °C, usando un baño Lauda Ecoline Re 212, con circulación externa.

Las experiencias se realizaron a pH inferior a 8.4 para los iones Cd (II) y 7.8 para los iones Ni (II), puesto que a valores superiores comienza la precipitación de los hidróxidos metálicos (para las máximas concentraciones de metal empleadas durante el presente estudio).

En algunos trabajos de la literatura, referidos a la adsorción de iones metálicos empleando carbones activados obtenidos a partir de precursores lignocelulósicos y/o muestras de tipo comercial (Periasamy y Namasivayam, 1994; Seco et al., 1997), se señala que la máxima adsorción de Cd (II) se alcanza a valores de pH superiores a 4, en tanto que el pH óptimo para la remoción de Ni (II) se encuentra en el rango de 5 a 7. De acuerdo con estos antecedentes, los ensayos de adsorción para ambas especies metálicas se llevaron a cabo a pH 5.8. No se requirió el uso de soluciones buffer: el pH de las suspensiones se registró al inicio y al final de cada experiencia, constatándose que el mismo permanecía prácticamente invariable, incluso para las máximas dosis de adsorbente empleadas; en estos casos, la variación no excedía ± 0.3 unidades de pH (con respecto al pH original) y, por lo tanto, su incidencia sobre la eficiencia adsorptiva de los carbones activados resultaba despreciable.

Todas las experiencias se llevaron a cabo para valores de pH de 5.8 y temperatura de 28 °C, con excepción de aquellas en las que se examinó, específicamente, la influencia de estas variables sobre la adsorción de los iones metálicos.

Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se filtraron a través de membranas de nylon, con diámetro de poro de 0.45 μm , y se determinó la concentración de equilibrio en solución de las especies metálicas, de acuerdo con los métodos analíticos que se describen en el ítem III.3.1.1.

La cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de carbón (q_e) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_e = (C_o - C_e)/D \quad (\text{III.3})$$

donde C_0 y C_e representan las concentraciones inicial y de equilibrio del adsorbato en solución, respectivamente, y D , la dosis de adsorbente empleada. Ambas concentraciones se expresan en unidades molares, en tanto que D , en g/l.

Asimismo, se realizaron blancos de adsorción para los filtros y recipientes utilizados, omitiendo alternativamente en este último caso, el adsorbato, el adsorbente y ambos.

Se llevaron a cabo duplicados de todas las experiencias, resultando la diferencia entre éstos, menor que el 3%, para todos los sistemas investigados. Los resultados se informan empleando los valores promedio.

III.3.1.3. Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo monosoluto

III.3.1.3.i. Ensayos comparativos de la capacidad de adsorción de los carbones activados

Se examinó la performance de las muestras de los diferentes carbones preparados y del carbón comercial en la remoción de metales pesados, contactando diferentes masas de adsorbente con 100 ml de las soluciones acuosas modelo de Cd (II) y Ni (II) con una concentración de 1.8×10^{-4} y 3.4×10^{-4} M, respectivamente. Las suspensiones se sometieron a agitación durante un período suficientemente prolongado (24 h) para asegurar condiciones de equilibrio, tal como se verificó a través de ensayos preliminares en los que se evaluó el comportamiento de todos los sistemas en estudio para diferentes tiempos de contacto prolongados.

A partir de estas experiencias, se seleccionó el carbón activado que presentó la mejor performance en la eliminación de los iones metálicos para llevar a cabo los ensayos que se describen a continuación.

III.3.1.3.ii. Ensayos cinéticos

Se llevaron a cabo experiencias destinadas a examinar la evolución temporal de la concentración del adsorbato en solución; las mismas permitieron establecer el tiempo de contacto mínimo requerido para alcanzar condiciones de equilibrio.

Se prepararon sistemas constituidos por 0.1 g de carbón cada 100 ml de solución del ion, Cd (II) o Ni (II), de concentración inicial comprendida entre 4.5×10^{-5} y 1.7×10^{-3} M. Se mantuvieron las condiciones de temperatura y pH mencionadas previamente.

A partir de ensayos preliminares en los que se varió la velocidad de agitación de las muestras y el diámetro de partícula del adsorbente, se constató que, para aquellos explicitados (500 rpm y 325 μ m, respectivamente), las resistencias a las transferencias de materia externa e intrapartícula resultaban despreciables.

Para cada concentración inicial, se prepararon varios sistemas adsorbato-adsorbente (8 a 9). Sucesivamente y a intervalos de tiempo convenientemente establecidos, las suspensiones se filtraron, a través de membranas de nylon Magna, con diámetro de poro de 0.45 μ m, y se determinó la variación de la concentración de cadmio o níquel en la solución mediante las técnicas analíticas especificadas en el ítem III.3.1.1.

La cantidad de soluto adsorbida en cada tiempo (t), por unidad de masa de carbón (q_t), se calculó de acuerdo con:

$$q_t = (C_o - C_t)/D \quad (\text{III.4})$$

donde C_t representa la concentración de soluto remanente en solución en el tiempo t.

III.3.1.3.iii. Isotermas de adsorción

Se determinaron las isotermas de adsorción de las especies metálicas sobre el carbón activado seleccionado, usando dosis de muestra de 0.1 g/ 100 ml de solución de Cd (II) o Ni (II), por separado, de concentración inicial comprendida en el rango de 4.5×10^{-5} a 1.7×10^{-3} M. Las muestras se sometieron a agitación, a temperatura constante (28 °C), durante el tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, establecido a partir de los ensayos cinéticos.

III.3.1.3.iv. Efecto del pH inicial de la solución

Se examinó la influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los iones metálicos para el carbón activado seleccionado. Los ensayos se realizaron a 28 °C, empleando soluciones de Cd (II) y Ni (II) con una concentración de 1.8×10^{-4} y 3.4×10^{-4} M, respectivamente. El pH de las soluciones se ajustó entre 1 y 7.8 usando gotas de HNO₃ e NaOH. El contacto adsorbato – adsorbente se prolongó hasta alcanzar condiciones de equilibrio, tal como se constató a través de ensayos preliminares.

III.3.1.3.v. Efecto de la temperatura

Se evaluó la influencia de la temperatura del sistema sobre la adsorción de Cd (II) y Ni (II) en el equilibrio. La temperatura se varió en el rango de 6 a 45 °C y se usaron soluciones con una concentración de 1.8×10^{-4} y 3.4×10^{-4} M, respectivamente. Tanto el pH (5.8), como las restantes condiciones experimentales, se mantuvieron constantes.

III.3.1.4. Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo bisoluto

Se exploró la competencia entre los iones metálicos por los sitios de adsorción del carbón activado, empleando la muestra que presentó la mejor performance en la remoción de las especies metálicas individuales. Se llevaron a cabo experiencias usando dosis de 0.1 g y 0.05 g de adsorbente cada 100 ml de solución, con una concentración de Ni (II) de 1.8×10^{-4} M y concentraciones variables de Cd (II), comprendidas en el rango de 9.0×10^{-6} a 3.6×10^{-4} M. Se emplearon la metodología y condiciones experimentales aplicadas en los ensayos de determinación de las isothermas de adsorción a partir de soluciones monosoluto.

III.3.2. Compuestos orgánicos volátiles

III.3.2.1. Adsorbatos y métodos analíticos

Para este estudio, se seleccionaron dos compuestos orgánicos volátiles (COVs) de escasa polaridad: benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8). La contaminación de los ecosistemas con estas especies aromáticas resulta altamente peligrosa debido a sus efectos carcinogénicos para los seres vivos, entre ellos, los humanos. Cabe destacar que, todos los procedimientos que involucraron el empleo de estos compuestos se realizaron bajo estrictas normas de seguridad (International Chemical Safety Cards, ICSC 0015 y ICSC 0078)

Se prepararon soluciones patrón de benceno y de tolueno con una concentración máxima de 2.5×10^{-3} M, mediante la dilución de los reactivos puros (Merck) en agua destilada. La preparación de estas soluciones se llevó a cabo bajo campana. Las soluciones resultantes, previa homogenización por inversión reiterada de los matraces, se guardaron en recipientes de vidrio herméticos, provistos de contratapas de teflón, y se dejaron estabilizar durante una noche, almacenándose en heladera.

* Determinación de la concentración de benceno y tolueno

La concentración de los COVs en solución se determinó empleando un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem CG, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna empacada Super Q 80/100 (6 ft x 1/8" SS).

Se llevaron a cabo ensayos preliminares, variando la temperatura del inyector, del horno y del detector, con el objeto de establecer las condiciones de operación más favorables para la determinación de la concentración de benceno y tolueno, en soluciones individuales, y la resolución de mezclas [benceno + tolueno].

Las condiciones de operación escogidas, para las que se obtuvo una respuesta lineal (área integrada = f (concentración)) para un rango de concentraciones comprendido entre 1×10^{-6} y 3×10^{-3} M (tomando 1, 5, o 10 μ l de solución estándar o muestra) fueron las siguientes:

temperatura del inyector = 200 °C

temperatura del horno = 180 °C

temperatura del detector = 250 °C

El equipo se calibró diariamente, utilizando soluciones estándar cuya concentración se hallaba comprendida en el rango de trabajo señalado.

III.3.2.2. Condiciones experimentales y procedimientos para los ensayos de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles

Se realizaron experiencias de adsorción de benceno y tolueno similares a las descritas anteriormente para los iones metálicos. Se introdujeron ciertas variaciones con respecto a las condiciones experimentales empleadas para las especies metálicas debido, fundamentalmente, a la naturaleza volátil y escasa solubilidad en agua de los compuestos orgánicos utilizados.

La agitación de los sistemas adsorbato – adsorbente se llevó a cabo a 500 rpm, a una temperatura de 18 ± 1 °C. Se utilizaron tubos de vidrio, provistos de tapas de teflón, con sistema de cierre hermético, de rosca, empleando volúmenes de la solución de adsorbato tal que se minimizara el espacio libre en dichos recipientes. Estos recaudos se tomaron con el objeto de evitar pérdidas de los adsorbatos por fenómenos ajenos a la adsorción (difusión en plásticos o gomas y volatilización). Las experiencias destinadas a examinar la incidencia de la temperatura sobre la adsorción de los COVs se realizaron en un rango de temperaturas más estrecho (8 – 28 °C) que en el caso de los iones Cd (II) y Ni (II).

Para todas las muestras de carbón, se emplearon las fracciones de diámetro de partícula promedio de 100 μm . El pH de las soluciones se mantuvo en 5.8, tal como para los ensayos de adsorción de los iones metálicos, sin que fuera necesario el agregado de buffers adicionales. El efecto del pH sobre la adsorción de los compuestos aromáticos se exploró en ensayos específicos.

Los adsorbentes se separaron de la solución por decantación. La concentración residual de benceno o tolueno se analizó inmediatamente en el sobrenadante por cromatografía gaseosa, como se indicó en el ítem III.3.2.1. La cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de carbón (q_e) se calculó mediante la ecuación (III.3).

Se realizaron blancos de adsorción como control, omitiendo alternativamente el adsorbato, el adsorbente y ambos. Se constató también que no existieran pérdidas de soluto debidas a volatilización durante el manipuleo de las muestras.

Todas las experiencias se llevaron a cabo por duplicado; las diferencias entre éstas resultaron menores al 3% para todos los sistemas investigados.

III.3.2.3. Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo monosoluto

III.3.2.3.i. Ensayos comparativos de la capacidad de adsorción de los carbones activados

Se estudió en forma comparativa la performance de los carbones obtenidos a partir de *Arundo donax* bajo las diferentes atmósferas y de la muestra comercial, en la adsorción de benceno y tolueno. Los ensayos se realizaron empleando dosis de muestra de 0.2 g/ 100 ml de solución de benceno y tolueno, de concentración inicial 1×10^{-3} M. A partir de experiencias previas, realizadas a diferentes tiempos de contacto prolongados, se verificó que en un período de 6 h se alcanzaba el equilibrio para todos los sistemas.

Las experiencias que se describen a continuación se llevaron a cabo utilizando muestras del carbón activado preparado que presentó la mejor performance en la remoción de los compuestos orgánicos.

III.3.2.3.ii. Ensayos cinéticos

Con el objeto de establecer el tiempo de contacto mínimo necesario para alcanzar el equilibrio, se siguió un procedimiento similar al detallado para los iones metálicos; las condiciones experimentales empleadas fueron las siguientes:

dosis de muestra = 0.2 g/ 100 ml.

rango de concentración inicial de soluto examinado = 1.6×10^{-4} a 2.5×10^{-3} M.

Además, a partir de experiencias adicionales, en las que se emplearon velocidades de agitación superiores a 500 rpm y diámetros de partícula inferiores a 100 μm , se constató que, para dichas condiciones, las resistencias a la transferencia de materia externa e intrapartícula resultaban despreciables.

III.3.2.3.iii. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de los COVs se determinaron a 18 °C para el carbón activado seleccionado mediante el procedimiento denominado de “*bottle – point*” (Chatzopoulos y Varma, 1993). Se emplearon diferentes dosis de muestra (0.05 a 1.5 g/100 ml) y una solución con una concentración inicial de benceno o tolueno de 1×10^{-3} M.

Las suspensiones se agitaron durante 6 h, comprobándose que en ese lapso se alcanzaba el equilibrio para todos los sistemas estudiados.

III.3.2.3.iv. Efecto del pH inicial de la solución

La influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los COVs, en condiciones de equilibrio, se investigó a 18 °C. En estos ensayos se utilizaron soluciones de benceno y tolueno de concentración 1×10^{-3} M y dosis de adsorbente de 0.2 g/100 ml. El pH se varió en el rango de 2 a 11 mediante el agregado de gotas de HNO_3 o NaOH .

III.3.2.3.v. Efecto de la temperatura

Con el propósito de evaluar la influencia de la temperatura, se realizaron ensayos empleando dosis de muestra de 0.2 g/100 ml de solución y una concentración inicial de los adsorbatos de 1×10^{-3} M. El pH de las soluciones se mantuvo en 5.8, mientras que la temperatura de los sistemas se varió entre 8 y 28 °C. El contacto adsorbato – adsorbente se prolongó durante 6 h, comprobándose que en ese lapso se alcanzaba el equilibrio para

todos los sistemas analizados. Se realizaron blancos sin adsorbente, constatándose que no existían pérdidas de adsorbato por volatilización del mismo.

III.3.2.4. Experiencias de adsorción a partir de soluciones modelo bi y trisoluto

Se examinó la adsorción competitiva entre benceno y tolueno, empleando el carbón activado que exhibió la mejor performance en la eliminación de los COVs a partir de soluciones individuales (ítem III.3.2.3.i.) y una solución bisoluto (benceno + tolueno) con una concentración de 1×10^{-3} M de cada especie.

Además, se exploró la performance de los carbones activados en la remoción de los compuestos orgánicos en presencia de un metal pesado. Para estas experiencias, se utilizaron muestras del carbón activado más eficiente en la remoción de los COVs y de aquel que presentaba la mejor performance en la eliminación de los iones metálicos (ítem III.3.1.3.i.). Las muestras se contactaron con una solución de benceno, tolueno e iones Ni (II), presentes cada uno de ellos en la misma concentración 1×10^{-3} M. Por otra parte, y con fines comparativos, se contactaron muestras de ambos carbones con una solución individual de Ni (II), de concentración 1×10^{-3} M.

En todos los casos, se utilizaron dosis de 0.2 g de carbón cada 100 ml de solución. Se operó en las condiciones experimentales (pH, temperatura, etc.) ya explicitadas para la determinación de las isothermas de adsorción de benceno o tolueno individuales (ítem III.3.2.3.iii), verificándose condiciones de equilibrio para un tiempo de contacto de 7 h para todos los sistemas estudiados.

La variación relativa porcentual de la capacidad adsorptiva de los carbones activados para un determinado adsorbato, presente en una solución bisoluto [benceno + tolueno] o trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)], con respecto a su capacidad para la remoción de dicho adsorbato a partir de una solución monosoluto ($\Delta q_{eC\%}$), se calculó según:

$$\Delta q_{eC\%} = 100 (q_e^{\text{mono}} - q_e^{\text{comp}}) / q_e^{\text{mono}} \quad (\text{III.5})$$

donde q_e^{mono} representa la cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de carbón, a partir de una solución monosoluto, y q_e^{comp} , la cantidad adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de carbón, a partir de la solución bisoluto o trisoluto.

III.4. EXPERIENCIAS DE REGENERACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS AGOTADOS

Con el propósito de evaluar la factibilidad de recuperar los carbones activados agotados, se llevaron a cabo ensayos de desorción basados en tratamientos químicos y térmicos.

Las etapas involucradas en estos ensayos fueron las siguientes:

- Primer ciclo de adsorción: carga de los carbones activados vírgenes con las especies metálicas y/ u orgánicas.
- Desorción de las especies metálicas y/ u orgánicas mediante tratamientos químico o térmico.
- Caracterización textural de los carbones activados recuperados.
- Segundo ciclo de adsorción: determinación de la eficiencia del tratamiento regenerativo en base a la capacidad adsorptiva exhibida por los carbones activados recuperados.

Primer ciclo de adsorción

* Se contactaron muestras del carbón activado que presentó la mejor performance en la remoción de las especies metálicas, con soluciones individuales de los iones Cd (II) y Ni (II), de concentración inicial de 7×10^{-4} M. Se usaron dosis de carbón de 0.1 g cada 100 ml de solución. Se aplicaron los procedimientos y las condiciones experimentales que se describieron para el estudio de la adsorción de los iones metálicos en el equilibrio a partir de soluciones monosoluto (ítem III.3.1.2).

* Se contactaron muestras del carbón activado más eficiente en la remoción de los compuestos orgánicos estudiados, con soluciones de benceno y tolueno (por separado) de concentración 1×10^{-3} M. Se utilizaron dosis de carbón de 0.2 g cada 100 ml de solución. Los procedimientos y las condiciones experimentales fueron aquellas

empleadas en el estudio de la adsorción de los COVs en el equilibrio a partir de soluciones monosoluto (ítem III.3.2.2).

Una vez asegurado el equilibrio, las muestras de los carbones activados, cargados con los distintos adsorbatos, se separaron de la solución por decantación. Las muestras de carbón activado remanentes en los recipientes se lavaron, agregando agua destilada y agitando manualmente, y luego se separaron por decantación. Tanto la solución de adsorbato (remanente luego de la adsorción) como las aguas de lavado, se filtraron al vacío, empleando un crisol filtrante de vidrio con disco de vidrio fritado en la base, previamente tarado. Posteriormente, el crisol se secó en estufa durante una noche, a 110 °C, y se pesó, con el objeto de cuantificar las pérdidas de carbón activado que eventualmente pudieran producirse durante las operaciones mencionadas. De esta manera, se determinó, indirectamente, la masa de sólido disponible para los subsiguientes ensayos. En todos los casos, la diferencia entre el peso del crisol registrado antes y después de su uso resultó despreciable con respecto a la masa de carbón empleada en las experiencias.

Desorción de las especies metálicas y/u orgánicas

Se realizaron las experiencias que se detallan a continuación con el propósito de desorber los distintos solutos a partir de los carbones activados mediante tratamientos químico y térmico.

* Las muestras de los carbones cargados con los iones Cd (II) o Ni (II) se sometieron a un *tratamiento químico*. Los carbones se contactaron con HCl de concentración 0.15 M, según una relación de 0.2 g de sólido cada 100 ml de solución y se agitaron durante 12 h, a 28 °C. Este tiempo resultaba suficiente para alcanzar condiciones de equilibrio, como se verificó al prolongar el contacto durante 24 y 48 h.

* Las muestras de los carbones activados empleados en la remoción de benceno o tolueno se sometieron a un *tratamiento térmico*. Este se llevó a cabo en un degaseador Flow – Prep 060 (Micromeritics), operando bajo campana. El equipo consta de seis celdas calefactoras que permiten el calentamiento homogéneo y controlado de las muestras (hasta 400 ± 5 °C). Asimismo, éste cuenta con un sistema que posibilita la alimentación y regulación del flujo de un gas. El calor promueve la desorción de los adsorbatos, en tanto que el flujo de un gas inerte proporciona una

atmósfera libre de oxígeno y arrastra los compuestos eliminados a partir de la superficie de los carbones fuera de los tubos ocupados por las muestras. Con el propósito de retener los COVs removidos se colocó, a la salida del equipo, un filtro de carbón activado. Cabe señalar, sin embargo, que la cantidad máxima de tolueno y benceno emitidos (y retenidos en el filtro) no superó los 0.078 y 0.056 mmoles, respectivamente.

Las muestras se mantuvieron a 120 °C bajo flujo de N₂ (20 cm³/ min), durante períodos de 2 a 6 h, con el fin de establecer el tiempo mínimo requerido para la regeneración de los carbones.

Caracterización textural de los carbones activados recuperados

Se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ (-196 °C) en la forma convencional (ítem III.2.3.1) para las muestras de los carbones activados recuperados, con el propósito de evaluar los posibles cambios inducidos por los tratamientos químico y térmico sobre las propiedades superficiales de los sólidos.

Segundo ciclo de adsorción

La eficiencia de los dos tratamientos aplicados se examinó a través de un segundo ciclo de adsorción:

* Las muestras de carbón activado, provenientes del tratamiento químico con ácido, se dejaron sedimentar. Se decantó la solución y luego, ésta se filtró, aplicando vacío, a través de un crisol filtrante de vidrio con disco de vidrio fritado en la base, previamente tarado. La concentración de los iones metálicos desorbidos en esta solución se determinó usando las técnicas analíticas especificadas en el ítem III.3.1.1. Los carbones se enjuagaron reiteradamente con agua destilada. La operación se repitió hasta obtener un pH aproximadamente neutro en la suspensión resultante. El líquido proveniente de esta operación se transvasó y luego se filtró empleando el crisol mencionado. Finalmente, éste se secó en estufa a 110 °C, y se pesó. Se calculó la masa de carbón disponible para la siguiente experiencia como la diferencia entre la masa del crisol antes y después de su uso. La misma se contactó con la solución de cadmio o níquel, de concentración inicial 1.7×10^{-4} y 7×10^{-4} M, empleando un dosaje de 0.1 g cada 100 ml y las mismas condiciones experimentales empleadas en el primer ciclo de adsorción.

* Las muestras de carbón activado regenerado térmicamente se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente bajo flujo de N₂. Luego, se contactaron con la solución de benceno o tolueno, de concentración 1×10^{-3} M y a razón de 0.2 g de carbón cada 100 ml de solución, manteniendo las mismas condiciones experimentales aplicadas en el primer ciclo de adsorción.

En todos los casos, una vez alcanzado el equilibrio, los carbones se separaron de la solución por decantación y la concentración de adsorbato remanente en esta última se determinó de acuerdo con los métodos analíticos usuales. La variación relativa porcentual de la capacidad adsorptiva de los carbones activados recuperados, con respecto a su capacidad original ($\Delta q_{eR}\%$), se estimó como:

$$\Delta q_{eR}\% = 100 (q_{e1} - q_{e2}) / q_{e1} \quad (\text{III.6})$$

donde q_{e1} y q_{e2} representan la cantidad adsorbida en el equilibrio, por unidad de masa de carbón, como resultado del primer y segundo ciclo de adsorción, respectivamente.

Además, se extendió el estudio concerniente a la recuperación de los adsorbentes, contactando muestras del carbón activado menos selectivo para la adsorción de compuestos de distinta polaridad, con una solución de benceno, tolueno e iones Ni (II), presentes, cada uno, en una concentración de 1×10^{-3} M. Se usó una dosis de 0.2 g de carbón cada 100 ml de solución. Se trabajó a 18 °C y pH 5.8, prolongando el contacto adsorbato – adsorbente por 7 h.

- Sobre una muestra del carbón activado expuesto a la adsorción de las tres especies, se llevó a cabo el *tratamiento térmico* descrito previamente.

- Otra muestra de dicho carbón, se sometió a *tratamiento químico* con HCl durante 24 h y posteriormente se enjuagó en forma reiterada con agua destilada.

- Además, con otra de las muestras se procedió como en el caso anterior, pero utilizando agua destilada en lugar de HCl.

Se exploró comparativamente la eficacia de los tres métodos regenerativos aplicados, mediante la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 de los carbones activados recuperados y la utilización de los mismos en un segundo ciclo de adsorción. Con este último propósito, los carbones tratados se contactaron con una solución trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)], de concentración 1×10^{-3} M, en las mismas condiciones experimentales detalladas para el primer ciclo de adsorción.

III.5. BIOSORBENTES

III.5.1. Materiales

Los materiales lignocelulósicos seleccionados para realizar el presente estudio se consignan a continuación. Se indican, entre paréntesis, las abreviaturas con que se designan en este trabajo:

- Cañas de *Arundo donax* L. (AD)
- Bagazo de caña de azúcar (BC)
- Palos de Yerba Mate (YM)
- Cáscaras de Castaña de Pará (CP)
- Aserrín de Vinal (AV)
- Cáscaras de semilla de *Mirabilis jalapa* (SM)

Además, en los ensayos de biosorción se utilizó, con fines comparativos, lignina (LP) de calidad analítica (Aldrich Chemical Co.). Con el mismo propósito, se realizaron algunas experiencias empleando macroalgas marinas comúnmente diseminadas en toda la costa atlántica del sur argentino (*Codium fragile* (COD), *Corallina officinalis* L. (COR)).

III.5.1.1. Descripción de los materiales lignocelulósicos empleados

La caña silvestre *Arundo donax* L. se empleó como precursor en la preparación de carbones activados, como se señalara en el Capítulo III. En el mismo, se ha incluido también la descripción y las principales características de esta especie herbácea (ítem III.1.1).

En esta sección, se presenta el estudio de la potencialidad de emplear dicha caña virgen como biosorbente, es decir, sin someterla al proceso de activación que conduce a su conversión en carbón activado.

El bagazo de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) constituye el residuo que resulta del procesamiento de este cultivo luego de extraer el licor azucarado de la misma. Se estima que a partir de 1000 toneladas de caña se obtienen aproximadamente 100 toneladas de azúcar y 270 toneladas de bagazo (Villegas et al., 1999). En algunos países en los que se practica intensamente este cultivo, por ejemplo en Cuba, este residuo agroindustrial alcanza un volumen total anual estimado en 15×10^6 toneladas, de las cuales 8×10^6 ton, se utilizan como fuente energética en la propia industria azucarera y el resto se quema (Harel, 1992). Debido a su bajo calor de combustión (5.5 kJ/kg), este material altamente fibroso y de baja densidad, no resulta económicamente conveniente para ser empleado como combustible primario (Blanco Castro et al., 1999).

Por otra parte, el uso de este residuo como precursor para la preparación de carbones activados aplicando diferentes procesos de activación, ha sido recientemente explorado (Blanco Castro et al., 2000).

Las muestras de bagazo de caña de azúcar usadas en este trabajo fueron provistas por un ingenio.

El árbol *Ilex paraguariensis*, vulgarmente conocido como Yerba Mate, pertenece a la familia *Aquifoliaceae*. Es una especie oriunda de la Argentina, Paraguay y sur de Brasil, cuyas hojas se procesan industrialmente para la preparación de la infusión tradicional.

El proceso de elaboración de la yerba mate consiste, fundamentalmente, en la separación de las ramas cosechadas de las hojas, y en su subsiguiente secado en dos etapas (zapecado y secado). Las hojas secas se someten a una molienda gruesa (canchado), a fin de facilitar su manipuleo, transporte y estacionamiento en depósitos o cámaras de maduración. Luego de la mezcla de los diferentes lotes de yerba estacionada, se procede a la separación en hojas y tallos (palos). Finalmente, tienen lugar las etapas de molienda y clasificación en fracciones, las que se mezclan en diversas proporciones con el objeto de obtener distintas variedades de producto elaborado.

La utilización de los palos es limitada, puesto que éstos confieren un intenso sabor amargo a la infusión. En consecuencia, como resultado del procesamiento industrial de la Yerba Mate, se generan importantes cantidades de palo que constituyen un residuo inutilizado.

En este estudio se emplearon muestras de palo de Yerba Mate provistas por la empresa Mate Larangeira Mendes S.A., que comercializa la marca Cruz de Malta.

La Castaña o Nuez de Pará (*Bertholletia excelsa*), conocida también como Nuez del Brasil o de la Amazonia, pertenece a la familia *Lecythidaceae*. Es el fruto de un árbol silvestre y perenne. Este crece en los climas cálidos o subcálidos húmedos, con temperaturas de 16 a 26 °C y 80 a 90 % humedad, de Perú, Colombia, Venezuela, Ecuador y, principalmente, en la región de Pará, Brasil. Cada año se exportan a Estados Unidos y Europa miles de toneladas de este fruto. Actualmente, ocupa el segundo lugar en las exportaciones de Brasil, después de la goma. Su comercialización se lleva a cabo, principalmente, libre de cáscara. Puesto que esta última constituye un 51 – 57 % de la nuez, se genera una gran cantidad de residuos, cuyo potencial aprovechamiento, sin embargo, ha sido escasamente investigado hasta el presente (Bonelli et al., 2001).

Las cáscaras de Castaña de Pará usadas en este trabajo se obtuvieron a partir del producto adquirido en un comercio dedicado a la venta de frutas secas.

El árbol comúnmente denominado Vinal, Ibope – Morotí o Algarrobo Blanco (*Prosopis ruscifolia*) pertenece a la familia *Leguminosae* y es originario de la provincia argentina de Chaco, Paraguay y Bolivia. Esta es una especie de fácil crecimiento, que alcanza hasta 15 m de altura y 0.5 m de diámetro.

El Proyecto Vinal, impulsado por el GESER (Grupo de Estudios Sobre Ecología Regional, dependiente de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires), procura la explotación forestal de dicha especie. La iniciativa cuenta con el auspicio del gobierno de la provincia de Formosa y el financiamiento del Fondo para las Américas. La madera semidura de Vinal ha empezado a introducirse en el mercado con el propósito de fabricar muebles, parquet, adoquines y producir carbón de leña. Su aprovechamiento constituiría una oportunidad laboral para los campesinos locales posibilitando, simultáneamente, la recuperación de los terrenos invadidos por este árbol y contribuyendo, además, a paliar, mediante una alternativa viable, la explotación exclusiva de la madera de algarrobo.

Las potenciales aplicaciones de los residuos generados como consecuencia de la utilización de este recurso forestal, prácticamente, no han sido estudiadas.

Las muestras de Vinal empleadas se obtuvieron a través del GESER.

La planta *Mirabis jalapa* pertenece a la familia *Nictaginaceae* y se conoce bajo diversos localismos, tales como Hoja de Xalapa, Linda Tarde, Maravilla, Don Diego, Belle de Nuit o Four o'Clock, entre otros.

Esta planta, originaria de América, se ha expandido por todo el mundo, principalmente en zonas de clima templado, donde crece invadiendo jardines y bosques con claros. Se trata de una especie anual, que alcanza una altura de 0.9 a 1.2 m y se propaga con facilidad y rapidez, puesto que no requiere condiciones especiales para su desarrollo.

Esta planta presenta un aspecto ramificado, posee hojas de hasta 15 cm de largo, anchas y ahusadas, con pecíolos cortos. Su floración acontece desde el principio del verano y se prolonga hasta mediados del otoño. Las flores se abren al caer la tarde y pueden ser amarillas, rosas, rojas o blancas, confluyendo frecuentemente varios colores en una sola flor, debido a la mezcla de las raíces propias de distintos ejemplares. Las semillas son alargadas y están recubiertas por una cáscara negra y dura.

En este trabajo se utilizaron las cáscaras de las semillas de *Mirabilis jalapa* recolectadas en un terreno de la ciudad de Miramar, provincia de Buenos Aires.

III.5.1.2. Acondicionamiento de los materiales lignocelulósicos seleccionados

Los materiales se secaron al aire, se cortaron, molieron en ambiente confinado y tamizaron, seleccionándose las fracciones con diámetro de partícula promedio de 175 μm . Estas se utilizaron para la caracterización de los materiales y en los ensayos de evaluación de su performance de sorción de iones metálicos.

Las muestras de los biomateriales no se sometieron a ninguna modificación previa a su empleo. Las mismas sólo se secaron en estufa a 40 °C, hasta peso constante, con el objeto de eliminar su contenido de humedad; posteriormente, se almacenaron en un desecador.

III.5.2. Caracterización fisicoquímica de los materiales lignocelulósicos

III.5.2.1. Análisis próximo

Se llevó a cabo el análisis próximo de las distintas muestras con el objeto de determinar su contenido de materiales volátiles, cenizas y carbono fijo. Los procedimientos aplicados, siguiendo las correspondientes normas ASTM, se describieron en el ítem III.2.1.1 del presente trabajo.

III.5.2.2. Análisis elemental

La determinación del contenido porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de todas las muestras se realizó en base al procedimiento previamente detallado en el ítem III.2.1.2 para los carbones activados y el material empleado como precursor.

III.5.2.3. Determinación del contenido de los biopolímeros constituyentes de los materiales lignocelulósicos

Se llevó a cabo la determinación del contenido de los biopolímeros que conforman mayoritariamente la estructura macromolecular de los productos naturales: lignina y holocelulosa. Con este propósito, se determinó, en primer término, el contenido de extractivos y, a partir de las muestras libres de los mismos, se cuantificó el contenido de lignina. El contenido de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa) se calculó por diferencia.

III.5.2.3.i. Determinación del contenido de extractivos

Se denomina genéricamente extractivos a aquellos componentes de las muestras lignocelulósicas que son factibles de remover mediante extracción, usando solventes orgánicos neutros.

Como resultado de la extracción empleando una mezcla de etanol – benceno, se eliminan las grasas, resinas, fotoesteroides, hidratos de carbono no volátiles, ceras y ciertas sales e hidratos de carbono de bajo peso molecular.

En este trabajo, la cuantificación de los extractivos de los materiales estudiados se realizó de acuerdo con la norma TAPPI 204 om-88.

Con el fin de prevenir la emanación de vapores nocivos, todos los procedimientos consignados a continuación se ejecutaron bajo campana, siguiendo estrictas normas de seguridad (International Chemical Safety Cards, ICSC 0015).

Dado que los solventes empleados resultan altamente inflamables, los procesos térmicos en que éstos estuvieran involucrados se realizaron utilizando una plancha calefactora.

La determinación del contenido de extractivos involucra las siguientes etapas secuenciales: 1. EXTRACCION

2. CONCENTRACION DEL EXTRACTO

• Primera etapa: EXTRACCION

Equipo:

Los componentes del equipo empleado en esta etapa se detallan a continuación:
- un Soxhlet, esquematizado en la Figura III.2. Tal como puede apreciarse en la figura, el Soxhlet consta de:

* un cilindro de vidrio (*a*), de 40 mm de diámetro interno y 160 mm de longitud, provisto de dos tubos laterales externos, ambos con origen localizado a diferentes alturas sobre el extremo inferior del mismo y extendiéndose, uno de ellos, hacia su extremo superior (*b*) y el otro (*c*) hasta su base (sifón, 80 mm). Los extremos inferior y superior del cilindro, que están esmerilados, se acoplan a las dos unidades que se describen a continuación:

* un balón de vidrio para extracción (*d*), con capacidad de 500 ml, recubierto por láminas de papel aluminio

* un refrigerante de un aparato de destilación (e).

- un crisol de vidrio, de 40 mm de alto y 32 mm de diámetro interno, con un disco de vidrio fritado en la base y una tapa construida con una malla de acero inoxidable (abertura: 44 μm), de tamaño adecuado al diámetro de su boca.
- una plancha calefactora eléctrica, con control de temperatura.

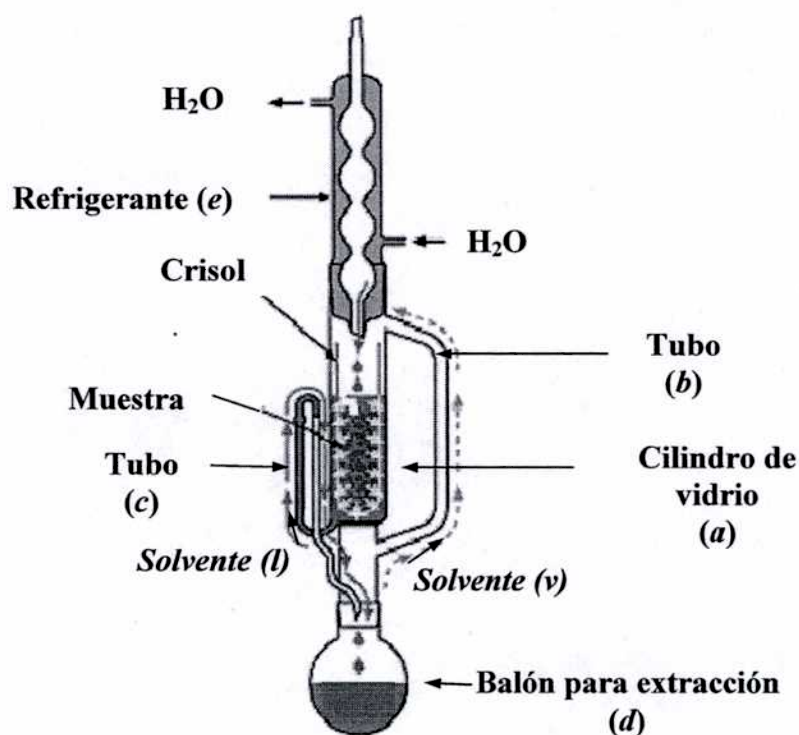


Figura III.2. Esquema del Soxhlet empleado en la determinación de los extractivos de los materiales lignocelulósicos.

Procedimientos:

Para cada biomaterial, se operó en la siguiente forma:

- Se colocaron 2.0 g de muestra, libre de humedad, en el crisol; la boca de este último se tapó con la malla metálica, con el fin de prevenir pérdidas de muestra en las operaciones subsiguientes y el dispositivo completo se ubicó en el cilindro (a) del Soxhlet.
- Se llenó el balón con el solvente; éste se preparó mezclando 50 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) con 100 ml de benceno (C_6H_6), empleando reactivos de calidad analítica. Luego, la mezcla se agitó hasta homogeneizar.

- Se ensambló el Soxhlet y se conectó el flujo de agua al refrigerante.
- Se inició la calefacción del balón; éste se recubrió con láminas de papel aluminio, con el propósito de minimizar la disipación de calor. El solvente se evaporaba, ascendía por el tubo *b* y condensaba en el refrigerante, llenando progresivamente el cilindro donde se hallaba la muestra, contenida en el crisol. El período de contacto del solvente con esta última, durante el cual tenía lugar la solubilización de sus componentes extractivos, se prolongaba hasta que el cilindro se desagotaba a través del tubo (*c*) y el líquido retornaba al balón (*d*), concluyendo así un ciclo de extracción.
- Se reguló la temperatura en 80 ± 5 °C, de modo tal que, al entrar en régimen el equipo, se cumplieran no menos de seis ciclos por hora. Se operó de esta forma durante 5 horas, al cabo de las cuales se suspendió la calefacción.
- Se desconectó el refrigerante y se retiró el crisol del tubo de extracción. El sólido contenido en el mismo, libre de extractivos, se secó en estufa a 110 °C, hasta peso constante, y se almacenó en un desecador para ser sometido, posteriormente, al ensayo de determinación de lignina.

● Segunda etapa: CONCENTRACION DEL EXTRACTO

Procedimientos:

- Se desconectó el balón del resto del equipo y se calentó en la plancha calefactora, evaporando el solvente hasta un volumen de alrededor de 25 ml.
- Se transfirió el extracto, lavando reiteradamente con alícuotas de etanol, desde el balón a un recipiente de vidrio, previamente tarado.
- Se procedió, en primera instancia, al calentamiento de dicho recipiente en la plancha, evaporando su contenido a sequedad. Posteriormente, se secó en estufa a 110 °C durante 1 hora y se dejó enfriar en un desecador.
- Finalmente, se registró el peso del extracto.

Se determinó un blanco de reactivos, pesando el residuo resultante de la evaporación de la mezcla etanol – benceno (1:2) hasta sequedad. Se realizaron duplicados de todos los ensayos; las diferencias entre éstos no superaron el 10 %. Se informan los datos correspondientes al promedio de estos valores.

El contenido porcentual de extractivos de cada muestra, en base seca, se calculó según:

$$\text{Extractivos [\%]} = 100 (M_e - M_b) / M_m \quad (\text{III.7})$$

donde M_b y M_m representan las masas del blanco y del material lignocelulósico seco sometido al ensayo, respectivamente, y M_e , la masa seca del extracto.

III.5.2.3.ii. Determinación del contenido de lignina insoluble en ácido

La determinación de la proporción de lignina de cada uno de los materiales lignocelulósicos estudiados se llevó a cabo aplicando la norma TAPPI 222 om-88.

El tratamiento del biomaterial con una solución de ácido H_2SO_4 (24 N) provoca la hidrólisis y solubilización de los hidratos de carbono presentes en el mismo. Se designa como lignina al residuo insoluble resultante de dicha digestión ácida. La lignina así cuantificada corresponde a la denominada “lignina Klason”. Cabe señalar que, en general, el contenido de lignina soluble en ácido es despreciable frente al de lignina insoluble. En la literatura se informan, por ejemplo, porcentajes de lignina soluble de 0.2 a 0.5 %, para maderas blandas (Shafizadeh, 1982).

Procedimientos:

A continuación, se describe el procedimiento aplicado a cada biomaterial con el fin de determinar su contenido de lignina insoluble en ácido:

- Se preparó una solución de H_2SO_4 con una concentración de 24 N (72%), que se enfrió en heladera previo a su empleo.
- Se colocó 1.0 g de muestra seca, libre extractivos (ítem III.5.2.3.i) en un vaso de precipitado, inmerso en un baño de hielo. Se añadió, gradualmente, 15.0 ml de la solución de H_2SO_4 , agitando y macerando con una varilla de vidrio.

- Una vez alcanzada la dispersión del material, el recipiente se cubrió con un vidrio de reloj y se colocó en un recipiente con agua, termostatizado a 20 °C, en el que se mantuvo durante 2 h. Durante este período el material se agitó ocasionalmente.
- Posteriormente, se colocaron 300 ml de agua destilada en un erlenmeyer de 1 litro, en el que anticipadamente se realizaba una marca correspondiente a un volumen de 575 ml. Se trasladó al mismo la muestra tratada con ácido, lavando y diluyendo con agua destilada hasta dicho volumen.
- La suspensión se llevó a ebullición y se mantuvo así durante 4 h, procurando conservar el volumen de líquido constante mediante el agregado frecuente de agua destilada caliente.
- El material insoluble (lignina) se dejó decantar durante la noche; entonces, el sobrenadante se eliminó por filtración al vacío, empleando un embudo Büchner con disco de vidrio fritado, previamente tarado. Se transfirió cuantitativamente la lignina al mismo con la ayuda de una varilla de vidrio y lavando exhaustivamente con agua caliente.
- El crisol se secó en estufa, a 110 °C, hasta peso constante y se dejó enfriar en un desecador; se pesó y se registró la masa de lignina contenida en el mismo (M_l).
- Se realizaron duplicados de todos los ensayos; las diferencias entre éstos no superaron el 3%. Se usaron los datos correspondientes al promedio de estos valores.
- El contenido porcentual de lignina en base seca y libre de extractivos presente en cada material lignocelulósico se determinó de acuerdo con:

$$\text{Lignina } [\%] = 100 (M_l / M_{le}) \quad (\text{III.8})$$

donde M_{le} representa la masa seca y libre de extractivos del material lignocelulósico sometido al ensayo.

III.5.2.3.iii. Determinación del contenido de holocelulosa

- El contenido porcentual de holocelulosa (hemicelulosa + celulosa) en base seca y libre de extractivos se obtuvo por diferencia:

$$\text{Holocelulosa [\%]} = 100 - \text{Lignina [\%]} \quad (\text{III.9})$$

III.5.2.4. Determinación del contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables de los materiales lignocelulósicos

Se determinó el contenido total de grupos funcionales oxigenados (GFOA) de naturaleza ácida, disociables o polarizables, de las muestras de biosorbentes. Como se señaló con anterioridad para los carbones activados, estas funcionalidades comprenden, principalmente, grupos carbonilos, fenoles, lactonas y/ o carboxilos. Su cuantificación se llevó a cabo mediante titulaciones volumétricas similares a las propuestas en el método de Boehm (Toles et al., 1999), usando etóxido de sodio. La cantidad de base que reacciona con cada material lignocelulósico corresponde al contenido total de GFOA de las muestras. Los detalles del procedimiento experimental aplicado y sus fundamentos se consignaron previamente, en el ítem III.2.1.6.

III.5.3. Ensayos de performance de los materiales lignocelulósicos en la remoción de iones metálicos pesados

III.5.3.1. Sorbatos y técnicas analíticas

Se examinó la capacidad de sorción de iones metálicos pesados de los materiales lignocelulósicos empleando, como modelo, soluciones acuosas diluidas monosoluto de los iones Cd (II) y Ni (II).

Se prepararon soluciones patrón, de concentración 1.7×10^{-2} M, por disolución de Cd (NO₃)₂·4H₂O y Ni (NO₃)₂·6H₂O en agua destilada, utilizando reactivos de calidad analítica (Carlo Erba y Merck, respectivamente). Se prepararon soluciones modelo (estándares), con una concentración entre 4×10^{-5} y 1×10^{-3} M, por dilución de estas soluciones patrón.

La concentración de los analitos en solución se determinó empleando un electrodo de ion selectivo en el caso del Cd (II) y aplicando una técnica espectrofotométrica para el Ni (II) (ítem III.3.1.1).

III.5.3.2. Condiciones experimentales y procedimientos

El estudio de la biosorción de los iones metálicos pesados se realizó empleando los materiales lignocelulósicos seleccionados y muestras de la lignina pura, y aplicando las condiciones experimentales y el procedimiento detallados en el ítem III.3.1.2.

Todos los ensayos se llevaron a cabo a 28 ± 1 °C y a pH 5.8, incluso aquellos en los que se emplearon las máximas dosis de sorbente. Se verificó que la variación del pH no excedía las ± 0.5 unidades y, en consecuencia, no se requirió el uso de soluciones buffer. Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se filtraron a través de membranas de nylon, con diámetro de poro de 0.45 μm y se determinó la concentración de equilibrio en solución de la especie metálica correspondiente, de acuerdo con los métodos analíticos indicados en el ítem III.3.1.1.

Se realizaron blancos como control, omitiendo, alternativamente, la presencia del sorbato, sorbente y ambos.

Se llevaron a cabo duplicados de todas las experiencias. La diferencia entre éstos resultó menor que el 3% para todos los sistemas investigados. Los resultados informados corresponden a los valores promedio.

III.5.3.3. Ensayos de biosorción de iones Cd (II)

III.5.3.3.i. Variación de la dosis de biosorbente

Se realizaron ensayos con el propósito de examinar, comparativamente, la influencia de la dosis de muestra sobre la capacidad de sorción de iones Cd (II) para todos los materiales lignocelulósicos y la muestra de lignina pura. Con este propósito, se contactaron diferentes masas de muestra, de 0.02 a 1 g, con 100 ml de una solución acuosa modelo de la especie metálica, con una concentración inicial de 1.8×10^{-4} M. Las suspensiones resultantes se agitaron a temperatura constante (28 °C) durante 7 h, lapso en el cual se alcanzaba el equilibrio en todos los sistemas estudiados, tal como se constató a partir de ensayos preliminares. Posteriormente, éstas se filtraron y se determinó la concentración de Cd (II) en la solución según se detallara en el ítem III.3.1.1.

III.5.3.3.ii. Determinación de las isotermas de sorción

Con el fin de determinar las isotermas de sorción de Cd (II), a 28 °C, para los diferentes materiales lignocelulósicos y la muestra de lignina, se empleó una dosis fija de muestra (0.3 g/100 ml), seleccionada a partir de las curvas de dosaje, y soluciones acuosas modelo de Cd (II) con una concentración inicial variable entre 4.5×10^{-5} y 8.9×10^{-4} M, manteniendo constantes las restantes condiciones experimentales.

Luego de un tiempo de contacto de 7 h, para el cual se verificó previamente que se alcanzaba el equilibrio para todos los sistemas examinados, las suspensiones se filtraron, según se especificó precedentemente, y se analizó la concentración de Cd (II) remanente en solución.

III.5.3.3.iii. Variación del pH de la solución

Se exploró la influencia del pH inicial de la solución sobre la biosorción de Cd (II) en el equilibrio, a 28 °C, para las muestras de lignina pura y de tres de los productos naturales empleados en la determinación de las curvas de dosaje e isotermas de sorción.

Para estos ensayos, se emplearon soluciones de Cd (II) con una concentración inicial de 1.8×10^{-4} M y dosis de 0.3 g de muestra por cada 100 ml de solución. El pH de las soluciones se varió en el rango de 1 a 7 mediante el agregado de gotas de HNO₃ e NaOH.

III.5.3.3.iv. Empleo de algas marinas

Se emplearon muestras de *Codium fragile* (COD), perteneciente a la división de algas verdes, y de *Corallina officinalis* l. (COR), de la división de algas rojas. Ambas especies se recolectaron frescas en las playas de Miramar, provincia de Buenos Aires y se dejaron secar en condiciones ambientales (al sol); además, la última se trató con HCl de concentración 14 M durante 3 h y luego se enjuagó con agua destilada. Este pretratamiento se llevó a cabo con el fin de remover los depósitos de carbonato de calcio (CaCO₃) presentes en la estructura del alga, puesto que la solubilización de los

misimos en los ensayos de remoción de Cd (II) podría incrementar el pH de la solución, provocando así la precipitación de los hidróxidos metálicos.

Los ensayos de biosorción de iones Cd (II) se realizaron aplicando las condiciones detalladas en el ítem III.5.3.3.i y empleando dosis de muestra de 0.1 g/ 100 ml y 1 g/ 100 ml.

III.5.3.4. Ensayos de biosorción de iones Ni (II)

Se evaluó la biosorción de iones Ni (II) utilizando como sorbente el biomaterial que presentó la mejor performance en la remoción de iones Cd (II), a partir de las curvas de dosaje (ítem III.5.3.3.i).

- Se varió la dosis de biosorbente empleada, contactando diferentes masas de muestra, 0.02 a 1 g, con 100 ml de una solución acuosa de Ni (II) con una concentración inicial fija, de 3.4×10^{-4} M, hasta el equilibrio (7 h).

- Se determinó la isoterma de sorción de Ni (II) a 28 °C, empleando soluciones de concentración inicial comprendida en el rango de 4.5×10^{-5} a 8.9×10^{-4} M y dosis de biosorbente de 0.3g/100 ml.

Todos los ensayos se realizaron a pH 5.8, manteniendo el contacto sorbato – biosorbente durante un período suficientemente extenso, 7 h, para asegurar condiciones de equilibrio en todos los sistemas investigados, tal como se constató a partir de ensayos preliminares.

IV. RESULTADOS Y ANALISIS

IV.1. CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS

IV.1.1. Análisis próximo y elemental

Los resultados del análisis próximo para las muestras de *Arundo donax*, de los carbones activados preparados y del carbón activado comercial, se presentan en la Tabla IV.1.

Tabla IV. 1. Análisis próximo del precursor y de los carbones activados (en base seca).

Muestra	Volátiles [%]	Cenizas [%]	Carbono fijo [%] *
<i>Arundo donax l.</i>	71.3	4.6	24.1
CA1	13.7	7.6	78.7
CA2	34.1	11.0	54.9
CA3	12.1	15.9	72.0
CA4	11.2	8.7	80.1
CC	23.6	12.3	64.1

* Estimado por diferencia.

Los contenidos de volátiles, cenizas y carbono fijo determinados para el precursor están comprendidos en el rango de aquellos publicados para diversos materiales lignocelulósicos (Razvirgorova et al., 1993; Antal et al., 2000; Yaman et al., 2004; www.ecn.nl).

El contenido de materiales volátiles (principalmente óxidos de carbono e hidrocarburos de bajo peso molecular) de todos los carbones activados es inferior al que caracteriza al precursor, como consecuencia de la liberación de los mismos durante la etapa de tratamiento térmico involucrada en el proceso de activación. En cambio, los contenidos de cenizas y carbono fijo siguen la tendencia opuesta; éstos se incrementan relativamente, debido a la reducción de volátiles, y los valores correspondientes a los carbones activados superan a los determinados para el precursor.

La muestra CA2, sintetizada bajo flujo de aire, presenta un contenido de volátiles marcadamente superior al del resto de las muestras. El elevado contenido de materiales volátiles de CA2 puede atribuirse a que el flujo de aire favorece la generación de una estructura más oxigenada con respecto a la que caracteriza a los carbones activados preparados en las otras atmósferas, evidenciada en el mayor porcentaje de oxígeno elemental de CA2 (ver Tabla IV.2). El carbón activado comercial posee un contenido de volátiles intermedio entre el de CA2 y las restantes muestras sintetizadas.

El contenido de cenizas de los carbones activados resulta, en general, consistente con la atmósfera empleada en el tratamiento térmico. Las muestras preparadas en condiciones oxidantes más severas (CA2 y CA3) poseen un contenido de cenizas superior al de aquellas obtenidas en atmósfera autogenerada (CA1) e inerte (CA4). Como puede apreciarse en la Tabla IV.1, el carbón activado comercial posee un contenido de cenizas comprendido entre los de las muestras CA2 y CA3.

Los resultados correspondientes al análisis elemental del precursor y de los carbones activados se presentan en la Tabla IV.2.

Tabla IV. 2. Análisis elemental del precursor y de los carbones activados (en base seca y libre de cenizas).

Muestra	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O [%] [*]
<i>Arundo donax l.</i>	0.3	49.3	6.0	0.0	44.4
CA1	0.0	84.6	2.1	0.0	13.3
CA2	1.0	60.4	1.7	0.0	36.9
CA3	0.4	78.8	1.9	0.0	18.9
CA4	0.5	83.8	2.8	0.0	12.9
CC	0.3	75.4	2.4	0.4	21.5

^{*} Estimado por diferencia.

La composición elemental y el contenido de cenizas determinados para la caña *Arundo donax l.*, empleada como precursor, son comparables con los informados en la literatura para ejemplares de esta misma especie cultivados en otras regiones geográficas (Faix et al., 1989; Pascoal Neto et al., 1997; Lewandowski et al., 2003). No obstante, cabe señalar que es difícil llevar a cabo comparaciones precisas puesto que las particularidades topográficas y climáticas de las zonas de cultivo y el grado de madurez de los ejemplares inciden sobre su composición.

Los resultados de la Tabla IV.2 indican que la activación del precursor provoca su deshidratación y la liberación de materiales volátiles. De esta forma, los porcentajes de H y O presentes en los carbones activados preparados son inferiores a aquellos determinados para el precursor, mientras que el porcentaje de carbono elemental resulta superior en los carbones. A su vez, el porcentaje de C de éstos supera al de carbono fijo (Tabla IV.1), ya que parte de este último se libera como material volátil (Figueiredo et al., 1989).

La composición elemental de los carbones activados depende de la atmósfera de activación empleada en la etapa de tratamiento térmico. En este sentido, a partir de la

Tabla IV.2, puede apreciarse que las muestras sintetizadas poseen un % O notablemente más alto conforme resultan más severas las condiciones oxidantes establecidas por la atmósfera de activación utilizada (CA2> CA3> CA1> CA4). Los carbones con mayor contenido de O presentan menores porcentajes de C e H; el menor % C de la muestra CA2 puede atribuirse a que el flujo de aire favorece la oxidación del precursor impregnado. En cambio, los carbones activados CA1 y CA4 poseen los mayores porcentajes de C, lo que resulta consistente con la limitada presencia de oxígeno en la atmósfera de activación empleada durante su síntesis.

Además, no se detectó la presencia de S en la caña, ni en los carbones activados obtenidos a partir de la misma. En cambio, se encontró que el carbón activado comercial posee un bajo contenido de S, probablemente debido a la presencia de este elemento en el precursor empleado para su preparación. Los resultados de la Tabla IV.2 también muestran un incremento relativo del % N para las muestras CA2, CA3 y CA4 con respecto al precursor, y la ausencia de este elemento en la muestra CA1. Estas variaciones podrían estar asociadas a la liberación de los materiales volátiles durante la síntesis de las muestras. El N se liberaría como parte de los volátiles sólo en el caso del carbón sintetizado en la atmósfera autogenerada, mientras que para las otras muestras, su incremento relativo se debería a la remoción de materiales volátiles carentes de este elemento. Entre todos los carbones preparados, la composición elemental de la muestra CA3 es la que, en general, más se asemeja a la del carbón comercial.

IV.1.2. Interrelación de los contenidos elementales del precursor y de los carbones activados

Se analizó la relación entre los porcentajes elementales, libres de humedad y cenizas, de la caña, los carbones activados preparados a partir de ésta y el carbón activado comercial. Se halló la siguiente correlación:

$$O [\%] = 90.7 - 0.92 C [\%] \quad (IV.1)$$

La misma indica una relación inversa entre los porcentajes de O y C, con un coeficiente de correlación (r^2) de 0.994. En la Figura IV. 1 puede apreciarse la bondad del ajuste.

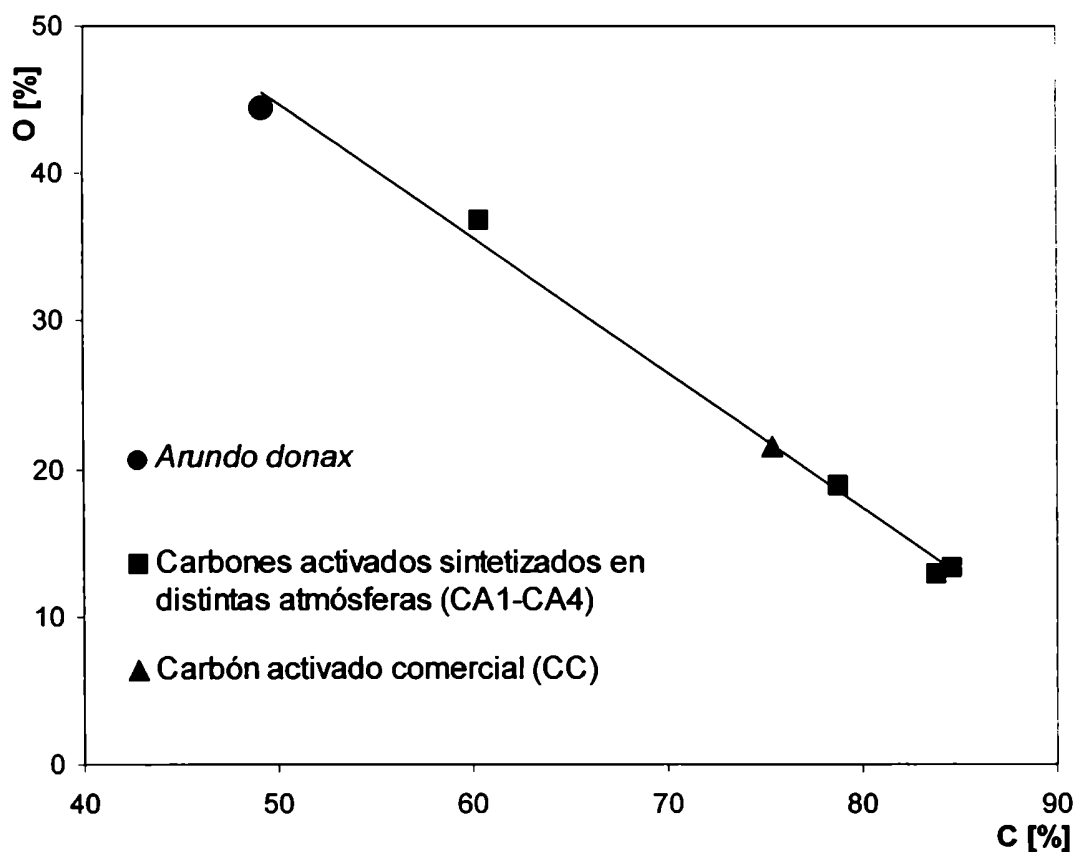


Figura IV.1. Relación entre los porcentajes elementales de carbono y oxígeno (libres de humedad y cenizas) para el precursor y los carbones activados.

Como puede apreciarse en la Figura IV.1, la relación entre los porcentajes de O y C del precursor se mantiene luego de su sometimiento al proceso de activación química con ácido fosfórico. Asimismo, ésta resulta independiente de la atmósfera empleada durante la etapa del tratamiento térmico. Además, los porcentajes de C y O determinados para la muestra del carbón activado comercial (CC) también se interrelacionan según la ecuación IV.1. Este resultado sugiere que la relación entre los contenidos de estos elementos es independiente de la materia prima utilizada como precursor.

La ecuación IV.1 coincide con la obtenida por Cukierman et al. (1996), que considera un conjunto de 66 datos para muestras de diferentes biomásas vírgenes y tratadas térmicamente en diversas condiciones.

IV.1.3. Contenido de fósforo residual

En la Tabla IV.3 se presentan los porcentajes de P residual determinados para los carbones activados derivados de la caña en las distintas atmósferas y la muestra de carbón activado comercial.

Tabla IV.3. Contenido porcentual de fósforo de los carbones activados preparados y la muestra comercial (en base seca).

Muestra	CA1	CA2	CA3	CA4	CC
P [%]*	0.09	0.45	0.54	0.32	0.28

*Diferencia entre triplicados $< \pm 0.02$ %.

El fósforo remanente puede hallarse combinado con la estructura orgánica, en forma de fosfatos metálicos insolubles o físicamente entrampado (Jagtoyen y Derbyshire, 1998; Daifullah y Girgis, 2003). Benaddi et al. (2000) determinaron, mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), que el fósforo puede estar unido a la estructura aromática mediante enlaces C-O-P; sus resultados son comparables con los obtenidos a partir de mediciones mediante P^{31} NMR.

El contenido porcentual de P retenido en los carbones activados sintetizados a partir de *Arundo donax* resulta similar al informado por Solum et al. (1995), entre 0.2 y 0.9 % en peso, para carbones activados preparados a partir de madera de roble blanco (*Quercus alba*) mediante activación química empleando H_3PO_4 y flujo de N_2 . Por otra parte, el mismo es inferior al contenido de P residual determinado por Toles et al. (1997) (hasta 3 % en peso) en carbones activados sintetizados por activación con H_3PO_4 en atmósfera de N_2 , y al consignado en el trabajo de Daifullah y Girgis (2003) (0.7 –

1.7% en peso) para carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de almendra, carozos de aceituna y de durazno, por activación con dicho ácido en atmósfera autogenerada. Las diferencias en los contenidos de P residual pueden atribuirse a las metodologías analíticas empleadas para su determinación, a las condiciones de operación aplicadas en la preparación de los carbones activados (temperatura, tiempo, relación ácido/ precursor) y al precursor utilizado, especialmente a los metales que conforman los minerales presentes en el mismo.

Los resultados de la Tabla IV.3 indican que el contenido de fósforo residual de los carbones activados está vinculado a la naturaleza de la atmósfera de activación empleada, en concordancia con los informados por Benaddi et al. (1998). Como puede apreciarse, las muestras CA1 y CA4, que poseen los porcentajes más altos de carbono elemental (Tabla IV. 2), también presentan los menores contenidos de fósforo. Es posible que la presencia prevaletiente de protones en las atmósferas autogenerada e inerte, resultantes principalmente de la deshidratación catalizada por el H_3PO_4 de la celulosa y hemicelulosa del precursor, promueva la remoción de los grupos fosfato incorporados a la estructura del sólido. Esta podría conducir a la obtención de carbones activados con menores contenidos de P y enriquecidos en C, en comparación con aquellos sintetizados en las atmósferas más oxidantes, según el mecanismo postulado por Benaddi et al. (1998); el mismo se esquematiza en la Figura IV.2. Para la muestra CA1, la ausencia de un flujo gaseoso durante la etapa de tratamiento térmico podría favorecer la permanencia de los protones en el reactor, contribuyendo a generar una atmósfera más rica en estas especies e intensificando, en consecuencia, la eliminación de los grupos fosfato.

IV.1.4. Grupos funcionales de la superficie de los carbones activados sintetizados y de la muestra comercial

La Figura IV.3 muestra el contenido de grupos funcionales oxigenados de naturaleza débilmente ácida (grupos carboxilos, fenoles, lactonas) o polarizable (grupos carbonilos) (GFOA), presentes en la superficie de los carbones activados sintetizados en las diferentes atmósferas y del carbón activado comercial. Estas funcionalidades, cuantificables mediante titulación con agentes alcalinos, constituyen sitios hidrofílicos en una superficie mayormente hidrofóbica (Boehm, 1994).

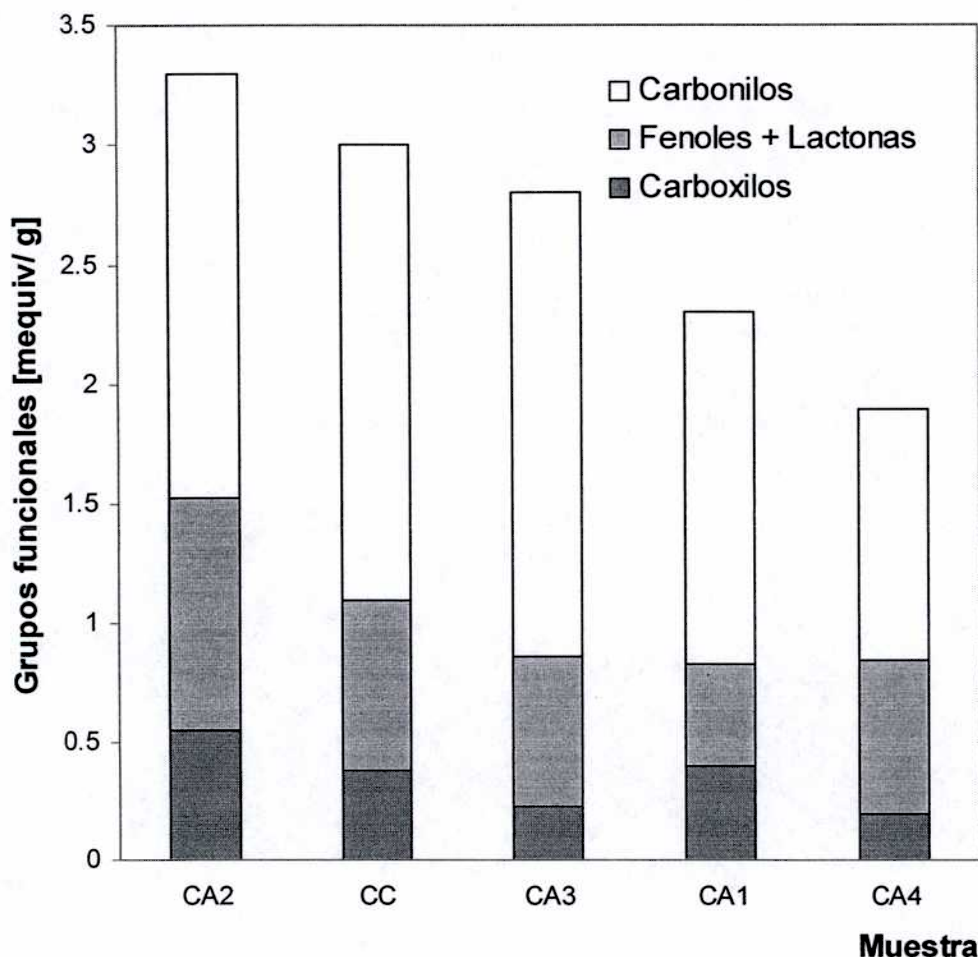


Figura IV.3. Efecto de la atmósfera de activación sobre el contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables de los carbones activados sintetizados a partir de *Arundo* (CA1 – CA4) y del carbón activado comercial (CC).

La comparación del contenido total de GFOA de los carbones activados con el correspondiente a la caña *Arundo d.* empleada como precursor (1.1 mequiv/ g), indica que el proceso de activación con H_3PO_4 promueve el desarrollo de dichas funcionalidades.

A partir de la Figura IV.3, puede inferirse que el contenido total de GFOA de los carbones se encuentra estrechamente vinculado con la atmósfera aplicada durante el proceso de activación. Los carbones activados obtenidos en condiciones oxidativas más severas (CA2 y CA3) evidencian un contenido total de GFOA superior al de las muestras preparadas bajo atmósferas en las que la disponibilidad de oxígeno es limitada (CA1 y CA4); la muestra comercial posee un contenido total de GFOA intermedio al de las muestras CA3 y CA2.

La tendencia encontrada concuerda con los resultados informados por Toles et al. (1999) y Benaddi et al. (1998; 2000), quienes prepararon carbones activados con diferente contenido de GFOA, a partir de cáscaras de frutas secas y de madera, empleando ácido fosfórico como agente activante, temperaturas moderadas y diferentes estrategias de activación. Cabe destacar que, tanto en el presente trabajo como en los de Benaddi et al. (1998; 2000) no se aplicó ningún tratamiento post – activación con el objeto de incrementar el grado de oxidación de la superficie de los carbones activados.

Asimismo, se encuentra que los carbones activados que poseen los mayores contenidos totales de GFOA también presentan los porcentajes más altos de O elemental, si bien estos últimos son superiores a los que resultan de cuantificar las funcionalidades mediante el método de Boehm. Esto puede deberse a que los grupos éteres y algunos grupos carbonilos no reaccionan con el etóxido de sodio (Boehm, 2002).

Con respecto a la distribución de GFOA, los resultados de la Figura IV.3 indican que, independientemente de la atmósfera de activación empleada, todas las muestras, incluyendo el carbón comercial, presentan un contenido predominante de grupos carbonilos, sugiriendo un desarrollo preferencial de estas funcionalidades durante la activación. En general, el desarrollo de grupos fenólicos y lactonas resulta moderado, aunque superior al de grupos carboxilos, probablemente debido a que estos últimos se tornan inestables a partir de temperaturas del orden de 500 °C (Figueiredo et al., 1999).

Por otra parte, las muestras CA1, CA2 y CA3 presentan un contenido total de funcionalidades básicas similar, de aproximadamente 0.5 mequiv/ g, en tanto que para

la muestra CA4, éste resulta sólo de 0.04 mequiv/ g. El carbón activado comercial posee 0.3 mequiv/ g. Las propiedades básicas se atribuyen a la presencia de ciertos óxidos superficiales (éteres, estructuras del tipo γ - pirona) (Boehm, 1994) y a los sistemas de electrones Π de los planos basales de los carbones activados, que se comportan como bases de Lewis (López Ramón, 1999). La basicidad se asocia, también, con la presencia de iones superóxido (O_2^-), provenientes de la adsorción y estabilización de oxígeno molecular en la superficie de los carbones. Estos superóxidos actúan como bases de Brönsted, suficientemente fuertes como para deprotonar ácidos aún más débiles que el agua (Biniak et al., 1997).

El menor contenido de GFOA y funcionalidades básicas de la muestra CA4 indica que el tratamiento térmico del precursor impregnado en atmósfera inerte conduce al desarrollo de carbones activados con una química superficial más pobre que la de aquellos que resultan de emplear flujo de aire, CO_2 o una atmósfera autogenerada.

Todos los carbones activados obtenidos a partir de la caña, al igual que la muestra de origen comercial, presentan un contenido total de grupos funcionales ácidos o polarizables considerablemente superior al de grupos básicos. Los GFOA, mediante su disociación y/ o polarización, confieren características aniónicas a la superficie de los carbones activados, favoreciendo la performance de los mismos como potenciales intercambiadores de cationes en solución acuosa (Boehm, 2002).

IV.1.5. Análisis mediante espectroscopía IR de la química superficial de los carbones activados sintetizados.

Los espectros IR de las muestras CA1, CA2, CA3 y CA4 se presentan en las Figuras IV.4 (a – d). En éstas, se representa el porcentaje de transmitancia (T%) en función del número de onda.

Si bien los procedimientos aplicados en este trabajo (método de preparación de la muestra, sustracción del background, etc.) no permiten establecer comparaciones cuantitativas entre los espectros IR de los diferentes carbones activados y entre las intensidades relativas de las respectivas bandas, es posible comprobar la presencia o ausencia de determinadas funcionalidades en la superficie de los sólidos a partir de los espectros, como se señala en otras publicaciones (Biniak et al., 1997).

En base a algunos trabajos de la literatura, en los que se emplea el análisis por espectroscopía IR para la caracterización de la química superficial de carbones activados (Boehm et al., 1994; Biniak et al., 1997; Cox et al., 1999; Figueiredo et al., 1999; Pradhan y Sandle, 1999; Salame et al., 2000; Boehm et al., 2002), los espectros obtenidos pueden interpretarse como se señala a continuación:

- Las bandas registradas en el rango de 3200 a 3600 cm^{-1} corresponden a la presencia de grupos hidroxilo ($\text{OH}^\cdot$) superficiales, pertenecientes a alcoholes y agua quimisorbida. Su ensanchamiento indica la presencia de enlaces de tipo puente hidrógeno.

- Las bandas próximas a los 1700 -1750 cm^{-1} se asocian con la vibración de enlaces $\text{C} = \text{O}$ presentes, principalmente, en grupos carboxilos, ésteres y lactonas. Aquellas cercanas a los 1550 – 1680 cm^{-1} , corresponden, fundamentalmente, a quinonas. A pesar de no haber sido unívocamente interpretadas, las bandas situadas a 1520 – 1570 cm^{-1} suelen atribuirse a sistemas de tipo dicetona, cetoéster y cetoenol. La amplitud de estos rangos puede atribuirse al solapamiento de las bandas debidas a la vibración de anillos aromáticos y dobles enlaces, con las propias de los enlaces $\text{C} = \text{O}$.

- Entre los 1380 y los 1470 cm^{-1} tiene lugar la superposición de las bandas de absorción vinculadas con estructuras carboxilo – carbonato.

- La región comprendida entre los 1000 y 1300 cm^{-1} se asigna a la vibración de enlaces simples $\text{C} - \text{O}$ de éteres, epóxidos y fenoles.

- La absorción observada alrededor de los 800 cm^{-1} corresponde a los compuestos cíclicos que contienen enlaces $\text{C} = \text{C}$. Por debajo de los 800 cm^{-1} , se hallan las bandas resultantes, posiblemente, de la vibración de grupos $\text{C} - \text{H}$ localizados en los bordes de los planos aromáticos. Alrededor de los 460 cm^{-1} , se encuentran las bandas propias de la vibración de grupos $-\text{CH}_2-$ alifáticos; éstas también aparecen entre los 2800 y 2900 cm^{-1} (Solum et al., 1995).

- En todos los espectros se observa una pequeña banda a los 2300 - 2400 cm^{-1} , probablemente debida a la vibración de cetenas (CH_2CO) (Pradhan y Sandle, 1999).

El solapamiento de las bandas, fundamentalmente en la región comprendida entre los 1000 – 1800 cm^{-1} , dificulta la individualización de funcionalidades en los espectros, y revela la complejidad de la química de la superficie de los carbones activados.

En general, es posible apreciar una distribución similar de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados sintetizados en las distintas atmósferas. La proporción de grupos carboxilos resulta inferior a la de grupos con menor grado de oxidación, en concordancia con los resultados obtenidos a partir de las titulaciones volumétricas basadas en el método de Boehm (ítem IV.1.4.).

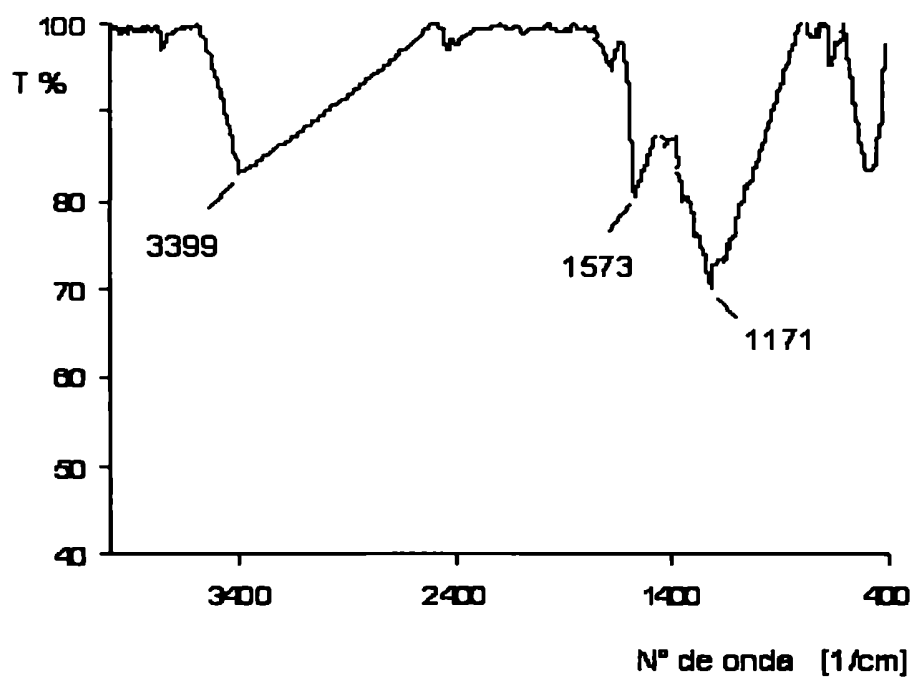


Figura IV.4.a. Espectro IR de la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* mediante activación con H_3PO_4 , en atmósfera autogenerada (CA1).

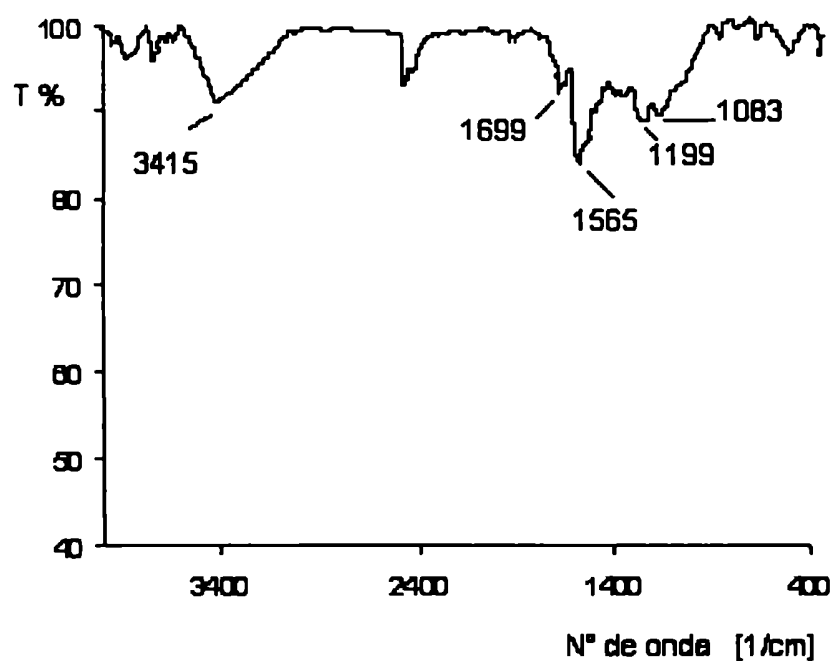


Figura IV.4.b. Espectro IR de la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* mediante activación con H_3PO_4 , con flujo de aire (CA2).

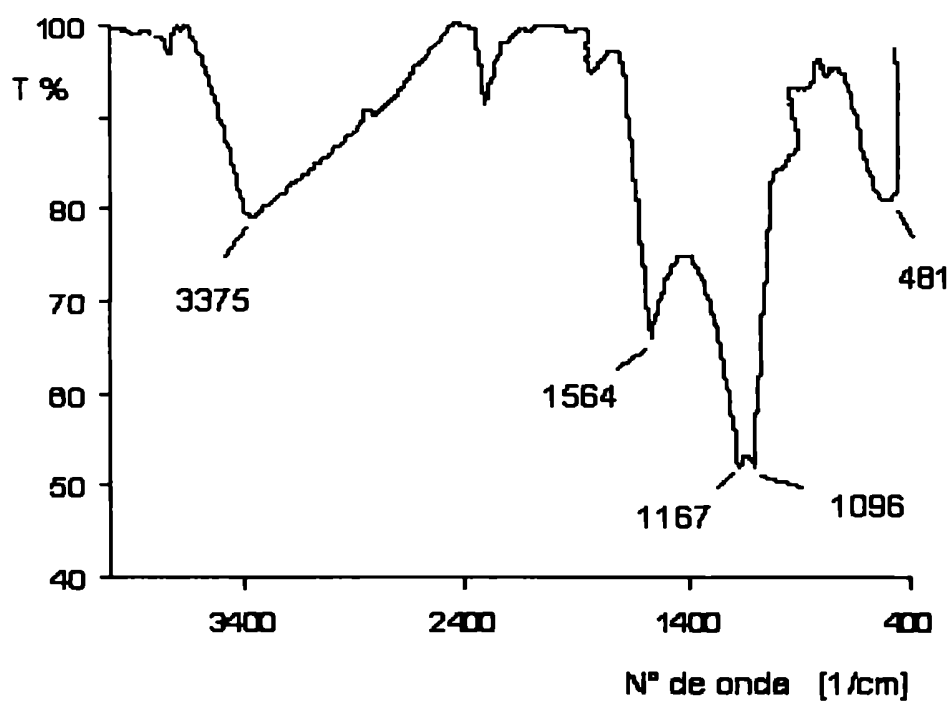


Figura IV.4.c. Espectro IR de la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* mediante activación con H_3PO_4 , con flujo de CO_2 (CA3).

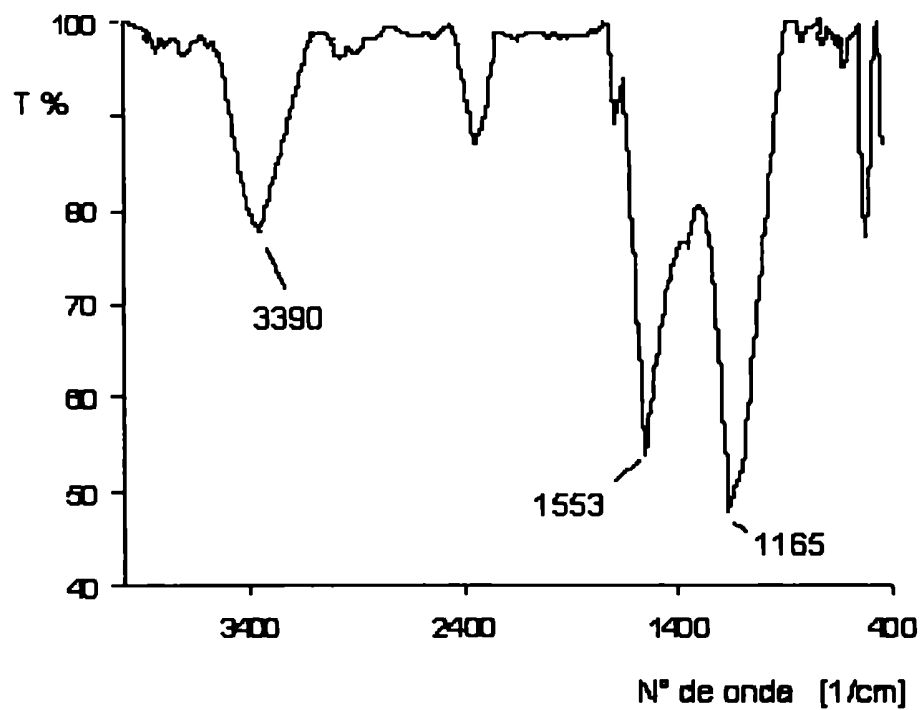


Figura IV.4.d. Espectro IR de la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* mediante activación con H_3PO_4 , con flujo de N_2 (CA4).

IV.1.6. pH de los carbones activados preparados y comercial

El pH de los carbones activados es importante pues impacta directamente sobre la eficiencia del proceso de adsorción, pudiendo afectar, además, el pH final del efluente tratado (Bansode et al., 2003).

En la Tabla IV.4 se detallan los valores determinados para el pH de las muestras de los carbones activados derivados de la caña y del carbón activado comercial.

Tabla IV.4. pH de los carbones activados sintetizados y del carbón activado comercial.

Muestra	CA1	CA2	CA3	CA4	CC
pH*	6.1	5.9	6.2	5.4	6.1

*Diferencia entre triplicados $< \pm 0.2$.

Los carbones activados preparados, al igual que el carbón comercial, evidencian un pH ligeramente ácido en dispersión acuosa y, por lo tanto, se clasifican en la categoría de carbones de tipo L (Minkova et al., 1994; Toles et al., 1999). Esta característica es consistente con el predominio de grupos funcionales de naturaleza ácida en su superficie (ítem IV.1.4.). El carbón CA4 presenta una acidez levemente superior al resto de las muestras, posiblemente como consecuencia de la muy baja proporción de grupos básicos presentes en el mismo.

No es posible correlacionar el pH de los carbones con su contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos y/o básicos, ya que, además de la cantidad de grupos, debe tenerse en cuenta la fuerza relativa de los mismos, expresada en términos de K_a o K_b . Las constantes correspondientes a los grupos funcionales de la superficie de los carbones activados difieren de aquellas propias de los grupos ácidos o básicos individuales, debido a que, en los carbones, éstos se encuentran sometidos a la influencia de su entorno: presencia y posición de otros sustituyentes, tamaño y forma de las capas poliaromáticas basales, dispersión de la densidad electrónica en los sistemas Π de las mismas, carga de los grupos vecinos disociados, etc. (Boehm, 1994, Toles et al.,

1999; Boehm, 2002). Por otra parte, los constituyentes inorgánicos de los carbones activados también pueden afectar el valor de su pH (Rodríguez Reinoso, 2002).

IV.1.7. Densidad aparente del precursor y de los carbones activados

El volumen en el que se basa la densidad aparente incluye el de los intersticios entre las partículas y aquel de las partículas. Esta constituye una variable relevante en el diseño de dispositivos adsorbedores y, a su vez, influye sobre los costos del proceso de adsorción (Bansode et al., 2003).

Los valores de densidad aparente determinados para las muestras de los carbones activados sintetizados a partir de *Arundo donax* son prácticamente independientes de la atmósfera empleada durante la etapa de tratamiento térmico del proceso de activación, resultando, en promedio, de $\approx 0.22 \text{ g/ cm}^3$. La densidad aparente del carbón activado comercial es de 0.27 g/ cm^3 .

En general, los valores de densidad aparente de los carbones activados preparados a partir de madera se encuentran comprendidos en el rango de 0.2 a 0.3 g/ cm^3 (Conney, 1999) y son de $\approx 0.6 \text{ g/ cm}^3$, para aquellos derivados de carbón mineral (Rodríguez Reinoso, 2002). Los presentes resultados indican que el empleo de la caña *Arundo donax* como precursor permite obtener carbones activados con una densidad aparente comparable a la de aquellos que resultan de utilizar precursores de origen botánico convencionales (madera).

IV.2. INCIDENCIA DE LA IMPREGNACION CON ACIDO FOSFORICO SOBRE EL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL PRECURSOR

En la Figura IV.5 se presentan comparativamente las curvas termogravimétricas para la degradación térmica del precursor virgen y previamente impregnado con H_3PO_4 ($R = 2$), operando bajo flujo de N_2 . Estas muestran la variación de la fracción másica instantánea, $W = m/m_o$, siendo m y m_o , las masas instantánea e inicial del sólido, respectivamente, con la temperatura.

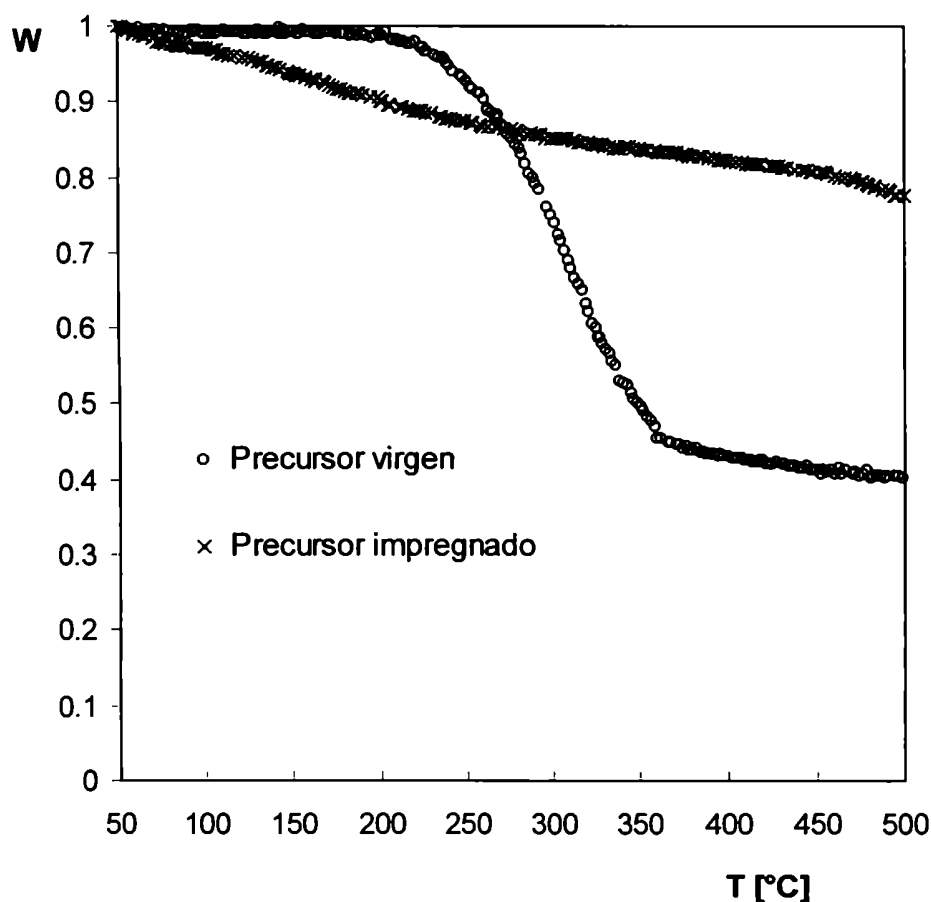


Figura IV.5. Curvas termogravimétricas para la degradación térmica de las muestras de *Arundo donax* L., virgen e impregnada con H_3PO_4 ($R = 2$), bajo flujo de N_2 . Condiciones de operación: masa de muestra = 10 mg, velocidad de calentamiento = $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, diámetro de partícula = $37 - 45 \mu\text{m}$, caudal de $\text{N}_2 = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

A partir de la Figura IV.5. puede apreciarse que el comportamiento térmico del precursor virgen e impregnado con H_3PO_4 es diferente. La degradación térmica del precursor virgen comienza a temperaturas de alrededor de 250 °C; la principal pérdida de masa se produce en forma abrupta en un intervalo estrecho de temperaturas, comprendidas entre 250 y 360 °C. A temperaturas superiores, la degradación del precursor continúa, pero a velocidades más lentas. En cambio, la degradación del precursor impregnado procede en forma continua en todo el rango de temperaturas examinado, incluyendo la región de temperaturas inferiores a 250 °C, en la que no se registran pérdidas de masa para el precursor virgen. La comparación de los termogramas para el precursor virgen e impregnado también indica que la fracción másica que se alcanza en la degradación térmica del último a 500 °C ($W = 0.77$) es mayor que la obtenida para el precursor virgen ($W = 0.40$). El comportamiento es similar al encontrado por Girgis e Ishak (1994), al examinar mediante análisis termogravimétrico tallos de algodón sin tratar e impregnados con H_3PO_4 .

La degradación del precursor virgen puede atribuirse a la descomposición de los biopolímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) que constituyen mayoritariamente los materiales lignocelulósicos; ésta tiene lugar a través de una secuencia compleja de reacciones en un amplio rango de temperaturas y conduce a la liberación de volátiles y al enriquecimiento en C del sólido (Vernersson et al., 2002). Para el precursor impregnado, el H_3PO_4 parece catalizar las reacciones de hidrólisis de enlaces glicosídicos de la celulosa y hemicelulosa, y de clivaje de las uniones aril – éter de la lignina. Estas conducen a la liberación de materiales volátiles a temperaturas menores (150 – 200 °C) que para el precursor virgen. Además, se producen otras transformaciones que incluyen deshidratación y condensación. Este conjunto de reacciones promueve la redistribución de los fragmentos biopoliméricos resultantes y el incremento de la aromaticidad. A temperaturas superiores (> 300 °C) prevalecen las reacciones de entrecruzamiento y recombinación de los fragmentos biopoliméricos, formando enlaces ésteres – fosfato, sobre las de despolimerización (Solum et al., 1995; Benaddi et al., 1998; Jagtoyen y Derbyshire, 1998). Como consecuencia, quedarían retenidos en la fase sólida los compuestos de peso molecular relativamente bajo, incrementándose el rendimiento del producto sólido remanente.

El comportamiento encontrado coincide con el informado en la literatura para otros precursores impregnados y constituyentes biopoliméricos. La degradación térmica

de muestras de hemicelulosa y celulosa impregnadas con ZnCl_2 y H_3PO_4 ha demostrado que estos reactivos catalizan las reacciones de deshidratación y eliminación, produciendo agua y derivados del furano (Shafizadeh y Chin, 1977). Se ha encontrado también que la activación con H_3PO_4 de algunas especies de madera (roble blanco, álamo amarillo) favorece la liberación de CO , CO_2 y CH_4 a bajas temperaturas durante el tratamiento térmico (Solun et al., 1995). Asimismo, a partir de ensayos de degradación térmica de muestras de caña *Arundo donax* virgen e impregnadas con H_3PO_4 ($R = 2$) bajo flujo de N_2 , realizados en el equipo empleado para la síntesis de carbones activados en condiciones similares de operación, se determinó que la impregnación ácida conduce a incrementar el rendimiento del producto sólido del 28 % al 41 % (Basso et al., 2004).

IV.3. CARACTERISTICAS TEXTURALES Y MORFOLOGICAS DEL PRECURSOR Y DE LOS CARBONES ACTIVADOS

IV.3.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno

En la Figura IV. 6 se ilustran las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas para la caña *Arundo donax* empleada como precursor, los carbones activados preparados a partir de la misma y el carbón activado comercial. Se representa el volumen de nitrógeno adsorbido, V_a , en CNPT, por unidad de masa de muestra, en función de la presión relativa, p/p_o , siendo p la presión de equilibrio y p_o , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo ($-196^\circ C$).

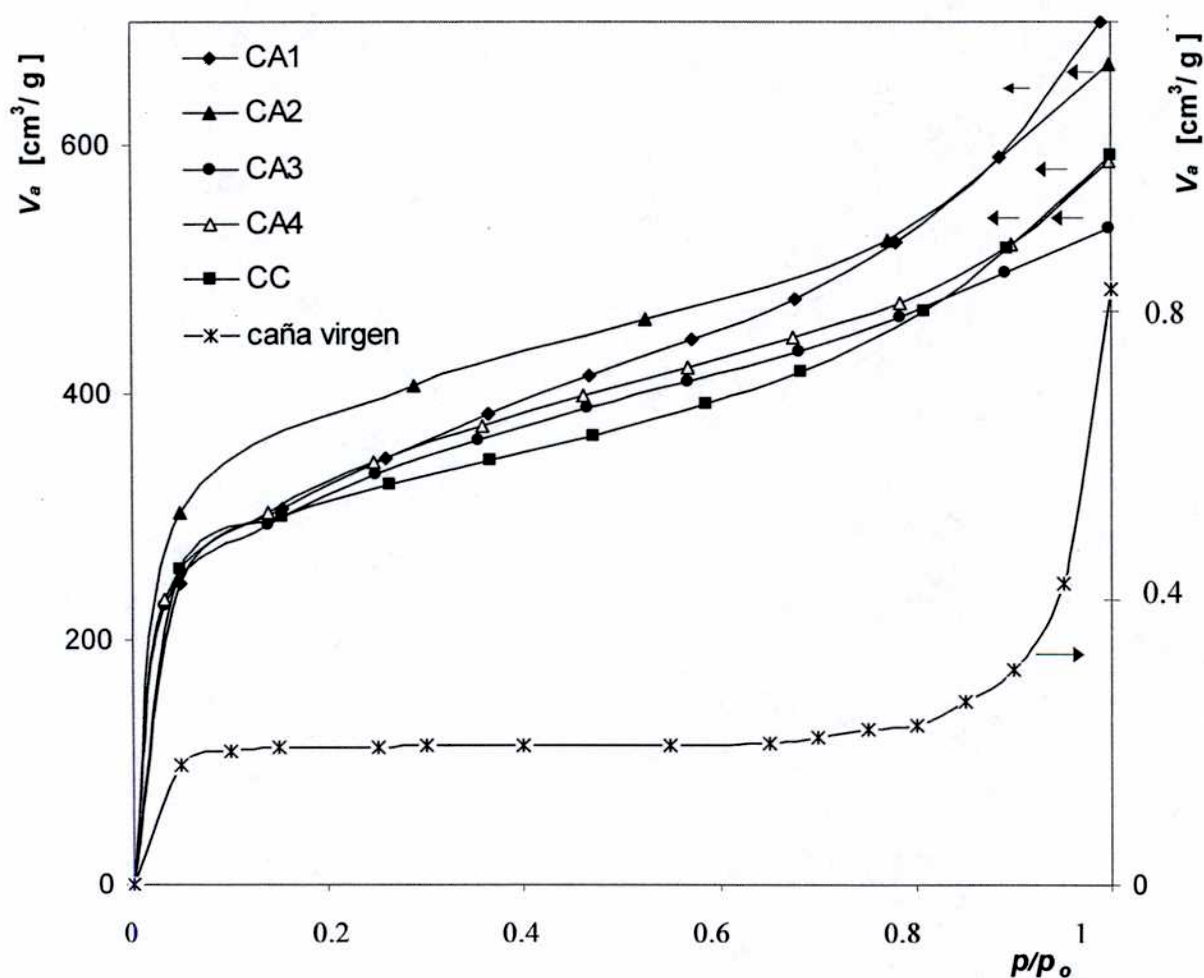


Figura IV.6. Isotermas de adsorción de N_2 ($-196^\circ C$) para el precursor, las muestras de carbón activado preparadas en atmósfera autogenerada (CA1), con flujo de aire (CA2), flujo de CO_2 (CA3), flujo de N_2 (CA4) y para el carbón activado comercial (CC).

Como puede apreciarse en la Figura IV.6, el extendido plateau que presenta la isoterma de la caña *Arundo donax*, característico de las isothermas de tipo I, según la clasificación IUPAC (ver Apéndice), indica que la superficie del material es predominantemente microporosa. En cambio, las isothermas obtenidas para las muestras de los carbones activados evidencian características intermedias entre las de tipo I y II. Estas sugieren que las matrices porosas de los carbones activados están conformadas por microporos ($< 20 \text{ \AA}$) y mesoporos (20 a $500 \text{ \AA}$) (Gregg y Sing, 1982; Rouquerol, 1999). El volumen de nitrógeno adsorbido por unidad de masa de muestra es significativamente mayor para los carbones activados que para el precursor, en todo el rango de presiones relativas. Los resultados indican que el proceso de activación química, empleando H_3PO_4 , promueve un considerable desarrollo de poros en el precursor, que conduce a incrementar la capacidad de adsorción de los productos sólidos resultantes (carbones activados). En particular, se observa que la pendiente de la isoterma de la muestra preparada en atmósfera autogenerada, CA1, a altas presiones relativas, es más pronunciada que para los restantes carbones activados, sugiriendo un desarrollo de mesoporos ligeramente más acentuado que para el resto de las muestras. Asimismo, el volumen de N_2 adsorbido por este carbón, a la máxima presión relativa ($p/p_0 \sim 1$), supera a los determinados para los otros carbones activados.

La porosidad generada en los carbones activados está relacionada con las alteraciones químicas, texturales y morfológicas provocadas por el H_3PO_4 sobre el precursor durante la activación. Estas alteraciones resultan del clivaje de enlaces a bajas temperaturas y de la recombinación y el entrecruzamiento de los fragmentos biopoliméricos resultantes con el ácido, formando ésteres. Estos entrecruzamientos conducen a un proceso de dilatación, que restringe el encogimiento del precursor, formándose una matriz rígida en estado expandido y con una estructura porosa notablemente desarrollada, luego de la remoción del agente activante en la etapa de lavado (Philip y Girgis., 1996; Jagtoyen y Debyshire, 1998; Blanco Castro et al., 2000).

Cabe señalar que, si bien en este trabajo la temperatura final aplicada en el tratamiento térmico fue de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para todas las muestras, en un estudio previo (Vernersson et al., 2002), en el que se empleó *Arundo donax*, H_3PO_4 y atmósfera autogenerada, se concluyó que, a temperaturas superiores a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, tiene lugar un proceso de contracción estructural, aparentemente debido a la inestabilidad térmica de los entrecruzamientos, en forma de ésteres fosfato, que provoca su ruptura y limita el

desarrollo de porosidad en los carbones activados resultantes. La misma tendencia se ha encontrado también al llevar a cabo la activación con H_3PO_4 de otros precursores lignocelulósicos, tales como maderas duras, bagazo y residuos agrícolas de caña de azúcar (Solum et al., 1995; Jagtoyen y Derbyshire, 1998; Blanco Castro et al., 2000).

Se aplicó el modelo de adsorción en multicapas de BET (Gregg y Sing, 1982) con el objeto de representar las isothermas de adsorción de nitrógeno para el precursor y los carbones activados y evaluar su superficie específica (S_{BET}). Este modelo describe satisfactoriamente las isothermas obtenidas para todas las muestras hasta presiones relativas de 0.35 ($r^2 \geq 0.99$), rango para el cual el modelo de BET es válido. Los fundamentos del modelo de BET y el procedimiento seguido para los cálculos se detallan en el Apéndice.

El volumen total de poros (V_t) de los carbones activados se evaluó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_o \sim 1$). El radio medio de poro se obtuvo a partir de $r_m = 2 V_t / S_{\text{BET}}$, asumiendo que los poros son paralelos y cilíndricos.

Se han propuesto diferentes procedimientos con el fin de evaluar la microporosidad y mesoporosidad. En este trabajo, se aplicó un procedimiento simple, empleado comúnmente en la literatura, para evaluar comparativamente la cantidad de micro y mesoporos de los carbones activados sintetizados en las distintas atmósferas y de la muestra comercial. El volumen de microporos (V_{micro}) se estimó aplicando la ecuación de Dubinin – Radushkevitch (Gregg y Sing, 1982); ésta y sus fundamentos se presentan en el Apéndice. Asimismo, puesto que la cantidad de nitrógeno adsorbida a una presión relativa próxima a la unidad corresponde a la cantidad total adsorbida en los micro y mesoporos, el volumen de estos últimos (V_{meso}) se obtuvo sustrayendo el volumen de microporos del volumen total de poros (Molina Sabio et al., 1995 b; Tend y Yeh, 1998; Blanco Castro et al., 2000; Vernersson et al., 2002).

Los valores correspondientes a la superficie específica, volumen total de poros, radio medio de poro y volúmenes de micro y mesoporos de los carbones activados sintetizados y de la muestra comercial se consignan en la Tabla IV 5. Para el precursor, el área BET y el volumen total de poros fueron de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

Tabla IV.5. Características texturales de los carbones activados preparados a partir de *Arundo donax* en atmósfera autogenerada (CA1), con flujo de aire (CA2), flujo de CO₂ (CA3), flujo de N₂ (CA4) y de la muestra de carbón activado comercial (CC).

	CA1	CA2	CA3	CA4	CC
S_{BET} [m ² /g]	1142	1194	1084	1116	1043
V_t [cm ³ /g]	1.08	1.03	0.83	0.91	0.91
r_m [Å]	19	17	15	16	17
V_{micro} [cm ³ /g]	0.57	0.66	0.54	0.56	0.53
V_{meso} [cm ³ /g]	0.51	0.37	0.29	0.35	0.38

Los resultados de la Tabla IV.5 indican que los carbones activados sintetizados en las distintas atmósferas de activación presentan valores de superficie específica similares, comprendidos entre 1000 y 1200 m²/g. Estos son comparables con el determinado para la muestra comercial y los informados en el trabajo de Toles et al. (1997).

Todos los carbones activados, incluyendo el carbón comercial, presentan volúmenes total de poros y de microporos similares. La contribución de éstos al volumen total varía entre el 53 – 65 %, indicando que todas las muestras son predominantemente microporosas.

En general, los resultados alcanzados indican que la atmósfera empleada en el proceso de activación no ejerce una influencia decisiva sobre las propiedades texturales de los carbones activados obtenidos, en concordancia con los resultados de Toles et al. (1998). No obstante, tal como se previera a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno (Figura IV.6), para el carbón activado sintetizado en atmósfera autogenerada, CA1, la proporción de mesoporos (47 %) y el radio medio de poro (19 Å) resultan mayores que los determinados para el resto de las muestras. El desarrollo de mesoporosidad se atribuye, principalmente, a la eliminación de los grupos fosfato, que

tiene lugar por la hidrólisis de los ésteres fosfato y se completa en la etapa de lavado (Molina Sabio et al., 1995 a; Bennadi et al., 2000). Como se señalara previamente, la ausencia de un flujo gaseoso en la síntesis de la muestra CA1 y la posible presencia prevaleciente de protones en la atmósfera de activación, intensificarían la deshidratación del precursor y la eliminación de los fosfatos, evidenciada también en el menor contenido de cenizas y P residual determinados para esta muestra (Tablas IV.1. y IV.3), conduciendo al desarrollo de poros de mayor tamaño.

IV.3.2. Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para la caña *Arundo donax* y los carbones activados preparados a partir de la misma empleando diferentes atmósferas de activación, se presentan en las Figuras IV.7 a IV.11. En la Figura IV.7 se muestra una imagen SEM de la sección transversal de la caña virgen, con una magnificación de 300 aumentos, en tanto que las Figuras IV.8.a – IV.11.a corresponden a las micrografías de las secciones transversales de los carbones activados usando la misma magnificación. Las características morfológicas de los mismos pueden apreciarse con mayor detalle en las imágenes SEM obtenidas con una magnificación de 1000 aumentos (Figuras IV.8.b – IV.11.b). Su superficie externa, con una magnificación de 80 aumentos, se presenta en las Figuras IV.8.c – IV.11.c.

A partir de la Figura IV.7, puede observarse que la estructura de la caña utilizada como precursor presenta vasos leñosos, con un diámetro promedio de alrededor de 50 μm , y forma poligonal. Estos conductos se disponen en forma ordenada, según un arreglo direccional regular. En los bordes de las paredes de mayor espesor, se pueden apreciar, también, poros diminutos (*pits*).

Comparando la estructura de la caña con la de los carbones activados, es posible inferir que, a pesar del proceso de activación, su morfología original se conserva. Este resultado, conjuntamente con otros obtenidos con anterioridad para muestras de *Arundo donax* tratadas térmicamente en condiciones similares a las aplicadas en este trabajo, pero sin impregnación ácida (Vernersson et al., 2002), permite inferir que el ácido fosfórico atenúa los efectos de la degradación térmica sobre la estructura del precursor. Asimismo, Vernersson et al. (2002) encontraron, para carbones obtenidos en atmósfera

autogenerada, que cuando se emplean condiciones de activación más severas ($R \geq 2.5$, $T \geq 550$ °C, tiempo de carbonización = 1 h) que las aplicadas en el presente trabajo, los cambios producidos en la estructura de la caña *Arundo donax* resultan más drásticos.

Las micrografías obtenidas para las diferentes muestras de carbón activado permiten percibir ciertas alteraciones estructurales, que dependen de la atmósfera de activación utilizada.

El carbón preparado bajo flujo de N_2 , CA4 (Figuras IV.8.a y IV.8.b) presenta una estructura ordenada, cuya apariencia se asemeja a la de un panal de abejas. Se conservan los vasos, delimitados por paredes lisas, de bordes romos. Su superficie interna se muestra bastante limpia, libre de depósitos. El patrón direccional de los vasos del precursor se mantiene prácticamente intacto y no existen indicios de colapso estructural. En la Figura IV.8.c puede apreciarse una fracción de la superficie externa del carbón activado, que posee la apariencia fibrosa característica de la caña virgen.

En las micrografías correspondientes a las muestras preparadas empleando flujo de CO_2 , CA3 (Figuras IV.9.a y IV.9.b), puede observarse que su aspecto general es similar al de la muestra CA4. No obstante, las paredes que circundan los vasos parecen más delgadas y poseen bordes aserrados, evidenciando signos de debilitamiento estructural debido, probablemente, a la oxidación parcial ocasionada por el CO_2 . A su vez, en la superficie de las cavidades, que luce rugosa, se aprecian partículas finas (Figura IV.9.b), de aspecto poco denso. La superficie externa del carbón (Figura IV.9.c) se presenta con surcos y estriada longitudinalmente.

La sección transversal de la muestra CA2 exhibe una alta densidad de celdas, resultantes de la deformación de los vasos del precursor (Figuras IV.10.a.i, IV.10.a.ii y IV.10.b), de forma achatada o elíptica y tamaño variado y con algunos depósitos carbonosos en su interior. En la Figura IV.10.c, la superficie externa presenta rajaduras, atribuibles a la acción oxidativa más severa del aire alimentado al sistema durante la etapa térmica del proceso de activación.

La muestra sintetizada en atmósfera autogenerada, CA1, se distingue por su apariencia más compacta y paredes de mayor espesor, en comparación con las obtenidas en las otras atmósferas (Figura IV.11.a). Estas características sugieren el reordenamiento y la redistribución de la estructura del precursor durante la activación, si bien esto no implica un menor desarrollo poroso, de acuerdo con los parámetros texturales estimados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 (ítem IV.3.1). En la

Figura IV.11.b se observan algunas cavidades profundas, rodeadas por paredes en cuya superficie irregular se aprecian numerosos quiebres y escisiones. En las paredes también se advierten poros diminutos. Además, en la superficie externa de la muestra (Figura IV.11.c), se observan agregados de partículas de forma y tamaño desigual, que podrían resultar de la descomposición térmica y/ o fragmentación de las paredes del precursor, como así también de la eventual condensación de material carbonoso.

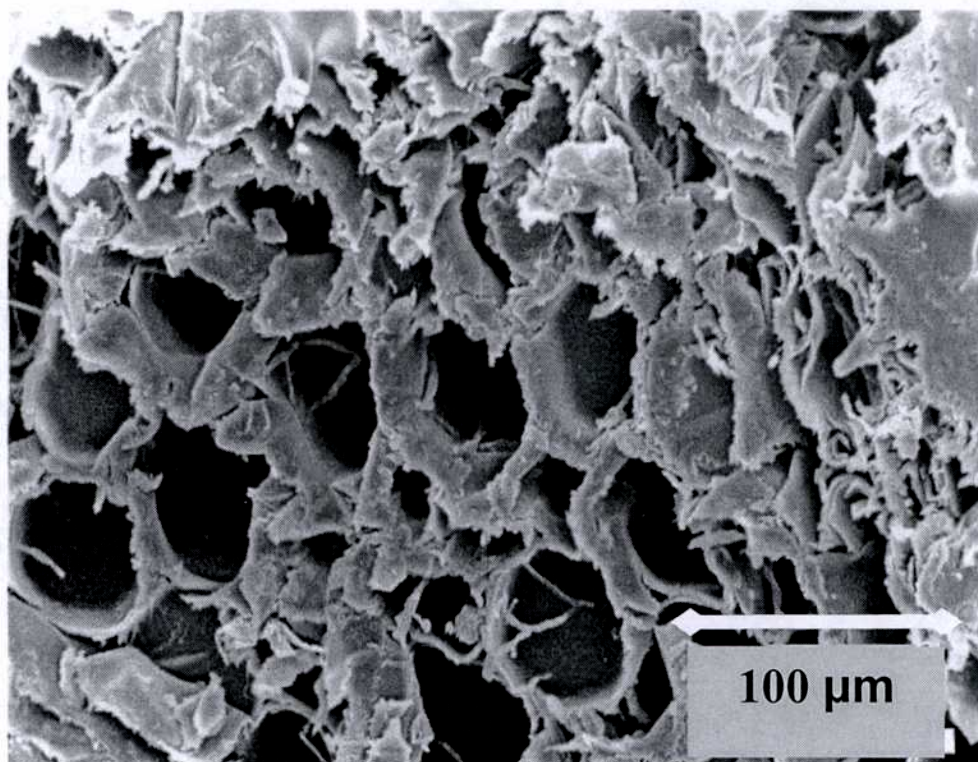


Figura IV.7. Micrografía SEM de la sección transversal de la caña *Arundo donax* empleada como precursor en la síntesis de los carbones activados. Magnificación: x 300.

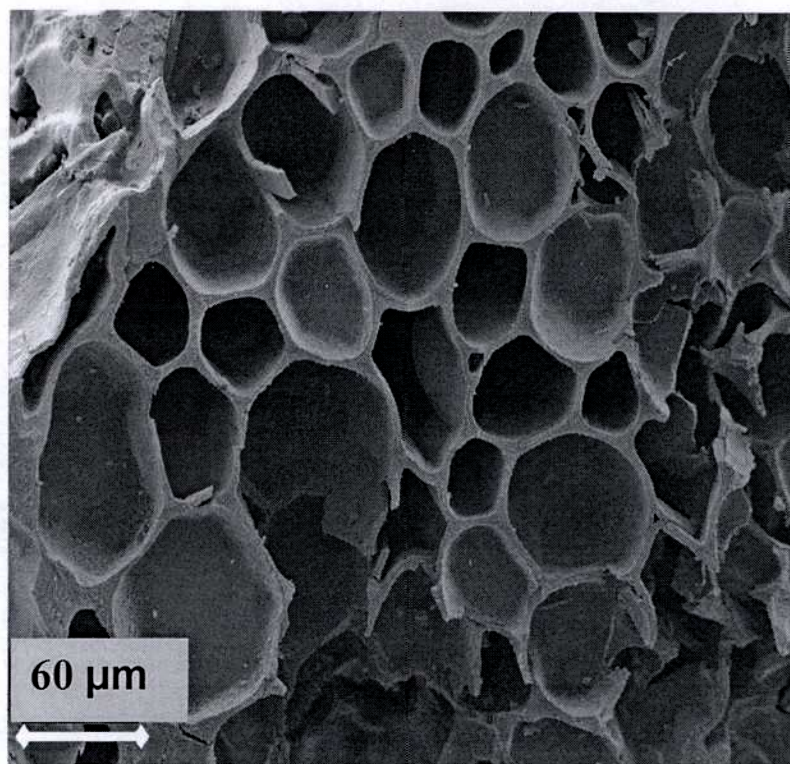


Figura IV.8.a. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de N_2 (CA4). Magnificación: x 300.

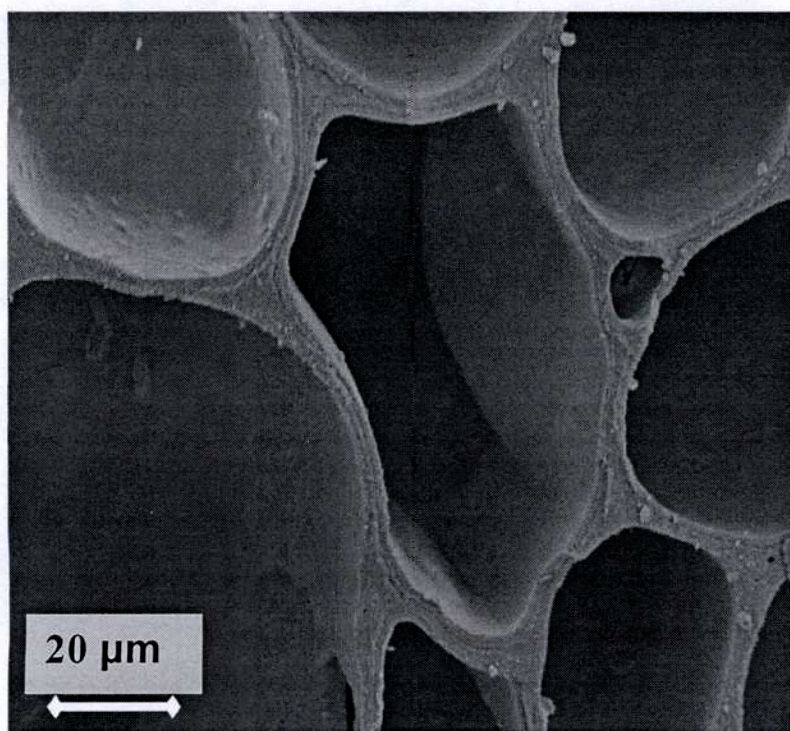


Figura IV.8.b. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de N_2 (CA4). Magnificación: x 1000.

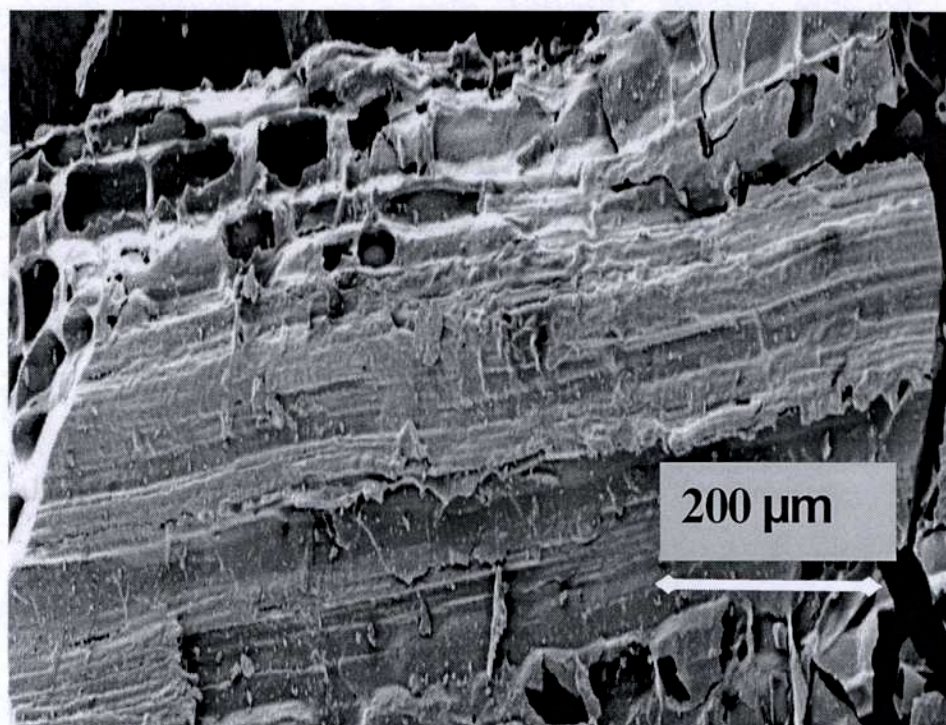


Figura IV.8.c. Micrografía SEM de la superficie externa del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de N_2 (CA4). Magnificación: x 80.

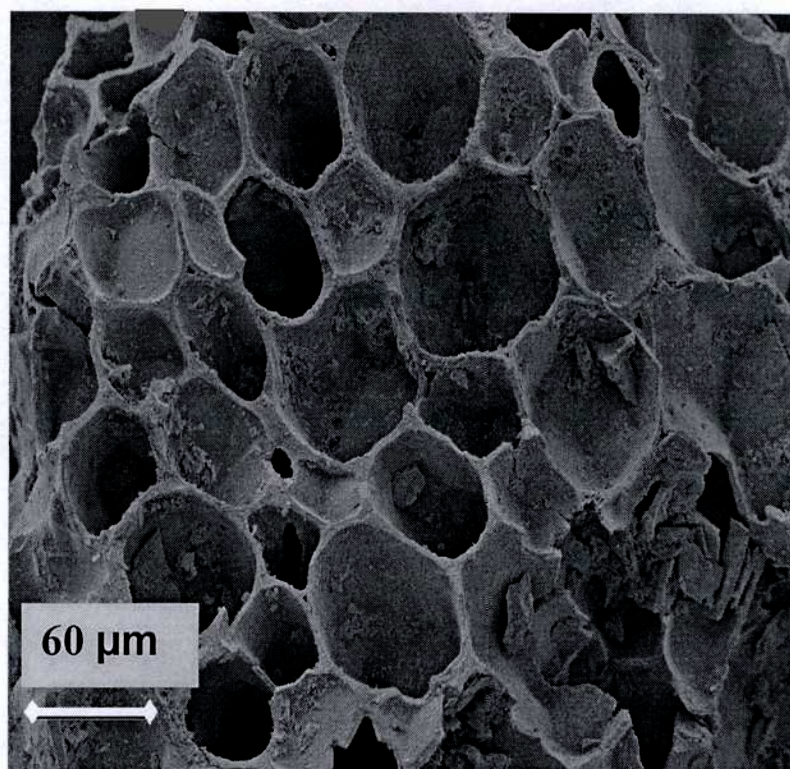


Figura IV.9.a. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de CO₂ (CA3). Magnificación: x 300.

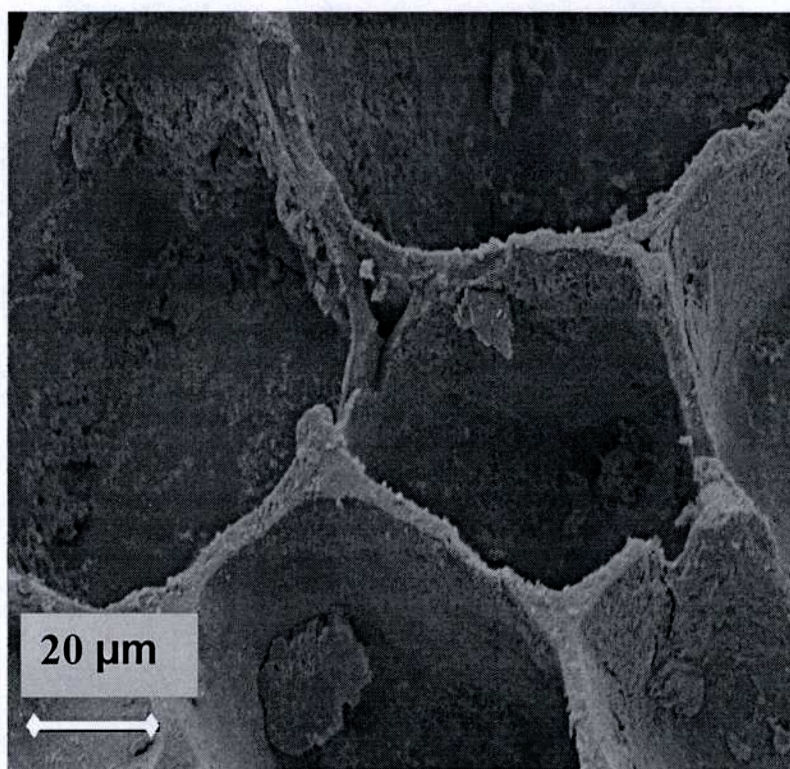


Figura IV.9.b. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de CO₂ (CA3). Magnificación: x 1000.

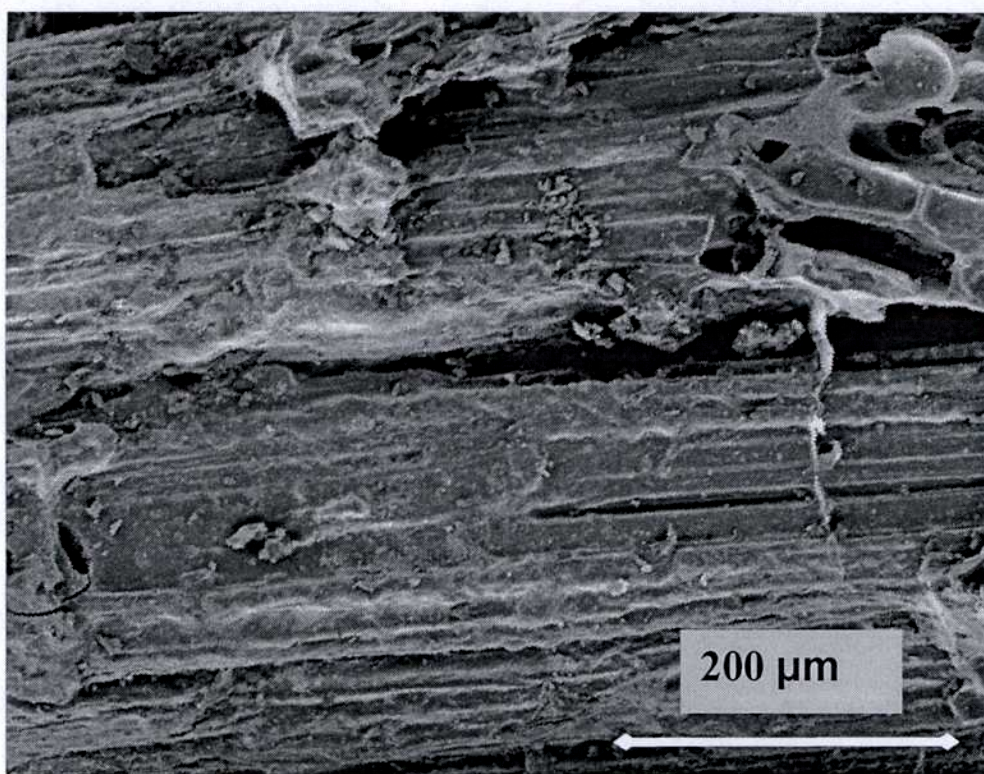


Figura IV.9.c. Micrografía SEM de la superficie externa del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de CO_2 (CA3). Magnificación: x 80.

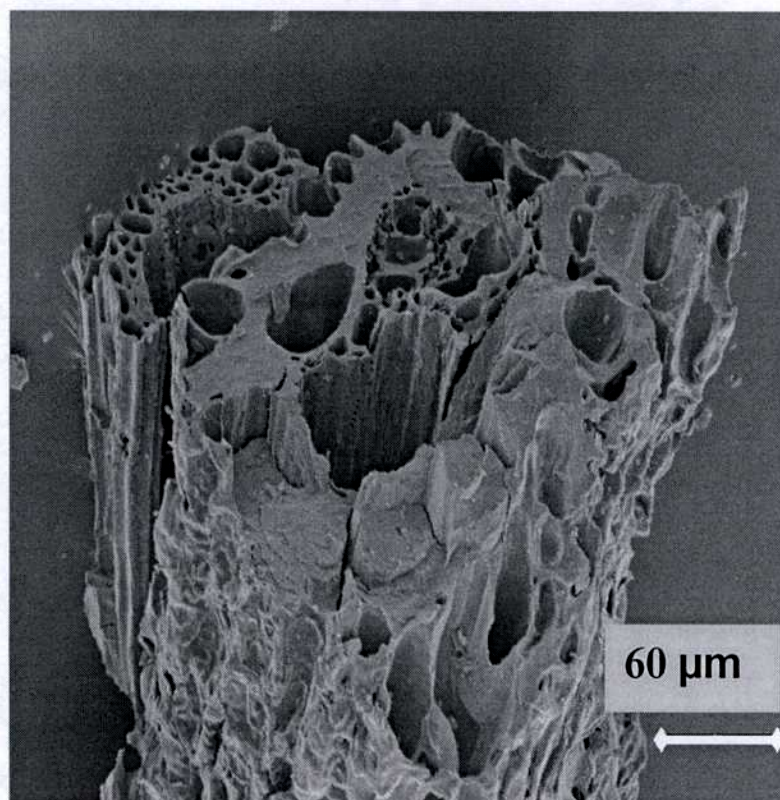


Figura IV.10.a.i. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de aire (CA2). Magnificación: x 300.

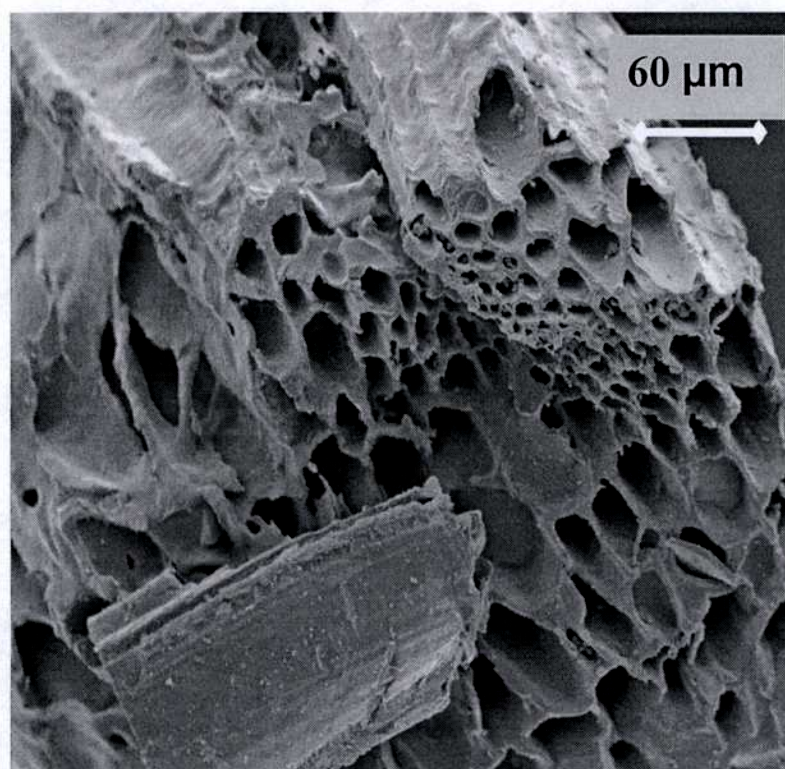


Figura IV.10.a.ii. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de aire (CA2). Magnificación: x 300.

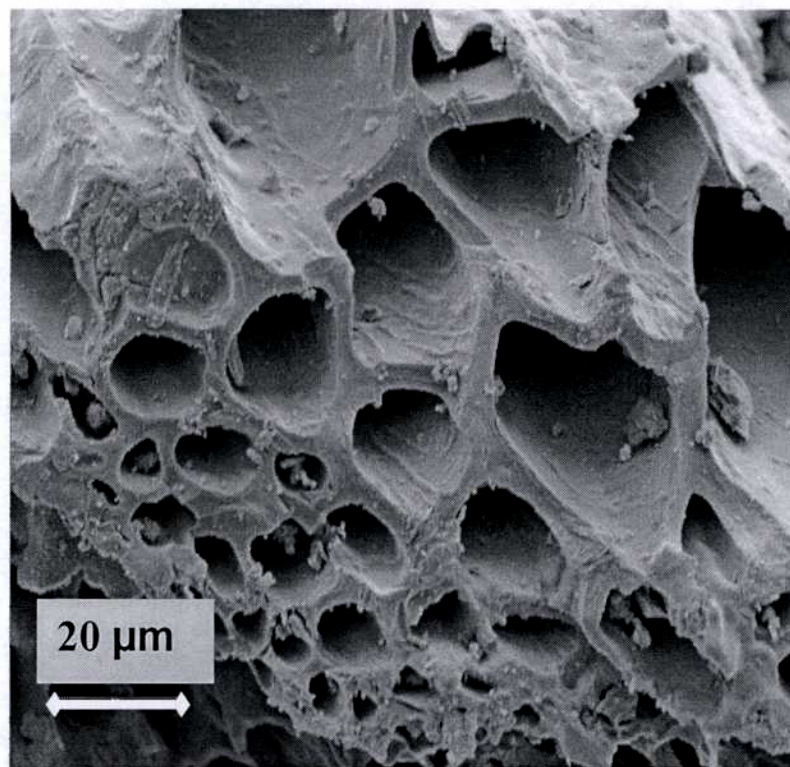


Figura IV.10.b. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de aire (CA2). Magnificación: x 1000.

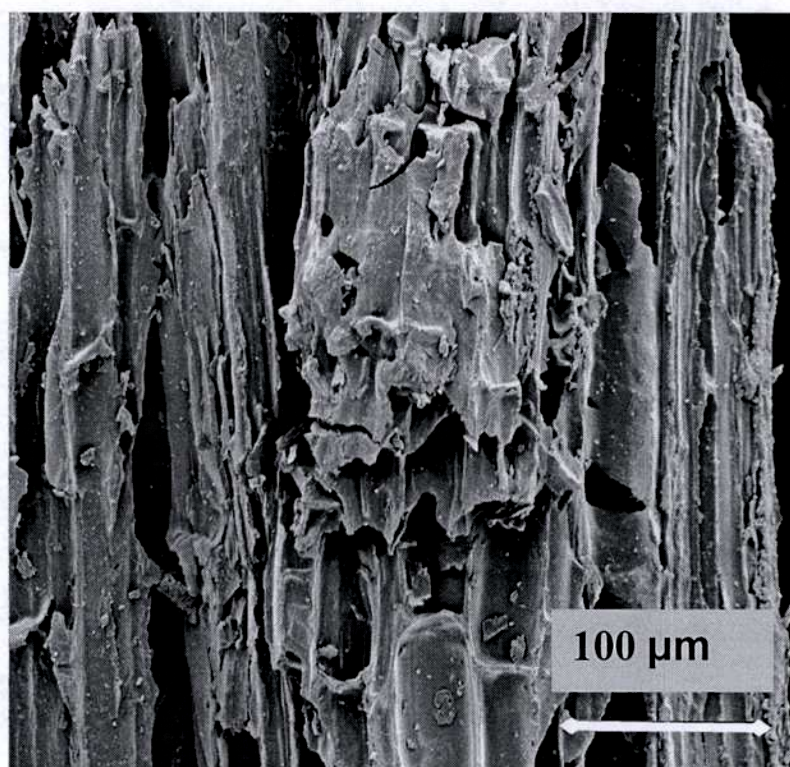


Figura IV.10.c. Micrografía SEM de la superficie externa del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de aire (CA2). Magnificación: x 80.

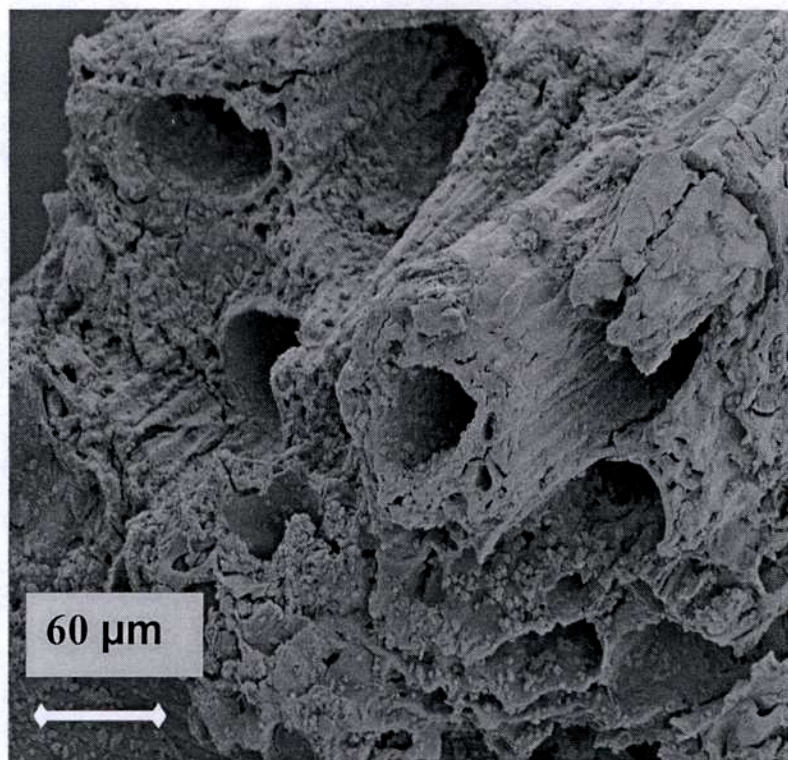


Figura IV.11.a. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* en atmósfera autogenerada (CA1). Magnificación: x 300.

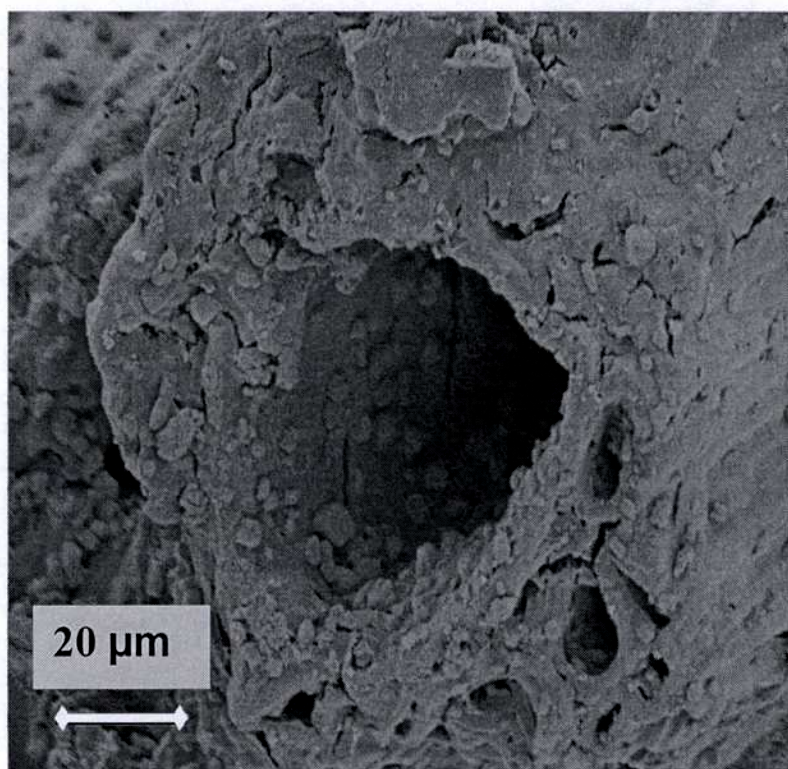


Figura IV.11.b. Micrografía SEM de la sección transversal del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* en atmósfera autogenerada (CA1). Magnificación: x 1000.

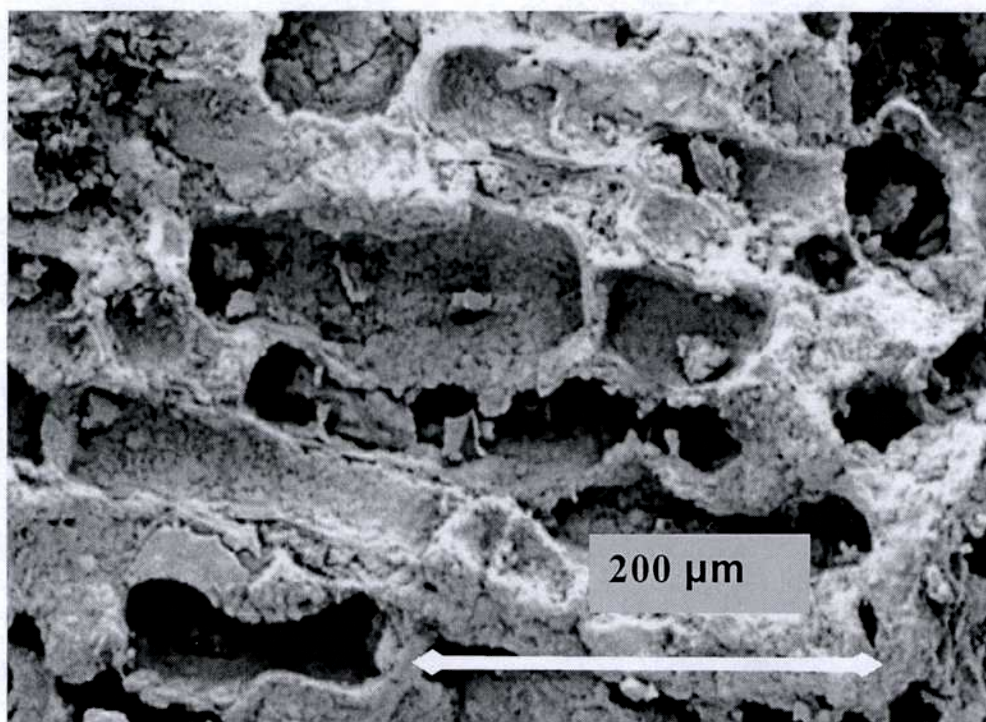


Figura IV.11.c. Micrografía SEM de la superficie externa del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* en atmósfera autogenerada (CA1). Magnificación: x 80.

IV.4. APLICACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS SINTETIZADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS

IV.4.1. Performance de los carbones activados obtenidos en la remoción de iones metálicos pesados

IV.4.1.1. Adsorción a partir de soluciones monosoluto

IV.4.1.1.i. Comparación de la performance adsortiva de los carbones activados sintetizados en las diferentes atmósferas

Las Figuras IV.12 y IV.13 ilustran el efecto de la dosis de carbón activado sobre la remoción de los iones Cd (II) y Ni (II), respectivamente. Las curvas representan el porcentaje de las especies metálicas adsorbidas en el equilibrio, en función de la dosis de muestra (CA1, CA2, CA3, CA4, CC) empleada.

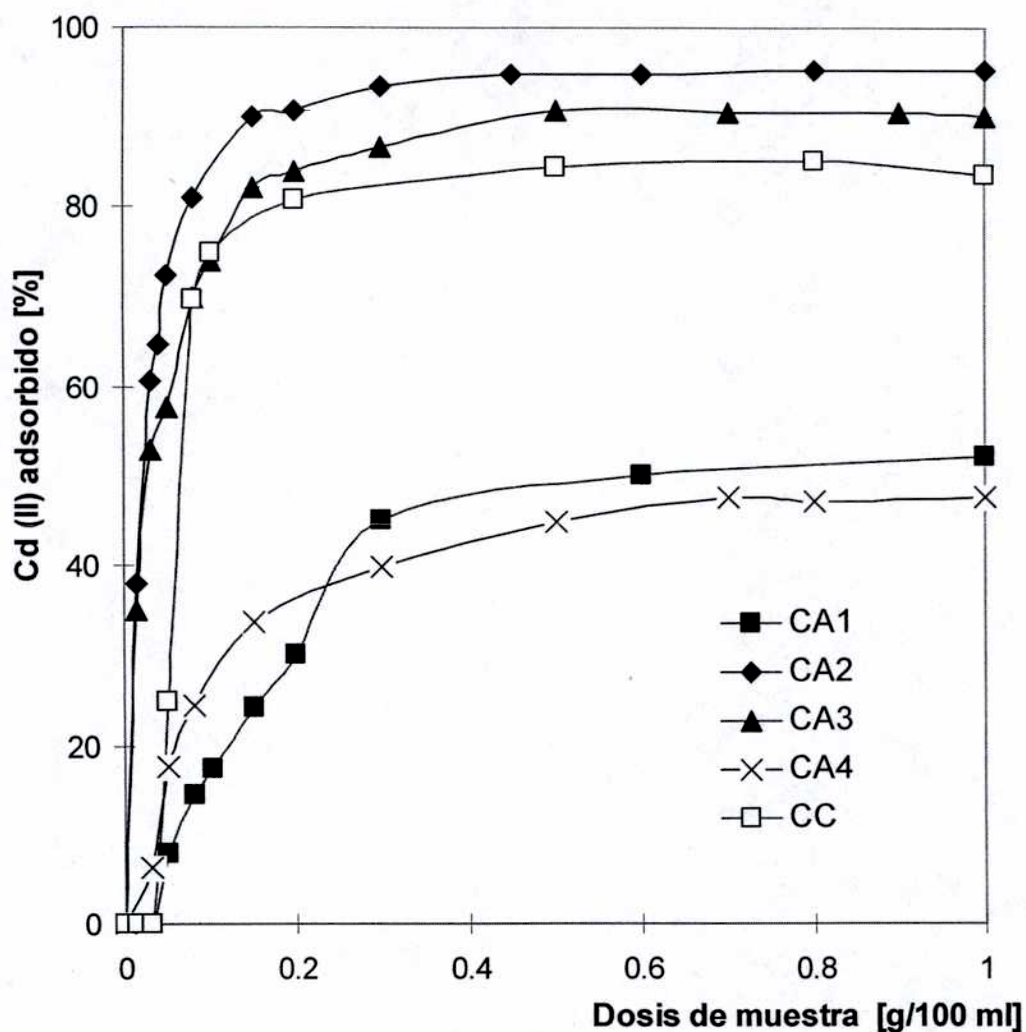


Figura IV.12. Efecto de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de iones Cd (II) en el equilibrio, empleando los carbones activados preparados a partir de *Arundo donax*, en atmósfera autogenerada (CA1), con flujo de aire (CA2), flujo de CO₂ (CA3), flujo de N₂ (CA4), y el carbón activado comercial (CC). Condiciones experimentales: C₀ = 1.8 x 10⁻⁴ M; pH = 5.8; t = 24 h; T = 28 °C.

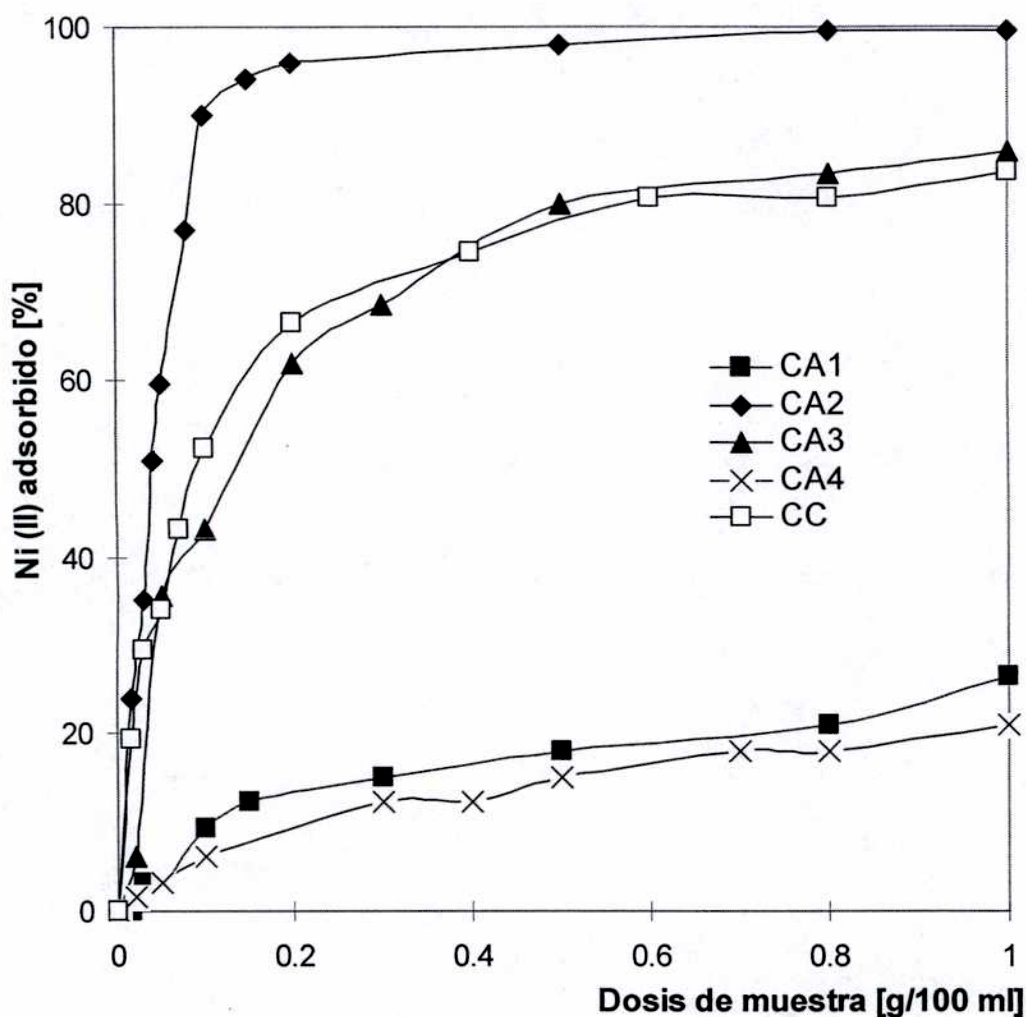


Figura IV.13. Efecto de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de iones Ni (II) en el equilibrio, empleando los carbones activados preparados a partir de *Arundo donax*, en atmósfera autogenerada (CA1), con flujo de aire (CA2), flujo de CO₂ (CA3), flujo de N₂ (CA4), y el carbón activado comercial (CC). Condiciones experimentales: C₀ = 3.4 x 10⁻⁴ M; pH = 5.8; t = 24 h; T = 28 °C.

A partir de las Figuras IV.12 y IV.13, puede apreciarse que, para una concentración inicial de adsorbato preestablecida, el incremento de la dosis de adsorbente utilizada favorece la adsorción, proporcionando una mayor disponibilidad de sitios específicos para la captura de las especies metálicas (Ho et al., 1995).

La adsorción de ambos iones metálicos para la muestra obtenida con flujo de aire, CA2, que posee el mayor contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos/polarizables en su superficie (Figura IV.3), excede el 90 %, para dosis mínimas de

adsorbente de 0.1 – 0.2 g/ 100 ml. Este carbón presenta la mejor performance en la remoción de los iones Cd (II) y Ni (II), superando incluso al carbón activado comercial CC, usado como referencia.

El comportamiento adsorptivo del carbón CA3, obtenido bajo flujo de CO₂, resulta similar al determinado para la muestra CC. Para estos carbones, la adsorción de los cationes metálicos no supera el 80 – 90 %, inclusive para la máxima dosis de adsorbente (1 g/ 100 ml). Los porcentajes de adsorción de Cd (II) y Ni (II) para las muestras de carbón activado con un desarrollo más limitado de GFOA, CA1 y CA4, preparadas en atmósfera autogenerada y flujo de N₂, respectivamente, son considerablemente inferiores en todo el rango de dosis de adsorbente investigado.

De acuerdo con estos resultados y considerando que las propiedades texturales que caracterizan a los carbones activados desarrollados son similares, la presencia de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables en la superficie de los carbones activados (Figura IV.3) parece ejercer una influencia predominante sobre su capacidad de adsorción de los iones metálicos pesados. Se encuentra que el contenido total de estas funcionalidades (grupos carbonilos + carboxilos + fenoles+ lactonas) condiciona la adsorción de las especies metálicas: la capacidad de remoción de éstas se incrementa conforme aumenta el contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables presentes en la superficie de los carbones. En cambio, los grupos funcionales con características básicas no parecen incidir en forma determinante sobre su performance adsorptiva.

La tendencia encontrada concuerda con los resultados publicados en varios trabajos de la literatura, en los que se estudió la adsorción de diferentes iones metálicos bivalentes y trivalentes (Cu (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II), Hg (II), Cr (III)), empleando carbones activados con diferente contenido y distribución de GFOA en su superficie (Aggarwal et al., 1999; Toles et al., 1999; Toles et al., 2000). En ellos se señala que los grupos funcionales ácidos/ polarizables constituyen los sitios activos para la adsorción de cationes metálicos. Consecuentemente, el contenido de GFOA podría considerarse como un indicador de la capacidad potencial de los carbones activados para el tratamiento de aguas contaminadas con estas especies.

IV.4.1.1.ii. Cinética de la adsorción de los iones metálicos

En las Figuras IV.14 y IV.15 se presentan las curvas correspondientes a la cinética de adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II), respectivamente, para el carbón activado obtenido con flujo de aire (CA2), puesto que éste mostró la mejor performance en la remoción de dichos metales. En estas figuras, se representa q_t , la cantidad instantánea de soluto adsorbida por unidad de masa de carbón, en función del tiempo de contacto, t , para concentraciones iniciales de las especies metálicas comprendidas en el rango de 4.5×10^{-5} a 1.7×10^{-3} M.

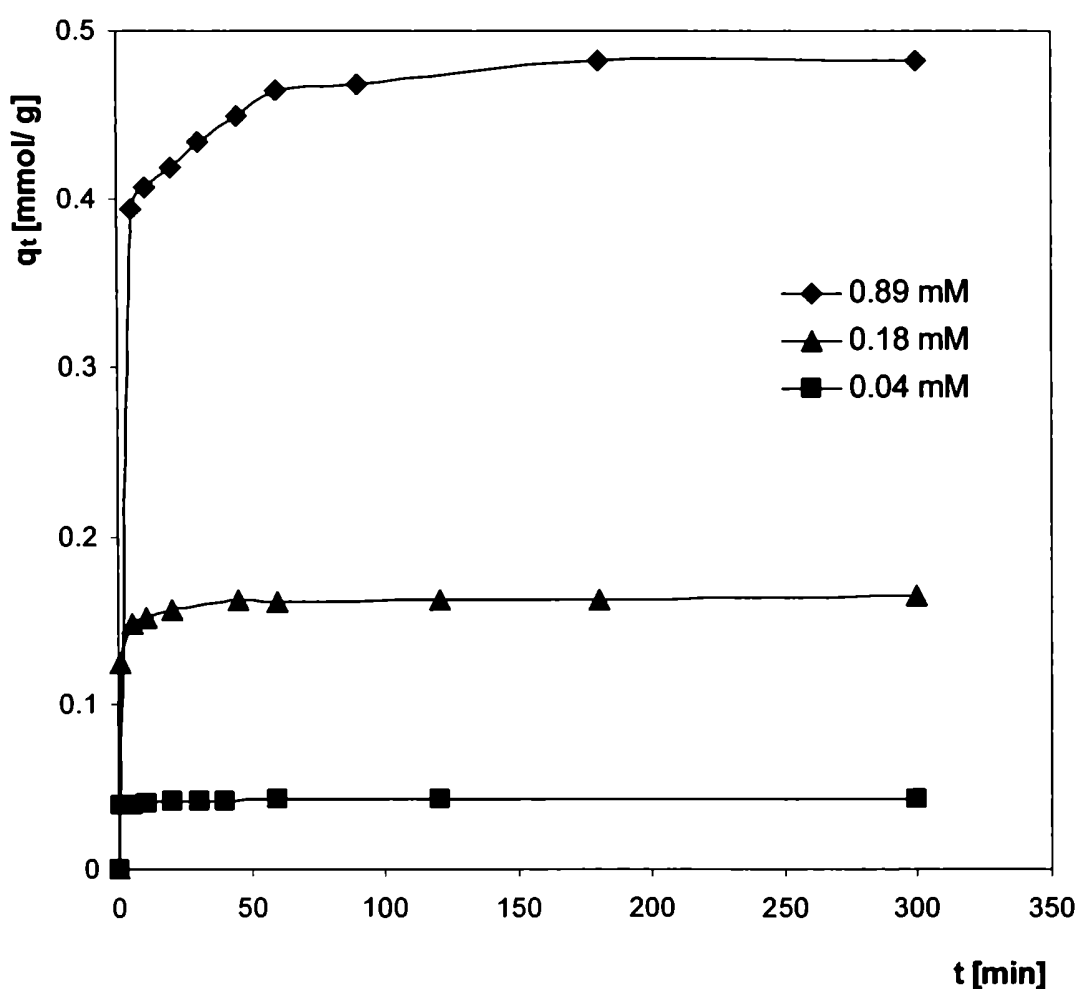


Figura IV.14. Cinética de adsorción de iones Cd (II) sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4}$ M; pH = 5.8; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml.

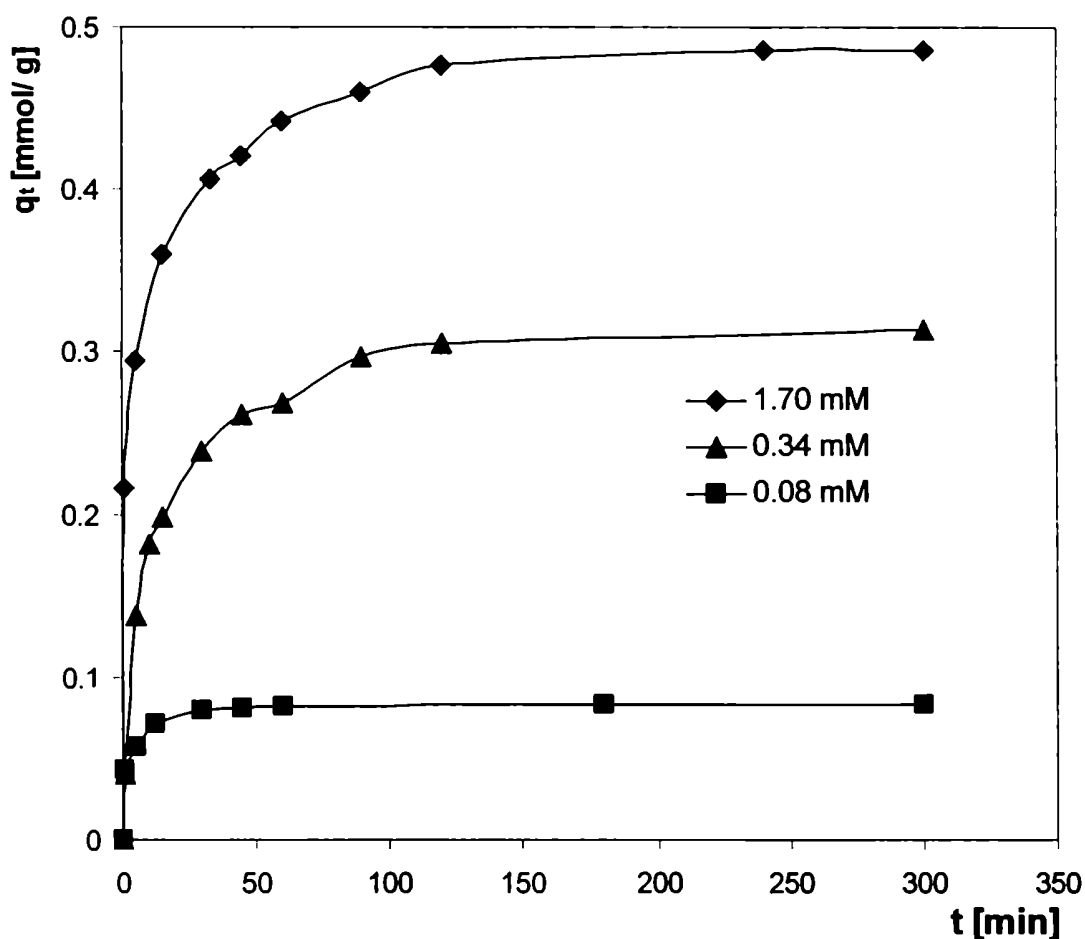


Figura IV.15. Cinética de adsorción de iones Ni (II) sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: $C_0 = 8.5 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml.

A partir de las Figuras IV.14 y IV.15, puede apreciarse que la adsorción de ambos cationes aumenta abruptamente durante un intervalo de tiempos de contacto cortos y luego, se aproxima al equilibrio. Este comportamiento sería consecuencia del progresivo agotamiento de los sitios activos de la superficie del carbón, a medida que transcurre el proceso de adsorción. Para todas las concentraciones iniciales de Cd (II) y Ni (II) examinadas, el equilibrio se alcanza en un tiempo inferior a 3 horas.

Cabe destacar que se alcanzaron resultados similares a los informados, al aumentar la velocidad de agitación aplicada o empleando partículas de CA2 de menor

diámetro. Los mismos permitieron verificar que las resistencias a la transferencia de materia externa e intrapartícula son despreciables.

Con el fin de describir la cinética de adsorción de los iones cadmio y níquel para la muestra CA2, se aplicó un modelo de pseudo-segundo orden. El mismo se ha empleado en la literatura para representar la cinética de adsorción de iones metálicos y colorantes orgánicos sobre diversos sorbentes (Ho y McKay, 1998; Ho y McKay, 1999; Ho y McKay, 2000; Ho y Chiang, 2001).

La expresión cinética aplicada es la siguiente (Ho y McKay, 1998):

$$d q_t / d t = k (q_e^* - q_t)^2 \quad (IV.2)$$

donde q_e^* representa la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio, por unidad de masa de carbón, y k , la constante de velocidad de adsorción.

Reordenando e integrando la ecuación IV.2, entre $t = 0$, $t = t$ y $q_t = 0$, $q_t = q_t$, se obtiene la siguiente expresión:

$$1 / (q_e^* - q_t) = 1 / q_e^* + k t \quad (IV.3)$$

que, en forma lineal, resulta:

$$t / q_t = 1 / [k (q_e^*)^2] + t / q_e^* \quad (IV.4)$$

Se aplicó la ecuación IV.4 con el objeto de representar los datos cinéticos obtenidos para la adsorción de iones Cd (II) y Ni (II), a 28 °C, empleando el carbón activado preparado con flujo de aire (CA2). En las Figuras IV.16 y IV.17 puede observarse que el modelo aplicado describe satisfactoriamente ($r^2 > 0.999$) la cinética de la adsorción de ambas especies metálicas para la muestra CA2 en todo el rango de concentraciones iniciales usadas.

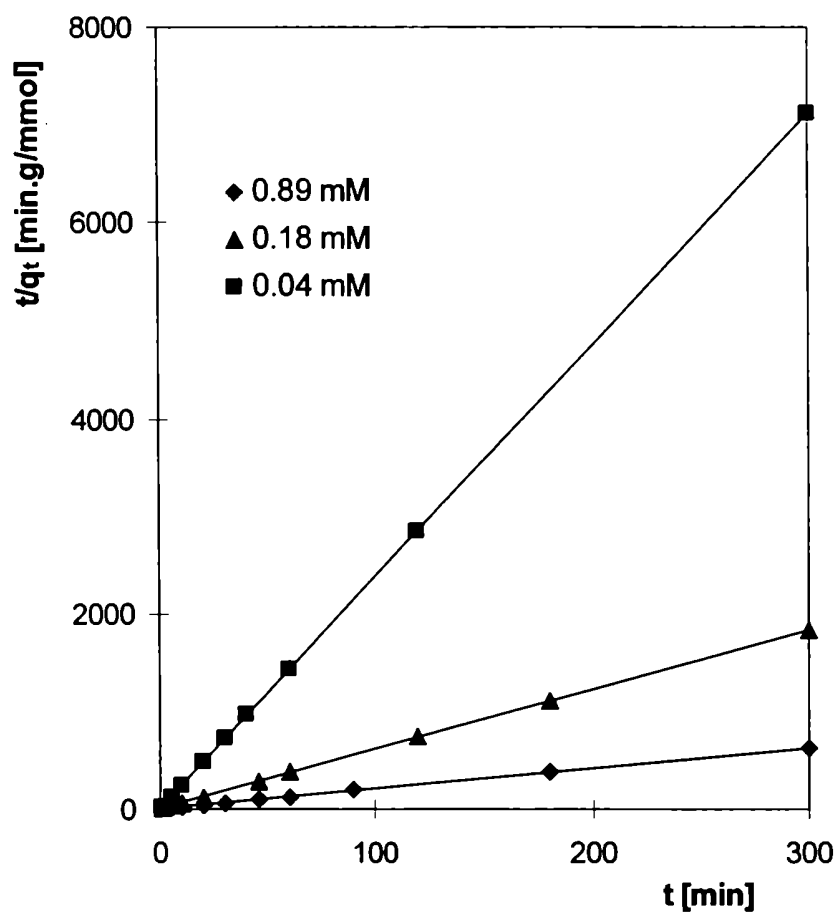


Figura IV.16. Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo – segundo orden (líneas) correspondientes a la cinética de adsorción de iones Cd (II) para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4}$ M; pH = 5.8; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/100 ml.

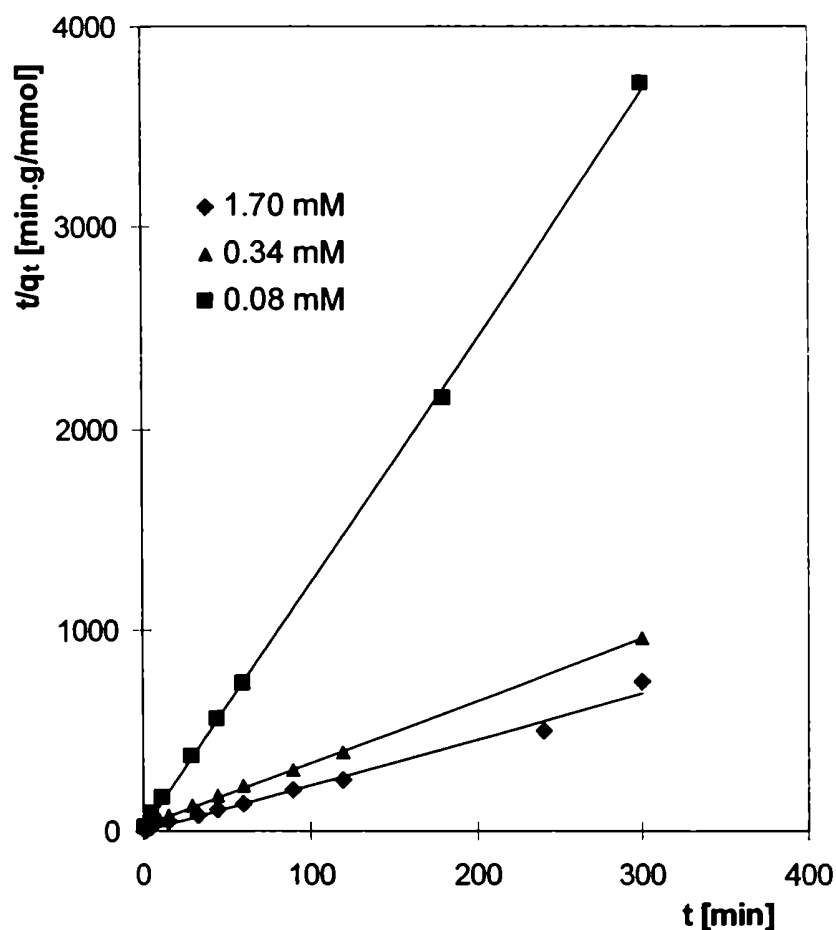


Figura IV.17. Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo – segundo orden (líneas) correspondientes a la cinética de adsorción de iones Ni (II) para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: $C_0 = 8.5 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/100 ml.

Se aplicó también el modelo tradicional de Lagergren (Periasamy et al., 1995; Raji et al., 1997; Ho y McKay, 1998), que supone una cinética de pseudo - primer orden. Sin embargo, este modelo no permitió una descripción satisfactoria de los datos experimentales ($r^2 < 0.90$).

Los parámetros característicos del modelo de pseudo – segundo orden (q_e^* y k), estimados para las diferentes concentraciones iniciales examinadas, se detallan en la Tabla IV. 6.

Tabla IV. 6. Influencia de la concentración inicial de la solución sobre los parámetros del modelo cinético de pseudo – segundo orden (q_e^* y k) para la adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II) empleando la muestra de carbón activado CA2.

Adsorbato	C_o [mM]	q_e^* [mmol/ g]	k [g/ mmol min]
Cd (II)	0.04	0.04	67.3
	0.18	0.16	10.0
	0.89	0.49	0.70
Ni (II)	0.08	0.08	5.55
	0.34	0.32	0.38
	1.70	0.49	0.32

Como puede apreciarse en la Tabla IV.6, los parámetros q_e^* y k dependen notablemente de la concentración inicial de la solución: para ambos cationes, la constante de velocidad de adsorción decrece al aumentar la concentración inicial de la solución. Con respecto a los valores de q_e^* , éstos indican que la adsorción de los iones metálicos es prácticamente completa para bajas concentraciones iniciales de las especies metálicas, y se encuentra limitada por la menor disponibilidad de sitios activos para la captura del adsorbato cuando se emplean concentraciones iniciales mayores; es decir, en este último caso, si bien la cantidad neta de ion metálico captada por el adsorbente es mayor, el porcentaje de adsorción decrece.

Los valores estimados de q_e^* para las diferentes concentraciones iniciales coinciden con aquellos determinados en forma experimental partiendo de soluciones de la misma concentración; éstos se presentan en la siguiente sección.

IV.4.1.1.iii. Isotermas de adsorción de los iones metálicos

Dado que el análisis de la distribución del adsorbato entre la superficie del carbón activado y la solución, cuando el sistema alcanza el equilibrio, posibilita la determinación de la capacidad máxima de adsorción de los carbones activados, el mismo reviste suma importancia para el diseño de unidades de adsorción (Cooney, 1999).

La Figura IV.18 ilustra, en forma comparativa, las isotermas de adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II) para el carbón activado obtenido a partir de *Arundo donax* bajo flujo de aire (CA2). En ésta, se representa la cantidad de iones metálicos adsorbida por unidad de masa de adsorbente, en el equilibrio (q_e), en función de la concentración de equilibrio de las especies metálicas en solución (C_e), ambas expresadas en unidades molares.

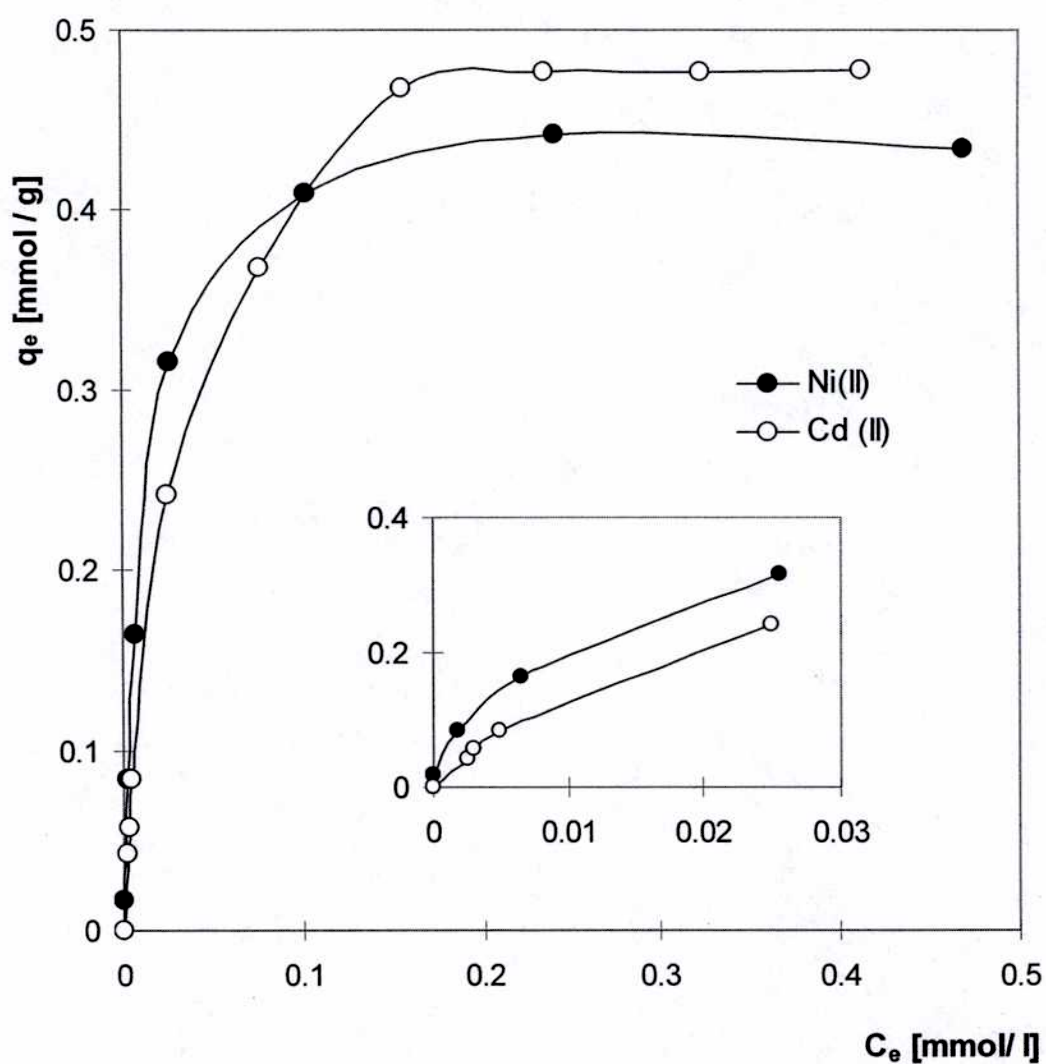


Figura IV.18. Isotermas de adsorción de iones Cd (II) y Ni (II) para el carbón activado desarrollado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; $t = 5$ h; $T = 28$ °C; dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml.

En varios trabajos de la literatura, se señala que el radio iónico, el potencial iónico y las propiedades químicas constituyen los principales factores que rigen la adsorción de los iones metálicos (Ferro García et al., 1988; Budinova et al., 1994; Petrov et al., 1994).

Como puede apreciarse en la Figura IV.18, para bajas concentraciones, la adsorción de los iones Ni (II) sobre la muestra CA2 supera a la de los iones Cd (II). Este comportamiento puede explicarse considerando comparativamente los radios de hidratación y los potenciales iónicos de estas especies metálicas. En las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo, los iones metálicos se encontrarían hidratados; los radios de hidratación del Cd (II) y Ni (II) son 4.26 y 4.04 Å, respectivamente (Nightingale, 1959). Se estimó el potencial iónico de estas especies, definido como la relación entre el valor numérico de la carga y el radio iónico. El mismo resultó de 2.1 para el Cd (II) y de 2.9 para el Ni (II). Para este cálculo, se usaron radios iónicos de 0.97 y 0.69 Å (Weast, 1987), respectivamente. De acuerdo con esta información, la adsorción del Ni (II) se encontraría favorecida a causa de su menor radio de hidratación, que facilitaría su acceso a la superficie del carbón activado. Además, su mayor potencial iónico le permitiría interactuar más intensamente que al Cd (II) con los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado; el Cd (II) requeriría centros superficiales con una densidad de carga negativa mayor que la necesaria para retener al Ni (II) (Ferro García et al., 1988).

Para las concentraciones más elevadas (región correspondiente a $C_0 > 0.5$ mM), se encuentra la tendencia opuesta: la adsorción de los iones Cd (II), en el equilibrio, supera a la determinada para los iones Ni (II). Cuando el carbón activado se halla más propenso a la saturación, se intensificarían las interacciones electrostáticas de repulsión entre la superficie del adsorbente, donde los iones Cd (II) o Ni (II) se encuentran capturados, y los correspondientes iones metálicos presentes en solución. Puesto que el potencial iónico del Ni (II) es superior al del Cd (II), el primero posee una mayor densidad de carga superficial y, por consiguiente, las fuerzas de repulsión para el sistema iones $Ni_{(solución)} - Ni_{(carbón)}$ resultarían más importantes. El acceso y la retención de los iones Ni (II) en la superficie del sólido resultarían, entonces, más difíciles para los iones Ni (II) que para los iones Cd (II) al emplear las soluciones de concentración inicial más alta.

Con el propósito de describir las isotermas de adsorción de las especies metálicas, se aplicó el modelo de Langmuir (Cooney, 1999). Este considera las siguientes suposiciones:

- a) La adsorción tiene lugar en “sitios” definidos de la superficie.
- b) Cada uno de estos sitios puede capturar una sola molécula de adsorbato.

- c) La energía de adsorción es la misma para todos los sitios.
- d) No existen fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.

Puesto que el número de “sitios” específicos por unidad de masa de carbón resulta constante, el proceso de adsorción se encuentra limitado por la saturación de los mismos. Esta situación corresponde al cubrimiento de la superficie total del adsorbente con una capa monomolecular (monocapa) de especies adsorbidas.

La isoterma modelo de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K X_m C_e}{1 + K C_e} \quad (IV.5)$$

donde X_m y K son los parámetros característicos del modelo de Langmuir, relacionados con la máxima capacidad de adsorción y la intensidad de la adsorción, respectivamente.

Además, los datos experimentales se representaron mediante la isoterma modelo de Radke – Prausnitz; ésta es similar a la de Langmuir, pero incluye un parámetro adicional y está representada por la siguiente expresión (Cooney, 1999):

$$q_e = \frac{K_R X_{mR} C_e}{1 + K_R C_e^b} \quad (IV.6)$$

donde X_{mR} , K_R y b son los parámetros característicos del modelo. El significado físico de los dos primeros equivale al de los parámetros del modelo de Langmuir, X_m y K , respectivamente, en tanto que el exponente b , constituye un factor empírico de corrección, adimensional. Cuando el valor de este parámetro equivale a la unidad, la ecuación IV.6 se reduce a la del modelo de Langmuir (ecuación IV.5).

Los parámetros característicos de los modelos aplicados se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizando la función objetivo (FO), definida como el cuadrado del error según la siguiente expresión:

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{ei, exp} - q_{ei, calc})^2 \quad (IV.7)$$

En esta expresión, N es el número de puntos experimentales y $q_{ei,exp}$ y $q_{ei,calc}$, la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente, en el equilibrio, determinada experimentalmente y calculada, respectivamente. Con el propósito de evaluar la bondad de ajuste de cada modelo, se calculó la desviación estándar, de acuerdo con:

$$s = 100 \left\{ \left[\sum_{i=1}^N (q_{ei,exp} - q_{ei,calc})^2 \right] / (N - P) \right\}^{1/2} \quad (IV.8)$$

donde P es el número de parámetros característicos del modelo aplicado.

En la Tabla IV.7 se presentan los parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz, estimados para la adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CA2, como así también los valores correspondientes a la desviación estándar (s).

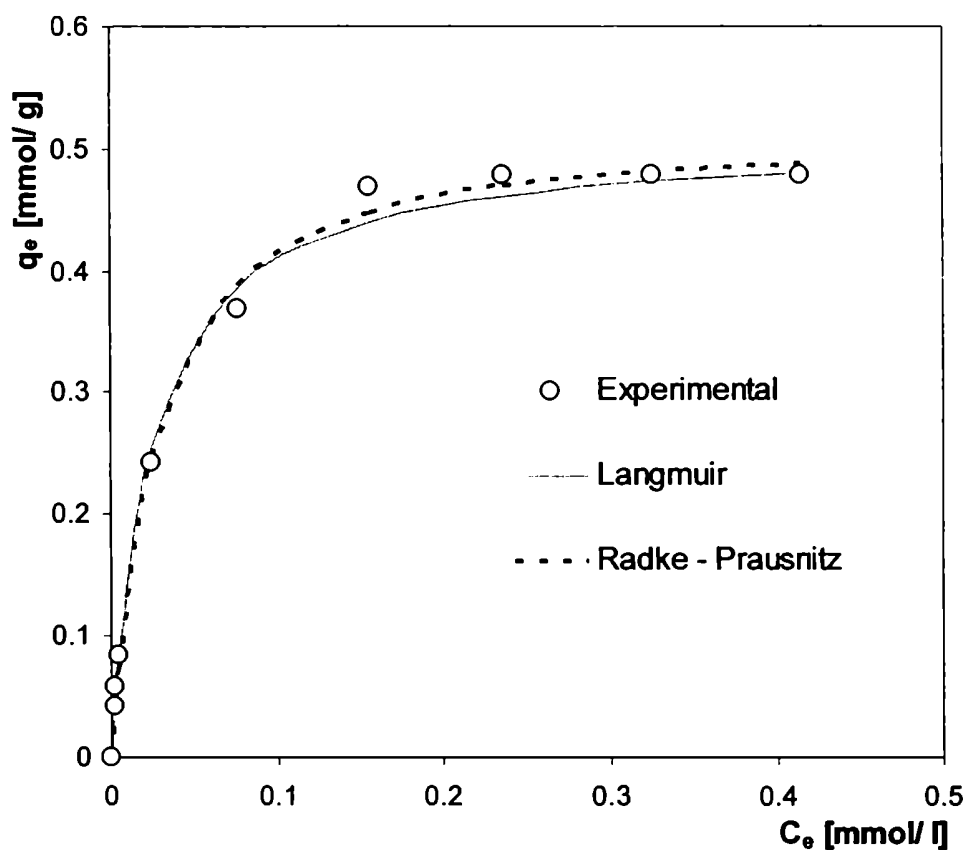
Tabla IV.7. Parámetros característicos de las isothermas modelo de Langmuir y Radke – Prausnitz, estimados para la adsorción de iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CA2.

Adsorbato	Modelo de <i>Langmuir</i>			Modelo de <i>Radke-Prausnitz</i>			
	X_m [mmol/g]	K [l/mmol]	s [%]	X_{mR} [mmol/g]	K_R [mmol/l] ^{b-1}	b [mmol/l] ^b	s [%]
Cd (II)	0.51	40.2	1.45	0.51	34.6	1.02	1.33
Ni (II)	0.44	151.9	1.57	0.43	120.3	1.03	1.36

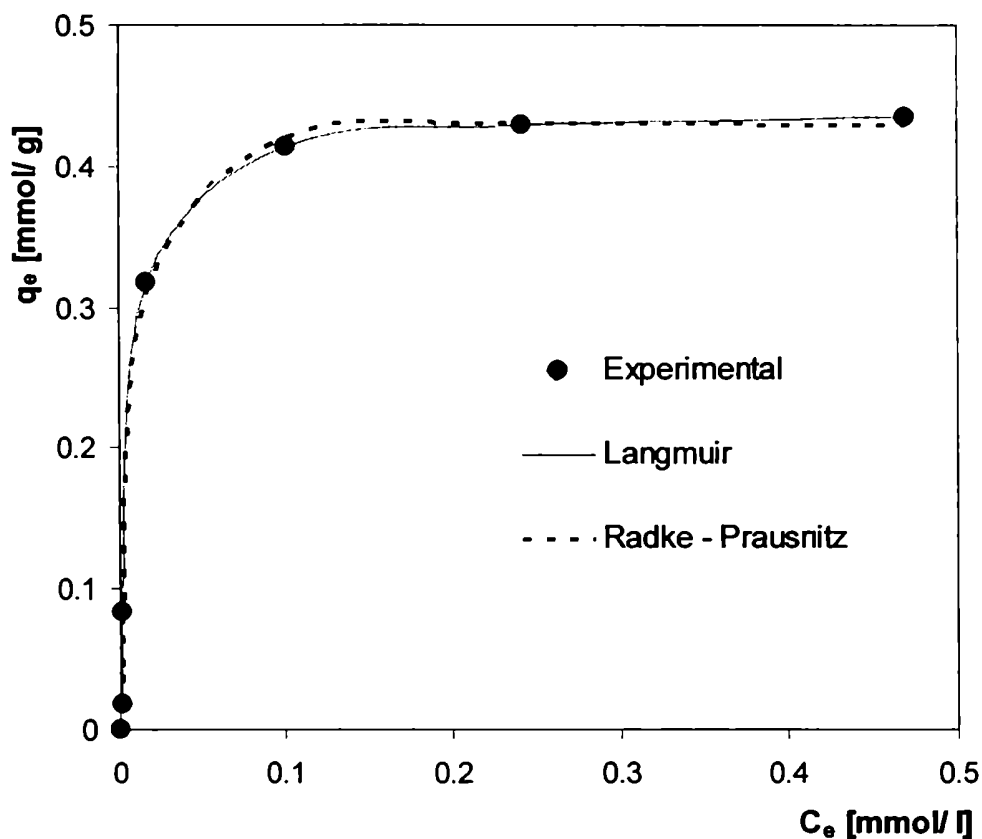
Los valores de s consignados en la Tabla IV.7 indican que el modelo de Radke – Prausnitz representa en forma ligeramente más satisfactoria que el modelo de Langmuir las isothermas determinadas experimentalmente para la adsorción de Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CA2. Para ambos sistemas, el parámetro b del modelo de Radke – Prausnitz está próximo a la unidad y los valores de X_m y X_{mR} resultan prácticamente iguales, en tanto que se aprecian diferencias significativas entre los parámetros K y K_R , si bien éstos son del mismo orden de magnitud.

Los resultados de la Tabla IV.7 también indican que la capacidad máxima de adsorción es similar para ambos cationes metálicos, pero que la intensidad de adsorción es notablemente más alta para los iones Ni (II). Esta tendencia (Ni (II) > Cd (II)) puede atribuirse a que las fuerzas de interacción entre el carbón activado y los iones níquel son superiores a las que se establecen entre el adsorbente y los iones cadmio, debido al mayor potencial iónico del Ni (II).

En las Figuras IV.19 y IV.20 se presenta el ajuste de las isothermas modelo de Langmuir y Radke – Prausnitz a los datos experimentales correspondientes a la adsorción de iones Cd (II) y Ni (II), respectivamente, para la muestra CA2.



Figuras IV.19. Isotermas de adsorción de iones Cd (II) para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de aire (CA2). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz (líneas). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; t = 5 h; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml.



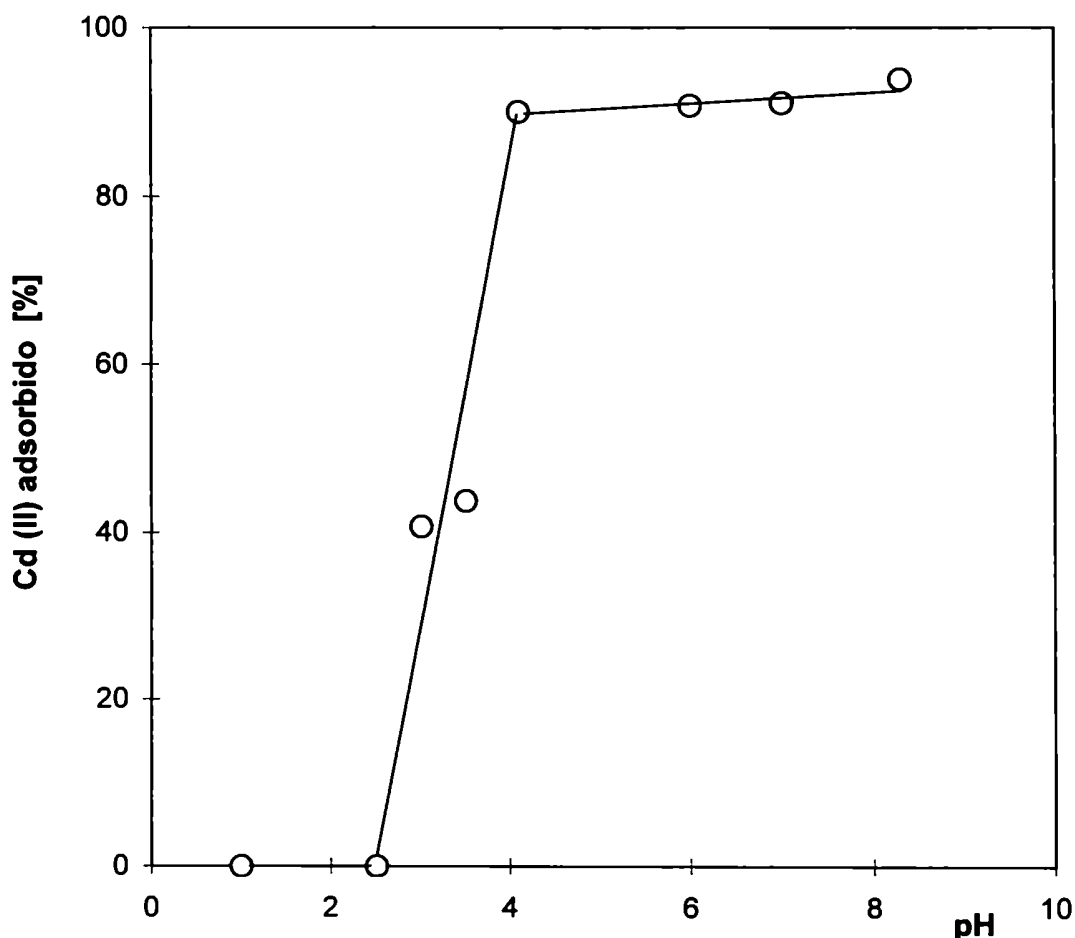
Figuras IV.20. Isotermas de adsorción de iones Ni (II) para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de aire (CA2). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz (líneas). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; t = 5 h; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml.

Como puede observarse en las Figuras IV.19 y IV.20, ambos modelos permiten describir satisfactoriamente la adsorción de las especies metálicas sobre la muestra CA2. Además, cabe señalar que se aplicó el modelo de Freundlich con el propósito de representar las isotermas de adsorción experimentales; sin embargo, los valores de la

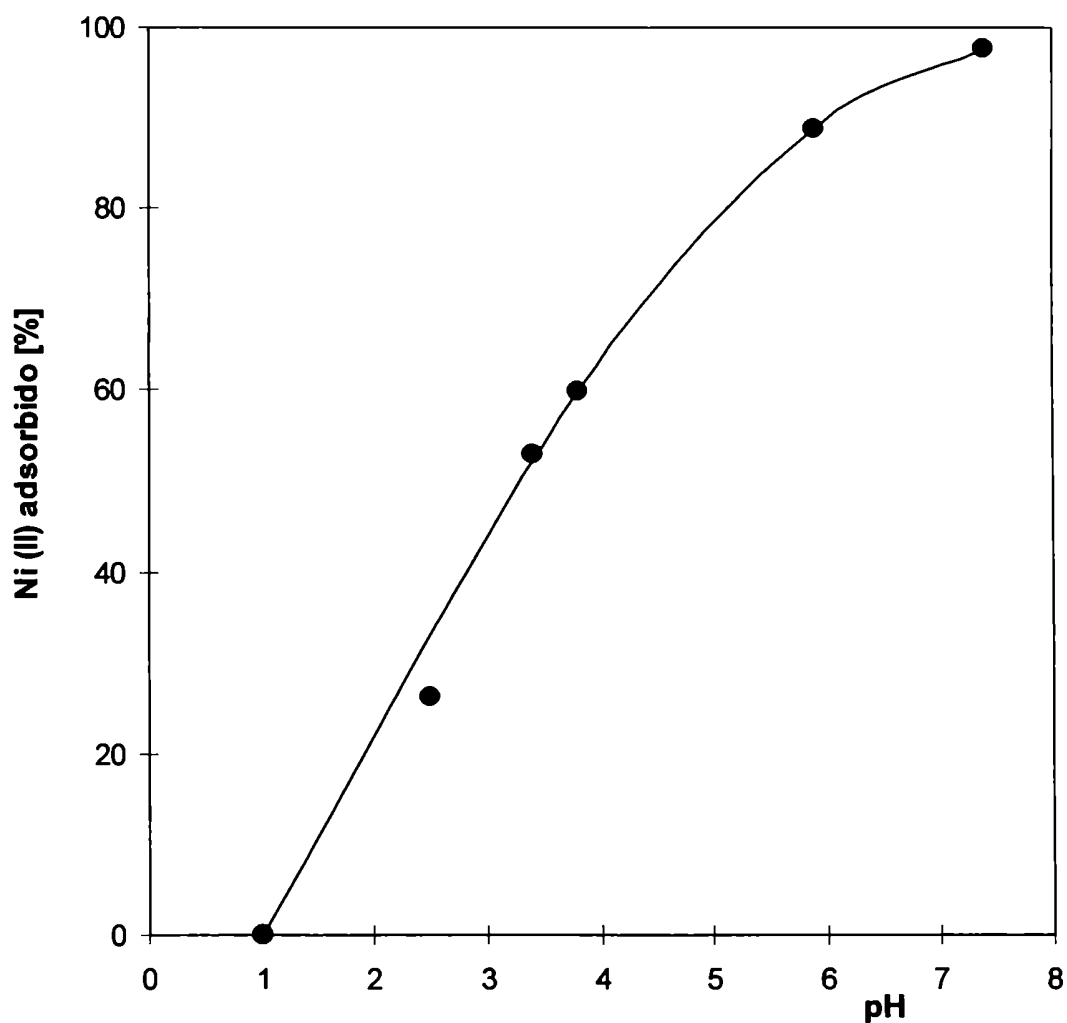
desviación estándar resultaron mayores que los calculados para los modelos de Langmuir y Radke - Prausnitz.

IV.4.1.1.iv. Influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los iones metálicos

En las Figuras IV.21 y IV.22, se muestra el efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II), en condiciones de equilibrio, empleando el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* con flujo de aire (CA2).



Figuras IV.21. Efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción, en el equilibrio, de los iones Cd (II) para la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: dosis de carbón = 0.2 g/ 100 ml; $C_0 = 1.8 \times 10^{-4}$ M; $t = 5$ h; $T = 28$ °C.



Figuras IV.22. Efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción, en el equilibrio, de los iones Ni (II) para la muestra de carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de aire (CA2). Condiciones experimentales: dosis de carbón = 0.1 g/ 100 ml; $C_0 = 3.4 \times 10^{-4}$ M; $t = 5$ h; $T = 28$ °C.

A partir de las Figuras IV.21 y IV.22, puede apreciarse que la adsorción de ambos iones metálicos resulta fuertemente dependiente del pH de la solución. En el caso de los iones Cd (II), la adsorción aumenta abruptamente en el rango de pH comprendido entre 2.5 y 4, desde valores prácticamente despreciables, hasta alcanzar porcentajes máximos. La adsorción de iones Ni (II), en cambio, se incrementa gradualmente, para valores de pH entre 1 y 7.5.

La tendencia creciente encontrada para la adsorción de los cationes metálicos al aumentar el pH inicial de la solución, concuerda con las informadas en varios trabajos de la literatura (Ferro García et al., 1988; Periasamy et al., 1994; Budinova et al., 1994). Esta podría explicarse considerando, principalmente, los cambios que experimenta la carga superficial del carbón activado al variar el pH de la solución, como consecuencia de la ionización de los grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en su superficie, que desempeñan un rol preponderante en la captura de los cationes metálicos (ítem IV.4.1.1.a).

A pH bajos, las interacciones de repulsión entre la superficie de la muestra, positivamente cargada, y los cationes metálicos de la solución, limitarían la adsorción; asimismo, estos últimos competirían con los protones, presentes en alta concentración en la solución, por la superficie del carbón activado. A medida que el pH aumenta, estos efectos parecen reducirse, alcanzándose, entonces, mayores porcentajes de adsorción de los iones metálicos.

El establecimiento de interacciones específicas entre cada especie metálica en particular y la superficie del adsorbente, como también la existencia de sitios preferenciales para la adsorción, podrían justificar las diferencias encontradas entre el comportamiento adsorptivo de los iones Cd (II) y Ni (II) al variar el pH de la solución (Seco et al., 1997).

Los resultados obtenidos indican que el pH óptimo para la adsorción de los iones Cd (II) es superior a 4, en concordancia con los determinados por Budinova et al. (1994) y Marzal et al. (1996). Asimismo, la influencia del pH sobre la adsorción de los iones Ni (II) es similar a la publicada por Periasamy et al. (1995).

IV.4.1.1.v. Influencia de la temperatura sobre la adsorción de los iones metálicos

En la Tabla IV.8 se presentan los valores determinados para la cantidad de iones Cd (II) y Ni (II) adsorbidos en el equilibrio sobre las muestras de carbón CA2, a partir de soluciones de concentración inicial fija (0.18 y 0.34 mM, respectivamente), y diferentes temperaturas, comprendidas entre 6 y 45 °C.

Tabla IV.8. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II), para la muestra de carbón activado CA2.

Iones	C ₀ [mM]	T [°C]	q _e [mmol/ g]
Cd (II)	0.18	6	0.16
		15	0.16
		28	0.17
		45	0.17
Ni (II)	0.34	6	0.30
		15	0.31
		28	0.31
		45	0.34

A partir de los resultados obtenidos, puede inferirse que, en el rango examinado, la temperatura prácticamente no incide sobre la adsorción de los cationes metálicos.

Los trabajos de la literatura que analizan el efecto de la temperatura sobre la adsorción de especies metálicas son escasos y no se ha alcanzado una tendencia definida al respecto (Ferro García et al., 1988; Ho y Mc Kay, 1994). De acuerdo con lo informado por Corapcioglu y Huang (1987), la adsorción de las especies metálicas aumenta conforme se incrementa la temperatura del sistema debido, principalmente, a los cambios generados en las funcionalidades químicas de la superficie de los carbones activados. Cabe destacar, sin embargo, que dicho estudio abarcó un rango más amplio de temperaturas, comprendidas entre 25 y 110 °C.

IV.4.1.2. Adsorción a partir de soluciones bisoluto de los iones metálicos

Con el fin de evaluar la competencia entre los iones Cd (II) y Ni (II), presentes en una misma solución, por la superficie del carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* con flujo de aire (CA2), se llevaron a cabo experiencias de adsorción en las mismas condiciones aplicadas al emplear soluciones monosoluto.

Los resultados obtenidos para la adsorción de los iones metálicos a partir de soluciones bisoluto, en el equilibrio, usando dosis de adsorbente de 0.1 g/ 100 ml, no difieren significativamente de aquellos alcanzados en los ensayos realizados empleando soluciones monosoluto.

Con el fin de forzar la competencia entre los dos adsorbatos estudiados, se redujo la dosis de muestra de carbón empleada a 0.05 g/ 100 ml. Los resultados alcanzados en este caso se presentan en la Figura IV.23, en la que se representa el porcentaje de Ni (II) adsorbido en el equilibrio a partir de soluciones bisoluto, en función de la concentración inicial de Cd (II) en solución.

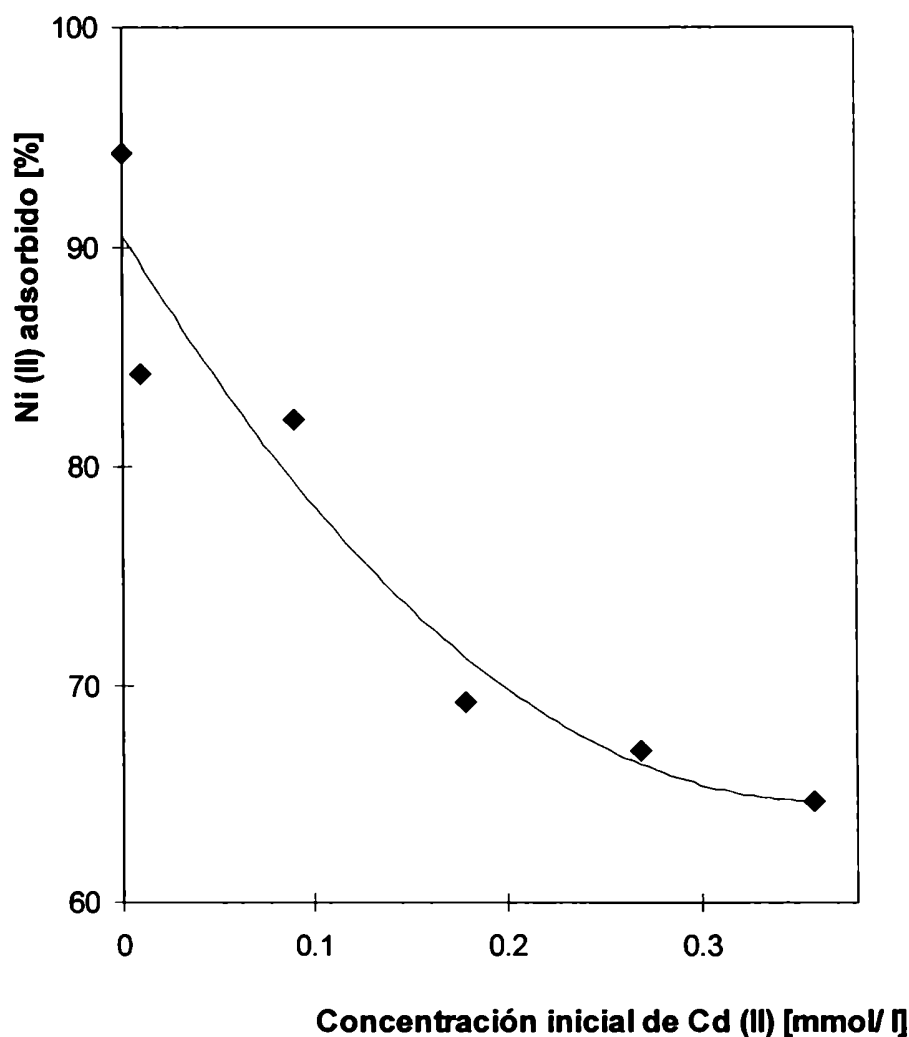


Figura IV.23. Efecto de la concentración inicial de los iones Cd (II) sobre la adsorción de iones Ni (II) en el equilibrio a partir de soluciones bisoluto, utilizando la muestra de carbón activado CA2. Condiciones experimentales: concentración inicial de Ni (II) = 1.8×10^{-4} M; concentración inicial de Cd (II) = 9.0×10^{-6} – 3.6×10^{-4} M; pH = 5.8; t = 5 h; T = 28 °C; dosis de carbón = 0.05 g/ 100 ml.

En la Figura IV.23 puede apreciarse que la adsorción de los iones Ni (II) decrece progresivamente conforme se incrementa la concentración inicial de los iones Cd (II) en solución.

La adsorción en el equilibrio, a partir de una solución bisoluto con una concentración inicial de 0.18 mM de cada especie metálica, es de 0.22 mmol/ g para Cd (II) y 0.25 mmol/ g para Ni (II). Los valores de q_e determinados usando soluciones monosoluto de igual concentración inicial y la misma dosis de adsorbente, son de 0.26 y 0.34 mmol/ g para los iones Cd (II) y Ni (II), respectivamente. La comparación de estos resultados indica que la eficiencia adsorptiva de las dos especies metálicas disminuye al emplear la solución bisoluto, aunque la tendencia observada con respecto a la adsorción preponderante de Ni (II) concuerda con la determinada a partir de soluciones monosoluto para $C_0 < 0.5$ mM (ítem IV.4.1.1.iii). Asimismo, los resultados precedentes indican una reducción más pronunciada en la adsorción de los iones Ni (II) (25%), en comparación con la de los iones Cd (II) (15%). Cuando ambas especies metálicas se encuentran simultáneamente en solución, el incremento relativo de la carga positiva del sistema potenciaría las repulsiones electrostáticas entre los iones presentes en solución y aquellos captados por la superficie del carbón activado, con respecto a los sistemas que involucran soluciones de cationes metálicos monosoluto. Este efecto incidiría en forma más pronunciada sobre la adsorción de los iones metálicos de mayor potencial iónico; en consecuencia, los iones Ni (II) resultarían más afectados que los iones Cd (II) por la presencia de otro catión, alcanzándose una reducción relativamente mayor de la capacidad de adsorción de iones Ni (II) de la muestra.

IV.4.2. Performance de los carbones activados obtenidos en la remoción de compuestos orgánicos volátiles

IV.4.2.1. Adsorción a partir de soluciones monosoluto

IV.4.2.1.i. Comparación de la performance de los carbones activados obtenidos en las diferentes atmósferas

En la Figura IV.24 se ilustra, en forma comparativa, la adsorción de benceno y tolueno, en el equilibrio, a partir de soluciones acuosas monosoluto de concentración inicial de 1×10^{-3} M, para los carbones activados preparados en las distintas atmósferas de activación.

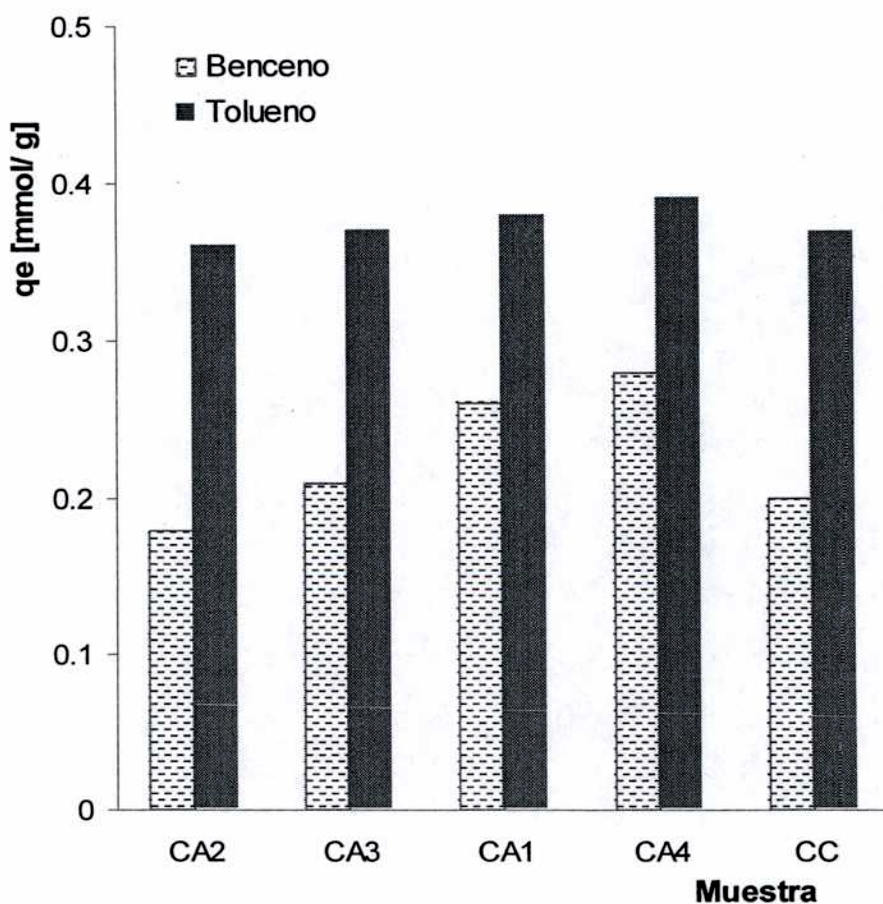


Figura IV.24. Adsorción de benceno y tolueno para los carbones activados preparados a partir de *Arundo donax*, en atmósfera autogenerada (CA1), bajo flujo de aire (CA2), flujo de CO_2 (CA3), flujo de N_2 (CA4), y el carbón activado comercial (CC). Condiciones experimentales: $C_0 = 1 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; $t = 6$ h; $T = 18$ °C; dosis de carbón = 0.2 g/ 100 ml.

A partir de la Figura IV.24, puede apreciarse que, empleando una dosis fija de 0.2 g/ 100 ml, todas las muestras evidencian una considerable afinidad por los dos compuestos orgánicos. Sin embargo, existen ciertas diferencias en el comportamiento adsorptivo de los carbones activados dependiendo de la atmósfera de activación empleada. La muestra preparada bajo flujo de nitrógeno (CA4) resulta la más efectiva en la adsorción de benceno y tolueno, presentando una performance algo superior a la de la muestra sintetizada en atmósfera autogenerada (CA1). La muestra obtenida bajo flujo de aire (CA2) presenta la menor efectividad adsorptiva, en tanto que la determinada para aquella preparada bajo flujo de CO₂ (CA3) resulta intermedia y comparable con la de la muestra comercial.

Como se discutió en el ítem IV.3.1, las características texturales de los carbones activados son prácticamente independientes de la atmósfera de activación aplicada; éstos poseen superficies específicas BET y volúmenes totales de poro similares, y son predominantemente microporosos. Por consiguiente, el comportamiento adsorptivo de los carbones activados se encontraría condicionado por las diferencias en la química superficial de los mismos (Bansode et al., 2003).

La adsorción de compuestos aromáticos se produce mediante interacciones dispersivas y electrostáticas (Boehm, 1994; Tamon et al., 1996). La importancia relativa de éstas depende, fundamentalmente, de la polaridad del adsorbato. En particular, en el caso de los compuestos aromáticos no disociables predominan las interacciones dispersivas $\Pi - \Pi$ entre el anillo aromático del adsorbato y los planos basales del carbón activado, conformados por sistemas poliaromáticos de anillos fusionados (Mattson et al., 1969; Radovic et al., 1997). El efecto electro – atractor ejercido por los GFOA de la superficie de los carbones activados disminuye la densidad electrónica Π de los planos basales, reduciendo la dispersión electrónica en los mismos y, en consecuencia, atenúa la interacción del adsorbato con los planos basales (Radovic et al., 1997). En los trabajos de Toles et al. (1998) y Daifullah y Girgis (2003), se señala también que los GFOA del carbón desfavorecen las interacciones dispersivas adsorbato – adsorbente puesto que estos grupos, especialmente los carboxilos, en solución se hidratan y dificultan el acceso de los compuestos hidrofóbicos a su superficie.

Los resultados alcanzados en el presente trabajo indican que la efectividad de los carbones activados preparados en la adsorción de benceno y tolueno se incrementa conforme disminuye su contenido de GFOA superficiales (Figura IV.3); este último

depende, como se discutió en el ítem IV.1.4., de las condiciones oxidativas generadas por la atmósfera aplicada durante el proceso de activación.

Esta tendencia se contrapone con la determinada para la remoción de cationes metálicos (ítem IV.4.1.1.i). En ese caso, la presencia de GFOA en la superficie de los carbones activados favorece significativamente su performance en la adsorción de estas especies, ya que estas funcionalidades constituyen los sitios específicos para la captura de las especies metálicas. Los GFOA intervienen directamente en el proceso y, por lo tanto, el comportamiento de los carbones activados en la adsorción de los iones metálicos resulta estrechamente vinculado a la atmósfera de activación empleada. En el caso de los COVs, el mecanismo adsorptivo es más complejo (Radovic et al., 1997) e involucra, preponderantemente, fuerzas con bajo nivel de especificidad (Rouquerol, 1999).

Asimismo, en la Figura IV.24 puede observarse que para todas las muestras, incluyendo la comercial, la adsorción de tolueno supera a la de benceno, en las condiciones experimentales aplicadas. Esta tendencia concuerda con otros resultados obtenidos para la adsorción de estos dos compuestos, reseñados por Khan et al. (1997).

En varios trabajos de la literatura se señala que la magnitud de la adsorción de las especies orgánicas depende, fundamentalmente, de la solubilidad en agua y de la polaridad de las mismas (Mattson et al., 1969; Mattson y Harry, 1971; Adamson et al., 1990; Cooney, 1999; Katoh et al., 2001). Al respecto, la regla de Lundelius establece que la adsorción de un compuesto resulta inversamente proporcional a su solubilidad en el solvente en el que se halla inmerso. La mayor solubilidad en agua del benceno con respecto a la del tolueno (1.79 g/l y 0.53 g/l, respectivamente, a ~ 20 °C (Weast, 1987)) y la consiguiente mayor afinidad del primero por el solvente explican, por ende, la menor adsorción de benceno. El mayor peso molecular del tolueno también puede contribuir a su captación preferencial. En este sentido, Bahrani y Martin (1976) estudiaron la adsorción de distintos compuestos aromáticos, mono y disustituidos, sobre carbones activados. Estos investigadores establecieron una tendencia general y definida, consistente en el incremento de la afinidad de los solutos por la superficie del adsorbente, conforme aumenta el tamaño de los mismos. Considerando que el diámetro molecular del benceno y del tolueno es de 4.6 y 5.7 Å (Do y Do, 2002), respectivamente, los resultados obtenidos también son consistentes con dicha tendencia. Además, la naturaleza del sustituyente del anillo aromático determina la reactividad del

compuesto. Para el benceno, cuyo momento dipolar es nulo, las fuerzas dispersivas conforman el total de las interacciones con el adsorbente. En cambio, para el tolueno, la presencia del sustituyente en el anillo le confiere cierto carácter polar ($\mu = 0.37$ D (Weast, 1987)), ya que el grupo metilo ejerce un efecto electro – dador, desplazando, por hiperconjugación, la densidad electrónica hacia el anillo. Los investigadores también aseveran que la remoción de compuestos fenólicos se encuentra favorecida por la presencia de grupos dadores de electrones en los mismos. Debido a su momento dipolar permanente, para el tolueno existiría una pequeña contribución de interacciones de naturaleza electrostática, que complementarían a las dispersivas, conduciendo a su captación preferencial en la superficie del adsorbente, con respecto a la de benceno (Figura IV.24).

Las interacciones electrostáticas entre los GFOA de la superficie los carbones activados y el benceno resultarían únicamente de repulsión, por lo que este compuesto completamente apolar se adsorbería exclusivamente a través de interacciones dispersivas. Estas funcionalidades interaccionarían en forma menos desfavorable, en cambio, con el tolueno, merced a la moderada polaridad de este último. Esto explicaría que las diferencias entre la adsorción de benceno y tolueno resulten mayores para los carbones activados con mayor grado de oxidación: la diferencia relativa porcentual entre la performance adsorptiva de las muestras CA4 y CA2 es 36 % para el benceno y 8 %, para el tolueno.

IV.4.2.1.ii. Cinética de la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles

En las Figuras IV.25 y IV.26, se presentan las curvas correspondientes a la cinética de adsorción de benceno y tolueno, respectivamente, para la muestra del carbón activado más eficiente en la remoción de estos compuestos, CA4. En éstas, se representa q_t , la cantidad instantánea de soluto adsorbida por unidad de masa de carbón activado, en función del tiempo de contacto, t , para concentraciones iniciales de los COVs comprendidas en el rango de 1.6×10^{-4} a 2.5×10^{-3} M.

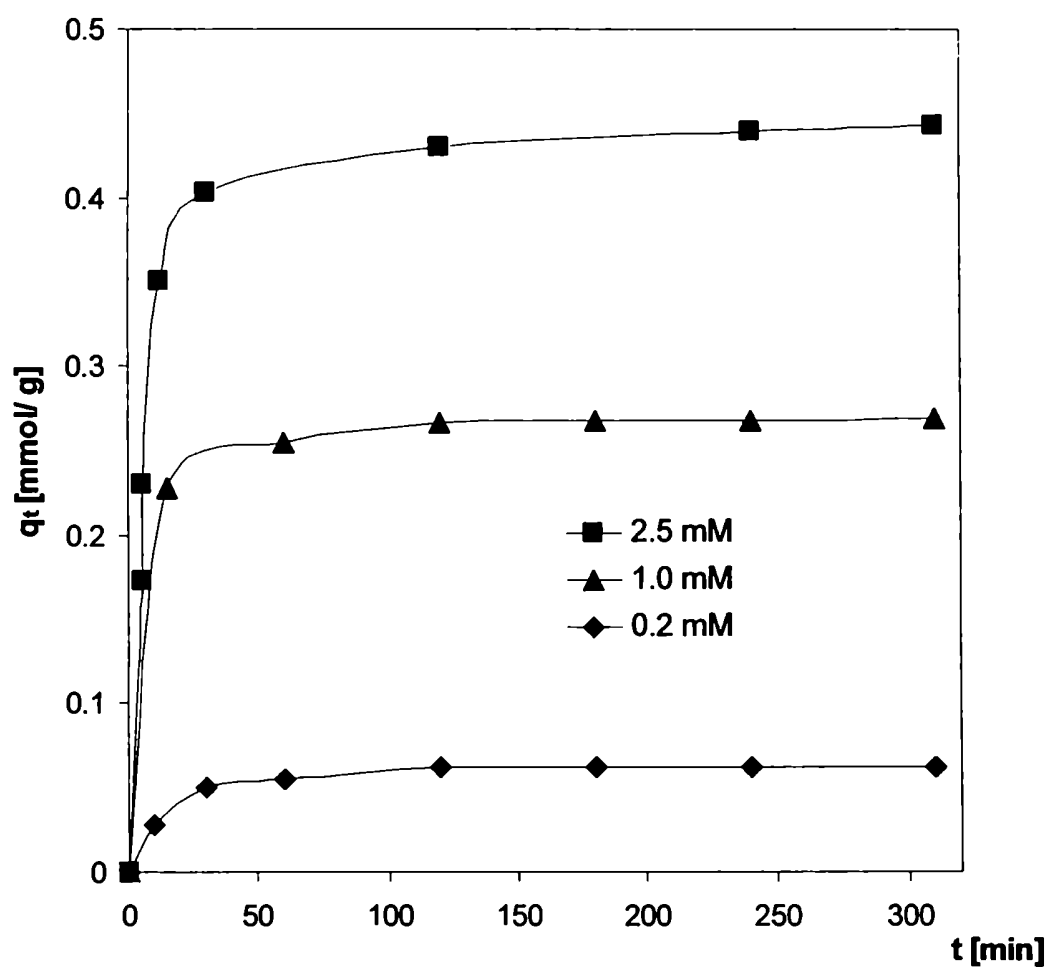


Figura IV.25. Cinética de adsorción de benceno sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de N₂ (CA4). Condiciones experimentales: $C_0 = 1.6 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.2 g/ 100 ml.

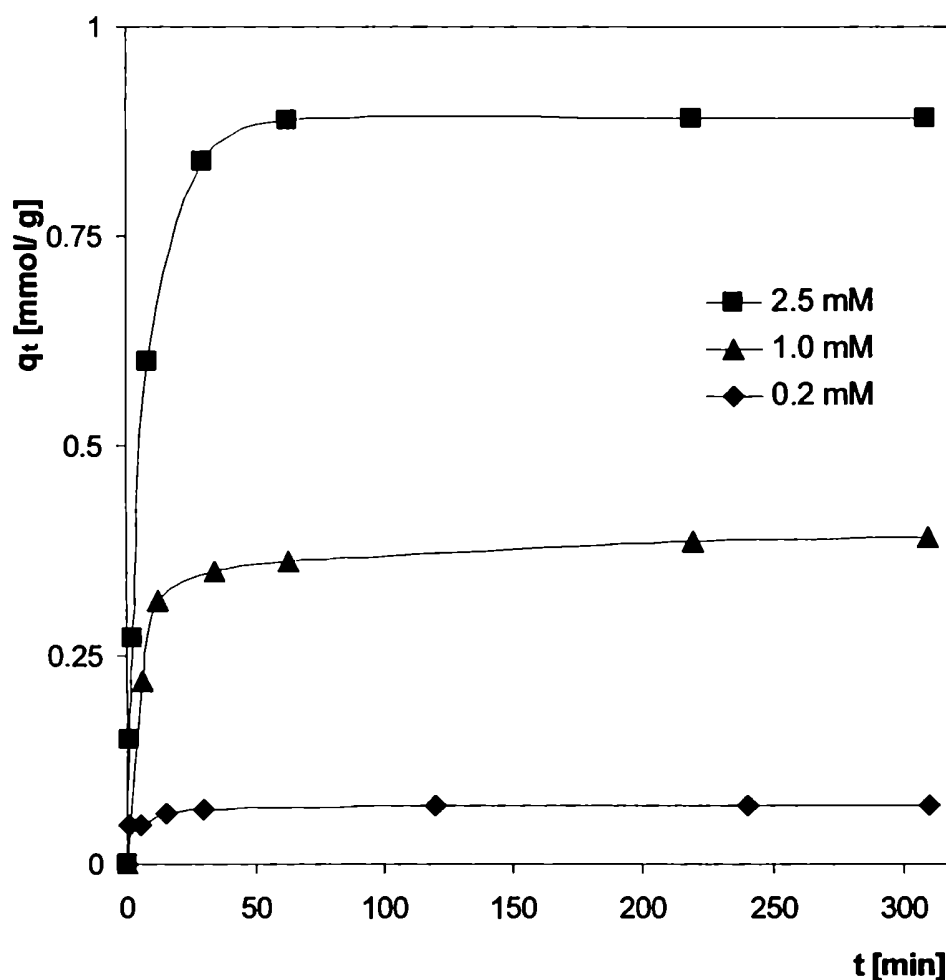


Figura IV.26. Cinética de adsorción de tolueno sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, con flujo de N₂ (CA4). Condiciones experimentales: C₀ = 1.6 x 10⁻⁴ – 2.5 x 10⁻³ M; pH = 5.8; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.2 g/ 100 ml.

Como puede apreciarse en las Figuras IV.25 y IV.26, la adsorción de ambos compuestos aumenta abruptamente durante un intervalo de tiempos de contacto cortos, alcanzándose el equilibrio en menos de 1 h para el tolueno y alrededor de 2 h, para el benceno. Cabe señalar que se obtuvieron resultados similares a partir de experiencias en las que se varió la velocidad de agitación y el diámetro de partícula. Estas permitieron constatar que las resistencias a las transferencias de materia externa e intrapartícula, resultan despreciables para las condiciones experimentales aplicadas.

La cinética de adsorción de ambos compuestos orgánicos para la muestra CA4, se representó aplicando el modelo empírico de pseudo – segundo orden, representado por la ecuación IV.4. Este también fue empleado por Ho y Chiang (2001) con el objeto de ajustar los datos cinéticos para la adsorción de colorantes sobre mezclas de carbón y arcilla activados.

En las Figuras IV.27 y IV.28, se muestra el ajuste de la expresión cinética de pseudo - segundo orden (ecuación IV.4) a los datos experimentales obtenidos para la adsorción de benceno y tolueno. Como puede apreciarse, ésta describe satisfactoriamente ($r^2 > 0.999$) los mismos en todo el rango de concentraciones iniciales investigadas.

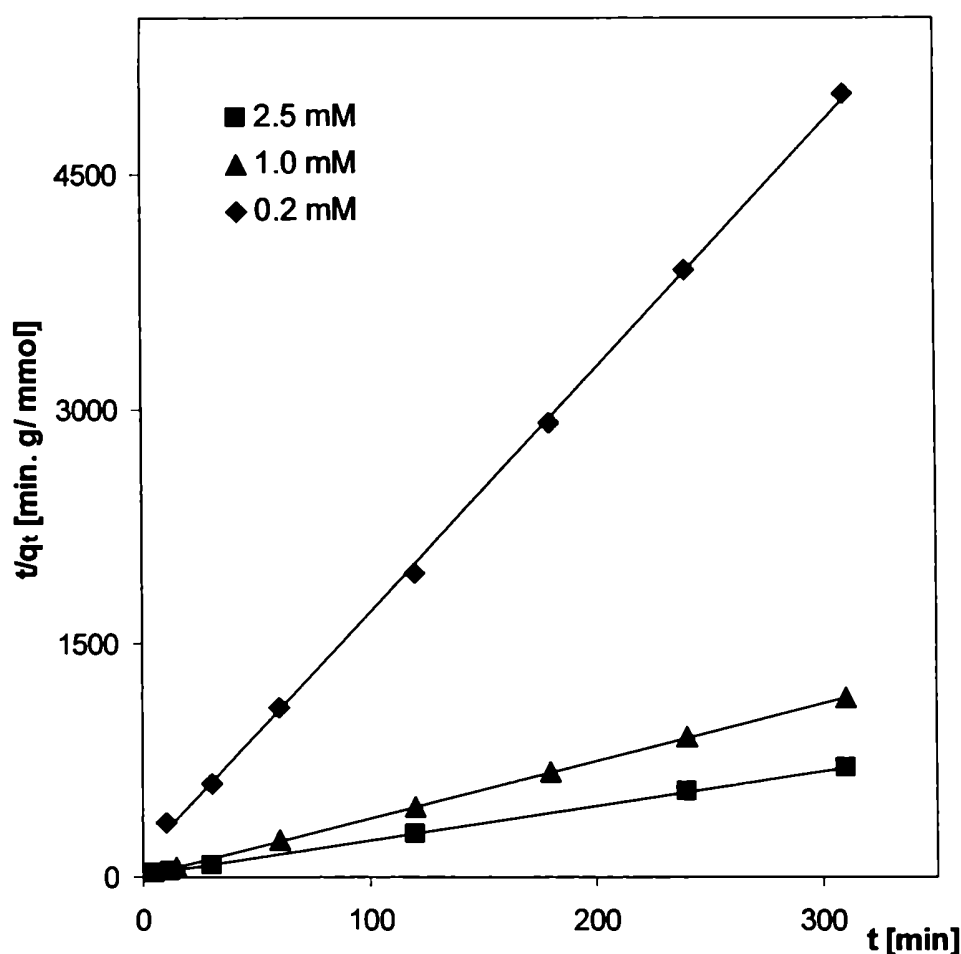


Figura IV.27. Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo – segundo orden (líneas), para la cinética de adsorción de benceno sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, empleando flujo de N₂ (CA4). Condiciones experimentales: $C_0 = 1.6 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.2 g/100 ml.

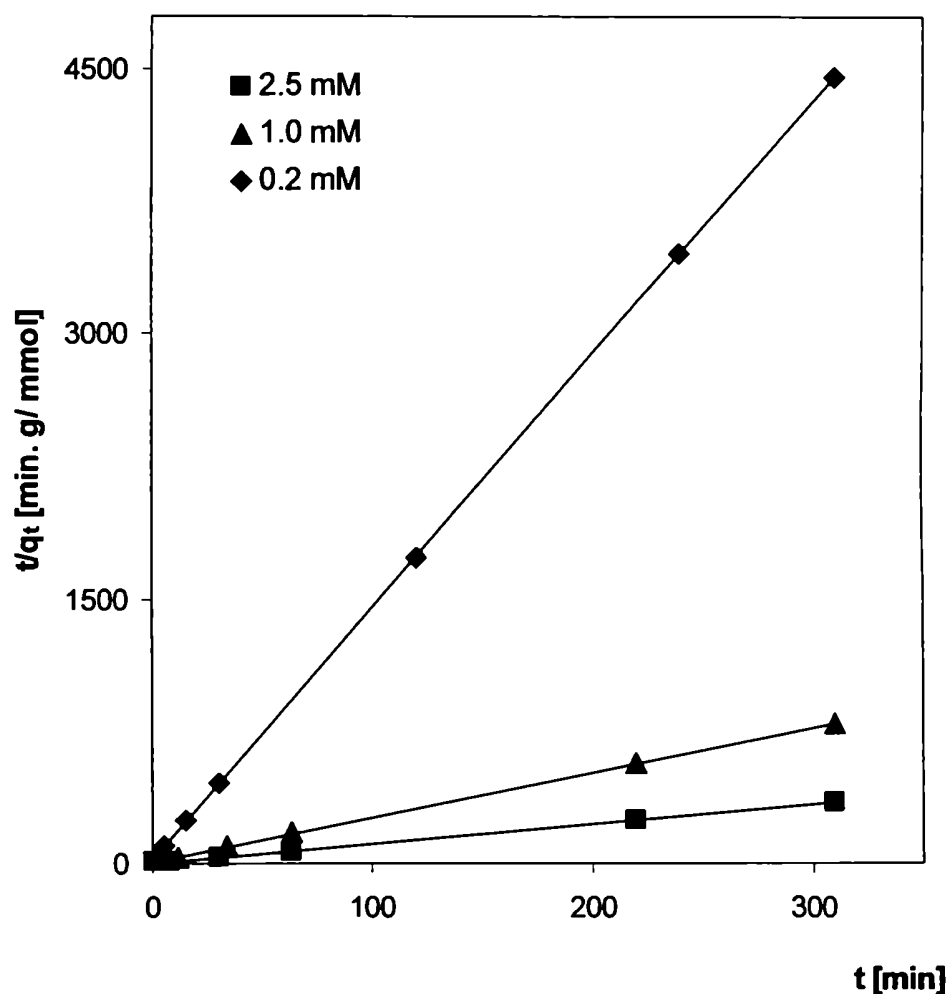


Figura IV.28. Comparación entre los datos experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de pseudo – segundo orden (líneas), para la cinética de adsorción de tolueno sobre el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, empleando flujo de N₂ (CA4). Condiciones experimentales: C₀ = 1.6 x 10⁻⁴ – 2.5 x 10⁻³ M; pH = 5.8; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.2 g/100 ml.

Los parámetros característicos del modelo de pseudo – segundo orden (q_e^* y k), estimados para las diferentes concentraciones iniciales examinadas, se listan en la Tabla IV. 9.

Tabla IV.9. Influencia de la concentración inicial de la solución sobre los parámetros estimados del modelo cinético de pseudo – segundo orden (q_e^* y k) para la adsorción de los COVs sobre la muestra de carbón activado CA4.

Adsorbato	C_o [mM]	q_e^* [mmol/ g]	k [g/ mmol min]
Benceno	0.16	0.06	3.12
	1.00	0.28	0.44
	2.50	0.44	0.41
Tolueno	0.16	0.07	9.15
	1.00	0.39	0.69
	2.50	0.90	0.45

Los resultados de la Tabla IV.9 muestran que los parámetros estimados dependen de la concentración inicial de los COVs en solución. Los valores de q_e^* indican que la adsorción de ambos compuestos, en el equilibrio, se incrementa al aumentar la concentración inicial, mientras que para la constante de velocidad de adsorción, k , se aprecia la tendencia opuesta. Además, puede apreciarse que, empleando soluciones de igual concentración inicial, se obtienen mayores valores de k para la adsorción de tolueno que para la de benceno. En el ítem IV.4.2.1.i se señaló que la adsorción de tolueno, en el equilibrio, es superior a la de benceno. Los valores estimados de q_e^* confirman dicha tendencia e indican que ésta se mantiene para un rango de concentraciones iniciales más amplio.

Se aplicó además el modelo tradicional de Lagergren (Periasamy et al., 1995; Raji et al., 1997; Ho y McKay 1998), que supone una cinética de pseudo - primer orden; sin embargo, éste permitió una descripción menos adecuada de los datos experimentales ($r^2 < 0.93$) que el modelo de pseudo – segundo orden.

IV.4.2.1.iii. Isotermas de adsorción de los compuestos orgánicos volátiles

La Figura IV.29 ilustra, comparativamente, las isotermas de adsorción de benceno y tolueno a 18 °C, obtenidas a partir de soluciones monosoluto, para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de nitrógeno (CA4). En la misma, se representa la cantidad de las especies orgánicas adsorbidas en el equilibrio, por unidad de masa de adsorbente (q_e), en función de la concentración de equilibrio de cada compuesto en solución (C_e).

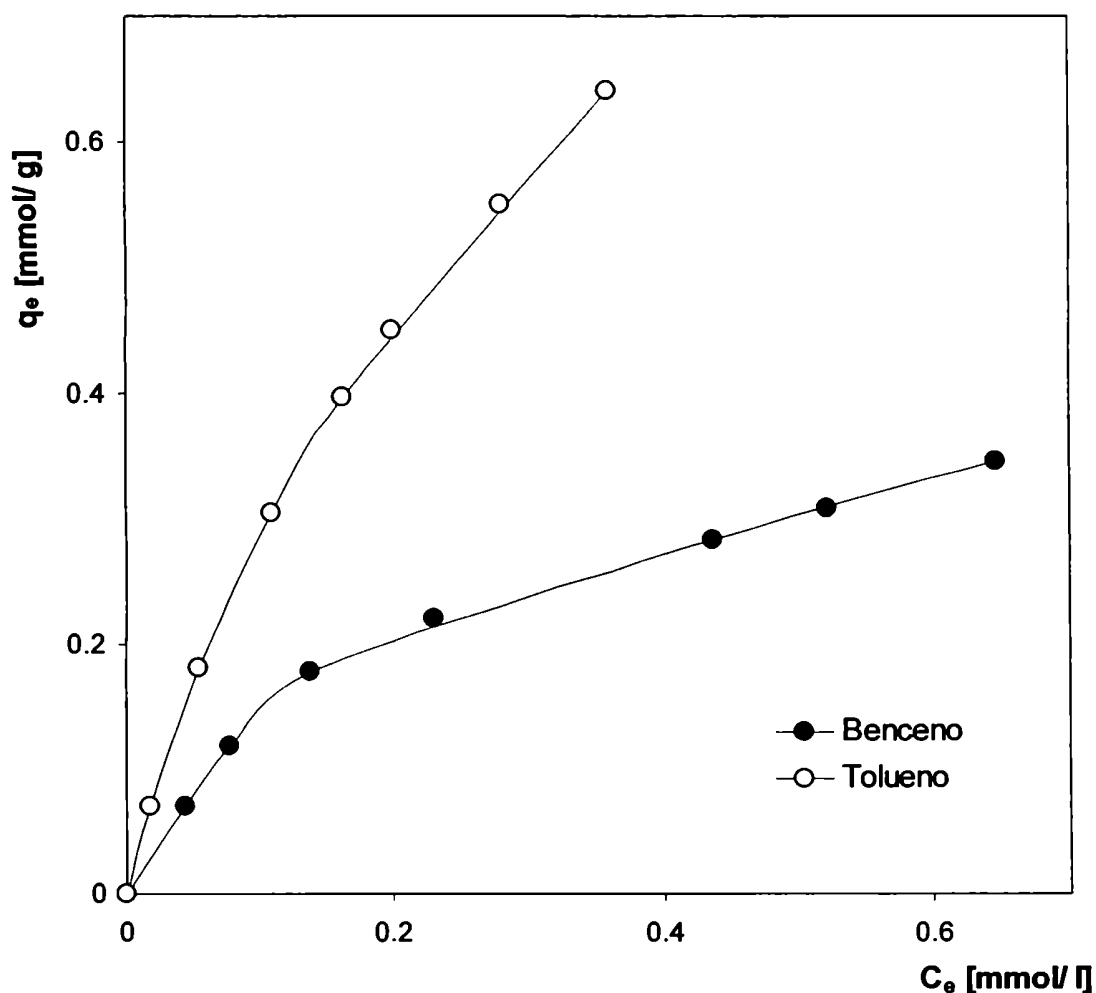


Figura IV.29. Isotermas de adsorción de benceno y tolueno para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax* bajo flujo de N_2 (CA4). Condiciones experimentales: $C_0 = 1 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; t = 6 h; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.05 – 1.5 g/ 100 ml.

A partir de la Figura IV.29, puede apreciarse que la adsorción de tolueno sobre el carbón activado seleccionado es mayor que la de benceno, en todo el rango de dosajes empleados.

Con el objeto de describir los datos experimentales, se aplicaron las isothermas modelo de Langmuir (ecuación IV.5), Radke – Prausnitz (ecuación IV.6) y la propuesta por Khan et al. (1997) para representar la adsorción de diferentes compuestos orgánicos. Esta última está dada por la siguiente expresión (Khan et al., 1997):

$$q_e = \frac{K_K X_{mK} C_e}{1 + (K_K C_e)^Z} \quad (IV.9)$$

donde X_{mK} , K_K y Z son los parámetros característicos del modelo. El significado físico de los dos primeros equivale al de los parámetros del modelo de Langmuir, X_m y K , respectivamente, en tanto que el exponente Z , constituye un factor empírico de corrección, adimensional. Cuando el valor de este parámetro equivale a la unidad, la ecuación IV.9 se reduce a la del modelo de Langmuir (ecuación IV.5).

Se estimaron los parámetros característicos de las isothermas modelo de Langmuir, Radke - Prausnitz y Khan para la adsorción de benceno y tolueno sobre la muestra CA4, mediante análisis de regresión no lineal. Se minimizó la función objetivo dada por la ecuación IV.7. Los parámetros estimados se detallan en la Tabla IV.10, conjuntamente con la desviación estándar, calculada para cada modelo de acuerdo con la ecuación IV.8.

Tabla IV.10. Parámetros característicos de las isotermas modelo de Langmuir, Radke – Prausnitz y Khan, estimados para la adsorción de benceno y tolueno sobre la muestra CA4.

Modelo	Parámetros	Benceno	Tolueno
<i>Langmuir</i>	X_m [mmol/g]	0.45	1.21
	K [l/mmol]	4.5	3.1
	s [%]	0.89	0.54
<i>Radke - Prausnitz</i>	X_{mR} [mmol/g] [mmol/l] ^{b-1}	0.46	1.38
	K_R [mmol/l] ^{-b}	5.6	3.6
	b	0.81	0.70
	s [%]	0.85	0.13
<i>Khan</i>	X_{mK} [mmol/g]	0.17	0.31
	K_K [mmol/l] ⁻¹	15.1	14.4
	Z	0.66	0.51
	s [%]	0.83	0.11

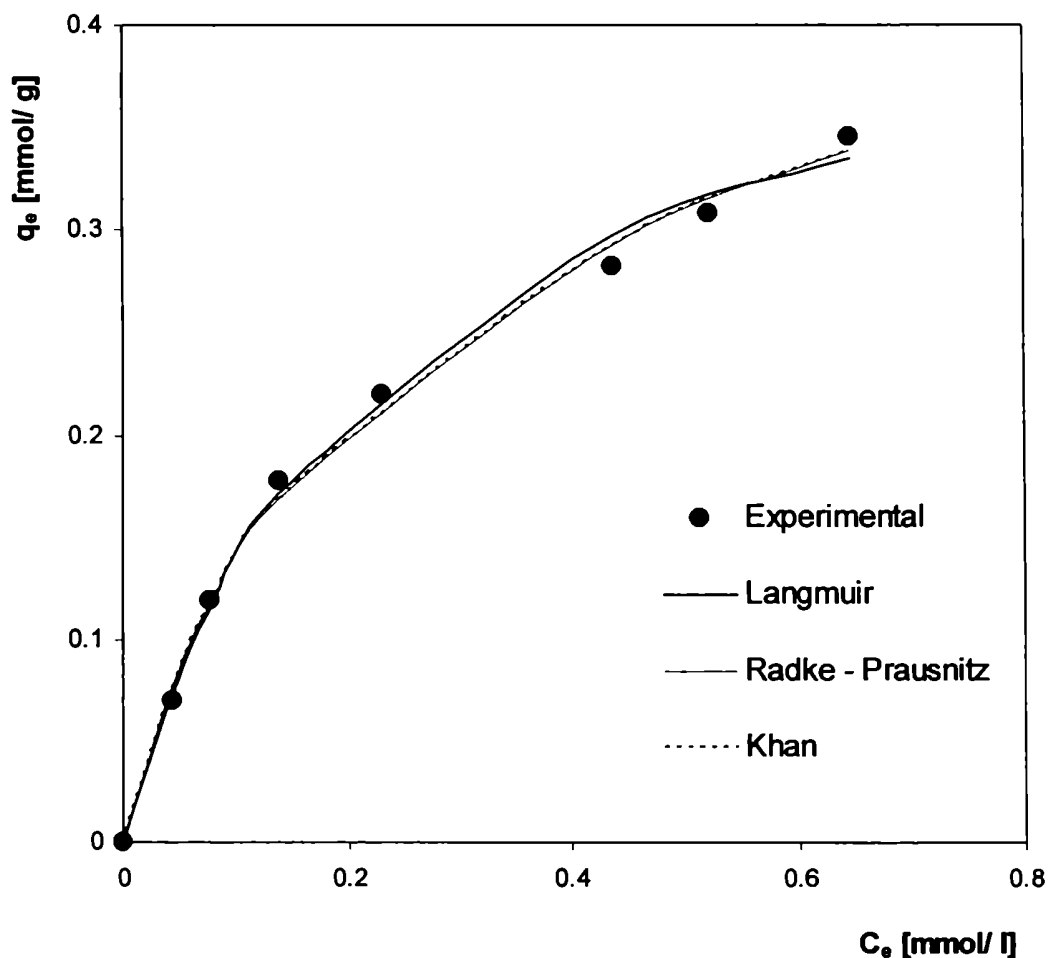
Los resultados de la Tabla IV.10 muestran que los valores de s obtenidos son, en todos los casos, inferiores al 1 %. Estos indican que los tres modelos permiten describir adecuadamente la adsorción de benceno y tolueno sobre la muestra CA4.

Para la adsorción de ambos compuestos, el parámetro Z del modelo de Khan se aparta más de la unidad que el parámetro b del modelo de Radke – Prausnitz y, por ende, los parámetros característicos del primero, vinculados a la capacidad máxima de adsorción (X_{mK}) y la intensidad de adsorción (K_K), difieren más significativamente de los del modelo de Langmuir (X_m y K), que los del modelo de Radke – Prausnitz (X_{mR} y K_R).

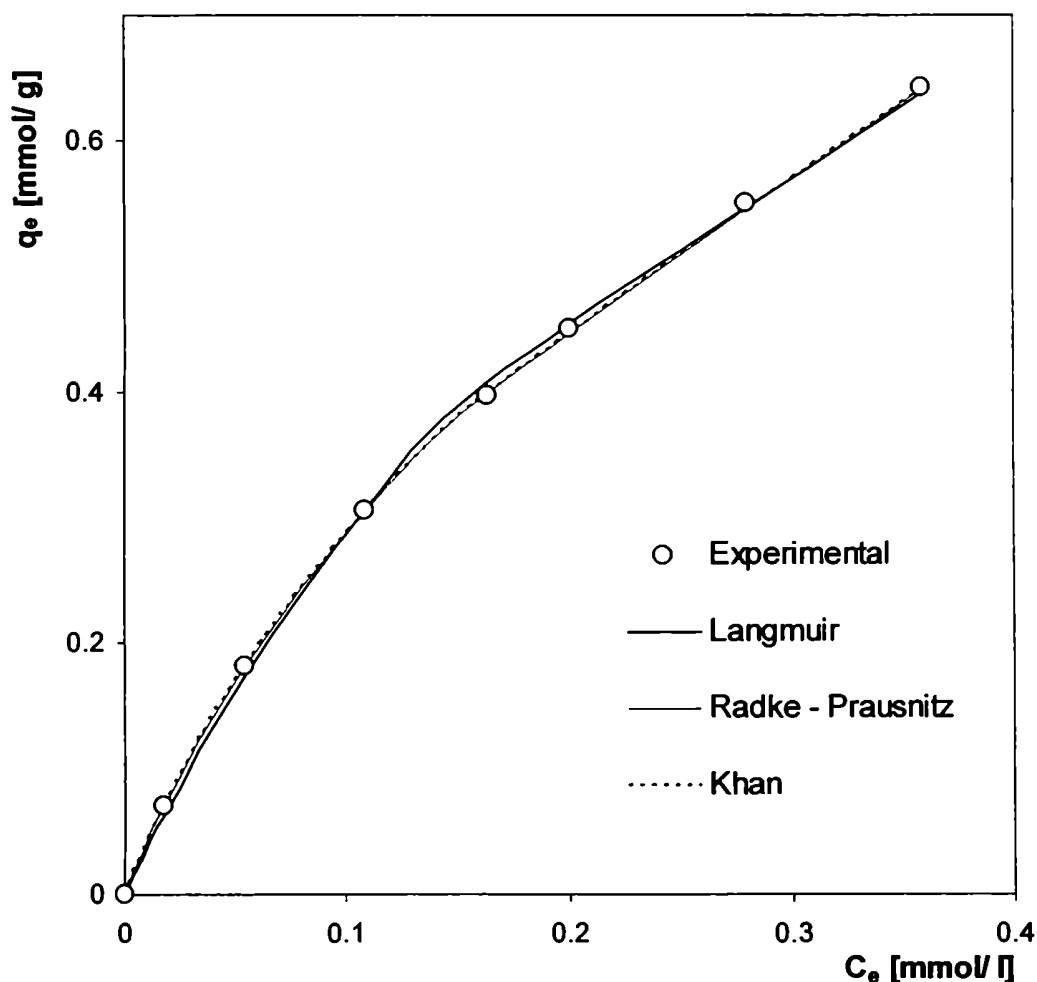
Por otra parte, las diferencias entre los parámetros del modelo de Khan estimados para la adsorción de benceno y la de tolueno son menores que las correspondientes a los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz. Sin embargo, los tres modelos coinciden en que la capacidad máxima de adsorción de tolueno para la muestra

CA4 resulta mayor que la de benceno. Esto podría atribuirse a las diferencias de solubilidad, tamaño y momento dipolar entre ambos compuestos, discutidas en el ítem IV.4.2.1.i. Además, la intensidad de adsorción del tolueno es inferior a la evaluada para el benceno probablemente debido a que, una vez adsorbido, la simetría y consiguiente estabilización por resonancia (menor reactividad) de este último facilitarían su permanencia sobre la superficie del carbón activado.

En las Figuras IV.30 y IV.31 se presentan los ajustes de los modelos de Langmuir, Radke – Prausnitz y Khan, a los datos obtenidos para la adsorción de benceno y tolueno, respectivamente, sobre la muestra CA4



Figuras IV.30. Isotermas de adsorción de benceno para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de N_2 (CA4). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones de los modelos de Langmuir, Radke – Prausnitz y Khan (líneas). Condiciones experimentales: $C_0 = 1 \times 10^{-3}$ M; pH = 5.8; t = 6 h; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.05 – 1.5 g/ 100 ml.

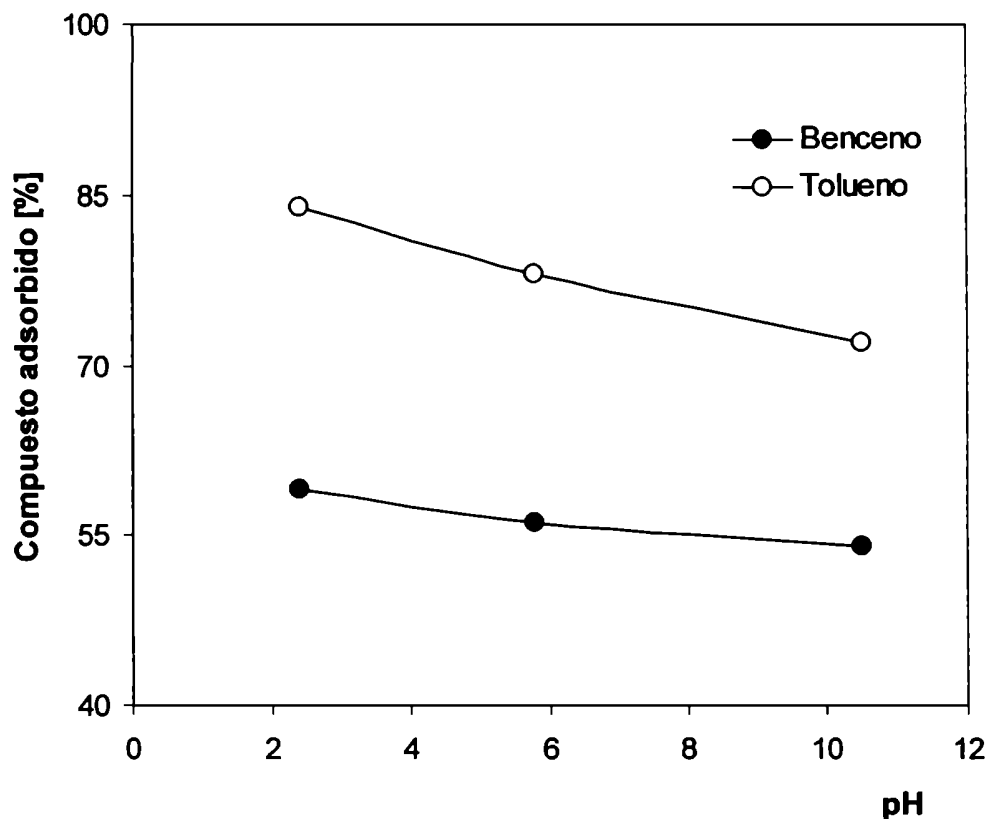


Figuras IV.31. Isotermas de adsorción de tolueno para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de N_2 (CA4). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones de los modelos de Langmuir, Radke – Prausnitz y Khan (líneas). Condiciones experimentales: $C_o = 1 \times 10^{-3} M$; pH = 5.8; t = 6 h; T = 18 °C; dosis de carbón = 0.05 – 1.5 g/ 100 ml.

Como puede apreciarse en las Figura IV.30 y IV.31, los modelos de Langmuir, Radke – Prausnitz y Khan describen satisfactoriamente y en forma similar los datos experimentales correspondientes a la adsorción de benceno y tolueno sobre la muestra CA4. Similarmente a lo señalado para las isotermas de adsorción de las especies metálicas sobre la muestra CA2 (ítem IV.4.1.1.iii), el modelo de Freundlich permitió la representación de las isotermas de adsorción de los COVs, aunque con valores de s mayores que para los otros modelos aplicados.

IV.4.2.1.iv. Influencia del pH inicial de la solución sobre la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles

El efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción de benceno y tolueno, en el equilibrio, para la muestra CA4, se presenta en la Figura IV.32.



Figuras IV.32. Efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción, en el equilibrio, de benceno y tolueno para el carbón activado preparado a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de N_2 (CA4). Condiciones experimentales: $C_0 = 1 \times 10^{-3} M$; $t = 6$ h; $T = 18$ °C; dosis de carbón: 0.2 g/ 100 ml.

Los adsorbatos estudiados son ácidos muy débiles ($pK_a = 43$ para el benceno y $pK_a = 41$, para el tolueno) y, por lo tanto, se comportan como especies moleculares no dissociables, en todo el rango de pH evaluado. Así, como puede observarse en la Figura IV.32, la adsorción de benceno prácticamente no se encuentra afectada por el pH de la solución, y la del tolueno sólo experimenta una ligera disminución al incrementarse el pH (Figura IV.32). Este comportamiento indica que la adsorción de los COVs tiene lugar a través de interacciones predominantemente dispersivas, puesto que la

disociación de los GFOA y, en consecuencia, el cambio en la carga neta de los mismos, no parece influir sobre la adsorción de estas especies.

Presumiblemente, la existencia de ciertas interacciones repulsivas entre el anillo aromático del tolueno, hacia el cual se halla desplazada la densidad electrónica, y la carga negativa adquirida por los GFOA de la superficie del carbón activado cuando aumenta el pH, podría explicar la ligera influencia del pH de la solución sobre la captación de este compuesto. Además, en la Figura IV.32 puede observarse que la cantidad de tolueno adsorbida supera a la de benceno en todo el rango de pH investigado.

IV.4.2.1.v. Influencia de la temperatura sobre la adsorción de los compuestos orgánicos volátiles

En la Tabla IV.11 se presentan los datos correspondientes al efecto de la temperatura del sistema sobre la adsorción de equilibrio de benceno y tolueno, individualmente, para la muestra CA4.

Tabla IV.11. Influencia de la temperatura sobre la adsorción de los COVs para la muestra CA4.

Temperatura [°C]	Benceno q_e [mmol/ g]	Tolueno q_e [mmol/ g]
8	0.30	0.44
18	0.28	0.39
28	0.27	0.33

Como puede apreciarse a partir de la Tabla IV.11, la adsorción de los COVs, principalmente la de tolueno, sólo evidencia un ligero decrecimiento con el aumento de la temperatura. En general, al incrementar la temperatura, las moléculas de adsorbato

adquieren mayor energía vibracional y se desorben más fácilmente de la superficie (Cooney, 1999); en consecuencia, la captación de estas especies aromáticas se encuentra favorecida a bajas temperaturas. Además, la adsorción de tolueno supera a la de benceno en todo el rango de temperaturas evaluado, aunque las diferencias son más pequeñas al aumentar la temperatura.

IV.4.2.2. Adsorción a partir de soluciones bisoluto y trisoluto

La performance adsortiva de la muestra CA4, a partir de una solución bisoluto [benceno + tolueno], en condiciones de equilibrio, se presenta en la Figura IV.33. En las Figuras IV.34.a y IV.34.b, es posible apreciar el comportamiento adsortivo de las muestras CA4 y CA2, respectivamente, a partir de soluciones trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)], en el equilibrio. Además, en estas figuras se incluye la remoción de los adsorbatos a partir de soluciones monosoluto, con fines comparativos.

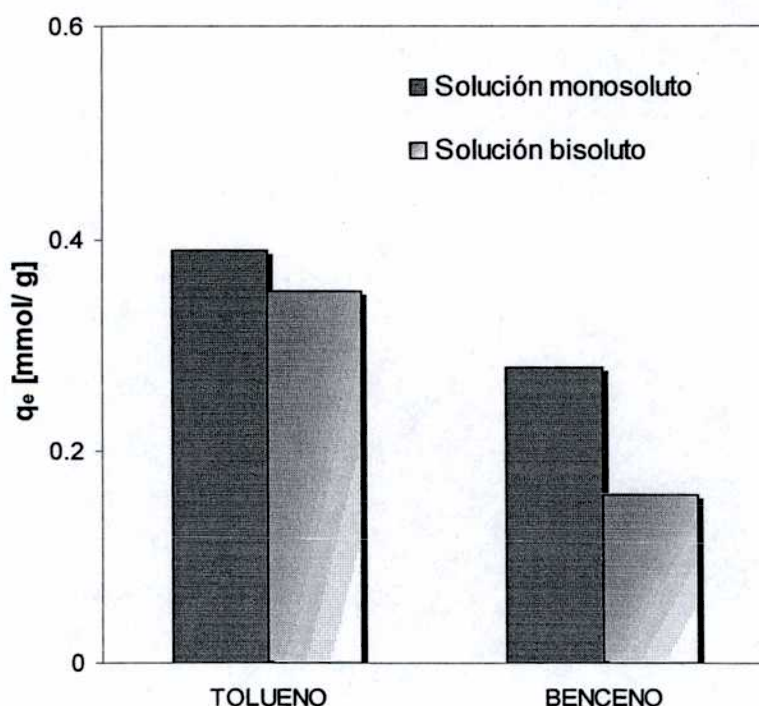
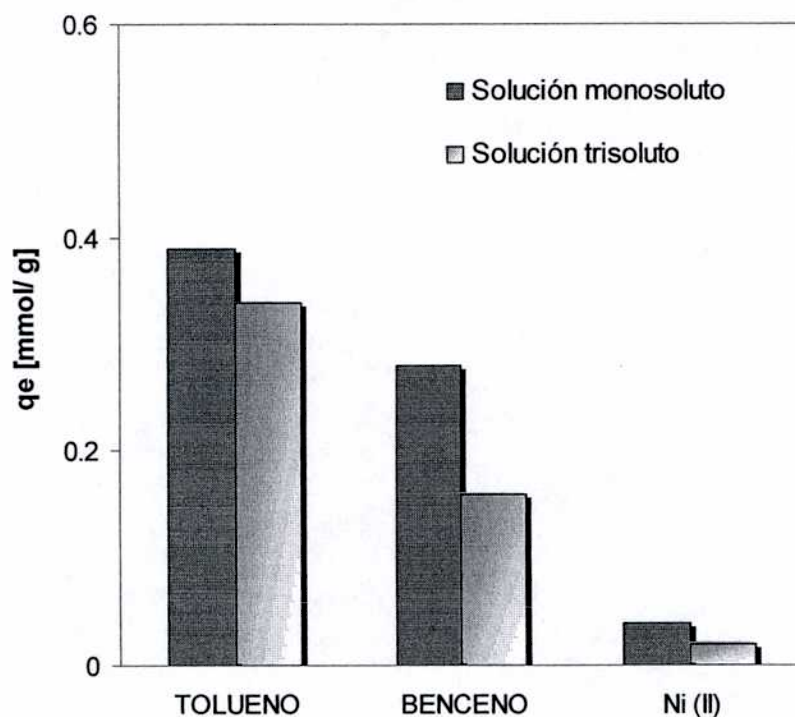
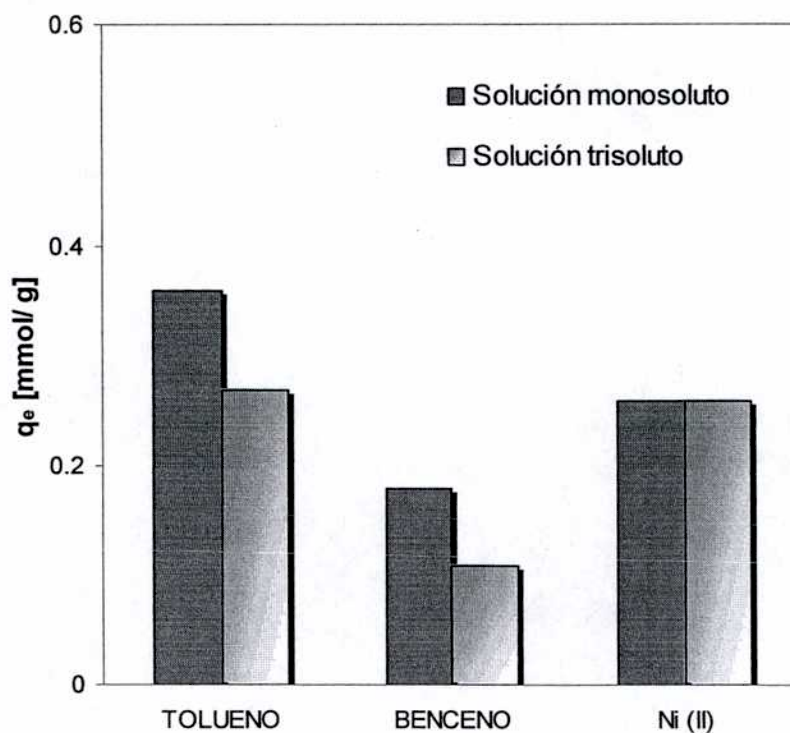


Figura IV.33. Adsorción de benceno y tolueno, en el equilibrio, a partir de una solución bisoluto, para la muestra de carbón activado preparada a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de N_2 (CA4). Condiciones experimentales: C_0 [benceno] = C_0 [tolueno] = 1×10^{-3} M; pH = 5.8; t = 7 h; T = 18 °C; dosis de carbón: 0.2 g/ 100 ml.



(a)



(b)

Figuras IV.34. Adsorción de benceno, tolueno y de iones Ni (II), en el equilibrio, a partir de una solución trisoluto, para los carbones activados preparados a partir de *Arundo donax*, bajo flujo de: (a) N_2 (CA4) y (b) aire (CA2). Condiciones experimentales: C_0 [benceno] = C_0 [tolueno] = C_0 [Ni (II)] = 1×10^{-3} M; pH = 5.8; t = 7 h; T = 18 °C; dosis de carbón: 0.2 g/ 100 ml.

A partir de las Figuras IV.33, IV.34.a y IV.34.b se aprecia que la captación preferencial de tolueno con respecto a la de benceno, determinada al comparar la adsorción de estos compuestos a partir de soluciones monosoluto, también se mantiene al emplear soluciones bi o trisoluto para las dos muestras de carbón utilizadas.

Sin embargo, cuando se emplean la muestra CA4 y la solución bisoluto [benceno + tolueno], la adsorción de cada uno de los COVs es significativamente inferior a la determinada a partir de las soluciones monosoluto. La variación relativa porcentual de q_e ($\Delta q_{eC\%}$), calculada según la ecuación III.5 (ítem III.3.2.4), resulta 43 % para el benceno y 10 % para el tolueno (Figura IV.33). Estos resultados evidencian que los dos compuestos aromáticos compiten por la superficie del carbón activado, si bien la adsorción de benceno resulta más desfavorecida por la presencia del coadsorbato. La adsorción preferencial de tolueno a partir de soluciones bisoluto, similares a las usadas en este trabajo, fue también informada por Katoh et al. (2001) empleando un material mesoporoso y sílica gel como adsorbentes.

Los resultados de la Figura IV.34.a indican que para la muestra CA4 predomina ampliamente la adsorción de los compuestos orgánicos con respecto a la de los iones Ni (II), ya sea a partir de las soluciones monosoluto de dichas especies, o utilizando la solución trisoluto de las mismas. Esta tendencia puede atribuirse, fundamentalmente, al reducido contenido de GFOA superficiales que posee la muestra de carbón activado usada (ítems IV.4.2.1.i y IV.4.1.1.i). Además, al emplear la solución trisoluto, los compuestos aromáticos adsorbidos y así concentrados sobre la superficie del sólido, podrían acentuar las características hidrofóbicas del mismo y dificultar la adsorción de los cationes ($\Delta q_{eC\%} = 50 \%$) con respecto a la alcanzada a partir de la solución monosoluto.

Asimismo, de la comparación de las Figuras IV.33 y IV.34.a resulta que la presencia de iones Ni (II) no interfiere en la captación de benceno y tolueno para el carbón activado CA4, como indican los valores de q_e obtenidos para los compuestos aromáticos a partir de la solución trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)] (Figura IV.34.a), los que, prácticamente, coinciden con aquellos determinados a partir de la solución bisoluto [benceno + tolueno] (Figura IV.33).

Además, los resultados de la Figura IV.34.b indican que la muestra CA2 es menos selectiva que la CA4 en la adsorción de las especies metálicas y orgánicas. La adsorción de los iones Ni (II) sobre la muestra CA2 no resulta afectada por la presencia

de los compuestos orgánicos: la cantidad de iones metálicos adsorbidos, por unidad de masa de adsorbente, a partir de una solución monosoluto, no difiere de la determinada a partir de la solución trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)].

Por otra parte, la $\Delta q_{eC\%}$ (solución monosoluto vs. solución trisoluto) de benceno calculada para la muestra CA4 (43 %), en la que la adsorción de iones Ni (II) resulta pequeña ($q_e = 0.02$ mmol/ g) (Figura IV.34.a), es similar a la obtenida para el carbón CA2 (39 %) (Figura IV.34.b), pese a que para este último se determinó una adsorción significativa de iones Ni (II) ($q_e = 0.26$ mmol/ g). Este resultado sugiere que el benceno competiría principalmente con el tolueno por la superficie del adsorbente. En el caso del tolueno, la $\Delta q_{eC\%}$, calculada para la muestra CA2 (25 %) (Figura IV.34.b), prácticamente duplica a la de la muestra CA4 (13 %) (Figura IV.34.a); estos resultados sugieren que el tolueno competiría por la superficie de la muestra CA2 tanto con el benceno como con el Ni (II).

IV.5. REGENERACION DE LOS CARBONES ACTIVADOS

A partir de las experiencias de regeneración realizadas empleando carbones activados agotados, se encuentra que las propiedades texturales (S_{BET} , V_t , relación microporos/ mesoporos) de las muestras regeneradas mediante los tratamientos térmico y químicos no presentan variaciones significativas con respecto a aquellas determinadas para los carbones vírgenes (ítem IV.3.1). Esto indica que las condiciones moderadas empleadas en los tratamientos de regeneración no alteran la estructura original de los carbones activados.

En la Tabla IV.12 se informa la variación relativa porcentual de la capacidad adsortiva ($\Delta q_{eR\%}$) entre el primer ciclo de adsorción, empleando las muestras vírgenes, y el segundo, en el que se utilizan las muestras regeneradas, calculada mediante la ecuación III.6 (ítem III.4) para los diferentes sistemas investigados.

Tabla IV.12. Variación relativa porcentual de la capacidad adsortiva para las muestras CA2 y CA4 sometidas a los tratamientos químico y térmico de regeneración.

Muestra	Solución	$\Delta q_{eR}\%$	$\Delta q_{eR}\%$
		<i>tratamiento ácido</i>	<i>tratamiento térmico</i>
CA2	Ni (II)	14	----
CA2	Cd (II)	11	
CA4	Benceno		0
CA4	Tolueno		0
CA2	<u>Trisoluto:</u>		
	Benceno	0	0
	Tolueno	0	0
	Ni (II)	13	60

La regeneración de las muestras de carbón activado (CA2) saturadas con iones Cd (II) o Ni (II), empleando HCl de concentración 0.15 M, permite alcanzar una recuperación del adsorbato superior al 90 % de ambas especies metálicas (no consignado en la tabla). Este resultado sugiere que la adsorción - desorción de los cationes metálicos ocurre, principalmente, mediante un mecanismo de intercambio iónico: los protones provistos por el HCl compiten con los cationes metálicos, desplazándolos de los sitios activos de la superficie del adsorbente. Consecuentemente, la capacidad adsortiva de las muestras CA2 recuperadas se reduce en porcentajes de 11 - 14 % con respecto a la original (Tabla IV.12).

Los resultados obtenidos coinciden con los informados por Periasamy et al. (1994,1995) y Raji et al. (1997), para la regeneración de carbones activados empleados en la adsorción de diversos iones metálicos, usando soluciones de HCl de concentración comprendida en el rango de 0.05 a 0.2 M.

Con respecto a la desorción de las especies orgánicas, en la Tabla IV.12 puede apreciarse que las muestras de carbón CA4, cargadas en un primer ciclo de adsorción con benceno o tolueno y sometidas al tratamiento térmico a bajas temperaturas durante 240 minutos, como mínimo, recuperan por completo su capacidad original de adsorción

de COVs. Asimismo, la aplicación del tratamiento térmico a 120 °C a la muestra CA2, durante un tiempo mínimo de 360 minutos, luego de contactarla con una solución trisoluto equimolar [benceno + tolueno + Ni (II)] hasta el equilibrio, permite recuperar totalmente su performance original en la adsorción de COVs. Sin embargo, esta muestra experimenta la pérdida del 60 % de su capacidad original de adsorber iones metálicos (Tabla IV.12). Estos resultados evidencian que el tratamiento térmico es sumamente efectivo para la regeneración de las muestras de carbón activado cargadas con especies orgánicas volátiles, pero que éste no es adecuado para inducir la desorción de los iones metálicos pesados.

En cambio, el tratamiento con HCl, durante 24 horas, de la muestra CA2 cargada con benceno, tolueno e iones Ni (II) conduce a recuperar los iones metálicos en un porcentaje superior al 90 %. Asimismo, la capacidad de remoción de los COVs determinada para este carbón en un segundo ciclo de adsorción no difiere de la alcanzada en el primer ciclo. La capacidad de adsorción de la muestra CA2 con respecto a los iones Ni (II) se reduce en un 13 % (Tabla IV.12). Cabe señalar que se obtuvo el mismo resultado al aplicar el tratamiento con HCl durante un lapso más prolongado.

Los resultados de contactar con agua destilada, durante 24 horas, la muestra CA2 cargada con benceno, tolueno y Ni (II) luego del primer ciclo de adsorción, indican que la capacidad adsorptiva original de la misma se pierde prácticamente por completo con respecto a los iones Ni (II) ($\Delta q_{eR\%} \cong 95 \%$), aunque se conserva inalterada para las especies orgánicas ($\Delta q_{eR\%} = 0$) (datos no consignados en la tabla). Esto sugiere que el HCl desempeña un rol crítico en la desorción de los cationes metálicos, pero no interviene en la desorción de los COVs.

Estos resultados concuerdan con los de Chatzopoulus y Varma. (1993), quienes señalan que la adsorción de los COVs es reversible. La adsorción de los compuestos de polaridad escasa o nula involucra fuerzas relativamente débiles, características de un proceso de fisisorción. Por el contrario, la adsorción de los iones metálicos no es reversible, requiriéndose la presencia de un reactivo adicional y/ o condiciones más drásticas para su desorción (Rouquerol, 1999).

A partir de los resultados obtenidos puede concluirse que el tratamiento con HCl resulta el más apropiado para la regeneración de los carbones activados, luego de la adsorción a partir de una solución trisoluto de COVs y especies metálicas, siendo innecesaria la posterior aplicación de un tratamiento térmico.

IV.6. BIOSORBENTES

IV.6.1. Características fisicoquímicas de los biosorbentes

En la Tabla IV.13 se presentan los resultados de los análisis próximo y elemental, la constitución biopolimérica y el contenido total de GFOA de los materiales examinados: bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), caña de *Arundo donax l.* (AD). Las características de este último material, que se empleó como precursor para la preparación de carbones activados, se han analizado en detalle en el ítem IV. 1.

Tabla IV.13. Características fisicoquímicas de los materiales lignocelulósicos

Muestra	YM	SM	AD	CP	AV	BC
Análisis próximo ^a [%]						
Materiales volátiles	72.0	56.8	71.3	76.1	75.4	84.9
Carbono fijo	24.9	39.5	24.1	22.2	22.1	12.3
Cenizas	3.1	3.7	4.6	1.7	2.4	2.8
Análisis elemental ^b [%]						
Carbono	46.4	48.3	49.3	50.0	47.1	46.9
Hidrógeno	5.9	6.1	6.0	5.8	6.2	5.6
Nitrógeno	1.2	1.4	0.3	0.7	0.4	1.2
Oxígeno ^c	46.5	44.2	44.4	43.5	46.3	46.3
Composición biopolimérica ^d [%]						
Holocelulosa	82	58	77	43	72	72
Lignina	18	42	23	57	28	28
GFOA totales [mequiv/g]	1.0	2.5	1.1	2.7	1.5	1.8

^a Base seca. ^b Base seca, libre de cenizas. ^c Estimado por diferencia. ^d Base seca, libre de extractivos.

Los resultados del análisis próximo indican que la muestra SM presenta el menor contenido de materiales volátiles y un porcentaje de carbono fijo notablemente superior al del resto de los materiales lignocelulósicos estudiados. Las muestras CP y AV poseen contenidos similares de volátiles (75 –76 %) y carbono fijo (~ 22 %), evidenciando la primera, el menor contenido de cenizas entre todas las muestras analizadas. La muestra BC posee el contenido de volátiles más alto y el menor porcentaje de carbono fijo.

En general, la composición elemental de las muestras se encuentra en el rango de las informadas en la literatura para diversos materiales lignocelulósicos (Petrov et al., 1994; Antal et al., 2000). Las muestras CP y AD se caracterizan por poseer los mayores porcentajes de C, mientras que el contenido de H es similar para todos los materiales lignocelulósicos. Su contenido de O es mayor que el determinado para los carbones activados (Tabla IV.2) como consecuencia de las uniones éter, grupos ácidos y alcoholes, presentes en las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina constituyentes de los mismos (Graboski y Bain, 1979). En concordancia con esto, el contenido de volátiles de los materiales lignocelulósicos resulta significativamente mayor que el de los carbones activados (Tabla IV.1). Como se señalara previamente, para los carbones activados, los porcentajes de carbono elemental son mayores que los de carbono fijo. La relación atómica H/C de los materiales lignocelulósicos es, en promedio, de 1.5, coincidiendo con la informada en la literatura para diversas biomásas (Balci et al., 1993; Heschel y Klose, 1995), en tanto que la relación atómica O/C es aproximadamente 0.7. Por otra parte, en ninguno de los materiales investigados se detectó S. Las muestras SM, BC y YM presentan el mayor contenido de N.

Los contenidos de extractivos de todas las muestras están comprendidos entre el 1 y 3 % (datos no consignados en la tabla). La composición lignocelulósica se expresa en base seca y libre de extractivos.

Los porcentajes de lignina de las muestras estudiadas (Tabla IV.13) se encuentran dentro del rango de valores usualmente indicados en otros trabajos para distintas especies de maderas y subproductos agroindustriales (Tabla II.3).

La muestra CP evidencia el mayor contenido de lignina; éste también resulta considerable en el caso de la muestra SM, en tanto que las muestras YM y AD presentan los porcentajes más altos de holocelulosa.

El contenido de GFOA de naturaleza ácida sigue prácticamente la misma tendencia que el de lignina: las muestras CP e YM presentan el mayor y el menor contenido de GFOA, respectivamente. Estas funcionalidades confieren características aniónicas a la superficie de los materiales mediante su disociación o polarización.

IV.6.2. Aplicación de los biosorbentes en la remoción de iones metálicos

IV.6.2.1. Efecto de la dosis de biosorbente

La Figura IV.35 ilustra el efecto de la variación de la dosis de muestra sobre la biosorción de iones Cd (II) para todos los materiales lignocelulósicos estudiados y la muestra de lignina pura (LP). Se representa el porcentaje de la especie metálica biosorbida, en el equilibrio, en función de la dosis de muestra. En la misma figura, se incluyen también las curvas de dosaje para los sistemas carbón activado comercial CC – iones Cd (II) y cáscaras de Castaña de Pará (CP) – iones Ni (II), con propósitos comparativos.

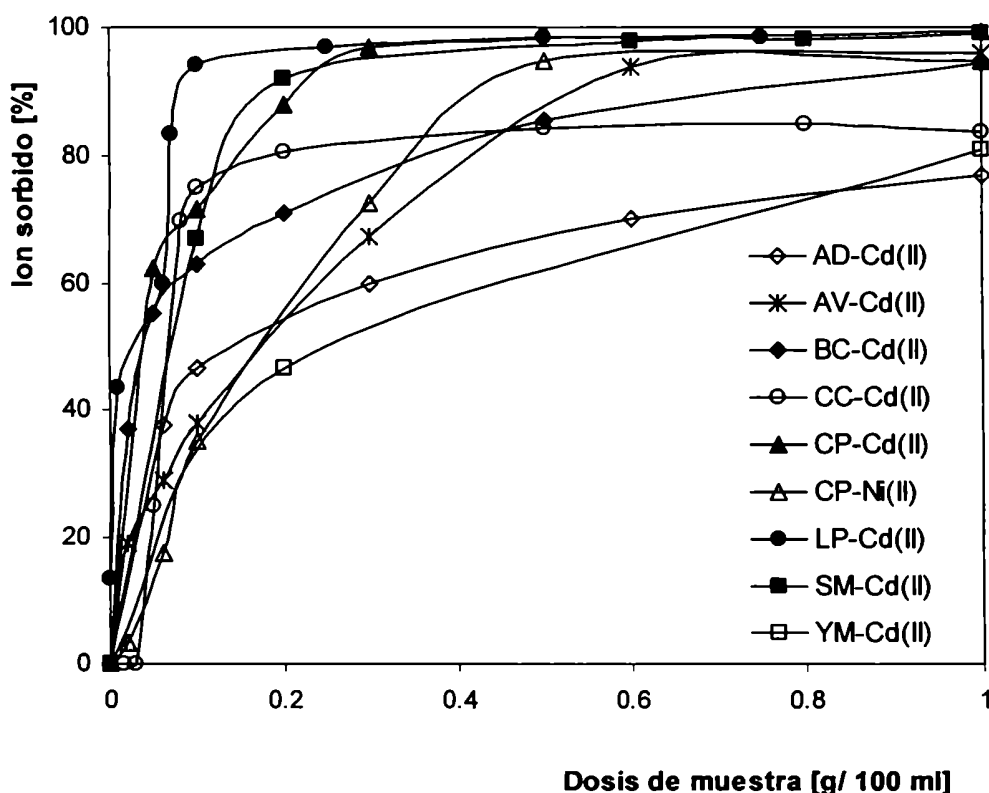


FIGURA IV.35. Efecto de la dosis de sorbente sobre la remoción de iones metálicos, en el equilibrio, para las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax L.* (AD), lignina pura (LP) y carbón activado comercial (CC). Condiciones experimentales: $C_0[\text{Cd (II)}] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}$; $C_0[\text{Ni (II)}] = 3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$; $T = 28^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 5.8$; $t = 7 \text{ h}$.

A partir de la Figura IV.35 puede observarse que, para una concentración inicial fija de 1.8×10^{-4} M en el caso de los iones Cd (II), y 3.4×10^{-4} M, para los iones Ni (II), el aumento de la dosis de sorbente conduce a incrementar la captura de las especies metálicas, posiblemente debido a la creciente disponibilidad de sitios activos.

Todos los materiales estudiados presentan una sorción apreciable de los iones metálicos, aunque es posible establecer algunas distinciones entre la performance de los mismos. El comportamiento del carbón activado en la sorción de los cationes parece menos afectado por la variación de la dosis de muestra que el de los biosorbentes; éste obedecería a la mayor influencia de la superficie expuesta por estos últimos en la remoción de las especies metálicas.

Entre los materiales lignocelulósicos, las muestras CP y SM poseen la mayor capacidad de remoción de los iones Cd (II). Si bien, para dosis inferiores a 0.15 g/ 100 ml, la muestra CP resulta más eficiente que la muestra SM, para dosis superiores a 0.3 g/ 100 ml, ambas muestras alcanzan una remoción prácticamente total de los cationes. Además, estos materiales exhiben un comportamiento similar al de la muestra LP. No obstante, cuando se emplean dosis reducidas, la performance de sorción de la lignina supera a la del resto de los sorbentes.

La muestra CC permite una sorción de iones cadmio de alrededor del 80 %, usando una dosis mínima de 0.2 g/ 100 ml. Las muestras BC y AV, cuyo comportamiento depende marcadamente del dosaje, resultan más eficientes que el carbón activado cuando se emplean dosis de muestra superiores a 0.5 g/ 100 ml. Estos dos biosorbentes permiten remover aproximadamente el 95 % del cadmio presente en la solución, al utilizar la máxima dosis del rango (1 g/ 100 ml). Las muestras AD e YM, en dichas condiciones, no superan el 80 % de biosorción.

Por otra parte, en la Figura IV.35 puede apreciarse que la muestra CP posee una buena capacidad de remoción de iones Ni (II), requiriéndose dosis superiores a 0.4 g/ 100 ml para alcanzar el 90 % de biosorción.

IV.6.2.2. Influencia del pH de la solución

En la Figura IV.36 se presenta el efecto del pH inicial de la solución sobre la remoción de los iones Cd (II), en condiciones de equilibrio, a partir de una solución de

Cd (II) con una concentración inicial fija de 1.8×10^{-4} M, para las muestras YM, CP, SM y LP.

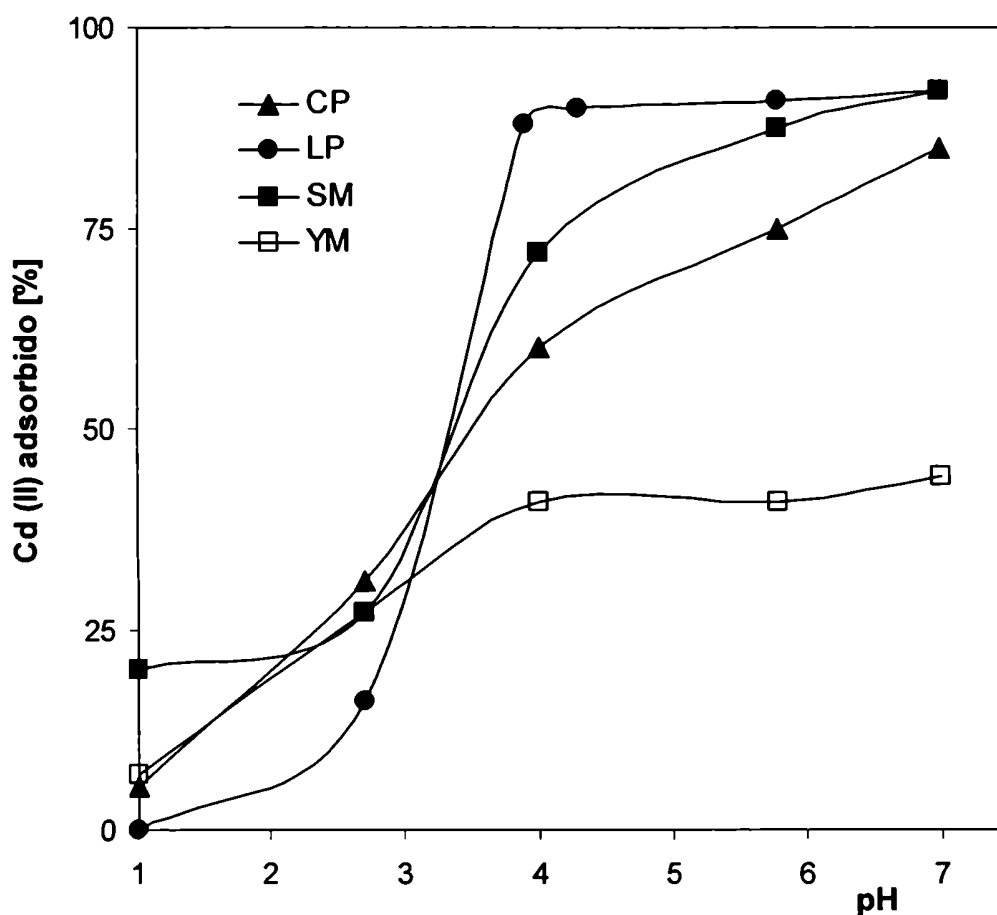


Figura IV.36. Influencia del pH inicial de la solución sobre la biosorción de iones Cd (II) en el equilibrio para las muestras de palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM) y lignina pura (LP). Condiciones experimentales: $C_0 = 1.8 \times 10^{-4}$ M; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml; $T = 28$ °C; pH = 5.8; $t = 7$ h.

Como puede apreciarse a partir de la Figura IV.36, la biosorción de los cationes metálicos resulta significativamente dependiente del pH de la solución: la remoción aumenta conforme el pH se incrementa. Esta tendencia coincide con la consignada en la literatura para la sorción de diversos cationes metálicos, usando diversas biomásas y carbones activados (Periasamy et al., 1995; Klimmek et al., 2001).

En particular, el comportamiento de sorción de la muestra LP se asemeja al determinado para la muestra CA2 (Figura IV.21): la captura de los iones cadmio aumenta abruptamente, desde porcentajes nulos o despreciables hasta valores máximos, en un estrecho rango de pH (2.5 – 4). En el caso de los materiales lignocelulósicos, la remoción de las especies metálicas aumenta más gradualmente al incrementarse el pH de la solución entre pH 1 y 7.

A bajos pH, la concentración desfavorablemente alta de protones en solución y las fuerzas electrostáticas repulsivas, entre los cationes metálicos y la superficie de las muestras, positivamente cargada resultarían predominantes. Estos dos efectos serían los responsables de limitar la sorción de las especies metálicas. Las diferencias observadas en el comportamiento de los biosorbentes a valores de pH inferiores a 2.5 – 3 pueden atribuirse a las interacciones electrostáticas de distinta magnitud que se establecen entre la superficie y los cationes metálicos en solución. Dichas interacciones estarían determinadas por la naturaleza y la cantidad total de GFOA. En particular, la muestra LP presenta, en este rango de pH, porcentajes de remoción de cadmio prácticamente despreciables en comparación con el resto de las muestras; ésto podría resultar de interacciones repulsivas muy intensas, que dificultarían el acceso de los cationes metálicos a su superficie, impidiendo así la captura de los mismos. A medida que el pH de la solución aumenta, las repulsiones tenderían a reducirse y, por ende, la capacidad de biosorción de las muestras se incrementa.

Los resultados indican que el proceso de biosorción se desarrollaría, presumiblemente, a través de un mecanismo de intercambio iónico entre los protones de la superficie y las especies metálicas presentes en solución. En varios trabajos de la literatura, se han informado tendencias similares a las determinadas en este estudio para la influencia del pH sobre la remoción de iones Cd (II) empleando muestras de turba (Gosset et al., 1988) y de diferentes productos naturales (Pagnanelli et al., 2003).

IV.6.2.3. Isotermas de biosorción

Las isotermas de biosorción de los iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra CP se ilustran, comparativamente, en la Figura IV.37. En ésta, se representa la cantidad de

iones metálicos sorbida en el equilibrio, por unidad de masa de biosorbente (q_e), en función de la concentración de equilibrio de los iones en solución (C_e).

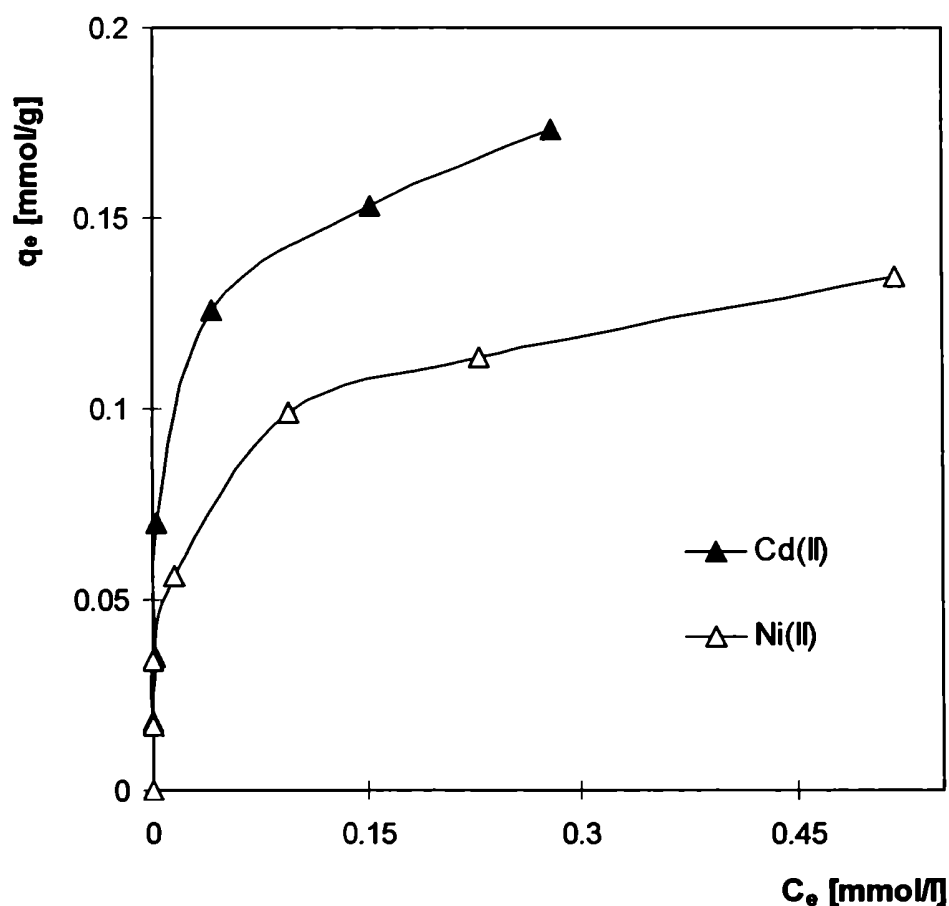


FIGURA IV.37. Isotermas de biosorción de iones Cd (II) y Ni (II) sobre la muestra de cáscaras de Castaña de Pará (CP). Condiciones experimentales: : $C_0 = 4.5 \times 10^{-5}$ - 8.9×10^{-4} M; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml; $T = 28^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5.8$; $t = 7$ h.

En la Figura IV.37 es posible apreciar que la performance de la muestra CP en la biosorción de los iones Cd (II) supera a la de los iones Ni (II), para todo el rango de concentraciones. Dicho comportamiento es consistente con el determinado para la adsorción de las mismas especies metálicas sobre el carbón activado sintetizado bajo flujo de aire, para las concentraciones relativamente más altas del rango estudiado (ítem IV.4.1.1.iii). Este puede atribuirse a las interacciones electrostáticas de diferente intensidad entre la superficie del biosorbente, cargada positivamente debido a los iones

metálicos capturados en la misma, y las correspondientes especies metálicas presentes en solución. Puesto que el potencial iónico del Ni (II) es superior al del Cd (II), en el primero se genera una mayor densidad de carga positiva y, por lo tanto, el sistema Ni (II) – CP se encontraría sometido a fuerzas repulsivas más intensas, que dificultarían el acceso y la retención de este catión en la superficie del biosorbente. La misma tendencia ha sido informada para aserrín de dos especies vegetales (Holan y Volesky, 1995), una especie de alga parda (Leusch et al. ,1995) y diversas cepas de bacterias, hongos y levaduras (Zouboulis et al.,1999).

Los datos experimentales correspondientes a las isothermas de biosorción de Cd (II) para las muestras de todos los materiales lignocelulósicos y de lignina pura, LP, como así también aquellos obtenidos para la biosorción de Ni (II) sobre la muestra CP, se describieron empleando las isothermas modelo de Langmuir (ecuación IV.5) y Radke – Prausnitz (ecuación IV.6). Los parámetros característicos de estos modelos se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, de acuerdo con el procedimiento consignado en el ítem IV.4.1.1.iii del presente trabajo. Estos, conjuntamente con la desviación estándar (s) (ecuación IV.8), se presentan en las Tablas IV.14 y IV.15.

Tabla IV.14. Parámetros característicos del modelo de Langmuir estimados para la biosorción de los iones metálicos empleando las muestras de los materiales lignocelulósicos y de lignina pura.

Muestra	Sorbato	X_m (mmol/ g)	K (l/ mmol)	s [%]
LP	Cd (II)	0.43	13.4	1.50
SM	Cd (II)	0.20	37.2	1.01
YM	Cd (II)	0.04	28.1	0.18
AD	Cd (II)	0.05	78.7	0.23
BC	Cd (II)	0.09	28.1	0.60
AV	Cd (II)	0.07	113.5	0.13
CP	Cd (II)	0.17	148.3	0.64
CP	Ni (II)	0.13	59.6	0.59

Tabla IV.15. Parámetros característicos del modelo de Radke - Prausnitz estimados para la biosorción de los iones metálicos empleando las muestras de los materiales lignocelulósicos y de lignina pura.

Muestra	Sorbato	X_{mR} [mmol/g] [mmol/l] ^{b-1}	K_R [mmol/l] ^b	b	s [%]
LP	Cd (II)	0.41	15.9	0.95	0.10
SM	Cd (II)	0.21	48.4	0.90	0.95
YM	Cd (II)	0.05	47.0	0.81	0.06
AD	Cd (II)	0.06	129.6	0.85	0.01
BC	Cd (II)	0.10	39.0	0.88	0.31
AV	Cd (II)	0.07	123.3	0.95	0.10
CP	Cd (II)	0.19	154.1	0.93	0.33
CP	Ni (II)	0.14	73.0	0.90	0.17

Comparando los valores de s calculados para el modelo de Langmuir (Tabla IV.14) con los determinados para el modelo de Radke – Prausnitz (Tabla IV.15), resulta que este último representa más satisfactoriamente el comportamiento de los distintos sistemas estudiados. No obstante, los valores de los parámetros X_m y X_{mR} son muy similares y evidencian la misma tendencia entre los diferentes sistemas. En cambio, si bien los parámetros K y K_R son del mismo orden de magnitud en la mayoría de los casos, el modelo de Langmuir predice valores de intensidad de adsorción inferiores que el de Radke – Prausnitz para todos los sistemas examinados. Las diferencias resultan, en general, más importantes cuanto más se aparta el parámetro b de la unidad.

Los valores de los parámetros característicos de los modelos aplicados (X_m y K ; X_{mR} y K_R) dependen de cada sistema metal – biosorbente en particular. Las diferencias

entre los valores del parámetro relacionado con la intensidad de la biosorción (K , K_R) para las diferentes muestras, indican que los iones metálicos interactúan en forma diferente para cada material.

La capacidad máxima de biosorción que predicen ambos modelos para la lignina pura es considerablemente superior a la estimada para todas las muestras lignocelulósicas. Sin embargo, ésta resulta menor que la obtenida al aplicar estos mismos modelos a la isoterma de adsorción de la muestra de carbón activado CA2 ($X_m = X_{mR} = 0.51$ mmol/ g) (ítem IV.4.1.1.iii), lo que podría atribuirse a su estructura porosa altamente desarrollada y a su elevado contenido de GFOA.

Entre los materiales lignocelulósicos, los mayores valores de capacidad máxima de biosorción corresponden a las muestras SM y CP, en tanto que se estimaron las menores capacidades de biosorción para las muestras AD y YM. Esta última junto con la muestra BC evidencian, también, la menor afinidad por los iones Cd (II).

Los parámetros de ambos modelos estimados para los sistemas Cd (II) – CP y Ni (II) – CP, especialmente K y K_R , indican una captación preferente de iones Cd (II).

En las Figuras IV.38 y IV.39 se presenta el ajuste de los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz, respectivamente, a las isotermas de biosorción de los iones metálicos para las muestras de los materiales lignocelulósicos y de lignina pura.

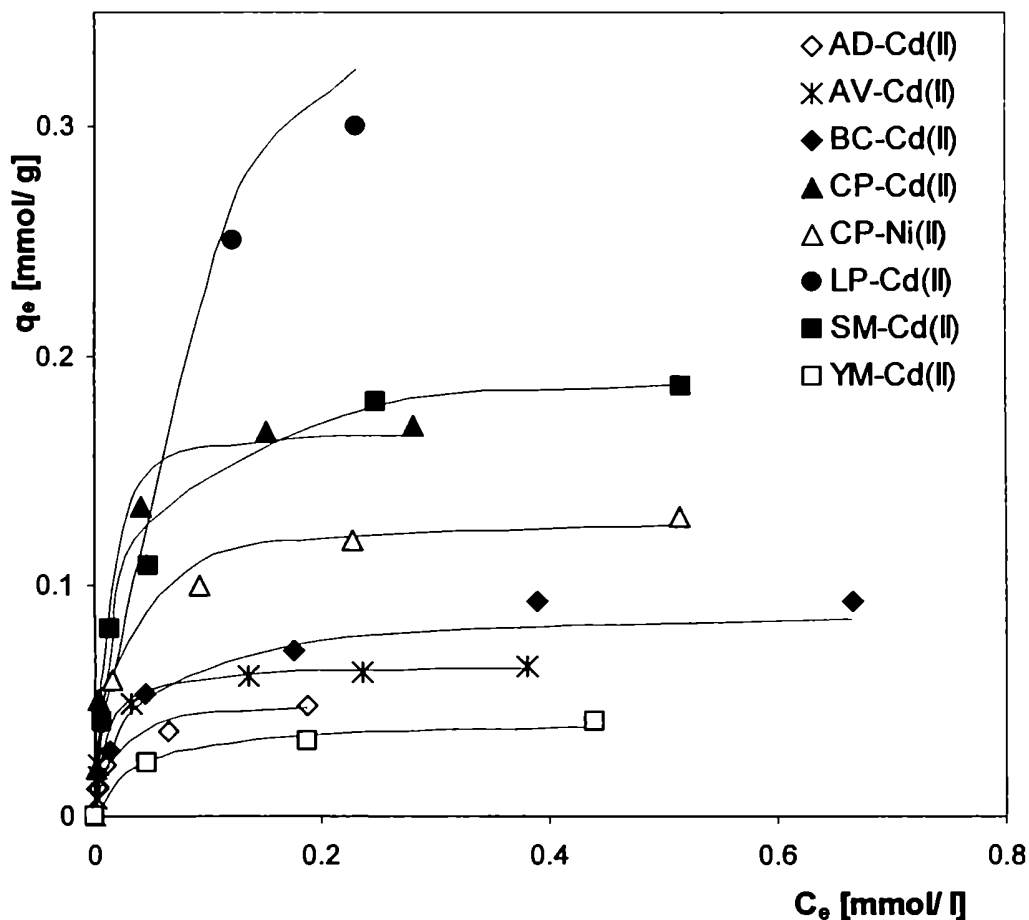


FIGURA IV.38. Isotermas de biosorción de iones Cd (II) y Ni (II) para las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax L.* (AD) y lignina pura (LP). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de Langmuir (líneas). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4}$ M; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml; $T = 28$ °C; pH = 5.8; $t = 7$ h.

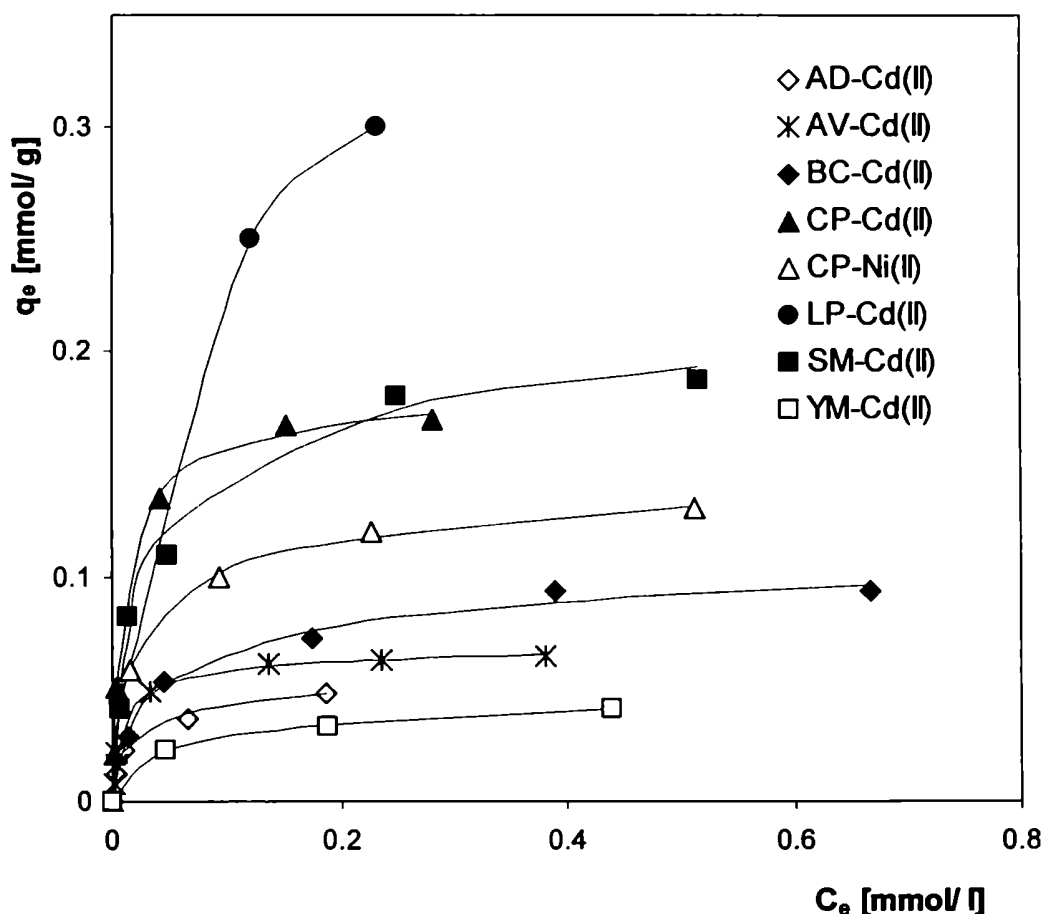


FIGURA IV.39. Isotermas de biosorción de iones Cd (II) y Ni (II) para las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax L.* (AD) y lignina pura (LP). Comparación entre los resultados experimentales (puntos) y las predicciones del modelo de Radke – Prausnitz (líneas). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4}$ M; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml; T = 28 °C; pH = 5.8; t = 7 h.

En las Figuras IV.38 y IV.39 puede observarse que los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz describen, en general, adecuadamente la biosorción de las especies metálicas para todos los materiales estudiados. Sin embargo, en el caso de las muestras LP, SM y BC, el modelo de Radke – Prausnitz permite una representación más satisfactoria de los datos experimentales.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la capacidad máxima de biosorción de iones cadmio es consistente con el contenido de GFOA de las muestras lignocelulósicas (Tabla V.13): los materiales que poseen un mayor contenido de GFOA, presentan los valores de X_m y X_{mR} más elevados. Esta tendencia concuerda con la determinada en el presente trabajo para la remoción de especies metálicas empleando los carbones activados sintetizados (ítem IV.4.1.1.i).

Asimismo, la capacidad de remoción de cationes metálicos puede relacionarse con el contenido de lignina de las muestras (Tabla IV.13). La Figura IV.40 ilustra los valores de X_m y X_{mR} estimados, en función del contenido de lignina de las muestras, encontrándose una tendencia creciente. Esta sugiere que los materiales lignocelulósicos que poseen un mayor contenido de lignina pueden resultar más efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con iones Cd (II) metálicos. No obstante, para confirmar definitivamente esta tendencia, sería necesario llevar a cabo ensayos de sorción empleando un mayor número de materiales lignocelulósicos.

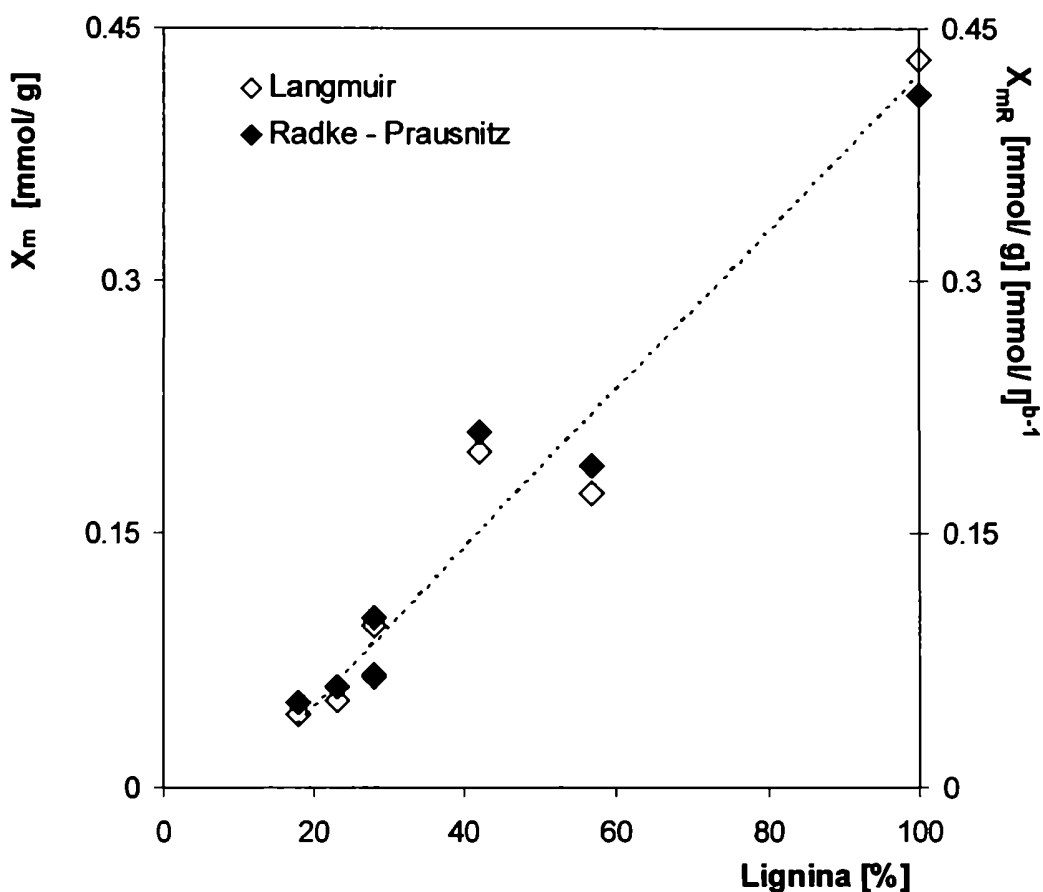


FIGURA IV.40. Influencia del contenido de lignina sobre la capacidad máxima de biosorción (X_m y X_{mr}) estimada para las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax l.* (AD) y lignina pura (LP). Condiciones experimentales: $C_0 = 4.5 \times 10^{-5} - 8.9 \times 10^{-4}$ M; dosis de muestra = 0.3 g/ 100 ml; $T = 28^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 5.8$; $t = 7$ h.

Como se señalara en el Capítulo II (ítem II.2.2), en los materiales lignocelulósicos, las paredes celulares están constituidas, fundamentalmente, por microfibrillas de celulosa, embebidas en una matriz de hemicelulosa y lignina. Esta última es un polímero complejo, de alto peso molecular y estructura tridimensional, compuesta por proporciones variables de tres unidades básicas: p – hidroxifenilpropano, siringilpropano y guayacilpropano (Figura IV.41) (Goldstein , 1977; Shafizadeh, 1982; Meier et al., 1999).

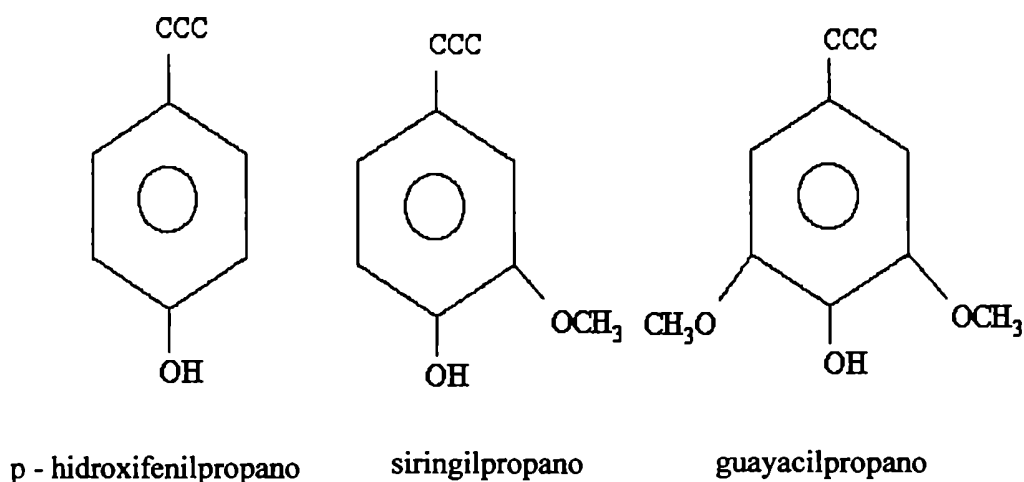


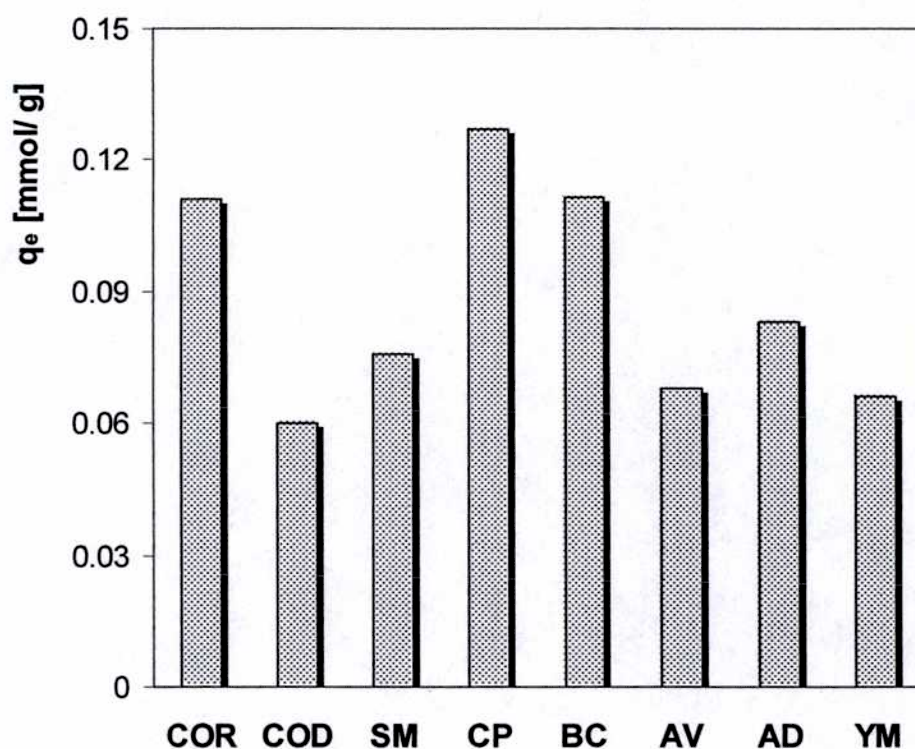
Figura IV.41. Unidades básicas de la lignina.

Las unidades fenilpropano proveerían los grupos funcionales específicos para la captación de los iones metálicos. Las funcionalidades “libres” de la lignina comprenden grupos hidroxilos (-OH) presentes en las cadenas lineales (alcohólicos) y en los anillos aromáticos (fenólicos), grupos metoxi (-OCH₃) unidos a los anillos aromáticos, y aldehídos y cetonas, en las cadenas lineales. Si bien resultaría necesario aplicar técnicas analíticas adicionales (Zouboulis et al., 1999; Villaescusa et al., 2002) con el objeto de individualizar las funcionalidades responsables de la biosorción de las especies metálicas, la tendencia creciente encontrada entre la capacidad máxima de biosorción y el contenido lignínico de las muestras (Figura IV.40) sugiere que los grupos fenólicos, que son exclusivos de la lignina y distinguen su estructura de las correspondientes a la celulosa y hemicelulosa, podrían resultar las funcionalidades principalmente involucradas en el proceso de biosorción. Asimismo, la disposición de los biopolímeros en la pared celular (Jagtøyen y Derbyshire, 1998) podría contribuir a favorecer el acceso de los cationes metálicos a la lignina.

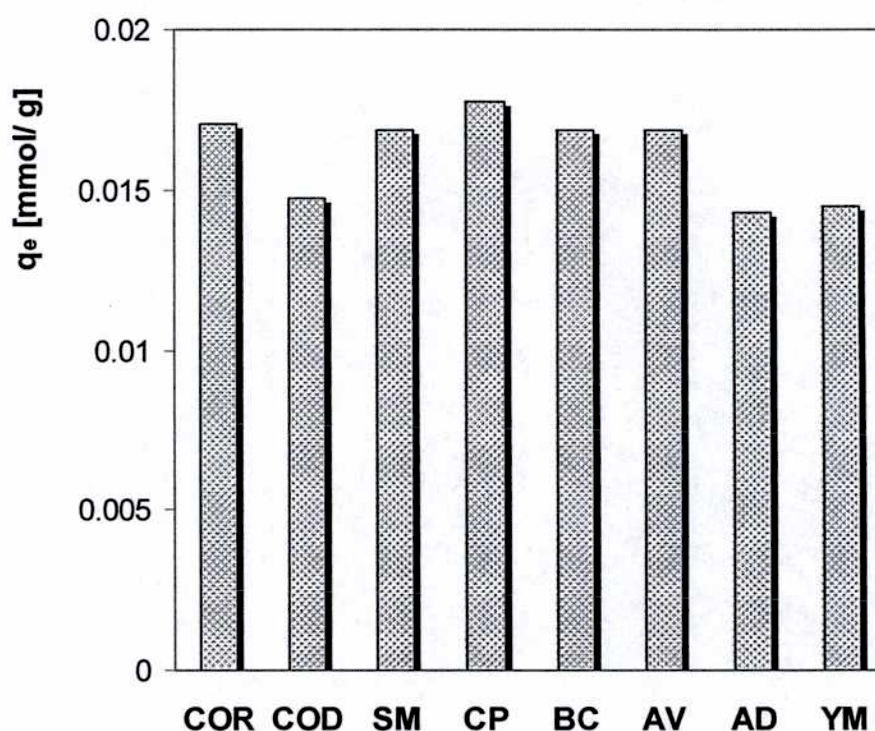
IV.6.2.4. Comparación de la performance de las muestras lignocelulósicas en la biosorción de iones cadmio con la de macroalgas marinas

Considerando la potencialidad demostrada por diversas especies de algas como biosorbentes altamente efectivos, renovables y económicos para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, se comparó el comportamiento de los materiales lignocelulósicos en la biosorción de iones Cd (II) con el determinado, en idénticas condiciones experimentales, para las macroalgas marinas *Codium fragile* (COD) y *Corallina officinalis* L. (COR).

En las Figuras IV.42 y IV.43 se presentan, comparativamente, los resultados obtenidos para la biosorción de iones cadmio a partir de una solución de concentración 1.8×10^{-4} M, en condiciones de equilibrio, para las muestras de los materiales lignocelulósicos y las dos algas, utilizando dosis de muestra de 0.1 g/ 100 ml y 1 g/ 100 ml, respectivamente.



Figuras IV.42. Comparación de la performance de las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax* L. (AD) y de las macroalgas marinas *Codium fragile* (COD) y *Corallina officinalis* (COR) en la biosorción de iones Cd (II) en el equilibrio. Condiciones experimentales: $C_0 = 1.8 \times 10^{-4}$ M; $T = 28$ °C; pH = 5.8; $t = 7$ h; dosis de muestra = 0.1 g/ 100 ml.



Figuras IV.43. Comparación de la performance de las muestras de bagazo de caña de azúcar (BC), palos de yerba mate (YM), cáscaras de Castaña de Pará (CP), aserrín de Vinal (AV), cáscaras de semilla de *Mirabilis Jalapa* (SM), cañas de *Arundo donax* L. (AD) y de las macroalgas marinas *Codium fragile* (COD) y *Corallina officinalis* (COR) en la biosorción de iones Cd (II) en el equilibrio. Condiciones experimentales: $C_0 = 1.8 \times 10^{-4}$ M; $T = 28$ °C; pH = 5.8; $t = 7$ h; dosis de muestra = 1 g/ 100 ml.

En la Figura IV.42 puede apreciarse que la capacidad de biosorción de todos los materiales lignocelulósicos, cuando se emplea una dosis de 0.1 g/ 100 ml, es mayor que la determinada para la muestra de *Codium*. Además, la bioremoción de iones cadmio alcanzada por la muestra de *Corallina* (62.2 %) es equiparada por la de la muestra BC (62.5 %) y superada por la muestra CP (71.1 %).

Los resultados de la Figura IV.43 indican que, para todos los materiales examinados, el empleo de una mayor dosis de muestra (1 g/ 100 ml) favorece la

remoción de los iones Cd (II). En este caso, las muestras AD e YM evidencian una eficiencia de remoción de la especie metálica comparable a la de COD (~ 80 %), pero inferior a la de COR (95.5 %). El comportamiento de las muestras AV, BC y SM en la biosorción de Cd (II) resulta similar al de la muestra COR. Asimismo, la muestra CP presenta una capacidad de biosorción superior a la de COR, alcanzando una remoción prácticamente total de los iones metálicos (> 99.5 %).

A diferencia de los materiales lignocelulósicos, en los que los grupos fenólicos de la lignina parecen ejercer una incidencia predominante en la remoción de los iones metálicos, en el caso de las algas, su habilidad para capturar especies metálicas se atribuye, principalmente, a los grupos carboxilo y sulfato, suministrados en forma abundante por los ácidos urónicos y polisacáridos sulfatados (galactanos) que conforman la estructura de las mismas (Holan y Volesky, 1994).

V. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio sistemático de la incidencia de la atmósfera de activación (autogenerada, bajo flujo de aire, CO₂ o N₂) sobre las características fisicoquímicas y texturales-morfológicas de los carbones activados sintetizados mediante activación química con H₃PO₄ de la especie herbácea *Arundo donax*, y sobre su performance en la remoción de metales pesados y compuestos orgánicos volátiles representativos, a partir de soluciones diluidas empleadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de los mismos. Se abordó, además, la regeneración de los carbones activados agotados aplicando tratamientos térmico y químico. Complementariamente, se investigó la viabilidad de emplear algunos materiales lignocelulósicos, sin pretratar, como biosorbentes alternativos de bajas concentraciones de especies metálicas en fase acuosa, con énfasis en la influencia de su composición biopolimérica sobre su efectividad.

Los resultados obtenidos y su análisis permiten alcanzar las conclusiones que se señalan a continuación.

Carbones activados

A partir de la *caracterización fisicoquímica y textural-morfológica* del precursor y de los carbones activados, y del *análisis termogravimétrico* del precursor virgen e impregnado se encuentra que:

El proceso de activación con H₃PO₄ promueve transformaciones químicas y texturales - morfológicas en el precursor, que conducen al desarrollo de las redes porosas que conforman los carbones activados resultantes y al de la química de superficie de los mismos.

- Los contenidos de los materiales volátiles, H y O de todos los carbones activados son menores que los del precursor (71 %, 6 % y 44 %, respectivamente), mientras que los contenidos de cenizas, C y las propiedades texturales se incrementan.
- La impregnación con H₃PO₄ del precursor afecta significativamente su comportamiento durante el tratamiento térmico. Este parece catalizar las reacciones de deshidratación y clivaje de los biopolímeros constituyentes y la redistribución de los fragmentos biopoliméricos resultantes a temperaturas inferiores (< 150 – 200 °C) a las que ocurre la

degradación del precursor virgen. A temperaturas superiores a 300 °C, prevalecerían las reacciones de entrecruzamiento y recombinación mediante enlaces éster fosfato, que conducirían a la retención de los compuestos volátiles en la fase sólida, incrementando el rendimiento del producto sólido remanente respecto al obtenido a partir de la degradación del precursor sin pretratar.

La atmósfera de activación incide en forma pronunciada sobre las características químicas de los carbones activados. Esto se evidencia en diferencias apreciables en los porcentajes de materiales volátiles y cenizas, en la composición elemental, y en los contenidos de P residual y de los grupos funcionales oxigenados ácidos superficiales (carboxilos, fenoles, lactonas) o polarizables (carbonilos).

- Los carbones obtenidos bajo flujo de aire poseen un contenido de volátiles (34 %) superior al de las muestras preparadas en las otras atmósferas empleadas (11 – 14 %); éste es consistente con su alto % O (37 %) e indica el desarrollo de una estructura más oxigenada. El contenido de cenizas de las muestras sintetizadas bajo flujo de aire y CO₂ (~ 13 %, en promedio) supera al de las obtenidas en condiciones oxidativas menos severas (~ 8 %), y resulta comparable al que posee el carbón activado comercial empleado como referencia.
- El % O de los carbones activados varía entre el 13 y 37 %; éste es mayor conforme resultan más severas las condiciones oxidantes establecidas por la atmósfera de activación, mientras que el % C (60 – 85 %) y el % H (2 - 3 %) siguen la tendencia opuesta. Todas las muestras presentan pequeños % N (0.4 - 1 %), excepto las obtenidas en atmósfera autogenerada, para las que no se detectó este elemento, y no poseen S, en concordancia con su ausencia en el precursor empleado. Entre los carbones preparados, aquellos obtenidos bajo flujo de CO₂ poseen la composición elemental más próxima a la de la muestra comercial.
- El contenido de P residual de los carbones activados (0.09 - 0.54 %) resulta menor en aquellos sintetizados en las atmósferas menos oxidantes, en concordancia con la tendencia determinada para el contenido de cenizas. El valor inferior corresponde a las muestras obtenidas en atmósfera autogenerada y puede atribuirse a la ausencia de un flujo gaseoso forzado, que parece contribuir a generar una atmósfera más rica en protones y a intensificar la eliminación de los grupos fosfato de su estructura.

- El contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables presentes en la superficie de los carbones activados se encuentra estrechamente vinculado con la atmósfera de activación utilizada; éste es mayor en las muestras obtenidas en condiciones oxidantes más severas, bajo flujo de aire (3.3 mequiv/ g) y CO₂ (2.8 mequiv/ g), que en las preparadas en atmósfera autogenerada (2.3 mequiv/ g) y bajo flujo de N₂ (1.9 mequiv/ g). El contenido total determinado para las primeras es comparable al de la muestra comercial (3.0 mequiv/ g). Sin embargo, la distribución de las funcionalidades oxigenadas ácidas/polarizables resulta independiente de la atmósfera de activación; todas las muestras presentan un contenido predominante de grupos carbonilos. El contenido total de funcionalidades básicas, atribuible principalmente a grupos éteres y sistemas de electrones Π de los planos basales de los carbones activados, es similar en todas las muestras sintetizadas (0.5 mequiv/ g) y el carbón comercial, con excepción de las preparadas bajo flujo de N₂ (0.04 mequiv/ g).
- Los carbones activados sintetizados presentan un pH ligeramente ácido en dispersión (5.4 – 6.2), similar al de la muestra comercial, y, por lo tanto, se clasifican en la categoría de tipo L.
- La densidad aparente de los carbones activados sintetizados (~ 0.22 g/ cm³, en promedio) resulta prácticamente independiente de la atmósfera de activación empleada; ésta es comparable a la de los obtenidos a partir de madera y a la de la muestra comercial.

La atmósfera activación no ejerce una influencia decisiva en el desarrollo de las matrices porosas de los carbones activados; éstas se caracterizan por áreas específicas BET y volúmenes totales de poro similares (1100 m²/g y 1 cm³/ g). Si bien todos los carbones activados son predominantemente microporosos, contribuyendo la microporosidad en un 53 - 65 % al volumen total, las muestras preparadas en atmósfera autogenerada poseen una proporción de mesoporos y un radio medio de poro ligeramente superiores, presumiblemente debido a la eliminación más acentuada de los grupos fosfato de su estructura.

A partir de la comparación de la estructura celular del precursor con la de los carbones activados mediante SEM, resulta que, en general, la morfología original del precursor se conserva, a pesar del proceso de activación. No obstante, se producen ciertas

alteraciones estructurales que dependen de la atmósfera de activación utilizada. En particular, los signos de debilitamiento estructural se intensifican y la presencia de depósitos y grietas son más evidentes conforme se acentúan las condiciones oxidantes de la atmósfera de activación. Las muestras sintetizadas en atmósfera autogenerada se distinguen por exhibir cavidades profundas, de paredes gruesas, que sugieren una redistribución de la estructura original relativamente más intensa.

El estudio de la performance de los carbones activados en la *adsorción de iones metálicos y compuestos orgánicos volátiles a partir de soluciones diluidas modelo* indica que:

La atmósfera de activación incide sobre la efectividad y selectividad de los carbones activados para adsorber las especies metálicas y orgánicas.

- El comportamiento de los carbones activados en la adsorción de iones Cd (II) y Ni (II) depende marcadamente de la atmósfera de activación empleada. Las muestras obtenidas bajo flujo de aire exhiben, en condiciones de equilibrio, la mayor eficiencia ($> 90 \%$) en la remoción de las especies metálicas a partir de soluciones diluidas monosoluto, incluso para dosis reducidas ($0.1 - 0.2 \text{ g/100 ml}$). Estas resultan más efectivas que el carbón comercial, cuyo contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables es algo menor. Dichas funcionalidades parecen ejercer una influencia predominante sobre la adsorción de los cationes, que resulta favorecida cuando se usan carbones activados con un mayor contenido total de estos grupos. Las funcionalidades de naturaleza básica no parecen incidir sobre la remoción de estos adsorbatos.
- La cantidad relativa de iones Cd (II) y Ni (II) adsorbidos en el equilibrio sobre las muestras obtenidas bajo flujo de aire depende de la concentración inicial de los adsorbatos y se vincula con su potencial iónico y radio de hidratación. A bajas concentraciones ($C_0 < 0.5 \text{ mM}$), prevalece la adsorción de iones Ni (II), presumiblemente como consecuencia de su menor radio de hidratación, que facilitaría su acceso a la superficie del carbón activado, y su mayor potencial iónico, que les permitiría interactuar más intensamente con las funcionalidades oxigenadas ácidas o polarizables. Cuando el carbón tiende a saturarse ($C_0 > 0.5 \text{ mM}$), la adsorción de iones Cd (II) supera a la de iones Ni (II), debido a que las interacciones electrostáticas de repulsión entre los iones adsorbidos en la superficie del

carbón y aquellos presentes en solución resultarían más importantes en el caso de la especie metálica de mayor potencial iónico.

- Todos los carbones activados adsorben cantidades apreciables de benceno y tolueno a partir de soluciones monosoluto, aunque se encuentran diferencias significativas dependiendo de la atmósfera de activación empleada. En oposición a la performance determinada para la adsorción de las especies metálicas, los carbones sintetizados bajo flujo de N_2 resultan los más efectivos en la adsorción de benceno y tolueno en el equilibrio; éstos muestran una performance algo superior a la de los carbones sintetizados en atmósfera autogenerada. Las muestras obtenidas bajo flujo de aire presentan la menor efectividad adsorptiva, en tanto que la determinada para aquellas preparadas bajo flujo de CO_2 resulta intermedia y comparable con la del carbón comercial. La capacidad de adsorber los compuestos orgánicos de los carbones activados se incrementa al disminuir el contenido total de funcionalidades ácidas o polarizables de su superficie y ocurriría, mayormente, mediante interacciones dispersivas. Además, todas las muestras presentan una remoción preferencial de tolueno respecto a la de benceno. Esta puede atribuirse a la menor solubilidad en agua del tolueno, que le confiere menor afinidad por el solvente, como así también a su mayor tamaño y pequeño momento dipolar permanente, que favorecerían su captación en la superficie del adsorbente.

- Los iones $Cd(II)$ y $Ni(II)$, simultáneamente presentes en solución, compiten por la superficie del carbón activado obtenido bajo flujo de aire cuando se emplean dosis reducidas (0.05 g/ 100 ml). La adsorción de ambas especies en el equilibrio disminuye con respecto a la determinada a partir de soluciones monosoluto, aunque la remoción de los iones $Ni(II)$ resultaría comparativamente más afectada por la presencia del coadsorbato metálico debido a su mayor potencial iónico.

- La adsorción de benceno y tolueno en el equilibrio para la muestra sintetizada bajo flujo de N_2 a partir de una solución bisoluto [benceno + tolueno], es inferior a la determinada para cada compuesto a partir de soluciones monosoluto. Ambas especies competirían por la superficie del carbón activado, si bien la adsorción de benceno resulta la más perjudicada por la presencia del coadsorbato orgánico. La adsorción de benceno y tolueno sobre la misma muestra, al emplear una solución trisoluto [benceno + tolueno + $Ni(II)$] es similar a la determinada a partir de la solución bisoluto [benceno + tolueno], mientras que la

adsorción de los iones metálicos, en estas condiciones, resulta prácticamente inhibida por la presencia de los compuestos orgánicos. Además, las muestras preparadas bajo flujo de aire son menos selectivas para la adsorción de iones metálicos y compuestos orgánicos volátiles, evidenciando una remoción comparable de benceno, tolueno e iones Ni (II) a partir de una solución trisoluto [benceno + tolueno + Ni (II)]. Para estas muestras, la adsorción de los iones metálicos no parece afectada por la presencia de los compuestos orgánicos; el benceno competiría solamente con el tolueno por la superficie del adsorbente, en tanto que la remoción de este último resulta perjudicada por la presencia tanto del benceno como de los iones Ni (II).

- Para los sistemas examinados, el pH inicial de la solución afecta en forma pronunciada la adsorción de las especies metálicas, debido, posiblemente, a su incidencia sobre el estado de ionización de los grupos funcionales de la superficie del carbón activado. A bajos pH, las interacciones de repulsión entre la superficie positivamente cargada de la muestra y los cationes en solución, conjuntamente con la alta concentración de protones, dificultarían la adsorción. A medida que éste aumenta, dichos efectos parecen reducirse y se alcanza un mayor porcentaje de remoción de las especies metálicas. En cambio, el pH prácticamente no incide sobre la adsorción de las especies orgánicas.

- La temperatura no ejerce una influencia determinante sobre la adsorción de los iones metálicos y de los compuestos orgánicos volátiles en los rangos de temperaturas examinadas.

- La cinética de adsorción de los iones Cd (II) y Ni (II) para las muestras sintetizadas bajo flujo de aire y de los compuestos orgánicos para las obtenidas bajo flujo de N₂ se describe satisfactoriamente mediante una expresión cinética de pseudo – segundo orden, en todo el rango de concentraciones iniciales investigado (4.5×10^{-5} - 1.7×10^{-3} M, para las especies metálicas, y 1.6×10^{-4} - 2.5×10^{-3} M, para los compuestos orgánicos).

- Los modelos de Langmuir y Radke – Prausnitz, de dos y tres parámetros característicos, representan en forma satisfactoria y prácticamente análoga las isotermas de los iones Cd (II) y Ni (II) para el carbón activado preparado bajo flujo de aire. La capacidad máxima de adsorción estimada para ambos cationes resulta similar, pero la intensidad de adsorción es considerablemente más alta para los iones Ni (II), en consistencia con su mayor potencial iónico. Dichos modelos conjuntamente con el de Khan, de tres parámetros, también

permiten describir en forma adecuada y similar las isothermas de adsorción de benceno y tolueno, a partir de soluciones monosoluto, para las muestras preparadas bajo flujo de N₂. La capacidad máxima de adsorción de tolueno estimada para estas muestras resulta mayor que la de benceno; en cambio, para este último compuesto se estima la mayor intensidad de adsorción, presumiblemente, como consecuencia de su simetría y estabilización por resonancia, características que propiciarían su permanencia en la superficie del carbón activado.

Los resultados de la *regeneración* de los carbones activados agotados indican que:

- Las propiedades texturales determinadas para las muestras regeneradas mediante los tratamientos térmico y químico no presentan alteraciones significativas con respecto a las que caracterizan a las muestras vírgenes.
- El tratamiento químico con HCl de las muestras saturadas con iones metálicos permite recuperar su capacidad adsortiva original en porcentajes próximos al 90 %.
- El tratamiento térmico a 120 °C resulta altamente efectivo para la regeneración de los carbones empleados en la adsorción de las especies orgánicas, recuperándose por completo su capacidad adsortiva original con respecto a dichos adsorbatos.
- La recuperación de las muestras también puede alcanzarse por desorción de benceno y tolueno en medio acuoso, puesto que se constató que su adsorción es reversible, contrariamente a lo determinado para las especies metálicas.
- La capacidad adsortiva de las muestras cargadas tanto con iones Ni (II) como con los compuestos orgánicos puede recuperarse eficazmente aplicando el tratamiento químico con HCl.

Biosorbentes

Los resultados de la *caracterización fisicoquímica* de los materiales lignocelulósicos y la evaluación de su potencialidad como biosorbentes indican que:

- La composición de las muestras determinada mediante los análisis próximo y elemental se encuentra, en general, en el rango de las informadas en la literatura para diversos materiales lignocelulósicos. Estas presentan, en promedio, contenidos de volátiles, cenizas y carbono

fijo de 73, 3 y 24 %, respectivamente, y porcentajes de C, H, N, O próximos al 50, 6, 1 y 45 %, respectivamente. Además, las cáscaras de Castaña de Pará poseen el mayor contenido de lignina (57 %); éste también es considerable para las semillas de *Mirabilis Jalapa* (42 %), moderado para el aserrín de vinal y el bagazo de caña de azúcar (28 %, en ambos casos), y algo menor para la caña *Arundo donax* (23 %) y los palos de yerba mate (18 %). El contenido de funcionalidades oxigenadas ácidas o polarizables superficiales sigue la misma tendencia que el de este biopolímero.

- El comportamiento de biosorción de las muestras parece depender de su contenido de lignina. Las muestras de cáscaras de Castaña de Pará y de semillas de *Mirabilis J.* resultan las más eficientes en la biosorción de iones Cd (II), alcanzando una remoción prácticamente total para dosis mayores a 0.3 g/ 100 ml. Cuando se emplean dosis inferiores a 0.15 g/ 100 ml, las cáscaras de castaña exhiben la mejor performance. Las muestras de bagazo de caña y aserrín de vinal permiten remover alrededor del 95 % de las especies metálicas utilizando dosis de 1 g/ 100 ml, mientras que las muestras de caña *Arundo donax* y de los palos de yerba mate no superan el 80 % de biosorción. La remoción de iones Cd (II) determinada al emplear muestras de lignina pura supera a las del resto de los materiales examinados. Asimismo, las cáscaras de castaña presentan una considerable remoción de iones Ni (II), aunque se requieren dosis mayores a 0.4 g/ 100 ml para alcanzar el 90 % de biosorción.

- La biosorción de los iones Cd (II) depende del pH inicial de la solución. Para los materiales lignocelulósicos examinados, ésta aumenta gradualmente al incrementarse el pH inicial entre 1 y 7, en tanto que para la muestra de lignina pura el incremento es abrupto, entre pH 2.5 a 4. La tendencia observada resulta similar a la determinada para la adsorción de iones metálicos sobre carbones activados y sería consecuencia de la reducción progresiva de las interacciones electrostáticas de repulsión y de la concentración de protones, al emplear soluciones de mayor pH.

- El modelo de Radke – Prausnitz representa en forma ligeramente más satisfactoria que el modelo de Langmuir las isotermas de biosorción de las especies metálicas para los materiales lignocelulósicos y la lignina pura. Los parámetros estimados para los sistemas cáscaras de castaña – iones Cd (II) y cáscaras de castaña - iones Ni (II) señalan una captación preferente de iones Cd (II). Además, la composición lignocelulósica de las muestras parece ejercer una incidencia predominante sobre su performance de biosorción,

encontrándose una tendencia creciente entre su capacidad máxima de biosorción de iones metálicos y su contenido de lignina. Esta sugiere que los grupos fenólicos característicos de su estructura contribuirían, principalmente, a la captura de los iones metálicos. Si bien se requiere realizar experiencias empleando un mayor número de materiales lignocelulósicos para confirmar en forma definitiva esta tendencia, el contenido de lignina representaría un primer indicio de su potencialidad como biosorbentes de iones Cd (II).

- El examen comparativo de la biosorción de iones Cd (II) en el equilibrio empleando las macroalgas marinas indica que la performance de los materiales lignocelulósicos prácticamente equipara a la de *Corallina* y supera a la de *Codium* cuando se emplean dosis de muestra de 1 g/ 100 ml.

En forma global, se concluye que:

- ✓ la activación química de la especie herbácea *Arundo donax* L. perteneciente al grupo de plantaciones “energéticas”, empleando una solución de H_3PO_4 y condiciones moderadas de proceso, permite obtener carbones activados de calidad comparable a los disponibles comercialmente, recomendados para el tratamiento de aguas contaminadas.

- ✓ es posible diseñar carbones activados a partir de un precursor lignocelulósico determinado, para su aplicación específica en la remoción de metales pesados y/ o compuestos orgánicos volátiles presentes en bajas concentraciones en aguas contaminadas, modificando la atmósfera involucrada en la etapa de tratamiento térmico del proceso de activación con H_3PO_4 .

- ✓ los carbones activados derivados del precursor y del proceso empleados son fácilmente regenerables, una vez agotados, conservando su capacidad adsorptiva original prácticamente sin alteraciones.

- ✓ los materiales lignocelulósicos con altos contenidos de lignina resultan potencialmente aptos para su empleo como sorbentes alternativos en el tratamiento de aguas contaminadas con bajas concentraciones de metales pesados.

Los resultados y conclusiones alcanzados en el presente trabajo contribuyen a profundizar el conocimiento respecto a la incidencia de la estrategia de activación sobre el desarrollo de carbones activados y sobre su performance en una aplicación específica, la

Heinrich



APENDICE

CARACTERIZACION DE SOLIDOS A PARTIR DE ISOTERMAS DE

ADSORCION

1. Clasificación de las isothermas de acuerdo a su forma

Brunauer et al. (1940) propusieron clasificar las isothermas de adsorción física en cinco grupos diferentes, numerados de I a V. Esta clasificación asocia la forma de las isothermas con el tamaño medio de poros del adsorbente y la intensidad de las interacciones adsorbato – adsorbente. Las cinco principales se representan en la Figura A1.

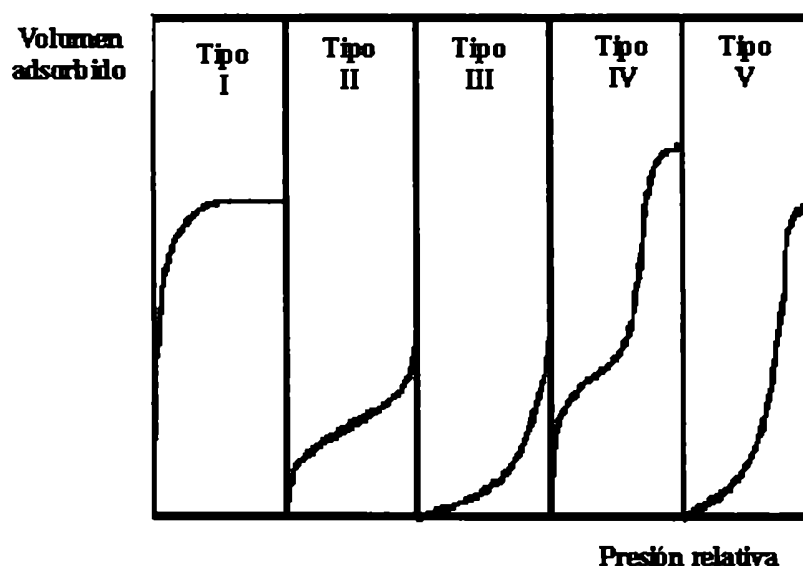


Figura A1. Tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas de tipo I son características de los sólidos microporosos. Las isothermas de tipo II y III identifican, generalmente, a los sólidos macroporosos. Las primeras, de tipo II, son las más frecuentes; en cambio, las isothermas de tipo III son bastante inusuales. Las isothermas de tipo IV y V se obtienen para adsorbentes mesoporosos. El lazo de histéresis es típico de la condensación capilar en sólidos mesoporosos, aunque a

veces puede observarse en las isothermas tipo II y III. Estas últimas, al igual que las isothermas de tipo V, indican interacciones adsorbato – adsorbente muy débiles.

2. Modelo de BET

Uno de los modelos más aplicados con el objeto de representar las isothermas de adsorción, fundamentalmente de tipo II y IV, y calcular la superficie específica de las muestras, es el modelo de adsorción en multicapas desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (1938). Este modelo considera la superficie del sólido como un arreglo de sitios de adsorción y postula un equilibrio dinámico en el que la velocidad con la cual las moléculas, provenientes de la fase gaseosa, condensan sobre los sitios vacíos, es igual a la velocidad con que las mismas se evaporan a partir de los sitios ocupados. El modelo considera las siguientes suposiciones simplificadoras (Gregg y Sing, 1982):

- a) En todas las capas, con excepción de la primera, el calor de adsorción es igual al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción.
- b) En todas las capas, excepto en la primera, las condiciones de evaporación – condensación, son idénticas.
- c) Cuando la presión iguala a la de saturación (p_o), el adsorbato condensa sobre la superficie en un número infinito de capas.

La ecuación de BET está dada por:

$$(p/p_o) / [n (1-p/p_o)] = 1 / (n_m c) + (c-1) (p/p_o) / (n_m c) \quad (A1)$$

donde n es la cantidad de moles adsorbidos por unidad de masa de muestra, n_m es la capacidad de la monocapa, es decir, la cantidad de adsorbato, expresada en moles por unidad de masa de adsorbente, que cubre la superficie total con una capa molecular única. El parámetro c tiene en cuenta las interacciones adsorbato – adsorbente. La ecuación A1 expresada en función del volumen adsorbido, V_a , y el volumen correspondiente a una monocapa, V_m , resulta:

$$(p/p_o) / [Va (1-p/p_o)] = 1 / (Vm c) + (c-1) (p /p_o) / (Vm c) \quad (A2)$$

Si el número de capas moleculares se restringe a un número finito de capas η , la ecuación anterior se transforma en la siguiente:

$$\frac{Va}{Vm} = \frac{c (p/p_o)}{1 - (p/p_o)} = \frac{1 - (\eta+1)(p/p_o)^\eta + \eta (p/p_o)^{\eta+1}}{1 + (c-1)(p/p_o) - c (p/p_o)^{\eta+1}} \quad (A3)$$

Esta última se reduce a la ecuación de Langmuir para el caso de $\eta = 1$:

$$\frac{Va}{Vm} = \frac{c (p/p_o)}{1 + c (p/p_o)} \quad (A4)$$

2.1. Determinación de la superficie específica de un sólido de acuerdo al modelo de BET

La forma más conveniente de aplicar el modelo de BET a los datos experimentales es mediante la ecuación A2. Si se representa $(p/p_o) / (Va (1-p/p_o))$ en función de la presión relativa, p/p_o , para un rango de presiones relativas entre 0.05 y 0.35, se obtendrá una recta, si el modelo de BET es válido. A partir de la ordenada al origen y la pendiente de esta recta es posible estimar el volumen adsorbido correspondiente a una monocapa, Vm , y la constante c , de acuerdo a:.

$$Vm = 1 / (s + i) \quad (A5)$$

$$c = s / i + 1 \quad (A6)$$

donde

s = pendiente

i = ordenada al origen

El valor de c es característico de la intensidad de las interacciones adsorbato – adsorbente. Como el parámetro c está relacionado con el calor diferencial de adsorción, cuanto más fuertes sean las interacciones adsorbato – adsorbente, más alto será su valor, independientemente de las características del sólido. El valor de c afecta notablemente la forma de la isoterma en la región de bajas presiones, independientemente del valor de V_m . El valor de este último es directamente proporcional a la superficie específica del adsorbente. Esta es, entonces, igual al área ocupada por una molécula de adsorbato multiplicada por el número de moléculas de adsorbato contenidas en V_m :

$$S_{\text{BET}} = a_m V_m N_A 10^{-20} / v_M \quad (\text{A7})$$

donde S_{BET} es la superficie específica expresada en m^2/g , V_m , la capacidad de la monocapa, expresada como volumen de gas en condiciones normales de temperatura y presión, a_m es el área promedio ocupada por una molécula de adsorbato, N_A el número de Avogadro y v_M representa el volumen molar del adsorbato, en CNPT ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

El valor de a_m se estima considerando un arreglo de moléculas adsorbidas en estado líquido sobre una superficie plana mediante la siguiente ecuación:

$$a_m = f [M / (N_A \delta_l)]^{2/3} \quad (\text{A8})$$

siendo f el factor de empaquetamiento molecular, M , el peso molecular del adsorbato y δ_l , la densidad del adsorbato en estado líquido. El valor de f es 1.09 cuando se considera un empaquetamiento de doce moléculas vecinas a la molécula considerada, en estado líquido, y seis sobre el plano central. En el caso de adsorción con nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, el valor más frecuentemente empleado es $16.2 \text{ \AA}^2$.

2.2. Limitaciones y rango de aplicación del modelo de BET

Aunque el modelo de BET permite describir sólo una pequeña parte de la isoterma de adsorción, ha sido muy aplicado con el fin de calcular la superficie específica de distintos tipos de sólidos. El mismo resulta particularmente preciso para las isothermas del tipo II y IV, que son las que se encuentran con mayor frecuencia.

En el caso de las isothermas tipo III y V, para las que las interacciones adsorbato – adsorbente son muy débiles, es imposible determinar con exactitud el valor de la superficie específica, puesto que:

- El valor de la constante c en la ecuación de BET es cercano a 1 y, en este caso, se ha demostrado que, el valor de v_M es muy sensible a pequeñas variaciones de c (Gregg y Sing, 1982).
- La cantidad adsorbida es, en general, muy pequeña y, en consecuencia, la primera parte de la isoterma no puede determinarse con precisión (Lecloux, 1983).

Estos dos efectos inciden de modo desfavorable sobre la determinación de la superficie específica. De ser posible, en estos casos, se recomienda cambiar el adsorbato con el fin de que las interacciones con el adsorbente aumenten y obtener así una isoterma del tipo II o IV (Gregg y Sing, 1982).

Por otra parte, para las isothermas de tipo I, el cálculo de la superficie específica puede llevarse a cabo de manera confiable. Estas isothermas son características de sólidos microporosos y el tamaño de los poros es de la misma magnitud del de la molécula de adsorbato. La adsorción en multicapas, que supone la teoría de BET, no puede producirse en estos poros tan estrechos como resultado de las limitaciones impuestas por las paredes de los mismos. Según Dubinin (1973), en los sólidos caracterizados por isothermas de tipo I no ocurre ni una adsorción multicapas ni una cobertura progresiva de la superficie con una monocapa, sino que la adsorción tiene lugar mediante el llenado del volumen de microporos con el adsorbato en estado líquido. Si bien se han suscitado durante años controversias sobre el rango de validez de estos modelos, se ha acordado que cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato, el modelo de BET puede aplicarse a un sólido microporoso con poros de diámetro promedio mayores que 10 Å, mientras que el modelo

de Dubinin se aplica en caso de presencia de ultramicroporos, es decir, cuando los diámetros de los microporos son menores a 10 Å (Lecloux, 1983). No obstante, en la práctica e, inclusive, en la literatura reciente sobre esta temática, el modelo de BET continúa utilizándose habitualmente y los valores de superficie específica, obtenidos mediante su aplicación, se emplean con fines comparativos.

3. Adsorción en microporos

La región microporosa se puede dividir en dos subregiones. En ambas, la adsorción a una determinada presión relativa, es mayor que la que ocurriría sobre una superficie abierta equivalente. La subregión constituida por poros de tamaño similar al de la molécula de adsorbato, ultramicroporos, se relaciona con las presiones más bajas en la isoterma. Esta se caracteriza por un aumento considerable en el potencial de interacción y, por ende, de la entalpía de adsorción. En consecuencia, los poros se llenan completamente a presiones relativas muy bajas y la isoterma crece rápidamente desde el origen. La entalpía de adsorción depende, fundamentalmente, de la naturaleza de las interacciones adsorbato – adsorbente y de la polaridad del adsorbato. La subregión de los microporos de mayor tamaño se caracteriza porque, en ella, los incrementos de la energía de interacción y de la entalpía de adsorción son relativamente menores (Gregg y Sing, 1982).

En los microporos de tamaño similar al de la molécula de adsorbato, la adsorción se produce por la superposición de las fuerzas de atracción que ejercen las paredes del poro. En este caso, las moléculas de adsorbato comienzan a llenar el volumen de los microporos, en vez de cubrir la superficie capa sobre capa. Este mecanismo de adsorción fue postulado por Pierce et al. (1949) e independientemente por Dubinin (1973). El fenómeno que tiene lugar se asemeja al de condensación capilar que ocurre en poros más grandes, a presiones parciales altas (Suzuki, 1990). Sin embargo, la fase adsorbida en los microporos es diferente, encontrándose en estado más ordenado, dado el efecto de los campos de fuerzas ejercidos por las paredes del poro (Allen, 1997). En este tipo de microporos, la difusión sigue un proceso activado, acompañado por energías de activación relativamente altas. Este se representa mediante una expresión tipo ley de Arrhenius (Suzuki, 1990):

$$D_m = D_{mo} \exp (- E_{aD} / RT) \quad (A9)$$

donde D_m es el coeficiente de difusión en microporos, D_{mo} , el factor pre – exponencial y E_{aD} , la energía de activación del proceso de difusión.

3.1. Curva característica para un determinado par adsorbato – adsorbente

La curva característica para un determinado par adsorbato – adsorbente expresa el volumen adsorbido en función del potencial de adsorción de la siguiente manera (Suzuki, 1990):

$$V_a = V_a (A / \beta) \quad (A10)$$

siendo

V_a : volumen adsorbido por unidad de masa (cm^3 / g).

A : potencial de adsorción o trabajo molar de adsorción.

β : coeficiente de afinidad.

La curva característica fue introducida originalmente por Polanyi (1914), quien definió el potencial de adsorción del adsorbato como el trabajo isotérmico requerido para comprimir el vapor, desde la presión de equilibrio, hasta la presión de saturación. El mismo se expresa mediante la siguiente ecuación (Allen, 1997):

$$A = R T \ln (p/p_0) \quad (A11)$$

Para vapores de diferentes sustancias y un mismo adsorbente, las fuerzas de atracción entre las moléculas de vapor y las del adsorbente son diferentes. Según la teoría

de las fuerzas de dispersión, la relación de las fuerzas es aproximadamente igual a la relación entre las polaridades de las moléculas de vapor (π), la que a su vez coincide con el cociente de los potenciales de adsorción. De esta manera, para un mismo volumen adsorbido de diferentes vapores en un mismo adsorbente, los potenciales de adsorción muestran una relación constante β , denominada coeficiente de afinidad (Dubinin, 1973):

$$\beta = A / A_o = \pi / \pi_o \quad (A12)$$

Este coeficiente es el responsable de que las curvas características, para diferentes adsorbatos, coincidan con la correspondiente a algún adsorbato considerado como estándar. Dubinin eligió como adsorbato estándar al benceno; por consiguiente, el valor del coeficiente de afinidad para este compuesto es 1 (Gregg y Sing, 1982).

3.2. Ecuación de Dubinin – Radushkevich: estimación del volumen de microporos

Dubinin – Radushkevich supusieron una distribución gaussiana para la curva característica (Suzuki, 1990):

$$V_a = V_o \exp [- \rho (A / \beta)^2] \quad (A13)$$

donde V_o es el volumen total de microporos del sólido y ρ , un parámetro que caracteriza la distribución de tamaño de poros relacionado con el ancho de la distribución gaussiana de la curva característica. Combinando las ecuaciones (A11) y (A13), se obtiene la siguiente expresión:

$$V_a = V_o \exp [(- \rho / \beta^2) [R T \ln (p_o/p)^2]] \quad (A14)$$

Linealizando la ecuación (A14), resulta:

$$\log V_a = \log V_o - (\rho / \beta^2) 2.303 R^2 T^2 [\log (p_o/p)]^2 \quad (A15)$$

Si se representa $\log V_a$ en función de $[\log (p_o/p)]^2$, se obtiene, a partir de la ordenada al origen, el volumen total de microporos del sólido. Esta ecuación puede expresarse en términos de fase líquida o gaseosa. El volumen expresado en fase líquida se relaciona con el volumen en fase gaseosa, v_o , mediante la relación de densidades del gas y del líquido:

$$V_o = v_o (\delta_g / \delta_l) \quad (A16)$$

donde V_o es el volumen total de microporos del sistema en fase líquida, δ_g y δ_l , las densidades del adsorbato en fase gaseosa y líquida, respectivamente.

Para un gran número de sistemas adsorbato – adsorbente, el gráfico de Dubinin – Radushkevich es una línea recta. Sin embargo, puede desviarse de la linealidad, especialmente en la región de presiones altas, a causa de la adsorción en multicapas y la condensación capilar en mesoporos. En este caso, el valor del volumen de microporos debe extrapolarse desde la región de presiones bajas, donde la curva resulta lineal, y debe corregirse por la adsorción en mesoporos (Gregg y Sing, 1982).

NOMENCLATURA

A	potencial de adsorción o trabajo molar de adsorción [J/ mol].
a_m	área promedio ocupada por una molécula de adsorbato [$\text{\AA}^2$].
b	coeficiente, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación IV.6).
c	parámetro característico de la intensidad de las interacciones adsorbente – adsorbato en el modelo de BET (Ecuación A1).
C_e	concentración de equilibrio del adsorbato en solución [mM; M].
C_o	concentración inicial de adsorbato en solución [mM; M].
C_t	concentración instantánea de adsorbato remanente en solución [mM; M].
D	dosis de muestra empleada [g/ l].
D_m	coeficiente de difusión en microporos (Ecuación A9) [cm^2/g].
D_{mo}	factor pre - exponencial (Ecuación A9) [cm^2/g].
E_{aD}	energía de activación del proceso de difusión (Ecuación A9) [J/ mol].
f	factor de empaquetamiento molecular.
FO	función objetivo (Ecuación IV.7).
k	constante de velocidad de adsorción, modelo cinético de pseudo – segundo orden (Ecuación IV.4) [g/ mmol min].
K	intensidad de la adsorción, modelo de Langmuir (Ecuación IV.5) [l/ mmol].
K_K	intensidad de la adsorción, modelo de Khan (Ecuación IV.9) [l/ mmol].
K_R	intensidad de la adsorción, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación IV.6) [mmol/l] ^{-b} .
m	masa instantánea del sólido (ensayos termogravimétricos) [g].
M	masa molecular del adsorbato [g/ mol].
M_b	masa del blanco en los ensayos de determinación del contenido de extractivos [g].
M_e	masa seca del extracto [g].
m_f	masa de carbón activado obtenida mediante el proceso de activación [g].
M_l	masa de lignina [g].
M_{le}	masa seca y libre de extractivos del material lignocelulósico sometido a ensayos de determinación del contenido de lignina [g].
M_m	masa seca del material lignocelulósico sometido a ensayos de determinación del contenido de extractivos [g].

m_o	masa de precursor empleada en el proceso de activación [g].
m_o	masa inicial del sólido empleada en los ensayos termogravimétricos [g].
n	moles de gas adsorbidos por unidad de masa de muestra (Ecuación A1) [moles/ g].
N	número de puntos experimentales.
N_A	número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas/ mol).
n_m	capacidad adsorptiva de la monocapa, moles de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (Ecuación A1) [moles/ g].
P	número de parámetros.
p	presión de equilibrio [Pa].
p_o	presión de saturación [Pa].
q_e	cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio por unidad de masa de muestra [mmol/ g].
q_t	cantidad instantánea de soluto adsorbida por unidad de masa de muestra [mmol/ g].
R	relación másica de impregnación ácido/ precursor.
r	rendimiento del proceso de síntesis de los carbones activados [%].
r_m	radio medio de poro [Å].
s	desviación estándar [%].
S_{BET}	superficie específica BET (Ecuación A7) [m ² / g].
T	temperatura [°C].
t	tiempo de contacto [h; min].
V_a	volumen adsorbido en CNPT por unidad de masa [cm ³ / g].
V_m	volumen adsorbido correspondiente a una monocapa, modelo de BET (Ecuación A2) [cm ³ / g].
v_M	volumen molar del adsorbato en fase gaseosa (CNPT) [cm ³ / mol].
V_{meso}	volumen de mesoporos [cm ³ / g].
V_{micro}	volumen de microporos [cm ³ / g].
V_o	volumen total de microporos del sólido expresado en fase líquida [cm ³ / g].
v_o	volumen total de microporos del sólido expresado en fase gaseosa [cm ³ / g].
V_t	volumen total de poros [cm ³ / g].
W	fracción másica instantánea (m/ m_o).
X_m	capacidad máxima de adsorción, modelo de Langmuir (Ecuación IV.5) [mmol/ g].

- X_{mK} capacidad máxima de adsorción, modelo de Khan (Ecuación IV.9) [mmol/g].
- X_{mR} capacidad máxima de adsorción, modelo de Radke – Prausnitz (Ecuación IV.6) [mmol/g] [mmol/l]^{b-1}.
- Z coeficiente, modelo de Khan (Ecuación IV.9).

Letras griegas

- β coeficiente de afinidad (Ecuación A10).
- $\Delta q_{eC}\%$ variación relativa porcentual de la capacidad adsorptiva de los carbones activados para un determinado adsorbato presente en una solución bisoluto o trisoluto, con respecto a la determinada a partir de una solución monosoluto (Ecuación III.5) [%].
- $\Delta q_{eR}\%$ variación relativa porcentual de la capacidad adsorptiva de los carbones activados recuperados con respecto a su capacidad original (Ecuación III.6) [%].
- δ_g densidad del adsorbato en fase gaseosa [g/ cm³].
- δ_l densidad del adsorbato en fase líquida [g/ cm³].
- η número finito de capas moleculares adsorbidas (Ecuación A3).
- μ momento dipolar [D].
- π polaridad de las moléculas en fase vapor (Ecuación A12).
- ρ distribución de tamaño de poros (Ecuación A13).

Subíndices

- 1 primer ciclo de adsorción.
- 2 segundo ciclo de adsorción.
- calc calculado.
- exp experimental.

Supraíndices

- * estimado.
- comp a partir de una solución bisoluto o trisoluto.

mono a partir de una solución monosoluto.

BIBLIOGRAFIA

Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed. J. Wiley & Sons Inc., New York, 1990.

Aggarwal, D.; Goyal, M.; Bansal, R.C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon* 1999, 37, 1989.

Ahmedna, M.; Johns, M.M.; Clarke, S.J.; Marshall, W.E.; Rao, R.M. Potential of agricultural by – product- based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *J. Sci. Food Agric.* 1997, 75, 117.

Aksu, Z.; Acikel, U.; Kutsal, T. Applications of multicomponent adsorption isotherms to simultaneous biosorption of iron(III) and chromium(VI) on *C. Vulgaris*. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, 70, 368.

Allen, T. *Particle Size Measurement, Surface Area and Pore Size Determination II*, 5th ed., Chapman & Hall, Londres, 1997.

Antal Jr., M.J.; Allen, S.G.; Dai, X.; Shimizu, B.; Tam, M.S.; Gronli, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4024.

Avantaggiato, G.; Havenaar, R.; Visconti, A. Evaluation of the intestinal absorption of deoxynivalenol and nivalenol by an in vitro gastrointestinal model, and the binding efficacy of activated carbon and other adsorbent materials. *Food and Chemical Toxicology* 2004, 273, 64.

Bahrani, K.S.; Martin, R.J. Adsorption studies using gas – liquid chromatography – I. Effect of molecular structure. *Water Research* 1976, 10, 731.

Baig, T.H; García, A.E.; Tielmann, K.J.; Torresdey, J.L. Adsorption of heavy metal ions by the biomass of *Solanum eleagnifolium* (Silverleaf night – shade). *Proceedings of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research*. St. Louis, Missouri. www.engg.ksu.edu/HSRC/Proceedings.html

Balci, S.; Dogu, T.; Yucel, H. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 2573.

Bansode, R.R.; Losso, J.N.; Marshall, W.E.; Rao, R.M.; Portier, R.J. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell - and almond shell – based granular activated carbons. *Bioresource Technology*. 2003, 90, 175.

Basso, M.C.; Cerrella, E.G.; Buonomo, E.L.; Bonelli, P.R.; Cukierman, A.L. Thermochemical conversion of *Arundo donax* into useful solid products. *Energy Sources* (en prensa).

Benaddi, H.; Legras, D.; Rouzard, J.N.; Béguin, F. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon* 1998, 36, 306.

Benaddi, H.; Badosz, T.; Jagiello, J.; Schwarz, J.; Rouzard, J.; Legras, D.; Béguin, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon* 2000, 38, 669.

Biniak, S.; Szymanki, G.; Siedlewski, J. The characterization of activated carbon with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* 1997, 35, 1799.

Blanco Castro, J.; Bonelli, P.R.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4166.

Blanco Castro, J.; Bonelli, P.R.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. Activación química de bagazo de caña de azúcar para la obtención de carbones activados. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* (ISSN 0329-5184) 1999, 3, 06.87.

Boehm, H.P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis and Related Subjects* 1966, 16, 179.

Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 1994, 22, 759.

Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 2002, 40, 145.

Bonelli, P.R.; Della Rocca, P.A.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties, and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresource Technology* 2001, 76, 15.

Botá, A.; László, K.; Nagy, L.G.; Copitzky, T. Comparative study of active carbons from different precursors. *Langmuir* 1997, 13, 6502.

Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Amer. Chem. Soc.* 1938, 60, 309.

Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 1723.

Budinova, T.K.; Gergova, K.M.; Petrov, N.V.; Minkova, V.N. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994, 60, 177.

Chatzopoulos, D.; Varma, A. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. *AIChE Journal* 1993, 12, 2027.

Christou, M.E. Giant Reed in Europe. *Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*, James & James (Science Publishers) Ltd.: London, U.K. 2001, 2, 2089.

Cooney, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press LLC: Boca Raton, Florida, 1999.

Corbitt, R.A. *Standard Handbook of Environmental Engineering*. MC Graw Hill, Inc., N.Y., USA, 1990.

Cox, M.; El – Shafey, E.I.; Pichugin, A.A.; Appleton, Q. Preparation and characterisation of a carbon adsorbent from flax shive by dehydration with sulfuric acid. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1999, 74, 1019.

Cukierman, A.L.; Della Rocca, P.A.; Bonelli, P.R.; Cassanello, M.C. On the study of biomass thermochemical conversion. *Trends in Chem. Eng.* 1996, 3, 129.

Dai, X.; Antal, M.J.; Synthesis of a high yield activated carbon by air gasification of macadamia nut shell charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 3386.

Daifullah, A.A.; Girgis, B.S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloid and Surfaces* 2003, 214, 181.

Dand, W.; Ali, W. Comparison on pore development of activated carbons produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology* 2004, 93, 63.

Della Rocca, P.A.; Cerrella, E.G.; Bonelli, P.R.; Cukierman, A.L. Pyrolysis of hardwood residues: on kinetics and chars characterization. *Biomass and Bioenergy* 1999, 16, 79.

Di Blasi, C.; Buonanno, F.; Branca, C. Reactivity of some biomass chars in air. *Carbon* 1999, 37, 1227.

Do, D.; Do, H.D. Effects of adsorbate – adsorbate interaction in the description of adsorption isotherm of hydrocarbons in micro – mesoporous carbonaceous material. *Applied Surface Science* 2002, 196, 13.

Dubinin, M.M. On pore structure and properties of materials. *Proc. Int. Symp. Modry S. Editores, Praga*, 1973, 4, C 27.

EPA, United States Environmental Protection Agency, 2000. Wastewater technology fact sheet. Granular activated carbon adsorption and regeneration. EPA 832 –F – 00 – 017.

Faix, O.; Meier, D.; Beinhoff, O. Analysis of lignocelluloses and lignins from *Arundo donax* L. and *Miscanthus Sinensis* Anderss and hydroliquefaction of *Miscanthus*. *Biomass* 1989, 18, 109.

Ferro-García, M.A.; Rivera-Utrilla, J.; Rodriguez-Gordillo, J.; Bautista-Toledo, I. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* 1988, 26, 363.

Figueira, M.M.; Volesky, B.; Ciminelli, V.S.T. Assessment of interference in biosorption of heavy metal. *Biotech. Bioeng.* 1997, 54, 344.

Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.; Freitas, M.M.; Orfao, J.J. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999, 37, 1379.

Figueiredo, J.L.; Valenzuela, C.; Bernalte, A.; Encinar, J.M. Pyrolysis of holm – oak wood: influence of temperature and particle size. *Fuel* 1989, 68, 1012.

Fiol, N.; Clascula, J.; Martínez, M.; Mirales, N. ; Poch, J.; Serarol, J. Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents. *Env. Chem. Letters* 2002, 1, 135.

Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. Adsorption properties and microstructure of activated carbon produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon* 1994, 32, 693.

Girgis, B.S.; Ishak, M.F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid. *Mater. Lett.* 1999, 39, 107.

Girgis, B.S.; Khalil, L.B.; Tawfik, T.S. Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonisation in presence of organic acids. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994, 69, 87.

Goldstein, I.S. *Wood Technology: Chemical Aspects*. ACS Symposium Series 43; American Chemical Society: Washington, D.C., 1977.

González, M.; Rodríguez Reinoso, F.; García, A.; Marcilla, A.; CO₂ activation of olive stones carbonised under different experimental conditions. *Carbon* 1997, 35, 159.

Gosset, T.; Trancart, J.L.; Thévenot, D. Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Research* 1986, 20, 21.

Gravitis, J.; Suzuki, O.; Bikovens, A.; Kokorevics, G.; Zakis, E.; Chirkova, E. Wood, biologically decayed wood and modified lignins as heavy metal ions sorbents. 1999. <http://www.ias.unu.edu/research-prog/unuzeri/Heavy-metals.pdf>

Gregg, S.J.; Sing, K.S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.

Guo, J.; Lua, A.C. Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, 15, 227.

Harel, P. Bagasse combustion. *International Sugar Journal* 1992, 94, 11.

Heschel, W.; Klose, E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel* 1995, 74, 1786.

Ho, Y.S.; McKay, G.A. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. Inst. Chem. Eng* 1998, 76, 332.

Ho, Y.S.; McKay, G. Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: equilibrium and kinetics. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1999, 77, 165.

Ho, Y.S.; McKay, G.A. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. *Water Research* 2000, 735.

Ho, Y.S.; Wase, J.D. A.; Forster, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by *Sphagnum* moss peat. *Water Research* 1995, 29, 1327.

Ho, Y.S.; Wase, J.D.A.; Forster, C.F. The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by *Sphagnum* moss peat. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1994, 72, 185.

Ho, Y.S.; Chiang, C.C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption* 2001, 7, 139.

Holan, Z.R.; Volesky, B. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1995, 53, 133.

Holan, Z.R.; Volesky, B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotech. Bioeng.* 1994, 43, 1001.

Horowitz, G.I.; Lombardi, G.; Cassanello, M.C.; Cukierman, A.L. Gasification of an agricultural by-product: a study towards activated carbons preparation. En *Proceedings of the Fourth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*, Chulalongkorn University, Thailand 1997, 2, 757.

Huidobro, A.; Pastor, F.; Rodríguez Reinoso, F. Activated carbons preparation by physical and chemical activation. *Carbon* 2001, 39, 389.

Jagtøyen, M.; Derbyshire, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon* 1998, 36, 1085.

Johns, M.M.; Marshall, W.E.; Toles, C.A. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1998, 71, 131.

Jonge, R.; Breure, A.; Andel, J. Reversibility of adsorption of aromatic compounds onto powdered activated carbon. *Water Research* 1996, 30, 883.

Kato, M.; Takao, H.; Abe, N.; Tomida, T. Adsorption selectivity of FSM – 16 for several organic compounds. *Journal of Colloid and Interface Science* 2001, 242, 294.

Khan, A.R.; Ataulloh, R.; Al – Haddad, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 194, 154.

Klimmek, S.; Stan, H.-J.; Wilke, A.; Bunke, G.; Buchholz, R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 4283.

Kyotani, T. Control of pore structure in carbon. *Carbon* 2000, 38, 269.

Laine, J.; Yunes, S. Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon* 1992, 30, 601.

Lecloux, A. *Catalysis – Science and Technology*. Lecloux, Anderson, Boudart ed., Akad. Verlag, Berlin, 1983, 2.

Leusch, A.; Holan, Z.R.; Volesky, B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically - reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1995, 62, 279.

Lewandowski, I.; Scurlock, J.M.O.; Lindvall, E.; Christou, M. The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe. *Biomass and Bioenergy* 2003, 25, 335.

López Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno Castilla, C.; Carrasco – Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 1999, 37, 1215.

López Ramón, V.; Moreno Castilla, C.; Rivera – Utrilla, J.; Radovic, L. Ionic strength in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon* 2002, 41, 2020.

Marzal, P.; Seco, A.; Gabaldón, C.; Ferrer, J. Cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and metal/carbon ratio. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1996, 66, 279.

Mattson, J.; Harry, B. *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*. M. Dekker Inc, N.Y, 1971.

Mattson, J.; Mark, H.B.; Malbin, M.; Weber, W.J. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969, 31, 116.

Meier, D.; Faix, O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review. *Bioresour. Technol.* 1999, 68, 71.

Molina-Sabio, M.; Caturla, F.; Rodríguez-Reinoso, F. Influence of the atmosphere in the carbonization of phosphoric acid impregnated peach stones. *Carbon* 1995 (a), 33, 1180.

Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellés, M. J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon* 1995 (b), 33, 1105.

Nevskaia, D.M.; Santianes, A.; Muñoz, V.; Guerrero Ruíz, A.; Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons. *Carbon* 1999, 37, 1065.

Nightingale Jr, E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem* 1959, 63, 1381.

Noh, J.S.; Schwarz, J.A. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbon. *Carbon* 1990, 25, 675.

Özer, D.; Özer, A.; Dursun, G. Investigation of zinc(II) adsorption on *Cladophora crispata* in a two- staged reactor. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 2000, 75, 410.

Pagnanelli, F.; Esposito, A.; Toro, L.; Veglio, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research* 2003, 33, 627.

Pascoal Neto, C.; Seca, A.; Nunes, A.M.; Coimbra, M.A.; Domínguez, F.; Evtuguin, D.; Silvestre, A.; Cavaleiro, J.A.S. Variations in chemical composition and structure of macromolecular components in different morphological regions and maturity stages of *Arundo donax*. *Industrial Crops and Products* 1997, 6, 51.

Patrick, J. W. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. J. Wiley and Sons Inc.: London, 1995.

Periasamy, K.; Namasivayam, C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 317.

Periasamy, K.; Namasivayam, C. Removal of nickel (II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. *Waste Management* 1995; 15, 63.

Petrov, N.; Gergova, K.M.; Budinova, T.K.; Minkova, V.N. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994, 60, 177.

Philips, C.A.; Girgis, B.S. Adsorption characteristics of microporous carbons from apricot stones activated by phosphoric acid. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1996, 67, 248.

Pierce, C; Wiley, J.; Smith, R. Capillarity and surface of charcoal. *J. Phys. Chem.* 1949, 53, 669.

Polanyi, M. *Verb. Deutsch. Physik. Ges.* 1914, 16, 1012.

Pradhan, B.K.; Sandle, N.K. Effect of different oxidant agent treatment on the surface properties of activated carbon. *Carbon* 1999, 37, 1323.

Radovic, L.R.; Silva, I.F.; Ume, J.I.; Menéndez, C.A. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron - withdrawing and electron – donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 1997, 35, 1339.

Raji, C.; Manju, G.N.; Anirudhan, T.S. Removal of heavy metals ions from water using sawdust-based activated carbon. *Indian J. Eng. & Mat. Sciences* 1997, 4, 254.

Ravi, V.; Jasra, R.; Bhat, T. Adsorption of phenol, cresol isomers and benzyl alcohol from aqueous solution on activated carbon at 278, 298 and 323 K. *Journal Chem. Tech. Biotechnol.* 1998, 71, 173.

Razvigorova, M.; Goranova, M.; Minkova, V.; Cerny, J. On the composition of volatiles evolved during the production of carbon adsorbents from vegetable wastes. *Fuel* 1993, 76, 1718.

Rodríguez Reinoso, F. Production and application of activated carbon, en *Handbook of Porous Solids*, Wiley - VCH, 1766 – 1827, 2002.

Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio M. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2707.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids*. Academic Press: London, 1999.

Salame, I.; Bandosz, T. Comparison of the surface features of two wood – based activated carbons. *Ind. Eng. Chem.* 2000, 39, 301.

Seco, A.; Marzal, P.; Gabaldón, C. Study of the adsorption of cadmium and zinc onto an activated carbon. Influence of pH, cation concentration and adsorbent concentration. *Separation Science and Technology* 1999, 34, 1577.

Seco, A.; Marzal, P.; Gabaldón, C.; Ferrer, J. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997, 68, 23.

Shafizadeh, F. Introduction to pyrolysis biomass. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis* 1982, 3, 283.

Shafizadeh, F.; Chin, P.P.S. Thermal deterioration of wood. *Wood Technology; Chemical Aspects* (ACS Symposium Series 43), 1977, 57.

Shopova, N.; Minkova, V.; Markova, K. Evaluation of the thermochemical changes in agricultural by – products and in the carbon adsorbents obtained from them. *J. Thermal Anal.* 1997, 48, 309.

Solum, M.S.; Pugmire, R.J.; Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon* 1995, 33, 1247.

Suh, J. H.; Kim, D.S. Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb^{+2} from aqueous solutions. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 2000, 75, 279.

Suzuki. *Adsorption Engineering*. Elsevier Sci. Pub., Japan, 1990.

Tamon, H.; Saito, T.; Kishimura, M.; Okazaki, M.; Toei, R. Solvent regeneration of spent activated carbon in wastewater treatment. *J. Chem. Eng. of Japan* 1990, 23, 4, 426.

Tend, H.; Yeh, T. Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 58.

Tiwari, D.P.; Saksena, D.N.; Singh, D.K. Kinetics of adsorption of Pb (II) on used tea leaves and Cr (VI) on *Acacia Arabica* bark. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* 1997, 5, 79.

Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon* 1997, 35, 1407.

Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* 1999, 37, 1207.

Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M.; Wartelle, L.H; McAloon, A. Acid-activated carbons from almond shells physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology* 2000, 71, 87.

Torrents, A.; Damero, R; Hao, O.J. Low temperature thermal desorption of aromatic compound from activated carbon. *J. Hazardous Materials* 1997, 54, 141.

Vernersson, T.; Bonelli, P.B.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. *Arundo donax* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology* 2002, 83, 95.

Villaescusa, I.; Fiol, N.; Cristiani, F.; Constantino, F.; Lai, S.; Nurchi, V.M. Copper (II) and nickel (II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiationmetric study. *Polyhedron* 2002, 21, 1363.

Villegas, P.J.; Bonelli, P.R.; Cassanello, M.C.; Cukierman, A.L. Reactivity upon gasification of residues from sugar cane industry. *Proceedings of Fifth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. Shangai, 1999, 158.

Walfwoyo, W.; Seo, C.W; Marshall, W.E. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1999, 74, 1117.

Walker, J.C. *Primary wood processing. Principles and practice*. Chapman & Hall, Londres, 1993.

Weast, R.C. *Handbook of chemical and physical data*. CRC Press, Boca Raton, 1987.

Xia, J.; Noda, K.; Kagawa, S.; Wakao, N. Production of activated carbon from bagasse (waste) of sugarcane grown in Brazil. *J. Chem. Eng. of Japan* 1998, 31, 987.

Yaman, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conv. Manag.* 2004, 4, 651.

Zanzi, R. *Rapid Pyrolysis of biomass at high temperature*. Licentiate of Engineering Thesis, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1994.

Zawadzki, J. *Chemical and Physics of Carbon*. Thrower, Marcel Dekker, New York, 1988.

Zouboulis, A.I.; Rousou, E.G.; Kostas, A.M.; Hancock, I.C. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1999, 74, 429.

Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater

M. C. Basso, E. G. Cerrella, and A. L. Cukierman*

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE),
Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Intendente Guiraldes 2620, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

The potential capability of *Arundo donax* stems, Brazil nutshells, sugarcane bagasse, and sawdust from a native wood species (*Prosopis ruscifolia*) to sequester trace metals from wastewater was comparatively examined using dilute aqueous solutions of Cd(II) or Ni(II) ions as models. Brazil nutshells showed the best effectiveness (>90%) for the uptake of both metals from solutions of 20 mg/L initial concentration for dosages larger than 0.2–0.4 mg/L, even superior to those obtained for a commercial activated carbon and/or red marine algae (Corallinales) used for comparison under identical conditions. Equilibrium isotherms of cadmium on the lignocellulosic and algae samples and of nickel on the nutshells were determined and properly described by the Langmuir model. The highest maximum sorption capacity of Cd(II) ions was obtained for the nutshells ($X_m = 19.4$ mg/g) among the lignocellulosic samples. The trend in the estimated X_m values was found to be consistent with their contents of lignin and total surface acidic functional groups. Nevertheless, X_m for the nutshells was lower than that for the algae ($X_m = 29.7$ mg/g). The nutshells were also found to be less effective at removing Ni(II) ions compared to Cd(II) ions.

1. Introduction

The industrial discharge of toxic heavy metals into water's courses is a serious pollution problem affecting water quality. Major sources of water pollution with metals such as cadmium, chromium, copper, nickel, lead, and zinc are plating plants, mining, metal finishing, batteries, welding, and alloys manufacture. Concentrations of these metals in water supplies exceeding the standards constitute a severe health hazard. Their harmful effects in aquatic environments include accumulation in living species and magnification throughout the food chain.^{1–6}

Conventional methods for the removal of low concentrations of heavy metals from wastewater include ion exchange, adsorption, and membrane separation.⁶ Growing public concern about risks occasioned by water pollution has led to stricter International regulations, forcing the search of more efficient, economical solutions to reduce it. In the last years, biosorption technology based on the ability of certain biomasses to remove metallic ions from aqueous solutions and its potential for wastewater treatment has received increasing attention.^{7,8} Particularly, the application of biosorption potential in heavy-metal pollution abatement has been indicated, with a priority target appearing to be the electroplating industry.⁹ The efficiency of removing heavy metals from wastewater with several differing biomaterials has been investigated in an attempt to seek for easily available, inexpensive adsorbents which can be used more economically on a large scale than conventional ones.¹⁰ Many studies have been devoted to nonliving biomasses of different species of bacteria,

fungi, and algae; they have shown to be capable of concentrating different metal ions from aqueous solutions accumulating them within their structures.^{4,5,9,11–18} There has been a particular interest in marine biomass, especially brown algae, as an efficient, cheap material for biosorption.¹⁹ Nevertheless, although they have demonstrated, in general, a good effectiveness for metal uptake, reinforcement by chemical processing or immobilization may be required for sorption process applications and to enhance their performance.¹²

Other sorts of cheap materials have been examined in the search for further alternative potential metal biosorbents. Moss peat as well as some agricultural wastes chemically or thermally treated at low temperatures (120–150 °C), such as rice or peanut husks, cottonseed hulls, and used tea leaves, has also shown the capability to bind metal ions.^{1,20–26} Likewise, wood sawdust and/or bark from some trees species have been reported as effective for heavy-metal uptake, especially after chemical treatments.^{9,10,24} Use of large quantities of wastes generated from processing of agricultural products, food, and/or wood may constitute an attractive option for the treatment of polluted water. Their low-cost and abundance could be advantageous over the use of conventional adsorbents. Nevertheless, information on the ability of lignocellulosic wastes to remove toxic metals from wastewater is still restricted.

Within this scope, the present work examines the feasibility of using some easily renewable, raw lignocellulosic materials, mainly wastes, for the removal of trace toxic metals from polluted water, employing dilute aqueous solutions of cadmium or nickel as models. Four different lignocellulosic materials, almost unexplored as biosorbents of metals from water, were selected for their abundance, availability, and/or economical relevance,

* Corresponding author. Phone: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@dl.fcen.uba.ar.

especially in Latin America and the Caribbean. Brazil nutshells, sugarcane bagasse, stems from a fast-growing grass (*Arundo donax* L.), and sawdust generated from the processing of a native wood species (*Prosopis rusciifolia*) were used.

The Brazil nut (*Bertholettia excelsa*) is the fruit of a tree that grows up in a vast zone of South America, mostly in the region of Pará, Brazil. It is also found in Perú, Colombia, Venezuela, and Ecuador. Thousands of tons of Brazil nuts are exported each year. In recent years, shelling of the nuts prior to export generates large amounts of wastes. However, the potential use of the nutshells has been just scarcely examined.²⁷ Sugarcane (*Saccharum officinarum*) has been traditionally cultivated in several countries worldwide as the main source of sugar, on which some regional economies still rely. Copious amounts of bagasse, the waste product remaining after extraction of the sugar juice, arise from sugar manufacture. It is used for fuel, although often inefficiently, or in making fireboard. Some attempts of conversion of sugarcane bagasse into activated carbons by different activation strategies have been reported.²⁸ *A. donax* L., also known as Giant Reed, is a perennial rhizomatous plant of the family *Gramineae* with a tall erect stem; it grows very fast and propagates easily. Although it is currently considered as one of the most promising grass species for nonfood uses because of its high biomass yield potential,²⁹ only a few works have yet dealt with its utilization.^{6,30–32} *P. rusciifolia*, vernacularly named Vinal, is a tree species indigenous to Chaco, the extensive lowland plain in Argentina, Paraguay, and Bolivia. Vinal wood has been introduced in the commercial market in recent years for use in furniture manufacture and timber industries. To our knowledge, almost no research concerned with applications of the wastes generated from its processing has been reported earlier.³³

The ability among the selected materials to sequester individual Cd(II) and Ni(II) ions from dilute aqueous solutions was comparatively examined from metal uptake experiments conducted at fixed metal initial concentrations and different sample doses, under pre-established equilibrium conditions. For the sake of comparison, some tests were also carried out using a conventional activated carbon with a good ability for metal removal and/or red marine algae (Rhodophyta), belonging to the order Corallinales. Equilibrium isotherms of cadmium ions for the lignocellulosic materials and the algae were further determined and modeled. Furthermore, the equilibrium isotherm of nickel for the lignocellulosic sample showing the best effectiveness for the uptake of cadmium was also assessed.

2. Experimental Section

2.1. Materials. Brazil nuts (*B. excelsa*) from the region of Pará, Brazil, were provided by an importer of this dry fruit. They were shelled, and the shells (BNS) stored for further use in metal uptake experiments. Stems of *A. donax* L. (ADS) cleaned from leaves and tops from an agricultural zone in Argentina were used. Sugarcane bagasse (SCB) was supplied by a sugar mill from Cuba, and *P. rusciifolia* wood (PRS) was obtained from a sawmill of the Formosa province in Argentina.

A commercial activated carbon (CAC) with a high surface area (1000 m²/g) and a good metal adsorptive capacity was selected for comparison. Likewise, Coral-

Table 1. Chemical Characteristics of the Lignocellulosic Samples: Proximate and Elemental Analyses, Contents of Lignin and Holocellulose, and TOFG

	sample			
	ADS	BNS	PRS	SCB
volatile matter ^a (wt %)	71.3	76.1	75.4	84.9
fixed carbon ^a (wt %)	24.1	22.2	22.1	12.3
ash ^a (wt %)	4.6	1.7	2.4	2.8
C ^b (wt %)	49.3	50.0	47.1	46.9
N ^b (wt %)	0.3	0.7	0.4	1.2
H ^b (wt %)	6.0	5.8	6.2	5.6
O ^c (wt %)	44.4	43.5	46.3	46.3
lignin ^d (wt %)	23	57	28	28
holocellulose ^d (wt %)	77	43	72	72
TOFG (mequiv/g)	1.1	2.7	1.5	1.8

^a Dry basis. ^b Dry and ash-free basis. ^c Estimated by difference.

^d Dry and extractive-free basis.

line algae (*Corallina officinalis* L. and *Jania rubens* (L.) Lamour), designated as CLA, were also used. These red algae are commonly found at the coasts of the Atlantic Ocean, south of South America. The algae sun-dried on the beach were collected at Miramar, Buenos Aires province, Argentina.

2.2. Sample Preparation and Characterization.

All of the materials were ground, milled, and screen-sieved. Fractions of particle diameter in the range between 100 and 250 µm were selected for the samples' characterization and/or for further use in metal uptake experiments.

The lignocellulosic samples were used unmodified with the exception of ADS and PRS, which were found to color the metal solutions. The ADS and PRS samples were thoroughly washed with distilled water and dried at 30 °C to avoid any color interference that could affect further nickel uptake determination. It was conducted by analyzing concentrations of Ni(II) in solution by absorption spectrophotometry.

Furthermore, from preliminary metal uptake assays, a considerable enhancement in the solution's pH was determined when using the algae, likely because of the release of CaCO₃ present in the Corallines that tends to deposit into their cell walls.³⁴ In this case, the algae samples were soaked in a 1.4 M HCl solution for 3 h, rinsed, and dried at 30 °C to avoid the rise of the solution's pH during the sorption measurements and/or chemical precipitation of metal hydroxides.

Proximate analyses of the lignocellulosic samples were carried out according to ASTM standards. Elemental compositions were determined using a Carlo Erba model EA 1108 elemental analyzer. Contents of the major biopolymer constituents of the lignocellulosic samples, i.e., holocellulose (cellulose + hemicellulose) and lignin, and solvent extractive components were also assessed by applying the TAPPI standard methods (T204 om-88 and T222 om-88). Results are reported in Table 1.

In addition, titration of the lignocellulosic samples with sodium ethoxide was carried out. This base is the same one as that used in Boehm's method^{35,36} widely applied to activated carbons, and to other carbon materials, to quantify total polar or acidic surface oxygen functionalities, involving carbonyls, phenols, lactones, and carboxyl acids. They have been reported to influence markedly metal adsorption on activated carbons.^{6,16,37} In this work, the amount of base uptake by each sample was considered as an approximate comparative indication of the total amount of surface

acidic functional groups (TOFG) among the lignocellulosic materials used. The experimental details of the procedure used may be found elsewhere.⁶ Mean values of the TOFG obtained for each sample, expressed as milliequivalents per gram of sample, are also included in Table 1.

2.3. Metal Ion Uptake. Stock solutions (1000 mg/L) of Cd(II) and Ni(II) ions were prepared in distilled water using either cadmium or nickel nitrates. Analytical-grade reagents were employed. Standards of different concentrations of Cd(II) or Ni(II) ions, up to 100 mg/L, were obtained by diluting the stock solutions with distilled water.

Sorption tests of individual Cd(II) or Ni(II) ions on the lignocellulosic samples, the CAC, and/or the CLA were performed by contacting weighed amounts of each sample (0.02–1 g) with 100 mL of the metal solutions of 20 mg/L initial concentrations. Measurements were carried out at pH 5.8. The pH value was selected based on the results published in previous works dealing with cadmium and nickel uptake on activated carbons prepared from lignocellulosic precursors and on other sorbents.^{6,22} They have reported optimum adsorption above pH 4 and in the range 5–7 for Cd(II) and Ni(II) ions, respectively. The pH was controlled at the start and at the end of each experiment, to check for any significant drift. No variation was almost detected, except for the experiments using the larger sample doses. Nevertheless, even in these cases, pH values were maintained within ± 0.5 units. The suspensions transferred to capped flasks were continuously shaken at constant temperature (28 ± 1 °C) for 7 h. From preliminary experiments conducted for different prolonged periods, it was thoroughly verified that this contact time was long enough to ensure equilibrium attainment for all of the investigated systems. Afterward, the suspensions were filtered through 0.45 μm membranes, and equilibrium metal concentrations were determined in the filtrates. Concentrations of Cd(II) in solution were determined using a Cole-Parmer 27502-07 selective ion electrode. Ni(II) ion concentrations were assessed by absorption spectrophotometry, following a standard procedure (ASTM D1886-65).

Equilibrium isotherms of Cd(II) ions for the four lignocellulosic samples and the algae were determined using doses of 0.3 g/100 mL, as assessed from the experimental dosage curves, and a range of metal initial concentrations varying from 5 to 100 mg/L. The suspensions at pH 5.8 were shaken at constant temperature (28 ± 1 °C) up to equilibrium, filtrated, and further analyzed for Cd(II) ion concentration as detailed above. Likewise, assays to determine the equilibrium isotherm of Ni(II) ions for the sample showing the best effectiveness for cadmium uptake were carried out. Ni(II) solutions of initial concentrations between 2.5 and 52 mg/L were employed to maintain the same range of molar initial concentrations as that used for Cd(II) ions. The same experimental procedure and conditions as for the uptake of Cd(II) ions were applied. Concentrations of Ni(II) in solution were further analyzed by using the method described earlier.

Duplicate experiments were carried out for every metal species–sorbent system investigated. Differences between replicate experiments were less than 3% in all of the cases. Average values were used. In all of the experiments, metal and sorbent free blanks were also used for control.

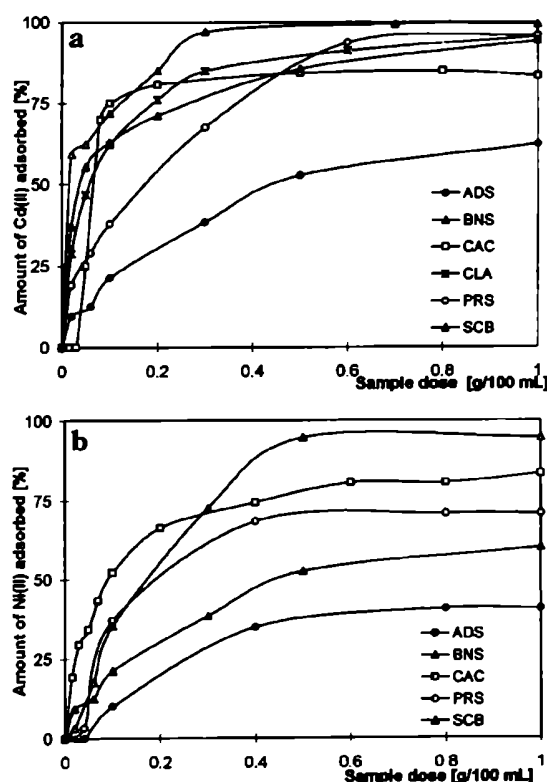


Figure 1. Effect of the sample dose on the equilibrium metal uptake by the ADS, BNS, CAC, CLA, PRS, and SCB for (a) Cd(II) ions and (b) Ni(II) ions. $C_0 = 20$ mg/L; pH 5.8; $T = 28$ °C; $t = 7$ h.

3. Results and Discussion

3.1. Dosage Curves. Parts a and b of Figure 1 illustrate comparatively the dosage curves for the four lignocellulosic materials, the CAC, and the CLA samples using metal solutions of 20 mg/L initial concentration. Percentages of Cd(II) and Ni(II) ions adsorbed at equilibrium on the different materials are represented as a function of the samples' doses in parts a and b of Figure 1, respectively. As inferred from these figures, for a fixed metal initial concentration, increasing the sample's dose provides greater surface area or adsorption sites,²² thus leading to the enhancement of metal ion uptake. Metal sorption on the lignocellulosic and algae samples appeared to be more dependent on the variation in the samples' doses than that determined for the activated carbon, presumably because of the greater influence of the exposed surface area of the biosorbents on the metal-binding process.

All of the examined materials exhibited appreciable uptakes of Cd(II) ions (Figure 1a). BNS showed the best ability to bind this metal species. Metal ion uptake higher than 90% was attained for BNS doses larger than 0.2 g/100 mL, and it was almost complete for dosages exceeding 0.3 g/100 mL. The metal uptake performance of the BNS was even superior to that determined for the CAC (80%), by using minimum doses of 0.2 g/100 mL. The CLA, PRS, and SCB also exhibited a better effectiveness than the CAC to bind Cd(II) ions, but larger samples' doses were required especially for the latter two, with their behavior being markedly dependent on the dosage used. For the largest dose (1 g/100 mL), almost the same metal uptake (95%) was determined for these biomaterials, slightly inferior to that

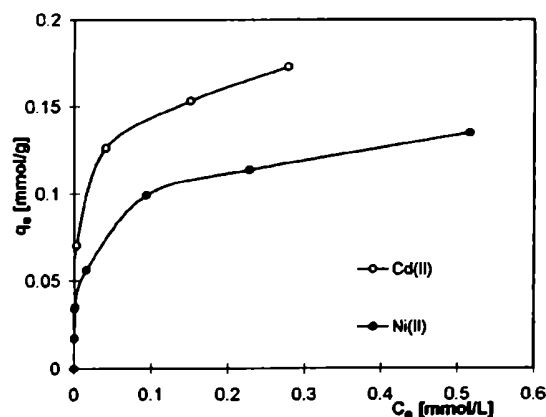


Figure 2. Equilibrium Isotherms of Cd(II) and Ni(II) ions on the BNS. $C_0[\text{Cd(II)}] = 5\text{--}100\text{ mg/L}$; $C_0[\text{Ni(II)}] = 2.5\text{--}52\text{ mg/L}$; sample dose = 0.3 g/100 mL ; pH 5.8; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 7\text{ h}$.

obtained for the BNS, whereas this one did not exceed 60% for the ADS.

As observed in Figure 1b, the trend in the samples' capability to uptake Ni(II) ions remained similar to that found for Cd(II) ions. The BNS showed the highest effectiveness to bind Ni(II) ions; however, samples' doses larger than 0.4 g/100 mL were necessary to reach an uptake greater than 90%; they were followed by PRS, SCB, and ADS. Though the initial concentration of Ni(II) ions was relatively higher than that of Cd(II) ions, in terms of molar units, it appears that the samples are less effective in uptaking Ni(II) ions. In addition, the maximum amount of Ni(II) ions adsorbed on the CAC did not exceed 80% even for the largest dosage employed.

3.2. Equilibrium Sorption Isotherms. The isotherms of Cd(II) and Ni(II) ions on the BNS are comparatively illustrated in Figure 2. The molar amount of metal ions adsorbed at equilibrium per sample mass unit, q_e , is represented as a function of the equilibrium metal ion concentration, C_e .

As shown in Figure 2, the uptake of Cd(II) ions by the BNS was higher than that of Ni(II) ions over the whole range of metal initial concentrations examined. The behavior may be attributed to differences in electrostatic repulsion interactions between the BNS surface positively charged with either Cd(II) or Ni(II) ions and the corresponding metal cations in solution. The Ni(II) ion has a higher surface charge density than the Cd(II) ion, owing to its higher ionic potential. Accordingly, stronger repulsion forces may be expected for the Ni(II) ions-BNS system than for the Cd(II) ions-BNS one. They could make more difficult the access and retention of Ni(II) ions on the solid's surface, thus leading to a lower uptake of Ni(II) ions.⁶

The Langmuir model for adsorption equilibrium was applied to the experimental data obtained for the uptake of Cd(II) or Ni(II) ions on the lignocellulosic samples and the algae:

$$C_e/q_e = 1/X_m K + C_e/X_m \quad (1)$$

X_m and K in eq 1 are parametric constants related to the maximum adsorption capacity and the affinity of the metal to the sorbent, respectively.

Figure 3 shows the ability of the Langmuir model to describe the experimental data represented according to eq 1 for all of the investigated systems. Good agree-

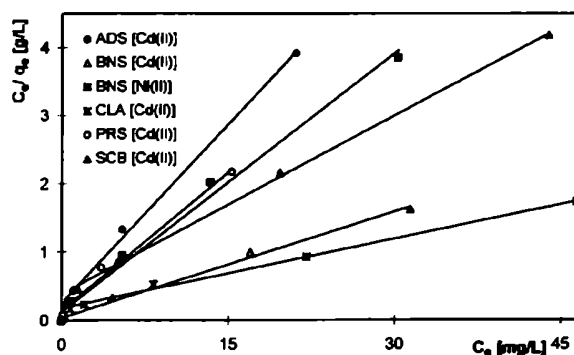


Figure 3. Langmuir plots for metal ion uptake by the ADS, BNS, CLA, PRS, and SCB. Comparison between the experimental data (points) and model predictions (lines) for the different investigated systems. $C_0[\text{Cd(II)}] = 5\text{--}100\text{ mg/L}$; $C_0[\text{Ni(II)}] = 2.5\text{--}52\text{ mg/L}$; sample dose = 0.3 g/100 mL ; pH 5.8; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$; $t = 7\text{ h}$.

Table 2. Langmuir Model Parameters Estimated for the Different Investigated Systems

sample	metal ion	X_m (mg/g)	K (L/mg)
ADS	Cd(II)	5.7	0.70
BNS	Cd(II)	19.4	1.32
BNS	Ni(II)	7.9	1.01
CLA	Cd(II)	29.7	0.19
PRS	Cd(II)	7.4	1.01
SCB	Cd(II)	10.7	0.25

ment between the predicted and experimental results was found over the range of initial concentrations used, with the Langmuir model thus succeeding in representing properly all of the examined systems with high correlation coefficients ($r^2 > 0.995$). The estimated parameters obtained from the Langmuir plots by regression analysis are summarized in Table 2. Furthermore, the values of K were used to calculate the dimensionless separation factor R_L , defined as $R_L = 1/(1 + KC_0)$,³⁸ for all of the investigated systems at different solution concentrations. R_L values between 0 and <1 were obtained in all of the cases, pointing to a favorable uptake of either Cd(II) or Ni(II) ions by the different samples.

The values of X_m and K in Table 2 show significant differences depending on each particular metal species-sorbent system. Among the lignocellulosic samples, the uptake of Cd(II) ions by the BNS attained the highest maximum sorption capacity and binding affinity, whereas the lowest values of X_m and K were estimated for the ADS and SCB, respectively. Differences in the K values indicate that Cd(II) ions interact with each material differently.

The estimated X_m values for cadmium uptake by the lignocellulosic materials appear to be, in general, consistent with the TOFG and lignin content of the samples (Table 1).

Metal uptake by the BNS possessing the largest TOFG led to the highest X_m , followed by the SCB and PRS, whereas the lowest X_m was estimated for the ADS, which exhibited the smallest TOFG. This trend is coincident with those determined for metal removal on activated carbons obtained from some lignocellulosic precursors.^{6,37}

The metal-binding capacity of the lignocellulosic samples seems also to be related to the contents of major biopolymer constituents of the cell walls, which are built of cellulose microfibrils embedded in a matrix of hemicellulose and lignin.^{39,40} As seen in Table 1, the

BNS has a considerably higher lignin content than the other samples, in agreement with their larger TOFG, whereas the ADS shows the opposite. Lignin, which is a randomly linked, amorphous, high-molecular-weight phenolic polymer with a wide variety of functional groups, has been reported as the most active component of wood in the metal-ion-binding process.⁴¹ In accordance with this finding, the lignin content of the samples examined appears to influence markedly their metal sequestering ability, likely because lignin provides mainly surface functionalities, which favor metal uptake. The present results thus suggest that lignocellulosic materials with high lignin contents may be more effective as potential metal biosorbents. Nevertheless, accounting for the complex nature of lignocellulosic materials, more studies should be necessary in order to confirm thoroughly this trend and also to identify the specific functional groups involved in metal sorption when using this type of biomaterial.

Compared with the Cd(II)–algae system, X_m estimated for the BNS was lower, while the affinity was almost 1 order of magnitude higher (Table 2). This could be associated with differences in their cell walls' composition. The algal cell wall contains polysaccharides as basic building blocks that reportedly provide several functional groups for metal binding.¹⁸ Sulfate and carboxylic groups abundantly provided by galactans and uronic acids present in the algae have been ascribed as the main metal-sequestering functionalities responsible for the bulk of metal sorption.^{11,34,42} Consequently, specific functional groups could facilitate Cd(II) ions binding to the CLA in a relatively greater extent compared to the BNS. In addition, morphologically different architectures building the cell walls of the BNS and CLA and differences in the mechanisms involved in the sorption processes could also lead to the higher metal-sequestering ability of the latter.

Furthermore, the lower values of X_m and K in Table 2 estimated for the uptake of Ni(II) ions by the BNS in comparison with cadmium biosorption also indicate that this waste is less effective to sequester the former, as inferred earlier. The found trend is coincident with the uptake sequential order Cd(II) > Ni(II) reported in the literature for these metal species by using other biosorbents.^{9,12,16}

4. Conclusions

Four different lignocellulosic materials were comparatively tested to assess their potential capability to sequester trace toxic metals from dilute aqueous solutions of individual Cd(II) or Ni(II) ions used as models of low metal concentration wastewater.

Appreciable uptakes of Cd(II) and Ni(II) ions for all of the lignocellulosic samples were determined from dosage curves obtained at a fixed metal initial concentration (20 mg/L) under preestablished equilibrium conditions. Differences in metal sorption were found according to the sample employed, with the nutshells exhibiting the highest effectiveness to bind both metal species (>90%) with relatively smaller doses. For the metal initial concentration used (20 mg/L), the metal sorption performance of the BNS was superior to those exhibited by a CAC and Coralline algae employed for comparison.

The equilibrium isotherms of Cd(II) ions on the lignocellulosic samples and the algae and of Ni(II) ions on the nutshells were determined and successfully

described by the Langmuir model. Significant differences in the estimated model parameters arose for the different metal species–sorbent systems investigated.

As judged from maximum sorption capacity (X_m) values, the BNS showed the greatest capability to sequester Cd(II) ions, followed by the SCB and PRS, whereas the ADS exhibited the lowest one. The trend was found to be consistent with the samples' contents of lignin and TOFG. Nevertheless, X_m estimated for the BNS was lower than that for the algae, attributable to differences in compositional and structural–morphological features of their cell walls and to possibly different mechanisms governing metal biosorption processes. In addition, obtained values for the Langmuir parameter related to the binding affinity indicate that the metal species interact with each material differently.

Furthermore, the Langmuir parameters estimated for the Ni(II) ions–BNS system reflected that the nutshells are less effective to uptake Ni(II) than Cd(II) ions. This may be due to stronger repulsion interactions between the Ni(II) ions bound to the nutshells' surface and the metal cations in solution, compared to those for the Cd(II) ions–BNS system.

The present results indicate that the Brazil nutshells are, in particular, potential lignocellulosic biosorbents of reasonably good quality for the removal of trace toxic metals from dilute wastewater. Metal sorption capabilities of the samples could be enhanced by further appropriate chemical treatments. Nevertheless, several other factors that influence applications of biosorbents should be explored to assess more thoroughly the convenience of their use. Particularly, if chemical processing treatments of the biomaterials are needed, realistic comparisons including careful economical evaluations, which account for costs involved in the synthesis processes of chemicals conventionally used for metal removal, should be carried out.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Universidad de Buenos Aires (UBA) from Argentina for financial support and F. Schikendantz for his help with the experimental measurements.

Nomenclature

C_e = equilibrium concentration (mg/L or mmol/L)
 C_0 = initial concentration (mg/L or mmol/L)
 K = constant Langmuir parameter (L/mg)
 q_e = amount of metal ions adsorbed at equilibrium per unit mass of sample (mg/g or mmol/g)
 R_L = dimensionless separation factor
 t = contact time (h)
 T = temperature (°C)
 X_m = maximum sorption capacity in the Langmuir model (mg/g)

Literature Cited

- (1) Ho, Y. S.; Wase, J. D. A.; Forster, C. F. The Adsorption of Divalent Copper Ions from Aqueous Solution by *Spaghnum* Moss Peat. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1994**, *72*, 185.
- (2) Singh, V.; Tiwari, P. N. Removal and Recovery of Chromium(VI) from Industrial Wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *69*, 376.
- (3) Raji, C.; Anirudhan, T. S. Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics. *Water Res.* **1998**, *32*, 3772.

- (4) Suh, J. H.; Kim, D. S. Comparison of Different Sorbents (Inorganic and Biological) for the Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 279.
- (5) Cabattingtan, L. K.; Agapay, R. C.; Rakels, J. L.; Ottens, M.; van der Wielen, L. A. M. Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2302.
- (6) Basso, M. C.; Cerrella, E. G.; Cukierman, A. L. Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions from Dilute Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 180.
- (7) Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, 1990.
- (8) Volesky, B. Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. *Hydrometallurgy* **2001**, *59*, 203.
- (9) Holan, Z. R.; Volesky, B. Accumulation of Cadmium, Lead, and Nickel by Fungal and Wood Biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1995**, *53*, 133.
- (10) Ajmal, M.; Rao, R. A. K.; Siddiqui, B. A. Studies on Removal and Recovery of Cr(VI) from Electroplating Wastes. *Water Res.* **1996**, *30*, 1478.
- (11) Holan, Z. R.; Volesky, B. Biosorption of Lead and Nickel by Biomass of Marine Algae. *Biotechnol. Bioeng.* **1994**, *43*, 1001.
- (12) Leusch, A.; Holan, Z. R.; Volesky, B. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically Reinforced Biomass of Marine Algae. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1995**, *62*, 279.
- (13) Aksu, Z.; Aciik, U.; Kutsal, T. Applications of Multi-component Adsorption Isotherms to Simultaneous Biosorption of Iron(III) and Chromium(VI) on *C. Vulgaris*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *70*, 368.
- (14) Ashkenazy, R.; Gottlieb, L.; Yannai, S. Characterization of Acetone-Washed Yeast Biomass Functional Groups Involved in Lead Biosorption. *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, *56*, 1.
- (15) Figuelra, M. M.; Volesky, B.; Ciminelli, V. S. T. Assessment of Interference in Biosorption of Heavy Metal. *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, *54*, 344.
- (16) Zouboulis, A. I.; Rousou, E. G.; Kostas, A. M.; Hancock, I. C. Removal of Toxic Metals from Aqueous Mixtures. Part I: Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 429.
- (17) Davis, T. A.; Volesky, B.; Vieira, R. H. S. F. *Sargassum* Seaweed as Biosorbent of Heavy Metals. *Water Res.* **2000**, *34*, 4270.
- (18) Özer, D.; Özer, A.; Dursun, G. Investigation of Zinc(II) adsorption on *Cladophora Crispata* in a Two-Stage Reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 410.
- (19) Figuelra, M. M.; Volesky, B.; Ciminelli, V. S. T.; Roddick, F. A. Biosorption of Metals in Brown Seaweed Biomass. *Water Res.* **2000**, *34*, 196.
- (20) Gosset, T.; Trancart, J. L.; Thevenot, D. Batch Metal Removal by Peat. Kinetics and Thermodynamics. *Water Res.* **1996**, *20*, 21.
- (21) Okelimen, F. E.; Okundia, E. U.; Ogbelfun, D. Sorption of Cadmium and Lead Ions on Modified Groundnut (*Arachis hypogea*) Husks. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *51*, 97.
- (22) Ho, Y. S.; Wase, J. D. A.; Forster, C. F. Batch Nickel Removal from Aqueous Solution by Spaghnum Moss Peat. *Water Res.* **1995**, *29*, 1327.
- (23) Islam, T. S. A.; Hossain, A. M. D. Estimation of Equilibrium Time During the Adsorption of Cr(VI) by Used Tea Leaves. *J. Bangladesh Acad. Sci.* **1996**, *20*, 247.
- (24) Tiwari, D. P.; Saksena, D. N.; Singh, D. K. Kinetics of Adsorption of Pb(II) on Used Tea Leaves and Cr(VI) on *Acacia Arabica* Bark. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **1997**, *5*, 79.
- (25) Ho, Y. S.; McKay, G. Batch Lead(II) Removal from Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetics. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1999**, *77*, 165.
- (26) Wafwoyo, W.; Seo, C. W.; Marshall, W. E. Utilization of Peanut Shells as Adsorbents for Selected Metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 1117.
- (27) Bonelli, P. R.; Della Rocca, P. A.; Cerrella, E. G.; Cukierman, A. L. Effect of Pyrolysis Temperature on Composition, Surface Properties, and Thermal Degradation Rates of Brazil Nut Shells. *Bioresour. Technol.* **2001**, *76*, 15.
- (28) Blanco Castro, J.; Bonelli, P. R.; Cerrella, E. G.; Cukierman, A. L. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4166.
- (29) Christou, M. E. Giant Reed in Europe. *Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*; James & James (Science Publishers) Ltd.: London, U.K., 2001; Vol. 2, p 2089.
- (30) Faix, O.; Meler, D.; Beinhoff, O. Analysis of Lignocelluloses and Lignins from *Arundo donax* L. and *Miscanthus Sinensis* Anderss and Hydroliquefaction of *Miscanthus*. *Biomass* **1999**, *18*, 109.
- (31) Szabó, P.; Várhegyi, G.; Till, F.; Faix, O. Thermogravimetric/Mass Spectrometric Characterization of Two Energy Crops, *Arundo Donax* and *Miscanthus Sinensis*. *J. Ann. Appl. Pyrolysis* **1996**, *36*, 179.
- (32) Verneris, T.; Bonelli, P. B.; Cerrella, E. G.; Cukierman, A. L. *Arundo* Cane as a Precursor for Activated Carbons Preparation by Phosphoric Acid Activation. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 95.
- (33) Magnaterra, M. R. Ph.D. Thesis, University of Buenos Aires (UBA), Buenos Aires, Argentina, 1989.
- (34) Bold, H. C.; Wynne, M. J. *Introduction to the Algae*, 2nd ed.; Prentice Hall Inc.: Englewood Cliffs, NJ, 1985.
- (35) Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv. Catal. Related Subjects* **1966**, *16*, 179.
- (36) Boehm, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. *Carbon* **1994**, *22*, 759.
- (37) Toles, C. A.; Marshall, W. E.; Johns, M. M. Surface Functional Groups on Acid-Activated Nutshells Carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1207.
- (38) Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 1999.
- (39) Shafizadeh, F. Introduction to Pyrolysis Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1992**, *3*, 283.
- (40) Meler, D.; Faix, O. State of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials—a Review. *Bioresour. Technol.* **1999**, *68*, 71.
- (41) Gravitis, J.; Suzuki, O.; Blkovens, A.; Kokorevics, G.; Zakis, E.; Chirkova, E. Wood, Biologically Decayed Wood and Modified Lignins as Heavy Metal Ions Sorbents, 1999. Web site: <http://www.las.unu.edu/research-prog/unuzerl/Heavy-metals.pdf>.
- (42) Stevenson, T. T.; Furneaux, R. H. Chemical Methods for the Analysis of Sulphated Galactans from Red Algae. *Carbohydr. Res.* **1991**, *210*, 277.

Received for review January 11, 2002

Revised manuscript received May 16, 2002

Accepted May 25, 2002

IE020023H

MATERIALS AND INTERFACES

Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions from Dilute Aqueous Solutions

M. C. Basso, E. G. Cerrella, and A. L. Cukierman*

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Guiraldes 2620, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

Canes from *Arundo donax*, a rapid-growing plant, were converted to activated carbons by phosphoric acid activation under four different activation atmospheres, to develop carbons with substantial capability to adsorb Cd(II) and Ni(II) ions from dilute aqueous solutions. The carbons showed surface areas and total pore volumes of around 1100 m²/g and 1 cm³/g, respectively. The content of carbons' polar or acidic surface oxygen functional groups, with their development depending on the atmosphere used, influenced predominantly metal adsorption. Carbons derived under flowing air, possessing the largest total content of these groups (3.3 mequiv/g), showed the best adsorption effectiveness (>90%) for both ions, even superior to that determined for a commercial sample used as a reference. A pseudo-second-order rate model properly described adsorption kinetic data obtained for this sample. Equilibrium isotherms using the same carbon were also determined and modeled by the Langmuir isotherm. The influence of the solutions' pH on metal uptake, adsorption competitive effects between Cd(II) and Ni(II) ions, and desorption from the selected metal-loaded carbon for recovery purposes were additionally investigated.

1. Introduction

Significant quantities of cadmium and nickel, among other heavy and/or toxic metals, are still found in wastewater from several industries such as plating plants, silver refineries, batteries, welding, and alloys manufacturing, despite strict environment regulations. Concentrations of these metals exceeding the tolerance limits cause harmful effects on humans and a variety of other living species.^{1,2}

Different methods have been proposed to remove heavy metals from aquatic environments. Chemical precipitation, membrane filtration, ion exchange, and adsorption are commonly used processes, each one having merits and limitations.^{3,4} Particularly, adsorption on activated carbons (ACs) has been increasingly applied for the removal of heavy metals from potable water and wastewater, to reach admissible standards.⁵

ACs exhibit a great adsorption capacity, owing to their highly developed pore structures characterized by large specific surface areas. ACs are mostly manufactured from coal, wood, coconut shells, and some polymers.⁶ International growing demand of this adsorbent, mainly because of their use in applications related to environmental mitigation, has led to the search for new, available, low-cost feedstocks of renewable character.

Several agricultural byproducts, such as nutshells, fruit stones, bagasse, and agricultural residues from sugarcane, rice and peanut hulls, sawdust, and barks from some easy-growing wood species, among other lignocellulosic materials, have been investigated in the last years as potential precursors for ACs production using different activation processes.^{7–16} A number of studies have also reported that ACs developed from these types of precursors can be successfully employed for the removal of metal ions from aqueous solutions.^{1,2,5,17–26} Polar or acidic oxygen functional groups on the surface of ACs have been recognized as playing a key role on metal adsorption. However, only some works have systematically explored this aspect.^{5,18,19,21–26}

In an earlier work,²⁷ we have shown that ACs with good surface properties can be developed from the stems (canes) of *Arundo donax* L. by H₃PO₄ acid activation under a self-generated atmosphere and moderate process conditions. *Arundo donax* L., also known as Giant Reed, is a herbaceous plant that attains heights of 40 ft and tends to form large, continuous root masses. A single clump may contain hundreds of stems that grow very rapidly. Both the stems and the roots have the ability to propagate easily. This plant is considered as one of the most promising grass species for nonfood uses because of its high biomass yield potential.²⁸ Some works have dealt with the utilization of *Arundo donax* L. as a source of fibers for pulp and paper production or for energy generation.^{29–31} Nevertheless, to our

* Corresponding author. Phone: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar.

Table 1. Proximate and Ultimate Analyses of the *Arundo* Canes Used as the Precursor

Proximate Analysis (wt %, Dry Basis)	
volatile matter	71.3
ash	4.6
fixed carbon ^a	24.1
Ultimate Analysis (wt %, Ash and Moisture Free)	
carbon	49.3
hydrogen	6.0
nitrogen	0.3
oxygen ^a	44.4

^a Estimated by difference.

knowledge, no other studies concerned with its use as an ACs feedstock or with applications of ACs derived from *Arundo donax* canes have been published previously.

Within this scope, the feasibility of employing ACs developed from *Arundo donax* canes by phosphoric acid activation for metal ion removal is explored in the present work, using dilute aqueous solutions of cadmium and nickel as models. Accounting for the reported influence of polar or acidic surface oxygen groups of other ACs on metal adsorption, with their development, in turn, depending on the activation strategy, ACs were prepared by varying the activation atmosphere at selected conditions, in an attempt to develop carbons with a substantial capability for metal uptake. The influence of the activation atmosphere on the developed pore networks and the content of oxygen functional groups of the resulting ACs was examined. Their ability to sequester individual Cd(II) and Ni(II) ions from dilute aqueous solutions was comparatively analyzed from adsorption experiments conducted at preestablished equilibrium conditions for different carbon dosages. The same tests were also carried out on a characterized commercially available carbon with a good ability for metal uptake that was used as a reference. Adsorption kinetic data and equilibrium isotherms on the prepared carbons showing the best effectiveness to remove the metal ions were further determined and modeled, to get the basic information for the proper design and modeling of adsorption treatment units. The influence of solutions' pH on metal ion adsorption on the selected carbon was additionally investigated. Furthermore, competitive adsorption between Cd(II) and Ni(II) ions on the same carbon samples was explored by employing binary metal solutions. Some desorption experiments using the metal-loaded selected carbons were also performed to examine the potential recovery of the metals and adsorbent.

2. Experimental Section

2.1. Materials. *Arundo donax* L. from an agricultural zone in Argentina was used as the starting material for the preparation of ACs. The plant canes, previously cleaned from leaves and tops, were crushed, milled, and screen-sieved. Fractions of the particle diameter in the range of 0.5–1 mm were selected. Proximate analysis of the canes was performed according to standard ASTM methods. Elemental analysis was carried out using an elemental analyzer (Carlo Erba model 1108). Results are listed in Table 1. *Arundo* canes showed chemical characteristics similar to those of some other grass species.³¹ The elemental composition was in close agreement with the results reported by Faix et al.²⁹

2.2. ACs Preparation. Cane samples were mixed with a 50% H₃PO₄ acid solution, in a 2:1 acid/precursor

weight ratio, and allowed to soak for 2 h at 110 °C. Afterward, the impregnated sample was placed in a stainless steel fixed-bed reactor heated by an electrical furnace. The temperature was raised at a heating rate of 3 °C/min from room temperature up to 500 °C. Once this final temperature was attained, as determined by a thermocouple placed inside the reactor, it was held for 0.5 h. After cooling to room temperature, the sample was subsequently rinsed with an alkaline solution and distilled hot water until a neutral pH was attained. Tests using a lead nitrate solution were performed, following a procedure detailed in the literature,²⁵ to check for any residual, free, or loosely bound phosphate which could affect further metal uptake assays by forming insoluble phosphates with the metals in solution. The sample was then dried in an oven to constant weight, and yields were evaluated.

The atmosphere involved in the thermal treatment stage was varied in order to examine its effect on the characteristics and metal adsorption capability of the resulting ACs. Four different atmospheres were used. Activation of the impregnated canes was carried out either in the air enclosed with the sample in the reactor upon insertion, namely, a self-generated atmosphere, or under a flow of different gases (air, CO₂, and N₂), separately. In the latter case, each gas at a flow rate of 0.1 m³/h flowed through the reactor throughout the thermal activation and further cooling of the samples. ACs prepared in the self-generated atmosphere are denoted as AC1, whereas samples obtained under the flow of air, CO₂, and N₂ are respectively designated as AC2, AC3, and AC4. Typical yields, in all of the cases, were about 37–41%. Duplicates of all of the samples were prepared.

2.3. Characterization of the *Arundo*-Derived ACs. Several characteristics of the ACs obtained under different activation atmospheres were determined by standard methods. The ash content and pH of the samples were determined according to ASTM D2866-88 and JIS K 1474-1991, respectively, while the apparent density was measured following a published procedure.³²

Nitrogen adsorption experiments at –196 °C were conducted to determine the specific surface area and pore volume of the ACs using a Micromeritics Gemini 2360 instrument. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) model was applied to fit nitrogen adsorption isotherms and evaluate the specific surface area (*S*_{BET}) of the samples, following the conventional procedure.³³ Total pore volumes (*V*_T) were estimated from the amount of nitrogen adsorbed at the highest relative pressure (*p*/*p*₀ = 0.99). The volumes of micro- and mesopores and the mean pore radius were calculated according to the procedures detailed elsewhere.^{9,14}

A modified procedure based on Boehm's method,^{34,35} similar to that recently reported by Toles et al.,²⁵ was used to quantify total and individual polar or acidic oxygen functional groups on the surface of the derived carbons, as well as of the precursor for comparison purposes. They involve carbonyls, phenols, lactones, and carboxyl groups, which are quantified by means of titration with a series of bases of different strength. Sodium ethoxide is used to get information on the total amount of all of these groups. Sodium hydroxide gives quantitative data on phenols, lactones, and carboxyls, while sodium bicarbonate provides information concerning carboxyl groups alone. Thus, carbonyls are esti-

mated by subtraction of NaOH-titrable groups from the total amount of functional groups, as determined by titration with sodium ethoxide, whereas the quantity of phenols and lactones is evaluated by subtracting carboxyl groups from NaOH-titrable groups.²⁵

A total of 0.5 g of each sample was suspended in 50 mL of a 0.05 N solution of sodium ethoxide, sodium hydroxide, or sodium bicarbonate. The slurry was stirred for 24 h and afterward filtered. A 10 mL aliquot of the resulting solution was added to 15 mL of a 0.05 N HCl acid solution. The solution was subsequently back-titrated with 0.05 N NaOH. Results were expressed as milliequivalents per gram of carbon sample.

For the sake of comparison, a commercial carbon (CC) manufactured by phosphoric acid activation of wood with a good ability for metal uptake was selected as a reference and thoroughly characterized following the same procedures as those described above.

2.4. Metal Ion Adsorption. The adsorption capability of the prepared ACs toward Cd(II) and Ni(II) ions was investigated using aqueous solutions of the metals. Stock solutions (1000 mg/L) of the test metals were prepared by dissolving the necessary amount of nitrate salts $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in distilled water. Analytical-grade reagents were used in all cases. The stock solutions were diluted as required to obtain standard solutions of concentrations ranging between 5 and 100 mg/L of Cd(II) or Ni(II) ions.

All of the adsorption experiments were carried out at a constant temperature of $28 \pm 1^\circ\text{C}$, using fractions of 325 μm average particle size for all of the carbons. Concentrations of Cd(II) in solution were determined using a selective ion electrode (Cole-Parmer 27502-07). Ni(II) ion concentrations were analyzed by UV-vis absorption spectrophotometry, according to a standard technique (ASTM D1886-65).

Adsorption of individual Cd(II) and Ni(II) ions on all of the ACs, including the commercial sample, was conducted by contacting different weighed amounts of each sample with 100 mL of 20 mg/L metal solutions under fixed preestablished conditions. Equilibrium was thoroughly verified for all of the investigated systems from preliminary experiments performed for different prolonged contact times. Measurements were carried out for pH values below which chemical precipitation of metal hydroxides occurs. These values have been estimated as $\text{pH} > 8.4$ for $\text{Cd}(\text{OH})_2$ and $\text{pH} > 7.8$ for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for the highest initial metal concentrations used. Previous studies concerned with metal uptake on ACs derived from lignocellulosic precursors and/or commercial samples have reported optimum adsorption above pH 4 for Cd(II) ions and in the pH range of 5–7 for Ni(II) ions.^{1,36} Accordingly, pH 5.8 was selected for the adsorption assays of both metal ions on ACs. Capped glass flasks containing the slurries, including a blank one, were kept in a shaker at controlled temperature (28°C) for a period of 24 h. To check for any significant pH drift during the adsorption tests, the pH of the slurries was recorded at the start and at the end of each experiment. Very little drift, for the higher carbon doses, was determined with pH values maintained within ± 0.3 units. Once equilibrium was attained, the slurries were filtered through 0.45 μm membranes and equilibrium concentrations were determined.

Adsorption kinetics, equilibrium isotherms, and the effect of the solutions' pH on metal uptake were further determined on the prepared ACs showing the best

ability to adsorb Cd(II) and Ni(II) ions, as determined from the dosage curves.

Adsorption kinetic experiments were performed by contacting 0.1 g of the selected carbon samples with 100 mL of the metal solutions of initial concentration ranging between 5 and 100 mg/L, keeping the same conditions mentioned above (T , pH, and particle size). For each concentration, eight to nine samples were prepared in capped 250 mL glass flasks and vigorously mixed on the shaker at a controlled temperature (28°C) and pH 5.8. Each flask was withdrawn at suitable time intervals, and the slurries were filtered through the 0.45 μm membranes. The depleted metal solutions were then analyzed to assess metal concentration decay.

Adsorption equilibrium isotherms on the selected carbons were determined using sample doses of 0.1 g/100 mL solutions and metal solutions of initial concentrations in the range of 5–100 mg/L, at pH 5.8. For these experiments, the flasks were shaken, keeping constant the temperature (28°C) for the minimum contact time required to attain equilibrium, as determined from the kinetic measurements detailed above.

The effect of the solutions' pH on the equilibrium adsorption of both metal ions on the selected carbon was further investigated by employing 20 mg/L metal solutions, under otherwise constant conditions. pH values were adjusted with dilute nitric acid and sodium hydroxide solutions.

In addition, adsorption competitive effects between the metal ions on the selected ACs were examined using binary metal solutions. For this purpose, 100 mL of solutions containing a constant Ni(II) concentration (10.5 mg/L) and variable concentrations of Cd(II) ions in the range of 1–40 mg/L was mixed with 0.05 g of the carbon. The experimental methodology and operating conditions were identical to those applied for the experiments of adsorption of the single-metal ions.

2.5. Desorption Experiments. Some desorption measurements were also conducted in order to explore the feasibility of recovering both the metal ions and the adsorbent. They were carried out as follows: after adsorption experiments using the selected ACs and single-metal solutions of 20 mg/L of Cd(II) and 10.5 mg/L of Ni(II), the metal-loaded carbons were separated and washed with distilled water to remove any unadsorbed metal ions. The samples were then dried by flushing an inert gas at room temperature, to avoid desorption due to heating. Afterward, the samples were agitated with a 0.15 N HCl acid solution for 12 h, and concentrations of the desorbed metal ions were further determined in the usual way. In addition, N_2 adsorption isotherms on the spent dried carbons were determined to examine variations in the surface properties. The remaining adsorption capacities toward both Cd(II) and Ni(II) ions were newly assessed from adsorption experiments using the regenerated carbon samples, as detailed earlier.

3. Results and Discussion

3.1. Influence of the Activation Atmosphere on the ACs Characteristics. Table 2 reports some physicochemical characteristics of the ACs developed from *Arundo canes* under the different activation atmospheres (AC1–AC4), together with those determined for the commercial sample (CC).

The prepared carbons showed similar pH values, comparable to the commercial carbon sample. AC1–AC4

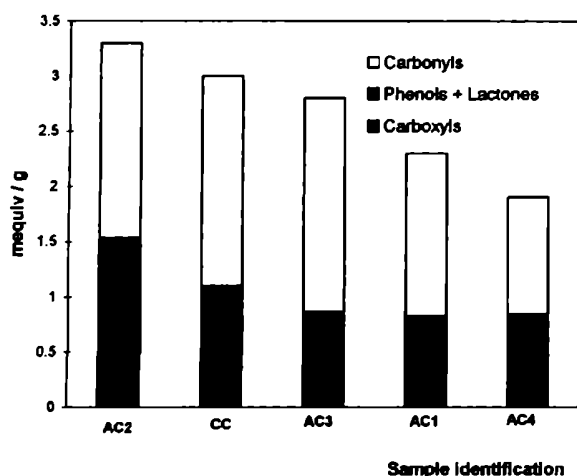


Figure 1. Effect of the activation atmosphere on the content of surface oxygen functional groups of the ACs derived from *Arundo donax* canes under the self-generated atmosphere (AC1), flowing air (AC2), flowing CO₂ (AC3), and N₂ flow (AC4). CC: commercial activated carbon used as a reference.

Table 2. Physical and Chemical Characteristics of the ACs Developed from *Arundo* Canes under the Self-Generated Atmosphere (AC1), Flowing Air (AC2), Flowing CO₂ (AC3), and N₂ Flow (AC4) and of the Commercial Sample (CC) Used as a Reference

parameter	AC1	AC2	AC3	AC4	CC
pH	6.1	5.9	6.2	5.4	6.1
S _{BET} , m ² /g	1142	1194	1084	1116	1043
V _T , cm ³ /g	1.08	1.03	0.83	0.91	0.91
r _m , nm	1.9	1.7	1.5	1.6	1.7
V _{micro} , %	53	64	65	62	58
V _{meso} , %	47	36	35	38	42

samples exhibited almost constant high BET surface area and total pore volume, pointing to a negligible effect of the atmosphere involved in the thermal treatment stage on these surface properties. In turn, they were similar to those determined for the commercial sample. The ACs obtained under the different activation atmospheres showed a predominant contribution of micropores to the total pore volume, although the self-generated atmosphere induced a relatively enhanced development of mesopores in the AC1 sample, in closer agreement with the commercial one. This may be attributed to a more intensified dilation of the phosphate ester cross-links formed during the thermal treatment that are related to porosity development.^{14,37} Nevertheless, the present results indicate that, in general, the activation atmosphere appears not to affect drastically the surface properties.

In addition, the apparent density of the *Arundo* canes derived carbons was found to be weakly dependent on the activation atmosphere. The samples had apparent densities of 0.20–0.25 g/cm³, which were similar to that of the CC. The activation atmosphere affected more significantly the ash content of the resulting ACs. The AC2 and AC3 samples possessed higher ash contents (~13%) than AC1 and AC4 (8%), owing to the stronger oxidation conditions involved in their preparation. The ash contents in the AC2 and AC3 samples were comparable to that of the CC.

Figure 1 shows the contents of acidic surface oxygen functional groups of the ACs obtained under the different activation atmospheres and the commercial sample. Comparison of the total quantity of these groups of the

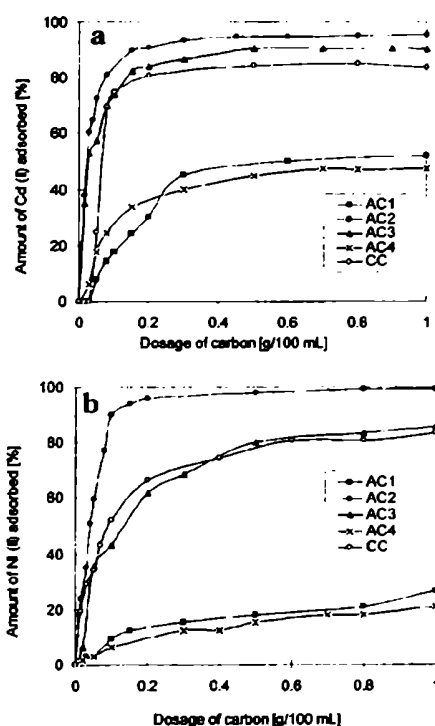


Figure 2. Effect of carbon dose on metal adsorption on the *Arundo* canes based carbons obtained under the self-generated atmosphere (AC1), flowing air (AC2), flowing CO₂ (AC3), N₂ flow (AC4) and on the commercial activated carbon (CC): (a) Cd(II) ions; (b) Ni(II) ions. C₀ = 20 mg/L; pH = 5.8; t = 24 h; T = 28 °C.

derived ACs with the one determined for the *Arundo* canes used as a precursor (1.3 mequiv/g) points to their development upon H₃PO₄ acid activation.

As inferred from Figure 1, the activation atmosphere affected the development of oxygen functional groups, in agreement with the results reported for other ACs derived from a selected precursor through different activation strategies.^{25,38} The AC2 and AC3 samples obtained under more severe oxidation conditions exhibited relatively larger total contents of oxygen functional groups than AC1 and AC4 developed with a limited supply of oxygen and in the absence of an oxidizing agent, respectively. The total contents of AC2 and AC3 were similar to that determined for the CC, with the AC2 sample possessing even a slightly superior content compared to that of CC.

Regardless of the activation atmosphere used, all of the ACs showed major amounts of carbonyls, in agreement with the CC, suggesting a preferential development of this type of functionality upon activation. They exhibited, in general, intermediate proportions of phenols and lactones and minor contents of carboxylic groups, likely because carboxyls become unstable at 500 °C.³⁹

The present results indicate that phosphoric acid activation of the *Arundo* canes under flowing air favors the development of oxygen functional groups on the surface of the resulting ACs, in accordance with the strongest oxidation conditions provided by this atmosphere.

3.2. Dosage Curves. Parts a and b of Figure 2 illustrate comparatively the dosage curves for the prepared and commercial carbons, using solutions of 20 mg/L metal initial concentrations. Percentages of Cd-

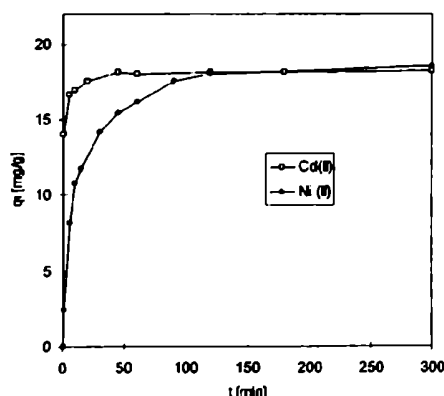


Figure 3. Adsorption kinetics of Cd(II) and Ni(II) ions on the *Arundo canes* based carbons obtained under flowing air (AC2). $C_0 = 20$ mg/L; pH = 5.8; $T = 28$ °C; carbon dose = 0.1 g/100 mL.

(II) and Ni(II) ions adsorbed at equilibrium on each sample are represented as a function of the carbon doses in parts a and b of Figure 2, respectively.

The AC2 samples developed under a flow of air possessing the highest total content of surface oxygen functional groups (Figure 1) showed the best ability to adsorb both Cd(II) and Ni(II) ions, even superior to that determined for the CC. Metal ion uptake higher than 90% was attained in both cases for minimum carbon doses of 0.1–0.2 g/100 mL.

Adsorption of the metal ions on AC3 carbons obtained in flowing CO_2 was comparable to that determined for the commercial sample. Metal ion uptake on these ACs did not exceed 85–90% even for the maximum carbon dosage used. Amounts of Cd(II) and Ni(II) ions adsorbed on the carbons prepared under the self-generated atmosphere (AC1) and N_2 flow (AC4) with smaller contents of surface oxygen functional groups were considerably lower for all of the ranges of carbon doses examined.

The results indicate a predominant influence of surface oxygen functional groups on metal uptake. The adsorptive capability of ACs toward Cd(II) and Ni(II) ions was consistent with the total amount of oxygen functional groups on the carbons' surface: the higher the content of these groups, the greater the adsorption extent. This trend is in agreement with other results reported in the literature concerning adsorption of metal ions on ACs, suggesting that acidic surface oxygen groups can be used as an indicator to determine the ACs' potential ability to adsorb or bind charged species.^{5,26,40}

3.3. Kinetics of Metal Ion Adsorption on *Arundo Canes* Derived Carbons. Figure 3 shows typical kinetic curves for the adsorption of Cd(II) and Ni(II) ions on the AC2 sample, at a representative metal initial concentration ($C_0 = 20$ mg/L). Metal ion adsorption increased sharply at short contact times and slowed gradually as equilibrium was approached. This behavior may be attributed to the relatively less available adsorption sites on the carbon's surface, as the process proceeds. In both cases, equilibrium was attained at less than 5 h.

To describe adsorption kinetics for both metal ions on the AC2-derived samples, a pseudo-second-order rate model reported in the literature for divalent metal ion adsorption on other adsorbents was applied.^{41,42} The model is based on the assumption that chemisorption, involving valency forces through sharing or the ex-

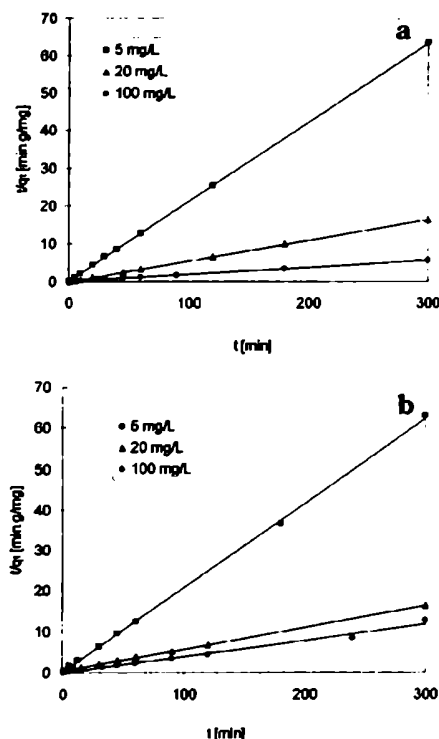


Figure 4. Comparison between experimental kinetic data and predictions of the pseudo-second-order model for metal adsorption on the *Arundo canes* based carbons developed under flowing air (AC2): (a) Cd(II) ions; (b) Ni(II) ions. $C_0 = 5$ –100 mg/L; pH = 5.8; $T = 28$ °C; carbon dose = 0.1 g/100 mL.

change of electrons between the adsorbate and the adsorbent, is the rate-limiting step. The model rate equation is given by

$$dq/dt = k(q_e^* - q_t)^2 \quad (1)$$

where q_t is the amount of metal ions adsorbed at any time t per unit mass of carbon, q_e^* , the metal ions adsorbed at equilibrium per carbon mass unit, and k , the adsorption rate constant. The integrated expression of eq 1 rearranged in linear form is^{41,42}

$$t/q_t = 1/k(q_e^*)^2 + t/q_e^* \quad (2)$$

Parts a and b of Figure 4 show the ability of the model to describe the experimental kinetic data, represented by eq 2, for the adsorption of Cd(II) and Ni(II) ions on the AC2 samples at different metal initial concentrations and $T = 28$ °C, respectively. It should be pointed out that similar experimental results were found by either increasing the stirring speed or using smaller size particles of AC2, indicating negligible external and intraparticle diffusion effects. As observed in the figure, good agreement between the predicted and experimental results was found over the range of metal initial concentrations examined. Hence, the applied pseudo-second-order rate model succeeded in representing properly the experimental kinetic data for the adsorption of both Cd(II) and Ni(II) ions on the *Arundo canes* based carbons developed in the flow of air, with high correlation coefficients ($r^2 > 0.999$).

The estimated model parameters (k and q_e^*) obtained from regression analysis are listed in Table 3. They

Table 3. Influence of the Solution Initial Concentration on the Estimated Parameters of the Pseudo-Second-Order Kinetic Model (q_e^* and k) for the Adsorption of Cd(II) and Ni(II) Ions on the ACs Obtained from *Arundo Canes* under Flowing Air (AC2)

metal ion	C_0 [mg/L]	q_e^* [mg/g]	$k \times 10^2$ [g/mg·min]
Cd(II)	5	4.7	59.90
	20	18.2	8.89
	100	54.6	0.62
Ni(II)	5	5.0	9.41
	20	18.9	0.64
	100	29.1	0.55

depend markedly on the solution metal initial concentration. For both metals, the adsorption rate constant decreased with the solution initial concentration. q_e^* values indicate that adsorption of the metal ions at equilibrium was nearly complete at the lowest initial concentration, whereas it decreased as the concentration increased, especially for the highest initial concentration, owing to saturation of the available adsorption sites. The estimated q_e^* values at the different initial metal concentrations agreed closely with those determined from adsorption experiments using solutions of the same concentrations.

Furthermore, it should be mentioned that the traditional Lagergren first-order kinetic model⁴¹ was also applied. However, this model did not allow a completely proper description of present kinetic data in both cases, as inferred from the comparison between the calculated correlation coefficients.

3.4. Adsorption Isotherms. The distribution of metal ions between the AC and the metal solution when the system is at equilibrium is of importance in determining the maximum adsorption capacity of the AC toward the metal for design purposes.⁴³ Figure 5 illustrates comparatively the adsorption isotherms of Cd(II) and Ni(II) ions on the AC2 samples. The molar amount of metal ions adsorbed at equilibrium per carbon mass unit, q_e , is represented as a function of the equilibrium metal ion concentration, C_e .

The amount of metal ions adsorbed depends on several factors, such as the ionic radius, the ionic potential, and chemical properties, among the most significant ones.¹⁹ As shown in Figure 5, at low concentrations, Ni(II) ion adsorption on AC2 is higher than that for Cd(II) ions, indicating that adsorption on the carbon used is more favored for the former. This behavior may be explained by accounting for the hydration radius and the ionic potential of Cd(II) and Ni(II) ions. In the experimental conditions of the present work, the metal ions should be hydrated, with the hydration radii being 4.26 and 4.04 Å for Cd(II) and Ni(II) ions, respectively.⁴⁴ The ionic potential, defined as the ratio between the ionic charge and the ionic radius, is estimated as 2.1 for Cd(II) ions and 2.9 for Ni(II) ions. Ionic radii of 0.97 and 0.69 Å were respectively considered for Cd(II) and Ni(II) ions in these calculations. Thus, the smaller hydration radius of Ni(II) ions might facilitate their access to a larger extent of the AC2 carbon's surface, favoring adsorption. Similarly, the higher ionic potential of Ni(II) ions should lead to relatively stronger carbon–Ni²⁺ interactions, inducing a greater retention of these ions on the surface adsorption sites of AC2 in comparison to Cd(II) ions and resulting consequently in the higher uptake of Ni(II) ions.

In contrast, the opposite trend was found at high solution concentrations (> 50 mg/L), namely, when the

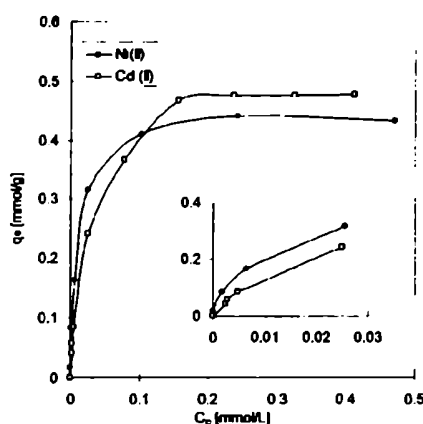


Figure 5. Adsorption isotherms of Cd(II) and Ni(II) ions on the ACs developed from *Arundo canes* under flowing air (AC2). $C_0 = 5$ –100 mg/L; pH = 5.8; $t = 5$ h; $T = 28$ °C; carbon dose = 0.1 g/100 mL.

carbon is more prone to saturation. In these conditions, adsorption of Cd(II) ions at equilibrium attained a greater extent than that determined for Ni(II) ions (Figure 5). Stronger electrostatic repulsion becoming relatively more predominant as the metal concentration increases might be expected for the adsorption of Ni(II) ions, attributable to the higher surface charge density for Ni(II) than for Cd(II) ions, because of the higher ionic potential of the former. This could explain the relative decrease in the amount of Ni(II) ions adsorbed at equilibrium on AC2 compared to that of Cd(II) ions when solutions of higher concentrations are used.

The Langmuir model was applied to the experimental equilibrium data:³³

$$C_e/q_e = 1/X_m K + C_e/X_m \quad (3)$$

X_m and K in eq 3 are the characteristic Langmuir parameters related to the maximum adsorption capacity and intensity of adsorption, respectively.

The linear plots C_e/q_e vs C_e in Figure 6 a,b show that the Langmuir isotherm model describes satisfactorily the adsorption of both Cd(II) and Ni(II) ions on the AC2 samples, with high correlation coefficients ($r^2 > 0.999$). X_m and K , as estimated from the Langmuir plots by regression analysis, were respectively 0.51 mmol/g and 40.2 L/mmol for cadmium adsorption. The corresponding values of the characteristic parameters for the adsorption of nickel on AC2 were 0.44 mmol/g and 151.9 L/mmol, respectively. The maximum adsorption capacities of AC2 for both metals are quite similar; however, a larger difference in the adsorption intensity arises, according to the metal ion adsorbed. K values point to stronger interaction forces between the carbon surface and Ni(II) ions in comparison with Cd(II) ions, in agreement with the higher ionic potential of the former.

The estimated K values were further used to calculate the dimensionless separation factor R_L , defined as $R_L = 1/(1 + KC_0)$,⁴³ for the adsorption of both metal ions on AC2 at the different solution concentrations used. In all of the cases, R_L values were comprised between 0 and <1, pointing to a favorable adsorption of both Cd(II) and Ni(II) ions on the prepared carbon.

3.5. Influence of the Solution pH. The effect of the solution pH on the metal ions adsorbed at equilibrium for the AC2 sample is illustrated in Figure 7 a,b for metal initial concentrations of 20 mg/L. It can be

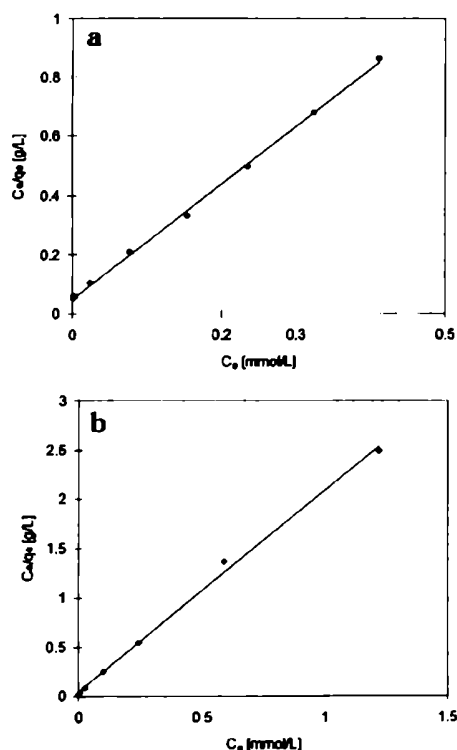


Figure 6. Langmuir plots for metal ion adsorption on the ACs developed under flowing air (AC2). Comparison between experimental and predicted results: (a) Cd(II) ions; (b) Ni(II) ions. $C_0 = 5\text{--}100\text{ mg/L}$; pH = 5.8; $t = 5\text{ h}$; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$; carbon dose = 0.1 g/100 mL.

appreciated that metal uptake is highly dependent on the pH in both cases. Cd(II) ion adsorption increased abruptly from negligible to maximum values in the narrow pH range of 2.5–4 (Figure 7a), whereas a more gradual increase, from 1 up to 7.5, was found for the adsorption of Ni(II) ions (Figure 7b).

At low pH, electrostatic repulsion between the metal cations and the positively charged carbon surface as well as the unfavorable high concentration of protons present in the solutions that compete with the metal ions for the surface adsorption sites seems to predominate, hindering the uptake of metal ions. As the pH increases, these effects seem to be reduced and the extent of adsorption increases. Specific interactions of metal species–carbon surface and/or the existence of preferential adsorption sites may also affect the metal adsorption and could explain the differences found in the adsorptive behavior of Cd(II) and Ni(II) ions on AC2 with pH variation.³⁶ As already mentioned, optimum adsorption above pH 4 has been reported for Cd(II) ion uptake on some other ACs,^{19,45} while trends similar to those determined for Ni(II) ion adsorption on AC2 have also been found.^{2,36}

3.6. Competitive Adsorption. To examine the competitive adsorption between the metal ions on the AC2 carbon, some experiments were carried out at the same conditions as those used for the adsorption measurements of the individual metal ions. Results for adsorption equilibrium of the metal ions on AC2 from binary solutions did not show appreciable differences compared with those arising from the single-metal assays for carbon doses of 0.1 g/100 mL, at least in the range of initial concentrations used. Thus, to force the competi-

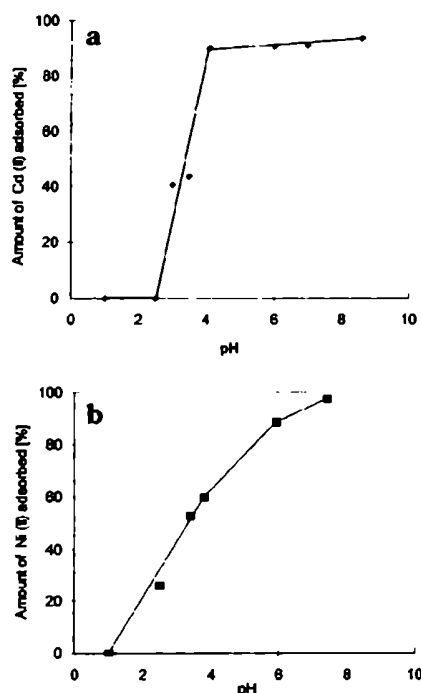


Figure 7. Influence of the solution pH on the adsorption equilibrium of the metal ions on the ACs developed from *Arundo* canes under a flow of air (AC2): (a) Cd(II) ions, carbon dose = 0.2 g/100 mL; (b) Ni(II) ions, carbon dose = 0.1 g/100 mL. $C_0 = 20\text{ mg/L}$; $t = 5\text{ h}$; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$.

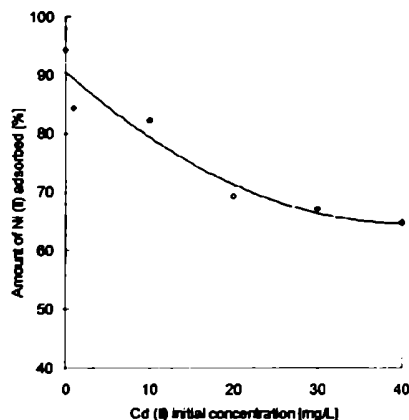


Figure 8. Effect of Cd(II) ions initial concentration on the adsorption of Ni(II) ions from binary metal systems by the *Arundo* canes based carbons derived under flowing air (AC2). $C_0[\text{Ni(II)}] = 10.5\text{ mg/L}$; $C_0[\text{Cd(II)}] = 10\text{--}40\text{ mg/L}$; pH = 5.8; $T = 28\text{ }^\circ\text{C}$; carbon dose = 0.05 g/100 mL; $t = 5\text{ h}$.

tion, the carbon dose was reduced to 0.05 g/100 mL. In this case, increasing the initial concentration of Cd(II) ions led to a reduction in the adsorption of Ni(II) ions, as illustrated in Figure 8.

The amount of metal ions adsorbed at equilibrium on AC2 using a binary metal solution of 0.18 mM initial equimolar concentrations, for example, was 0.22 and 0.25 mmol/g for Cd(II) and Ni(II) ions, respectively. Values of q_e determined from the corresponding single-metal systems at the same initial concentration and carbon dose were 0.26 mmol/g for Cd(II) ions and 0.34 mmol/g for Ni(II) ions. Although the adsorption efficiency of both metal ions from the binary system

decreased, the adsorption of each metal species followed the same trend as that found for single-metal adsorption. Nevertheless, comparison of the above results indicates a relatively greater reduction in the adsorption of Ni(II) ions (25%) than of Cd(II) ions (15%), suggesting that the former was more affected by the competitive presence of Cd(II) ions. The relative increase in the system positive charge as both metal ions are simultaneously present should enhance the electrostatic repulsion between the metal cations and the carbon's surface compared to that for the individual metal systems. This might have a relatively stronger influence on the uptake of the metal ions of higher ionic potential, namely, Ni(II) ions, leading consequently to the relatively greater reduction in their adsorption from the binary solution.

3.7. Recovery of the Metal Ions and Adsorbent. Results from desorption experiments using the individual metal-loaded AC2 samples indicated percentages of recovery of the metal ions of around 90% in both cases. The surface properties of the spent carbons were found almost unaffected by the sorption process, with the adsorption capability of the reused samples toward Cd(II) and Ni(II) ions remaining similar to that determined prior to metal uptake. In the acid medium employed for recovery, protons appear to compete with the metal ions and displace them from the carbon's surface, suggesting that adsorption of Cd(II) and Ni(II) ions on AC2 involves mainly ion-exchange mechanisms, in agreement with other results reported in the literature.^{1,2,20}

4. Conclusions

ACs with similar good surface properties ($S_{\text{BET}} \approx 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ and $V_T \approx 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) were developed through phosphoric acid activation of *Arundo donax* canes at selected conditions, under different activation atmospheres. The total content of polar or acidic oxygen functional groups on the carbons' surface, involving carbonyls, phenols, lactones, and carboxylic acids, was significantly dependent on the oxidation conditions involved in the thermal treatment stage. More severe oxidation conditions led to the enhancement of the development of these surface oxygen functional groups, with the ACs derived under a flow of air thus possessing the highest total content (3.3 mequiv/g), followed in a decreasing order by the samples obtained in flowing CO_2 , the self-generated atmosphere, and N_2 .

Noticeable differences in metal adsorption on the prepared carbons according to the activation atmosphere used were found. The *Arundo* canes based carbons obtained under flowing air exhibited the highest efficiency (>90%) to sequester individual Cd(II) and Ni(II) ions from dilute aqueous solutions, with small carbon doses. Their adsorptive capability was superior to that shown by a activated CC used as a reference, for which a slightly lower content of surface oxygen groups was detected. Oxygen functional groups developed on the carbons' surface seem to influence predominantly metal adsorption: the larger the content of these groups, the greater the adsorption extent.

A reported pseudo-second-order rate model described properly the kinetics of individual Cd(II) and Ni(II) ion adsorption on the ACs derived from *Arundo* canes under flowing air, over the range of metal initial concentrations investigated (5–100 mg/L).

The relative amount of individual Cd(II) and Ni(II) ions adsorbed at equilibrium on the same carbon sample

depending on metal initial concentrations seems mainly related to their hydration radius and ionic potential. At low metal concentrations, the smaller hydration radius, and the higher ionic potential of Ni(II) ions appear to favor the adsorption of this metal species on the carbon, facilitating the accessibility and retention of Ni(II) ions on the sample's surface in comparison with Cd(II) ions. The opposite adsorptive behavior was found at high concentrations, when the carbon tends to saturation. This might be attributed to the stronger repulsion interactions between the carbon's surface and Ni(II) ions arising from their higher surface charge density compared to that of Cd(II) ions. The Langmuir model satisfactorily represented adsorption equilibrium isotherms of both metal ions on the selected *Arundo* carbon samples. Similar maximum adsorption capacities were estimated from the Langmuir model for both metal ions. The large difference in the values of the Langmuir parameter related to the adsorption intensity points to stronger interactions between the carbon's surface with Ni(II) ions than with Cd(II) ions. This trend is consistent with the higher ionic potential of Ni(II) ions.

The solutions' pH was found to affect pronouncedly the equilibrium adsorption of the metal ions on the ACs derived from *Arundo* canes in flowing air. Low pH led to the hindrance of metal ion uptake likely because of the strong electrostatic repulsion between the positively charged carbon's surface and metal cations, which compete unfavorably with the high concentration of protons present in the solution for the adsorption sites. These effects seem to be reduced as the pH increases, thus favoring the adsorption of the metal ions.

Cd(II) and Ni(II) ions simultaneously present in binary systems of equimolar concentrations were found to compete for adsorption sites of the carbons obtained under flowing air, at low dosage, with the amount of each metal species adsorbed at equilibrium being smaller than that corresponding to the single-metal systems. The adsorption of Ni(II) ions on the selected carbon was more affected by the competitive presence of Cd(II) ions, presumably because of the enhanced repulsion in the binary system that might influence in a relatively greater extent the adsorption of the metal species of higher ionic potential. Furthermore, the efficient recovery of both metal ions by treatment of the carbons with an acid solution and their almost unaffected adsorptive capability determined from further reuse suggest that ion-exchange mechanisms are mainly responsible for the adsorption of Cd(II) and Ni(II) ions on the carbons prepared under flowing air.

The present results indicate that the development of effective ACs through H_3PO_4 acid activation of *Arundo donax* canes, as a suitable rapidly renewable bioprecursor, at moderate process conditions may be conveniently targeted on the removal of heavy metals from dilute aqueous solutions, using flowing air as the activation atmosphere. The feasibility of recovering efficiently both the metal species and the AC samples constitutes an additional advantage that might be highlighted.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) and Universidad de Buenos Aires (UBA) from Argentina for financial support.

Nomenclature

- C_e = equilibrium concentration (mg/L or mmol/L)
 C_0 = initial concentration (mg/L or mmol/L)
 k = adsorption rate constant (g/mg·min)
 K = constant Langmuir parameter (L/mmol)
 q_e = amount of metal ions adsorbed at equilibrium per unit mass of carbon (mg/g or mol/g)
 q_t = amount of metal ions adsorbed at time t per unit mass of carbon (mg/g)
 R_L = dimensionless separation factor
 t = contact time (min)
 T = temperature (°C)
 X_m = maximum adsorption capacity in the Langmuir model (mmol/g)

Superscript

- * = estimated

Literature Cited

- Perlasamy, K.; Namasiyayam, C. Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low-Cost Adsorbent: Adsorption Rates and Equilibrium Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 317.
- Perlasamy, K.; Namasiyayam, C. Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution and Nickel Plating Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Peanut Hulls. *Waste Manage.* **1995**, *15*, 63.
- Corapcoglu, M. O.; Huang, C. P. The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. *Water Res.* **1987**, *21*, 1031.
- Ko, D. C. K.; Porter, J. F.; McKay, G. Optimised Correlations for the Fixed-Bed Adsorption of Metal Ions on Bone Char. *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 5819.
- Johns, M. M.; Marshall, W. E.; Toles, C. A. The Effect of Activation Method on the Properties of Pecan Shell-Activated Carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 1037.
- Patrick, J. W., Ed. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*; John Wiley and Sons Inc.: London, 1995.
- Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. Adsorption Properties and Microstructure of Activated Carbon Produced from Agricultural By-Products by Steam Pyrolysis. *Carbon* **1994**, *32*, 693.
- Heschel, W.; Klose, E. On the Suitability of Agricultural By-Products for the Manufacture of Granular Activated Carbon. *Fuel* **1995**, *74*, 1786.
- Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturia, F.; Sellés, M. J. Porosity in Granular Carbons Activated with Phosphoric Acid. *Carbon* **1995**, *33*, 1105.
- Horowitz, G. I.; Lombardi, G.; Cassanello, M. C.; Cuklerman, A. L. Gasification of an Agricultural By-Product: a Study towards Activated Carbons Preparation. *Proceedings of the Fourth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*; Chulalongkorn University: Chulalongkorn, Thailand, 1997; Vol. 2, p 757.
- Bahrton, A.; Horowitz, G.; Cerrella, G.; Bonelli, P.; Cassanello, M.; Cuklerman, A. L. Preparation of Activated Carbons Using Poplar Wood and Bark as Precursors. In *Biomass: A Grow Opportunity in Green Energy and Value-Added Products*; Overend, R. P.; Chornet, E., Eds.; Pergamon-Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, The Netherlands, 1999; Vol. 1, p 549.
- Pendyal, B.; Johns, M. M.; Marshall, W. E.; Ahmedna, M.; Rao, R. M. The Effect of Binders and Agricultural By-Products on Physical and Chemical Properties of Granular Activated Carbons. *Bioresour. Technol.* **1999**, *68*, 247.
- Dai, X.; Antal, M. J., Jr. Synthesis of a High Yield Activated Carbon by Air Gasification of Macadamia Nut Shell Charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3386.
- Blanco Castro, J.; Bonelli, P. R.; Cerrella, E. G.; Cuklerman, A. L. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4166.
- Tam, M. S.; Antal, M. J.; Jakab, E.; Várhegyi, G. Activated Carbon from Macadamia Nut Shell by Air Oxidation in Boiling Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 578.
- Minkova, V.; Razvigorova, M.; Bjornbom, E.; Zanzl, R.; Budinova, T.; Petrov, N. Effect of Water Vapour and Biomass Nature on the Yield and Quality of the Pyrolysis Products of Biomass. *Fuel Proc. Technol.* **2001**, *70*, 53.
- Ferro-García, M. A.; Rivera-Utrilla, J.; Rodríguez-Gordillo, J.; Bautista-Toledo, I. Adsorption of Zinc, Cadmium, and Copper on Activated Carbons Obtained from Agricultural By-Products. *Carbon* **1998**, *26*, 363.
- Youssef, A. M.; Mostafa, M. R. Removal of Copper Ions by Modified Activated Carbons. *Indian J. Technol.* **1992**, *30*, 413.
- Budinova, T. K.; Gergova, K. M.; Petrov, N. V.; Minkova, V. N. Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbons Obtained from Different Raw Materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, *60*, 177.
- Raj, C.; Manju, G. N.; Anirudhan, T. S. Removal of Heavy Metals Ions from Water Using Sawdust-Based Activated Carbon. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* **1997**, *4*, 254.
- Toles, C. A.; Marshall, W. E.; Johns, M. M. Granular Activated Carbons from Nutshells for the Uptake of Metals and Organic Compounds. *Carbon* **1997**, *35*, 1407.
- Johns, M. M.; Marshall, W. E.; Toles, C. A. Agricultural By-Products as Granular Activated Carbons for Adsorbing Dissolved Metals and Organics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *71*, 131.
- Razvigorova, M.; Budinova, T.; Petrov, N.; Minkova, V. Purification of Water by Activated carbons from Apricot stones, Lignites and Anthracite. *Water Res.* **1998**, *32*, 2135.
- Bello, G.; Cid, R.; García, R.; Arriagada, R. Retention of Cr (VI) and Hg (II) in *Eucalyptus globulus*- and Peach Stone-Activated Carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *74*, 904.
- Toles, C. A.; Marshall, W. E.; Johns, M. M. Surface Functional Groups on Acid-Activated Nutshells Carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1207.
- Toles, C. A.; Marshall, W. E.; Johns, M. M.; Wartelle, L. H.; McAloon, A. Acid-activated carbons from almond shells physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.* **2000**, *71*, 87.
- Vernersson, T.; Bonelli, P. B.; Cerrella, E. G.; Cuklerman, A. L. *Arundo Cane as a Precursor for Activated Carbons Preparation by Phosphoric Acid Activation. Bioresour. Technol.*, in press.
- Christou, M. E. Giant Reed in Europe. *Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*; James & James (Science Publishers) Ltd.: London, U.K., 2001; Vol. 2, p 2089.
- Falx, O.; Meler, D.; Beinhoff, O. Analysis of Lignocelluloses and Lignins from *Arundo donax* L. and *Miscanthus Sinensis* Anders and Hydrolysefaction of *Miscanthus*. *Biomass* **1989**, *18*, 109.
- Szabó, P.; Várhegyi, G.; Till, F.; Falx, O. Thermogravimetric/Mass Spectrometric Characterization of Two Energy Crops, *Arundo Donax* and *Miscanthus Sinensis*. *J. Ann. Appl. Pyrolysis* **1996**, *36*, 179.
- Shatalov, A. A.; Peretla, H. *Arundo Donax* L. (Giant Reed) as a Source of Fibres for Paper Industry: Perspectives for Modern Ecologically Friendly Pulping Technologies. *Proceedings of 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry*; James & James (Science Publishers) Ltd.: London, U.K., 2001; Vol. 2, p 1183.
- Ahmedna, M.; Johns, M. M.; Clarke, S. J.; Marshall, W. E.; Rao, R. M. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *J. Sci. Food Agric.* **1997**, *75*, 117.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1982.
- Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv. Catal. Relat. Subjects* **1966**, *16*, 179.
- Boehm, H. P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. *Carbon* **1994**, *22*, 759.
- Seco, A.; Marzal, P.; Gabaldón, C.; Ferrer, J. Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Activated Carbon in Single Cu and Ni Systems and in Binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn Systems. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 23.
- Jagtøyen, M.; Derbyshire, F. Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 Activation. *Carbon* **1998**, *36*, 1085.
- Benaddi, H.; Badosz, T. J.; Jagllo, L.; Schwarz, J. A.; Rouzaud, J. N.; Legras, D.; Beguin, F. Surface Functionality and Porosity of Activated Carbons Obtained from Chemical Activation of Wood. *Carbon* **2000**, *38*, 669.

- (39) Figueredo, J. L.; Perelra, M. F.; Freitas, M. M.; Orfao, J. J. Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, 37, 1379.
- (40) Aggarwal, D.; Goyal, M.; Bansal, R. C. Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution. *Carbon* **1999**, 37, 1989.
- (41) Ho, Y. S.; McKay, G. A. Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **1998**, 76, 332.
- (42) Ho, Y. S.; McKay, G. A. The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat. *Water Res.* **2000**, 34, 735.
- (43) Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 1999.

(44) Nightingale, E. R., Jr. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1381.

(45) Marzal, P.; Seco, A.; Gabaldón, C.; Ferrer, J. Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, 66, 279.

Received for review August 9, 2001

Revised manuscript received October 22, 2001

Accepted October 29, 2001

IE010664X

- a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1973**, *37*, 863–868.
28. Namasivayam, C.; Ranganathan, K. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Water Res.* **1995**, *29* (7), 1737–1744.
29. Manju, G.N.; Raji, C.; Anirudhan, T.S. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. *Water Res.* **1998**, *32* (10), 3062–3070.
30. Namasivayam, C.; Yamuna, R.T. Adsorption of chromium(VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. *Chemosphere* **1995**, *30* (3), 561–578.
31. Selvaraj, K.; Manonmani, S.; Pattabhi, S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge. *Bioresource Technol.* **2003**, *89*, 207–211.

Received April 2003
 Revised October 2003
 Accepted October 2003

Cadmium Uptake by Lignocellulosic Materials: Effect of Lignin Content

M. C. Basso, E. G. Cerrella, and A. L. Cukierman*

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía, Pinnate-Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Buenos Aires, Argentina

ABSTRACT

Two lignocellulosic materials with different lignin contents (18 and 42 %wt) and pure lignin (PL) were evaluated for their effectiveness in binding cadmium from dilute solutions in various concentrations. Maximum sorption capacities (X_m), determined from equilibrium isotherms by applying the Langmuir model, indicated that PL ($X_m = 48.3$ mg/g) and the sample with the larger lignin content ($X_m = 22.2$ mg/g) showed a reasonable ability to uptake cadmium. An increasing relationship between X_m and the sample's lignin content was

*Correspondence: Dr. A. L. Cukierman, Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía, Pinnate-Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 25620, Ciudad Universitaria (C1428BGA), Buenos Aires, Argentina; Fax: 54-11-45763366; E-mail: analea@di.fcen.uba.ar.

1163

DOI: 10.1081/SS-120028577
 Copyright © 2004 by Marcel Dekker, Inc.

0149-6395 (Print); 1520-5754 (Online)
 www.dekker.com

found, considering the tested materials together with others evaluated earlier under identical conditions. Pure lignin attained the highest value. Accordingly, the lignin content of lignocellulosic materials appears as an indicator of their ability to uptake cadmium. It could facilitate their screening for potential use as alternative cadmium sorbents from dilute wastewater. The effects of the sample's dose and the solution pH on cadmium uptake also were investigated.

Key Words: Alternative sorbents; Lignocellulosic wastes; Heavy metals removal; Wastewater treatment.

1. INTRODUCTION

Concern about the hazardous effects caused by the presence of heavy metals in aquatic environments in concentrations exceeding the admissible limits has induced the search for cost-effective solutions to mitigate water pollution. In the last few years, the feasibility of using low-cost, easily available materials for metals uptake from wastewater has been investigated to seek alternative sorbents that can be used more economically on a large scale than conventional ones.

Materials mostly examined include nonliving biomasses of yeast, bacteria, fungi, and algae,^[1-4] as well as peat.^[5,6] They are shown to be capable of concentrating metals from aqueous solutions, accumulating them within their structures.

Other cheap materials less explored as sorbents include lignocellulosic wastes generated from processing of agricultural products, food, and/or wood, either raw or chemically/thermally modified at low temperatures.^[7-11] Many of them also have been demonstrated to be effective in binding several metals. Use of lignocellulosic wastes, as alternative sorbents, may constitute an attractive option for wastewater treatment because of their low cost, abundance, and renewable character. However, information on their effectiveness in removing trace metals from wastewater is still limited and, therefore, a thorough knowledge to predict the potential metal-binding ability of lignocellulosic materials in terms of their chemical features has not yet been attained.

Some results earlier obtained in our laboratory^[12] suggested that the ability of lignocellulosic materials to uptake metals from dilute solutions could depend on their lignin content. Within this context, in the present work, two raw lignocellulosic materials with different lignin contents and pure lignin (PL) were purposefully selected and examined for their metal sorption ability, to gain insight into the incidence of the content of lignin composing this type

of material on their performance as alternative metal sorbents from wastewater. An activated carbon (AC) with good metal-sequestering ability also was used for the sake of comparison. Dilute aqueous solutions of Cd(II) ion were used as models of low-metal concentration wastewater. Cadmium removal is of primary interest because of cadmium's acute toxicity and its increasing discharge into the environment.^[13]

The effect of the samples' doses on the ability of the selected materials to sequester cadmium was first examined from uptake experiments conducted at fixed, preestablished equilibrium conditions. The influence of the solution pH on equilibrium cadmium uptake also was investigated for all the samples. Equilibrium isotherms were further determined and modeled to assess sorption capacities of Cd(II) ions for the selected samples.

2. MATERIALS AND METHODS

Lignocellulosic materials used were seed hulls (SDH) obtained from an easy-to-grow herbaceous plant (*Mirabilis jalapa*) and an agricultural waste, stems from yerba mate leaves (YLS). Yerba mate is a widely cultivated evergreen tree (*Ilex paraguariensis*), which belongs to the family Aquifoliaceae. The leaves of this tree are processed to prepare a traditional herbal tea beverage, very popular in Argentina, Paraguay, and southern Brazil. Large quantities of the leaves' stems are generated as waste from industrial processing. The YLS used were supplied by Mate Larangeira Co. (Province of Misiones, Argentina).

The SDH and YLS, without any further treatment, were ground, milled, and screen sieved. Fractions of particle diameter in the range 100–250 μm were used for samples' characterization and cadmium uptake experiments. Proximate analyses of the samples were performed according to ASTM (American Society of Testing and Materials) standards. An elemental analyzer (Carlo Erba model EA 1108, Carlo Erba Strumentazione, Milan, Italy) was used to assess their elemental compositions. In addition, contents of the major biopolymers constituents of the samples, i.e., hemicellulose (cellulose + hemicellulose) and lignin, and solvent extractive components were determined by applying the TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) standard methods (T204 om-88, T222 om-88). Results are reported in Table 1.

Furthermore, total polar or acidic surface oxygen functional groups (TOFG) of the lignocellulosic samples, reportedly influencing metal uptake by various biosorbents,^[4] were quantified. These groups may include carbonyls, phenols, lactones, and/or carboxyl acids. They were determined by titration with sodium ethoxide. This base is the same one used in the Boehm's method,

Table 1. Chemical characteristics of the lignocellulosic samples.

Sample	YLS	SDH	ADS ⁽¹²⁾	BNS ⁽¹²⁾	PRS ⁽¹²⁾	SCB ⁽¹²⁾
Proximate analysis ^a (wt%)						
Volatile matter	72.0	56.8	71.3	76.1	75.4	84.9
Fixed carbon	24.9	39.5	24.1	22.2	22.1	12.3
Ash	3.1	3.7	4.6	1.7	2.4	2.8
Ultimate analysis ^b (wt%)						
Carbon	46.4	48.3	49.3	50.0	47.1	46.9
Hydrogen	5.9	6.1	6.0	5.8	6.2	5.6
Nitrogen	1.2	1.4	0.3	0.7	0.4	1.2
Oxygen ^c	46.5	44.2	44.4	43.5	46.3	46.3
Lignocellulosic composition ^d (wt%)						
Holocellulose	82	58	77	43	72	72
Lignin	18	42	23	57	28	28
TOFG (meq/g)	1.0	2.5	1.1	2.7	1.5	1.8

^aDry basis.^bDry and ash free basis.^cEstimated by difference.^dDry and extractive-free basis.

which is widely applied to ACs and other carbonaceous materials for the same purpose. The amount of base uptake by each sample is considered as an approximate comparative indication of the TOFG of the samples. Details of the experimental procedure have been reported earlier.⁽¹⁴⁾ Mean values of the TOFG, expressed as milliequivalents per gram of sample, also are listed in Table 1.

Analytical grade lignin (PL) from Aldrich Chemical Co., and a prepared AC also were used in cadmium uptake assays. The AC was obtained by phosphoric acid activation of the stems from a fast-growing grass (*Arundo donax* L.) and characterized following the procedures reported in previous works.^(14,15) Main features of the AC were BET (Brunauer, Emmett and Teller) surface area of 1194 m²/g, total pore volume of 1.03 cm³/g, and TOFG of 3.3 meq/g.

For the sorption experiments, a stock cadmium solution (1000 mg/L) was prepared by using analytical grade Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (Carlo Erba) and distilled water. Standard solutions of cadmium concentrations ranging between 5 and 100 mg/L were obtained by dilution of the stock solution.

The influence of the sample's dose on cadmium ion uptake was first investigated under fixed preestablished equilibrium conditions. For these experiments, different preweighed amounts of each sample (0.02–1 g) were

contacted with 100 mL of 20 mg/L cadmium solutions in capped glass flasks. The pH of the suspensions was 5.8. A pH-meter (Orion model 9107WP, Orion Research Inc., Beverly, Massachusetts, USA) was used for pH measurements. No buffer was added, based on results published in previous works that have reported optimum cadmium uptake for pH > 4.^(16,17)

The capped glass flasks containing the suspensions were kept in a shaker at constant temperature ($T = 28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) for 7 hr. From preliminary experiments conducted for different prolonged periods, it was verified that this contact time was long enough to ensure equilibrium attainment for all the investigated systems. To check for any significant drift during the sorption tests, the pH was controlled at the start and at the end of each experiment. Almost no variation was detected, except for the experiments using the larger sample doses. Nevertheless, even in these cases, pH values were maintained within ± 0.5 units. Afterward, the suspensions were filtered through 0.45- μm membranes. Equilibrium cadmium concentrations were determined in the filtrates by using a selective ion electrode (Cole-Parmer 27502-07, Cole-Parmer Instrument Co., Vernon-Hills, Illinois, USA), with a reproducibility of $\pm 2\%$ and a lower detection limit of 0.05 ppm.

The effect of the solution pH on the equilibrium cadmium uptake for each sample was further examined by using 20 mg/L cadmium solutions and sample doses of 0.3 g/100 mL, under otherwise constant conditions. The pH of the suspensions was adjusted to values in the range of 1–7 by adding drops of nitric acid or sodium hydroxide solutions. Sorption experiments were then performed following the procedure described above.

Equilibrium isotherms for all the samples were determined by using doses of 0.3 g/100 mL, as assessed from the experimental dosage curves and solutions of cadmium concentrations varying from 5 to 100 mg/L. The suspensions at pH 5.8 were shaken at constant temperature ($T = 28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) up to equilibrium, filtrated, and further analyzed for Cd(II) ions concentration as already detailed.

Duplicate experiments were carried out for all the investigated systems, differences between replicate experiments being less than 3% in all the cases. Average values were used. Metal and sorbent free blanks were also used for control in all the experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of Sorbent Dose

Figure 1 shows the effect of varying samples' doses on the equilibrium metal uptake for the tested materials when using cadmium solutions of

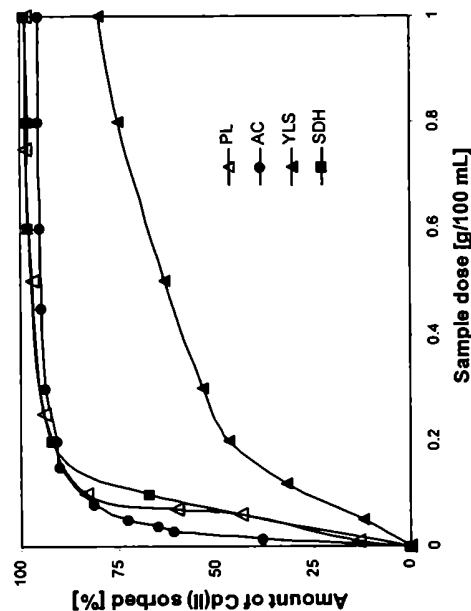


Figure 1. Effect of the sample dose on the equilibrium cadmium uptake by the SDH, YLS, PL, and the prepared AC. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5.8$; $T = 28^\circ\text{C}$; $t = 7 \text{ hr}$. Solid lines only to guide the eyes.

20 mg/L. Percentages of Cd(II) ions sorbed at equilibrium are represented as a function of the samples' doses in the figure.

As expected, for a fixed metal initial concentration, increasing the sample's dose enhanced the percentages of cadmium uptake. Although both lignocellulosic samples showed appreciable cadmium uptakes, noticeable differences can be seen in Fig. 1. The SDH were more effective in capturing cadmium than the YLS over the whole dose range. The maximum cadmium uptake for the YLS did not exceed 80% even for the largest dose used.

The SDH exhibited a quite similar behavior to PL and the AC for doses larger than 0.2 g/100 mL, whereas differences in their sorptive behavior became more evident at low doses.

3.2. Influence of the Solution pH

The effect of the solution pH on the equilibrium cadmium uptake by the samples is illustrated in Fig. 2, for a cadmium concentration of 20 mg/L. As seen in the figure, cadmium sorption was strongly dependent on the solution pH. Cadmium uptake by PL and AC showed a sharp increase from negligible or very low to maximum values in the narrow pH range of 2.5–4. For the

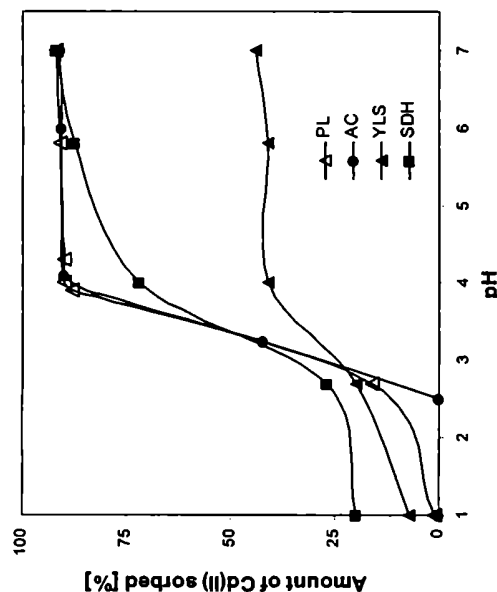


Figure 2. Influence of the solution pH on the equilibrium uptake of cadmium by the SDH, YLS, PL, and the prepared AC. $C_0 = 20 \text{ mg/L}$; sample dose = 0.3 g/100 mL; $T = 28^\circ\text{C}$; $t = 7 \text{ hr}$. Solid lines only to guide the eyes.

lignocellulosic samples, the uptake of cadmium ions increased more gradually with pH variation from 1 up to 7.

At low pH, the unfavorable high concentration of protons in solution and electrostatic repulsion forces between cadmium cations and the positively charged surface of the samples appear to predominate, affecting, detrimentally, the uptake of cadmium by all the samples. Differences observed at $\text{pH} < 2.5$ –3 may be attributed to electrostatic interactions of Cd(II) ion and sample's surface of different strength, which could arise from different kinds and/or amounts of polar or acidic functional groups present on the sample's surface. The results suggest stronger repulsion interactions for PL and AC. They could explain the almost negligible cadmium uptake by these samples at the lower pH values, compared with those determined for the SDH and YLS. As the solution pH increases, repulsion interactions seem to be reduced and the extent of cadmium uptake increases for all the samples, depending on their specific features, likely due to a ion-exchange mechanism between the surfaces' protons and cadmium cations. Similar trends also have been reported for the pH effect on cadmium ion sorption by ACs,^[16,17] peat,^[18] and certain biomasses.^[19]

3.3. Equilibrium Sorption Isotherms

The Langmuir model (LM) for adsorption equilibrium was applied to the experimental data obtained for the uptake of Cd(II) ions by all the samples:

$$C_e/q_e = \frac{1}{(X_m K)} + \frac{C_e}{X_m} \quad (1)$$

C_e and q_e in Eq. (1) denote the equilibrium metal ions concentration and the amount of metal ions adsorbed at equilibrium per sample mass unit, respectively. X_m and K are parametric constants related to the maximum adsorption capacity and the affinity of the metal to the sorbent, respectively. The ability of the LM to describe the experimental data is illustrated in Fig. 3. As observed, the LM succeeded in representing properly all the examined systems with high correlation coefficients ($r^2 > 0.995$). The LM parameters estimated by regression analysis are listed in Table 2. They showed significant differences depending on the material used.

Differences in the K values indicate that Cd(II) ions interact with each material differently. These values were used to calculate the dimensionless separation factor R_L , defined as $R_L = 1/(1 + K C_0)$,^[20] R_L between 0 and < 1 was obtained for all the systems, pointing to a favorable uptake of cadmium ion in all the cases.

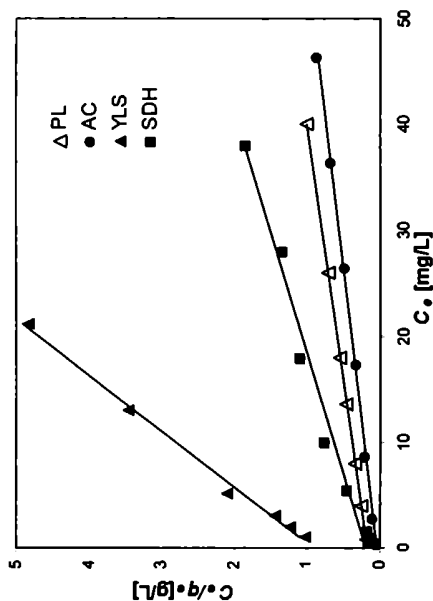


Figure 3. Langmuir plots for equilibrium cadmium uptake by the SDH, YLS, PL, and the AC: comparison between the experimental data (points) and model predictions (solid lines). $C_0 = 5-100$ mg/L; sample dose = 0.3 g/100 mL; pH = 5.8 ; $T = 28^\circ\text{C}$; $t = 7$ hr.

Table 2. Langmuir model parameters estimated for the investigated systems.

Sample	X_m (mg/g)	K (L/mg)
Pure lignin	48.3	0.12
Seed hulls	22.2	0.34
Yerba leaves stems	4.8	0.25
<i>Arundo donax</i> stems ⁽¹²⁾	5.7	0.70
<i>Sugarcane bagasse</i> ⁽¹²⁾	10.7	0.25
<i>Prosopis ruscifolia</i> sawdust ⁽¹²⁾	7.4	1.01
Brazil nutshells ⁽¹²⁾	19.4	1.32
Activated carbon	57.3	0.36

As seen in Table 2, the X_m value estimated for PL was higher than those obtained for the SDH and YLS. Nevertheless, it was rather lower than the X_m for the AC, possibly because of its highly developed pore structure and large content of TOFG, already reported in Section 2, the latter being recognized as playing a key role on metal adsorption on ACs.^[14,21]

Table 1 summarizes chemical characteristics of the lignocellulosic samples tested earlier^[12] as potential biosorbents of cadmium ions, by using the same methods depicted before. The tested samples were sawdust from *A. donax* L. (ADS) and *Prosopis ruscifolia* (PRS), *Sugarcane bagasse* (SCB), and Brazil nutshells (BNS). Table 2 lists the LM parameters for these samples, obtained from cadmium isotherms, applying identical experimental conditions and methodology as the ones used in this work. From the data reported in Tables 1 and 2 for all the lignocellulosic samples tested, it appears that the cadmium uptake, as judged by the calculated X_m values, increases, in general, with the TOFG content. This trend and the results for the incidence of the solution pH on Cd(II) ion uptake suggest that among the different possible mechanisms responsible for metal uptake,^[21] ion exchange or chelation apparently prevails.

The X_m estimated for the PL, SDH, and YLS also was found to be in accordance with their lignin contents (Tables 1 and 2). Figure 4 illustrates the X_m values obtained for the SDH and YLS, together with those published earlier involving other lignocellulosic materials—Cd(II) ion systems^[12] as a function of the samples' lignin content. An increasing relationship between X_m and the lignin content of the samples can be noticed in Fig. 4. It indicates that the lignocellulosic materials with larger lignin content have a greater ability to uptake cadmium. Lignin, constituting the cell walls of lignocellulosic materials together with cellulose and hemicellulose, is the

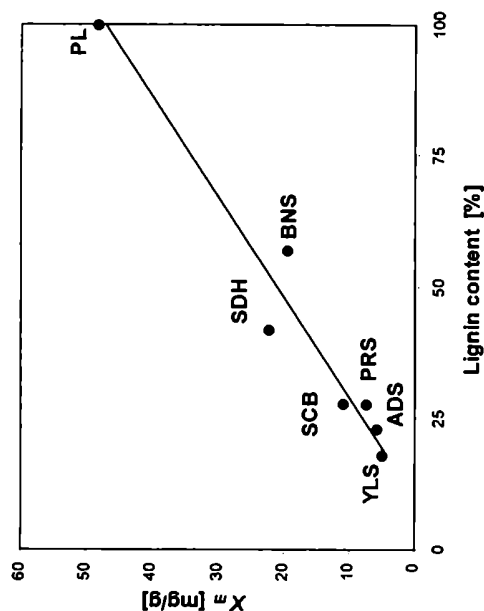


Figure 4. Influence of lignin content on the estimated maximum sorption capacity (X_m) of cadmium for the lignocellulosic samples: ADS, BNS, PRS, SCB, SDH from *M. jalapa*, and YLS. PL. $C_0 = 5\text{--}100\text{ mg/L}$; sample dose = $0.3\text{ g}/100\text{ mL}$; pH = 5.8; $T = 28^\circ\text{C}$; $t = 7\text{ hr}$. Solid line only to guide the eyes.

major noncarbohydrate component. It is a complex, cross-linked three-dimensional oxygenated polymer based primarily on three different phenyl-propane units in various proportions, i.e., guaiacyl, syringyl, and *p*-hydroxyphenyl monomeric units.^[22] Hence, it appears that phenyl-propane units composing lignin provide dominantly surface functional groups for cadmium uptake by the lignocellulosic materials, regardless of other specific features of their cell walls. Surface "free" functionalities on lignin comprise hydroxyl groups, either alcoholic -OHs on the linear chains or the phenolic -OHs on the aromatic groups of the building units, methoxyls (-OCH₃) attached to the aromatic rings, and aldehydes and ketones on the linear chains. Thus, although additional complementary techniques should be required to identify specific functional groups responsible for metal binding,^[2,23] the increasing trend found for X_m with the TOFG and lignin contents seems to indicate that phenolic groups, which distinguish lignin structure from that of cellulose and hemicellulose, could be the functionalities mainly involved in cadmium uptake. In addition, the apparent easier access of the metal species to lignin in the cell wall of lignocellulosic materials compared with cellulose and hemicellulose could also favor, preferentially, the uptake of cadmium.

4. CONCLUSIONS

The content of lignin composing lignocellulosic materials appeared to have a predominant incidence on their performance in the uptake of cadmium ion from dilute aqueous solutions. Though more data should be needed to attain a completely definite correlation, the present results point to the lignin content of lignocellulosic materials as a proper, indicative tool of their potential cadmium-sorption capability, at least as a first approximation. Accordingly, it might provide useful information to facilitate the screening of lignocellulosic materials for their use as alternative cadmium sorbents from dilute wastewater, contributing to reduce partially tedious experimental work involved in screening tests.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge to Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), and Universidad de Buenos Aires (UBA) from Argentina for financial support.

REFERENCES

1. Volesky, B. *Biosorption of Heavy Metals*; CRC Press Inc.: Boca Raton, Florida, 1990.
2. Zouboulis, A.I.; Rousou, E.G.; Kostas, A.M.; Hancock, I.C. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: biosorption. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 429–436.
3. Suh, J.H.; Kim, D.S. Comparison of different sorbents (inorganic and biological) for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 279–284.
4. Klimmek, S.; Stan, H.-J.; Wilke, A.; Bunke, G.; Buchholz, R. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 4283–4288.
5. Ho, Y.S.; McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* **2000**, *77*, 165–173.
6. Ringqvist, L.; Öborn, I. Copper and zinc adsorption onto poorly humified *Sphagnum* and *Carex* peat. *Water Res.* **2002**, *36*, 2233–2242.
7. Holan, Z.R.; Volesky, B. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1995**, *53*, 133–145.

8. Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Siddiqui, B.R. Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Water Res.* **1996**, *30* (6), 1478–1482.
9. Raji, C.; Anirudhan, T.S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. *Water Res.* **1998**, *32* (12), 3772–3780.
10. Marshall, W.E.; Wartelle, L.H.; Bolter, D.E.; Johns, M.M.; Toles, C.A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresour. Technol.* **1999**, *69*, 269–283.
11. Wafwoyo, W.; Seo, C.W.; Marshall, W.E. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 1117–1121.
12. Basso, M.C.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (15), 3580–3585.
13. Figueira, M.M.; Volesky, B.; Ciminelli, V.S.T. Assessment of interference in biosorption of a heavy metal. *Biotechnol. Bioeng.* **1997**, *54* (4), 344–360.
14. Basso, M.C.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium(II) and nickel(II) from dilute aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (2), 180–189.
15. Vemerson, T.; Bonelli, P.B.; Cerrella, E.G.; Cukierman, A.L. *Arundo donax* cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 95–104.
16. Budinova, T.K.; Gergova, K.M.; Petrov, N.V.; Minkova, V.N. Removal of metal ions from aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, *60*, 177–182.
17. Periasamy, K.; Namasivayam, Ch. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 317–320.
18. Gosset, T.; Trancart, J.L.; Thévenot, D. Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Res.* **1986**, *20*, 21–26.
19. Pagnanelli, F.; Esposito, A.; Toro, L.; Veglio, F. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Res.* **2003**, *33*, 627–633.
20. Cooney, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*; CRC Press LLC: Boca Raton, Florida, 1999.
21. Toles, C.A.; Marshall, W.E.; Johns, M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* **1999**, *37*, 1207–1214.
22. Goldstein, I.S. *Wood Technology: Chemical Aspects*; ACS Symposium Series 43, American Chemical Society: Washington, DC, 1977.

23. Villacueva, I.; Fiol, N.; Cristiani, F.; Costantino, F.; Lai, S.; Nurchi, V.M. Copper(II) and nickel(II) uptake from aqueous solutions by cork wastes: a NMR and potentiometric study. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1363–1367.

Received March 2003

Revised October 2003