

CARACTERIZACIÓN DE LA LEONARDITA COMO MATERIAL ADSORBENTE DE CONTAMINANTES PARA AGUAS RESIDUALES

Z. Zeledon, C. Lao, X. Gamisans, M. Solé y F.X.C. de las Heras
Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals (UPC)
Av. Bases de Manresa, 61-73. 08240-Manresa
xavierg@emrn.upc.es

RESUMEN

Muchos geocientíficos creen que en este siglo, el agua pasará a convertirse en un recurso natural de coste similar al petróleo. La escasez de agua potable en muchas partes del mundo debe conducir a la comunidad científica a concentrar esfuerzos para encontrar medidas rigurosas de protección de las reservas naturales. Son muchos los estudios efectuados hasta la fecha para la obtención de materiales adsorbentes destinados a la eliminación de microcontaminantes en aguas residuales o en suelos. Aun así, no existe un material apto para una amplia gama de concentraciones y tipos de contaminantes (metales y orgánicos), que sea de bajo costo y elevada durabilidad.

El objetivo de este estudio es el de determinar las características de un material geológico, concretamente leonardita, para su uso potencial en remediación de aguas residuales y acuíferos. La leonardita es un carbón inmaduro con un elevado contenido de ácidos húmicos. Estos ácidos son los que confieren a dicho material buenas perspectivas para su uso en ingeniería ambiental.

Los estudios de caracterización efectuados han sido diversos e incluyen: análisis elemental, determinación de la superficie específica y de la porosidad del material mediante el método BET, caracterización de la estructura química del material mediante técnicas no destructivas (XANES i XPS), además de otros parámetros físicos. Los resultados han sido comparados con otros materiales y permiten constatar que la leonardita presenta características similares a otros materiales adsorbentes de uso más habitual como el carbón activo o la bentonita entre otros.

Finalmente se han efectuado estudios preliminares de adsorción de metales pesados (en concreto para el cadmio), en un amplio rango de concentraciones. Las capacidades máximas de adsorción observadas, así como las propiedades cinéticas del material permiten augurar buenos resultados para otras tipologías de contaminantes.

1. INTRODUCCIÓN

La leonardita es un carbón inmaduro, altamente oxidado con un contenido elevado de sustancias húmicas (principalmente ácidos húmicos). Los ácidos húmicos son macromoléculas de elevado peso molecular y estructura compleja que presentan

grupos funcionales diversos (carboxilo, hidroxilo, etc). Debido a la presencia de estos grupos funcionales, los ácidos húmicos son capaces de formar complejos estables con iones metálicos (Livens 1991).

Los metales pesados están presentes en muchas aguas residuales industriales y representan un gran problema ambiental debido a su toxicidad. Los procedimientos tradicionales de tratamiento de aguas residuales industriales para la eliminación de estos metales incluyen precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, adsorción, etc. Debido al elevado coste de estos tratamientos, en la actualidad se están estudiando tecnologías alternativas basadas en la adsorción mediante la utilización de adsorbentes de bajo coste (lignina, carbón, biomasa, etc.) (Bailey 1999). La leonardita se presenta pues como un material potencialmente útil para la eliminación de este tipo de contaminantes en aguas y suelos.

En este trabajo se han determinado algunas características de este material que son relevantes para su utilización como adsorbente. También se presentan los resultados obtenidos en estudios de la eliminación de cadmio de soluciones acuosas.

2. METODOLOGIA

Caracterización de la leonardita

La determinación de la superficie específica se ha realizado con un equipo MICROMERITICS modelo ASAP 200 en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Las determinaciones de la densidad real, grado de acidez y grupos funcionales carboxílicos y fenólicos se han llevado a cabo siguiendo los procedimientos estándar descritos por Tan 1996.

Adsorción de cadmio

El estudio cinético de la adsorción de cadmio mediante leonardita tiene por objetivo determinar el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio del proceso de adsorción. Para ello, 200 mg de leonardita se añaden a erlenmeyers que contienen 200 mL de una solución de Cd (II) de 5 ppm y se mantienen en agitación continua a una temperatura de 25° C. Después de varios intervalos de tiempo (10, 30 y 60 minutos, 2, 24 y 48 horas) se extrae una muestra de la solución para determinar el Cd(II) que queda en solución. Las determinaciones del metal se realizan por espectroscopía de adsorción atómica (AAS) utilizando un espectrofotómetro Varian AA-1275.

Para la determinación de la capacidad máxima de adsorción de la leonardita, se utilizaron soluciones de Cd(II) de concentraciones variables (de 1 a 500 ppm) con una concentración constante de adsorbente (1 g/L). Después de un tiempo de contacto de 2 horas, se determinó el metal residual en solución. Para cada concentración se calculó la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa de adsorbente según la ecuación:

$$q = (C_i - C_e) \frac{V}{m}$$

Ci y Ce son las concentraciones (mg/L) inicial y final (equilibrio) del metal en la solución, V (L) es el volumen de solución utilizado y m (g) es la masa de leonardita. Representando este parámetro frente la concentración de equilibrio (Ce) se obtiene la isoterma de adsorción que permite determinar la capacidad máxima de adsorción para este metal.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de la leonardita

Las formaciones geológicas del Cretácico de Torrelapaja (Aragón) pertenecen a la facies Utrillas y contienen leonardita. La facies Utrillas pertenece a la Sierra del Maestrazgo y está localizada entre la Cordillera Ibérica y la Cordillera Costera Catalana. Los lignitos se depositaron durante el Albiense Medio (Cretácico inferior, 105 Ma) en áreas proximales de un estuario deltaico (Querol et al., 1992). La fracción húmica de la leonardita que se caracterizó fue extraída mediante NaOH 0.1 mol/dm³ de acuerdo con el método descrito por del Río y Hatcher (1996).

En la tabla 1 se muestran los resultados correspondientes a la determinación de los parámetros evaluados. También se presenta la composición elemental y el porcentaje de ácidos húmicos (Olivella 2002). El área superficial del material estudiado es inferior a la de los carbones activos utilizados habitualmente como adsorbentes en los tratamientos de aguas. Sin embargo, la leonardita presenta una concentración elevada de grupos funcionales ácidos (carboxílicos y fenólicos) que representan posibles puntos de intercambio iónico o de formación de complejos con iones metálicos. Jia y Thomas (2000) muestran que el aumento del número de grupos funcionales ácidos en la superficie de carbones activados, provocada por oxidación química de los mismos, disminuye su superficie específica pero aumenta la capacidad de interacción con los metales.

Superficie específica (BET) (m²/g)	19.88
Densidad real (g/mL)	1.677
Grado de acidez (meq/g)	5.20
Grupos COOH (meq/g)	3.121
Grupos OH (meq/g)	2.078
Ácidos húmicos (%)	79.0
Análisis elemental (%)	
C	55.2
H	3.4
N	0.8
O	38.1
S	2.4

Tabla 1. Caracterización de la leonardita

Uno de los elementos más destacables por su abundancia en la leonardita, respecto al resto de carbones, es el azufre. El estudio de la polifuncionalidad del S en las sustancias húmicas presentes en los carbones se ha llevado a cabo mediante distintas técnicas de caracterización estructural. Para abordar su elucidación se han utilizado métodos no destructivos como los proporcionados por las técnicas espectroscópicas de rayos X, (eg: XANES).

Según la técnica XANES, las formas oxidadas del azufre (40.9% de sulfato y 23.2% de sulfonato), predominan sobre las formas total o parcialmente reducidas (7.1% de azufre polisulfídico, 4.0% elemental, 20.1% tiofénico y 4.7% sulfóxido). Esto corrobora que la leonardita es un carbón altamente oxidado en la naturaleza.

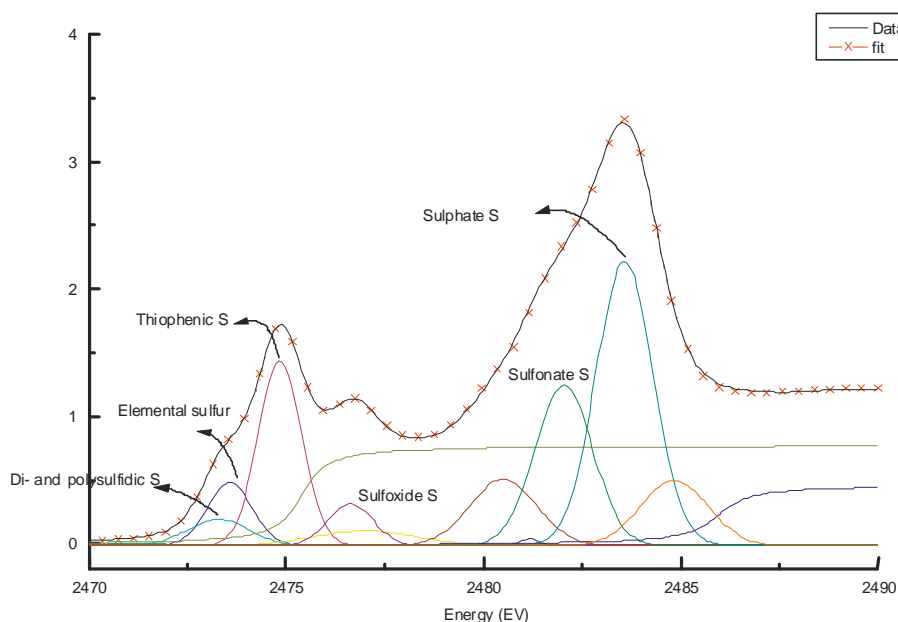


Figura 1: Deconvolución del espectro XANES para obtener las funcionalidades del azufre de la leonardita

Adsorción de cadmio

La Figura 2 muestra la cinética de eliminación de cadmio de una solución de 5 ppm del metal y una concentración de leonardita de 1g/L. Como se puede observar se trata de un proceso rápido, de manera que la eliminación del metal se produce prácticamente durante los primeros 60 minutos produciéndose una eliminación de un 80% durante los primeros 15 minutos. A partir de las 2 horas, la concentración de metal en solución se mantiene constante y por tanto se toma este tiempo de contacto como tiempo de equilibrio para la determinación de la isoterma de adsorción.

La Figura 3 muestra la capacidad de adsorción del material para el metal cadmio ($q = \text{mg de metal adsorbido por gramo de adsorbente}$) frente a la concentración en el equilibrio (C_e). El estudio de estos datos mediante el modelo de Langmuir, permite calcular la capacidad máxima de adsorción del metal que es de 50 mg de metal por g de adsorbente. La comparación de este valor con los obtenidos para la eliminación de este

metal en otros trabajos realizados con distintos adsorbentes (Bailey 1999) permite concluir que la leonardita se presenta como un buen material para la eliminación de metales de aguas contaminadas.

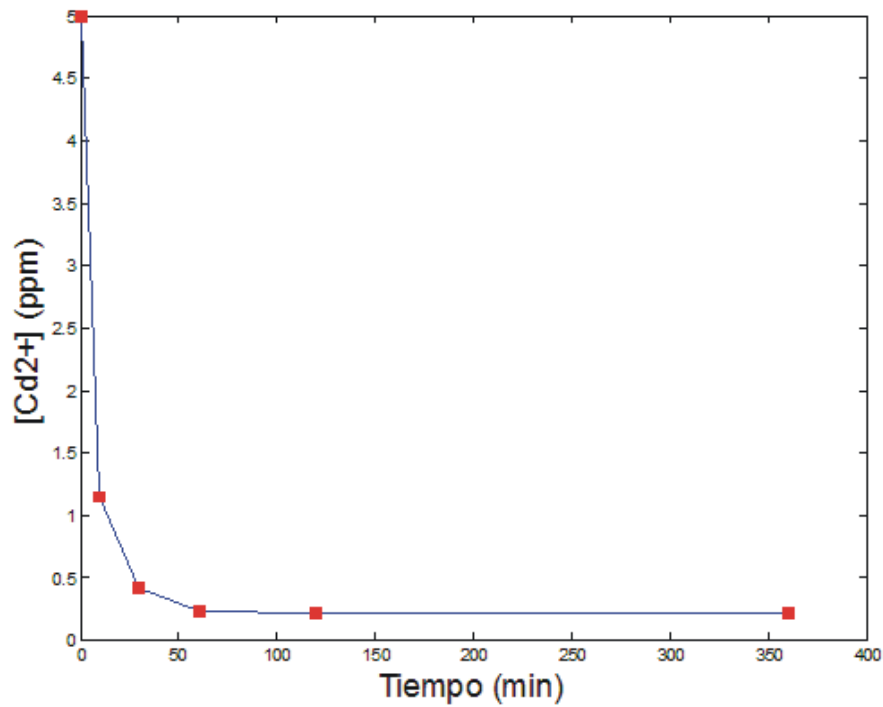


Figura 2. Cinética de adsorción para una concentración de cadmio de 5 ppm

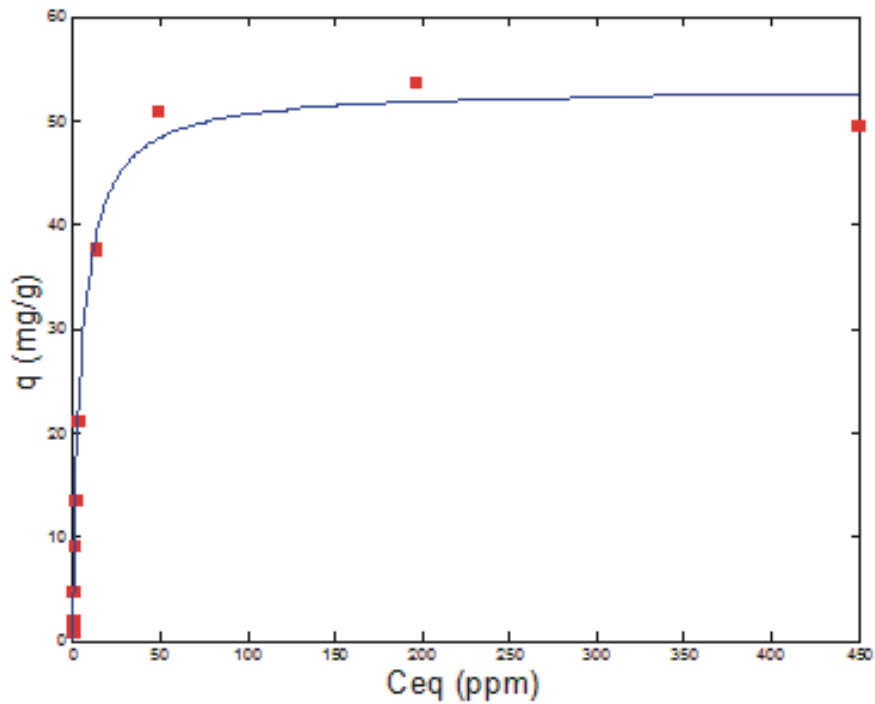


Figura 3: Isoterma de equilibrio para la adsorción de cadmio en discontinuo

4. BIBLIOGRAFÍA

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33: 2469-2479.

del Río, J.C. y Hatcher, P.G. (1996) In: Gaffney, J.S., Marley, N.A., Clark, S.B. (Eds.). *Humic and Fulvic acids. Isolation, structure and environmental role*, ACS Symposium series 651, American Chemical Society, Washington DC, p.78.

Jia Y.F. and Thomas K.M. (2000) Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon. *Langmuir* 16:1114-1122.

Livens F. R. (1991). Chemical reactions of metals with humic material. *Environmental Pollution* 70: 183 – 208.

Malik D J, Strelko V, Streat M y Puziy A M (2002). Characterisation of novel modified active carbons and marine algal biomass for selective adsorption of lead. *Water Research* 36: 1527-1538.

Olivella M A, del Rio JC, Palacios J, Vairavamurthy A M y de las Heras F.X.C (2002). Characterization of humic acid from leonardite coal: an integrated study of PY-GC-MS, XPS and XANES techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63: 59-68

Querol, X, Salas, R., Pardo, G. y Ardevol, L. (1992) Albian coal - bearing deposits of the Iberian Range, NE Spain. *Bull. Geol. Soc. Am., Spec. Papers* 267, 193-208

Tan, K.H. (1996) *Soil sampling, preparation, and analysis*. Marcel Dekker, New York, Basel.