

## CAPÍTULO VIII - 12. ADSORCIÓN

### ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEORICOS .....</b>	<b>2</b>
2.1. ETAPAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	2
2.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN .....	2
2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	3
2.4. FACTORES QUE AFECTAN EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN .....	5
2.5. CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN .....	10
<b>3. CARACTERÍSTICAS DEL CARBÓN ACTIVADO .....</b>	<b>11</b>
<b>4. UTILIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO EN POLVO (CAP) .....</b>	<b>15</b>
4.1. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE PUNTOS DE ADICIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO (CAP) ....	15
4.2. UTILIZACIÓN DE CAP .....	17
<b>5. SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR (CAG) .....</b>	<b>19</b>
5.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA COLUMNA DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR .....	19
5.2. TIPOS DE SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR .....	21
5.3. FACTORES QUE INCIDEN SOBRE LA EFICIENCIA DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN .....	24
5.4. CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA .....	29
5.5. ENSAYOS PARA DEFINIR LOS PARÁMETROS DE DISEÑO DEL SISTEMA.....	31
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>37</b>

## LISTA DE ILUSTRACIONES

### TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Constantes para la isoterma de adsorción de Freundlich para compuestos orgánicos (AWWA, 1990) .....	<b>14</b>
<b>Tabla 2.</b> Ventajas y desventajas de los puntos de adición de CAP en la planta .....	<b>16</b>
<b>Tabla 3.</b> Facilidad de adsorción de algunos tipos de compuestos orgánicos .....	<b>30</b>
<b>Tabla 4.</b> Utilización de carbón activado para algunos tipos de compuestos (EPA, 1990) .....	<b>31</b>

## FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Gráfico con la isoterma de Freundlich.....	<b>4</b>
<b>Figura 2.</b> Posibles puntos de adición de CAP .....	<b>17</b>
<b>Figura 3.</b> Esquema de la zona de transferencia de masa en una columna rellena con carbón activado. (A) Columna con zona de transferencia de masa, (B) Columna sin zona de transferencia de masa .....	<b>19</b>
<b>Figura 4.</b> Curva de fuga o de ruptura (breakthrough curve) para una sustancia única y adsorbible ...	<b>20</b>
<b>Figura 5.</b> Esquema de disposición de las unidades de carbón activado granular .....	<b>22</b>



## **1. INTRODUCCIÓN**

El fenómeno de adsorción fue observado por primera vez para los gases en 1773 y poco después (1785) para soluciones (Kraemer, 1930). Durante muchos años, la adsorción se empleó en la elaboración de alimentos y bebidas para la decoloración de soluciones, por ejemplo en la clarificación de melazas. Actualmente debido al creciente nivel de exigencia en la calidad del agua de consumo, la adsorción ha encontrado también aplicaciones muy importantes en el tratamiento de agua.

Este fenómeno tiene lugar en diferentes procesos y operaciones. Por ejemplo, los flocs generados durante la coagulación/floculación mediante la adición de hidróxido de aluminio o cloruro férrico adsorben las moléculas que producen color y los compuestos que pueden reaccionar con cloro para formar trihalometanos. Algunos pesticidas, también pueden quedar adsorbidos sobre partículas coloidales de arcilla que sean a su vez removidas por coagulación/floculación.

El carbón activado puede utilizarse para adsorber moléculas que causan problemas de sabor, olor y color, así como problemas de mutagenicidad y toxicidad. Asimismo la utilización de resinas específicas puede ser un método eficiente para la remoción de moléculas orgánicas particulares. Dada la importancia creciente de la adsorción con carbón activado en el tratamiento de agua, este punto se orientará fundamentalmente a esa aplicación.

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS

En algunos procesos de tratamiento de agua, se produce la transferencia de compuestos disueltos en la fase líquida hacia otra fase, generalmente sólida. Esta transferencia puede implicar en general dos mecanismos: absorción y adsorción. La absorción puede clasificarse como un fenómeno de volumen. En ella las moléculas o átomos de una fase se entremezclan en forma casi uniforme con los átomos o moléculas de la segunda fase.

Por su parte, la adsorción se clasifica como un fenómeno de superficie. La adsorción de una sustancia implica la acumulación de sus moléculas en una interfase constituida por un líquido y un sólido o bien por un gas y un sólido. La sustancia que se acumula o adsorbe en la interfase se denomina adsorbato. El sólido sobre el cual se produce la adsorción se denomina adsorbente.

Las reacciones de adsorción pueden deberse a un espectro amplio de fenómenos físicos y químicos, y generalmente se clasifican en tres tipos principales: de intercambio iónico, de origen químico o de tipo físico. La adsorción por intercambio iónico se debe a la atracción electrostática entre iones adsorbato en solución y puntos de la superficie adsorbente cargados eléctricamente. La adsorción química da lugar a la formación de una capa monomolecular de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, originada generalmente en fuerzas de valencia residual correspondientes a las moléculas de superficie. Por último, la adsorción física se debe a la condensación molecular del adsorbato en los conductos capilares del sólido adsorbente. A pesar de esta clasificación, debe tenerse en cuenta que en las aplicaciones prácticas todos los mecanismos de adsorción normalmente ocurren en forma simultánea.

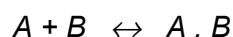
### 2.1. ETAPAS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción consiste esencialmente en tres etapas consecutivas: difusión en película, difusión en poro y reacción de adsorción. El adsorbato pasa a través de la película de fluido sobre el material adsorbente para llegar a su superficie (difusión en película). A continuación, el adsorbato circula a través de los poros del adsorbente (difusión en poros). Finalmente, el adsorbato queda ligado a la superficie del adsorbente (reacción de adsorción).

A fin de poder diseñar unidades de adsorción que pongan en contacto sistemas sólido/fase líquida, prediciendo sus condiciones operativas, es necesario conocer tanto el equilibrio de la reacción de adsorción como su cinética.

### 2.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

La adsorción de moléculas puede representarse como una reacción química:



donde  $A$  representa al adsorbato,  $B$  al adsorbente, y  $A \cdot B$  los compuestos adsorbidos. Los adsorbatos quedan retenidos sobre la superficie de la interfase debido a diferentes tipos de fuerzas químicas como por ejemplo los puentes de hidrógeno, interacciones dipolares, y las fuerzas de van der Waals. Si la reacción es reversible, como en el caso de muchos compuestos adsorbidos sobre carbón activado, las moléculas continúan acumulándose sobre la superficie hasta que la velocidad de la reacción expresada por la ecuación de izquierda a derecha (adsorción) equilibra la velocidad de la reacción inversa (desorción). Una vez alcanzado este punto, se produce el equilibrio y cesa la adsorción.

## 2.3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una de las características más importantes de un adsorbente es la cantidad de adsorbato que puede acumular sobre su superficie. La curva de equilibrio entre la cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente ( $q_e$ ) y la concentración de adsorbato en la solución ( $C_e$ ) descrita a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Existen diferentes modelos matemáticos que describen esta función, aquí se presentan las dos ecuaciones más utilizadas en aplicaciones de tratamiento de agua: Freundlich y Langmuir.

### *Ecuación de Freundlich*

La ecuación de Freundlich tiene la forma:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

Donde:

$q_e$  = cantidad de adsorbato por unidad de adsorbente

$C_e$  = concentración de adsorbato en la solución

$K$  y  $n$  = constantes

Este modelo es de tipo empírico y resulta de gran utilidad ya que describe en forma ajustada la mayoría de los datos de sistemas de adsorción sólido/líquido. Para facilitar su uso, la ecuación puede linealizarse, adquiriendo la forma:

$$\log q_e = \log K + 1/n (\log C_e) \quad (2)$$

Los parámetros  $q_e$ , con unidades de masa de adsorbato/masa de adsorbente o bien moles de adsorbato/masa de adsorbente, y  $C_e$ , con unidades de masa/volumen o bien moles/volumen, representan las concentraciones de equilibrio en la superficie del adsorbente y en la solución respectivamente. Los términos  $K$  y  $n$  son constantes, cuyas unidades quedarán determinadas por las unidades de  $q_e$  y  $C_e$ . A pesar de que la ecuación de Freundlich surgió en forma empírica, con posterioridad se desarrolló una teoría de adsorción que conduce a esta misma ecuación (Halsey y Taylor, 1947).

En la ecuación de Freundlich, la constante  $K$  está relacionada básicamente con la capacidad de adsorción del adsorbente respecto del adsorbato, mientras que  $1/n$  es una función de intensidad de las fuerzas de adsorción, es decir de la afinidad que existe entre

el adsorbato y el adsorbente. Para valores fijos de  $C_e$  y  $1/n$ , cuanto mayor el valor de  $K$ , mayor será la capacidad de  $q_e$ . A su vez, para valores fijos de  $K$  y  $C_e$ , cuanto menor sea el valor de  $1/n$ , mayor será la intensidad de la adsorción. Cuando  $1/n$  se hace muy pequeño, la capacidad de adsorción tiende a independizarse de  $C_e$  y el gráfico de la isoterma se aproxima entonces a la horizontal. En este caso, el valor de  $q_e$  llega entonces a ser prácticamente constante y la isoterma se denomina irreversible. Por el contrario, si el valor de  $1/n$  es grande, las fuerzas de adsorción son débiles, y el valor de  $q_e$  cambia sensiblemente para pequeños cambios de  $C_e$  (Figura 1).

Es importante recordar que esta ecuación es válida en el rango de concentraciones para el cual el adsorbente aún no ha alcanzado la saturación. Una vez superado este punto la ecuación pierde validez ya que  $q_e$  adopta un valor constante e independiente de  $C_e$ . Esta consideración debe tenerse en cuenta cuando se desea extrapolar la curva de equilibrio para rangos de concentración que no se ensayaron.

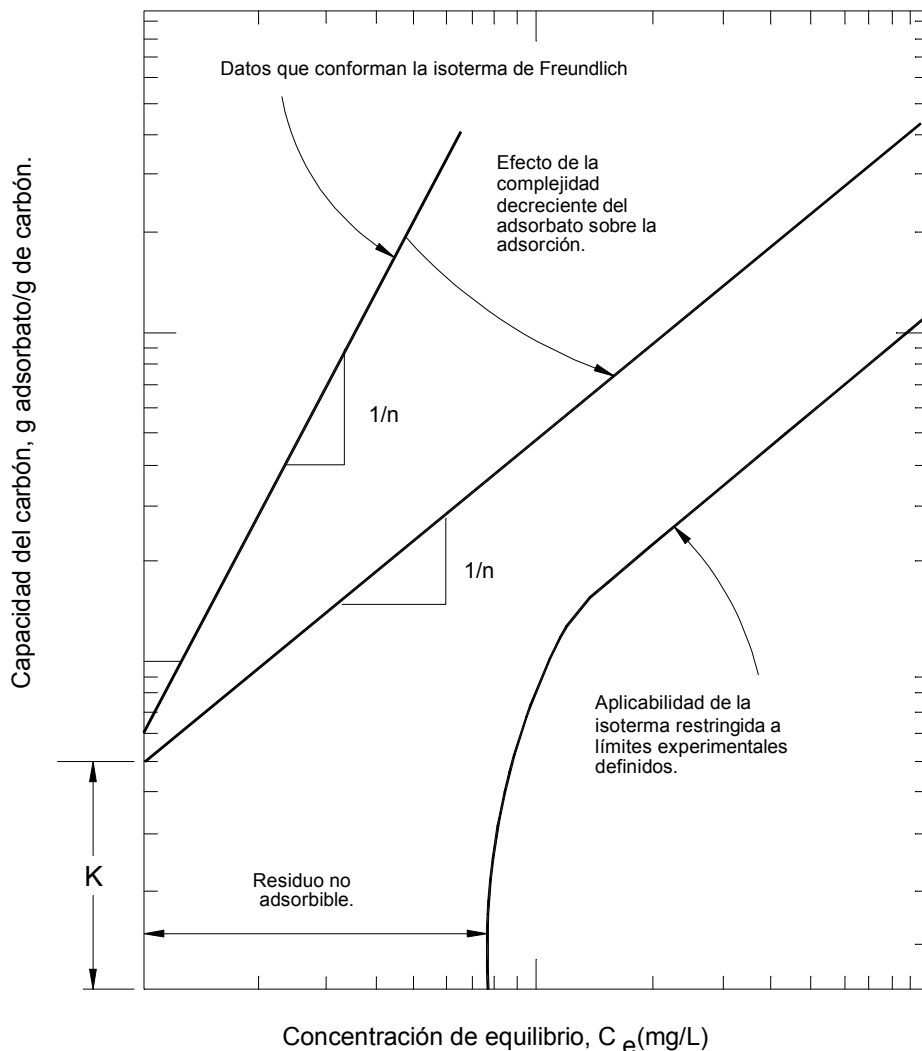


Figura 1. Gráfico con la isoterma de Freundlich

Ecuación de Langmuir

$$q_e = q_{max} b C_e / (1 + b C_e) \quad (3)$$

Donde:

$b$  y  $q_{max}$  = Constantes

La ecuación de Langmuir tiene una base teórica muy sólida. La constante  $q_{max}$  corresponde a la concentración superficial cubierta por una monocapa y representa el valor máximo de  $q_e$  que puede ser alcanzado a medida que  $C_e$  se incrementa. La constante  $b$  está vinculada a la energía de adsorción y se incrementa a medida que las fuerzas de adsorción crecen. Los valores de  $q_{max}$  y  $b$  pueden determinarse a partir de la graficación de la ecuación linealizada:

$$1/q_e = (1/q_{max} b C_e) + 1/q_{max} \quad (4)$$

$$C_e/q_e = (1/q_{max} b) + C_e/q_{max} \quad (5)$$

A pesar de su firme desarrollo teórico, la ecuación de Langmuir muchas veces no llega a describir los datos experimentales de sistemas sólido/líquido con la misma justeza que la ecuación de Freundlich. Generalmente los valores de  $q_{max}$  y  $C_e$  no son perfectamente constantes a lo largo del rango de concentraciones de interés. Posiblemente una de las razones para este comportamiento sea que uno de los supuestos básicos para el desarrollo de la ecuación es la homogeneidad de la superficie del adsorbente mientras que en la práctica la superficie es generalmente heterogénea. Otro motivo del apartamiento del comportamiento ideal descrito por la ecuación es la interacción entre las moléculas adsorbidas; ya que entre los supuestos básicos del desarrollo teórico del modelo se encuentra la ausencia de interacción.

## 2.4. FACTORES QUE AFECTAN EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Entre los factores principales que afectan la forma de la isoterma de adsorción se incluyen:

- Superficie total del adsorbente.
- Naturaleza del adsorbato.
- Características químicas de la superficie adsorbente.
- pH.
- Temperatura.
- Competencia de adsorbatos.
- Reversibilidad de la adsorción.

### **Superficie del adsorbente**

Dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, la magnitud de adsorción alcanzable por unidad de masa de adsorbente dependerá de su superficie específica. La superficie específica puede definirse como la fracción de la superficie total que está disponible para la adsorción por unidad de volumen de adsorbente; mientras que la superficie total resulta de la suma de la superficie externa de las partículas más la superficie interna correspondiente a los poros. De este modo, en términos generales puede afirmarse que la cantidad de adsorción que tiene lugar por unidad de peso de adsorbente es mayor cuanto más finamente dividido está el sólido y más poroso es el mismo.

A modo de ejemplo, se puede citar el caso de una partícula sólida con forma cúbica de 1 cm de lado, la cual presenta una superficie total de 6 cm<sup>2</sup>. Si este volumen sólido se subdivide en partículas cúbicas de 0,01 cm de lado, su superficie total aumenta a 600 cm<sup>2</sup>. Si la subdivisión continúa aún más allá, hasta partículas cúbicas de 0,001 cm de lado, la superficie total del mismo volumen aumenta a 6000 cm<sup>2</sup>. Mediante la fragmentación de la partícula inicial hemos pasado de una superficie específica de 6 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> a una de 6000 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. En consecuencia, si el mecanismo de adsorción tiene lugar sobre la superficie externa de un material adsorbente no poroso, el diámetro de la partícula adsorbente ejerce un gran efecto sobre el grado de adsorción registrado. En este caso, la adsorción debería incrementarse en función inversa de la primera potencia del diámetro de las partículas para una masa dada de adsorbente.

Por otra parte, en el caso de materiales adsorbentes porosos tales como el carbón activado, donde la mayor proporción de la superficie específica se encuentra ubicada en los poros del interior de las partículas, la capacidad de adsorción del material debería permanecer relativamente independiente del diámetro de la partícula. Sin embargo, cuando se fracturan las partículas de carbón activado creándose otras de menor tamaño, llegan a abrirse algunos poros muy pequeños, frecuentemente cerrados, que pasan a aportar superficie de adsorción disponible. De este modo, puede llegar a observarse también en este caso, una cierta dependencia entre la disminución del tamaño de la partícula y el incremento de la capacidad de adsorción en el equilibrio (Weber, 1972).

En un adsorbente poroso como el carbón activado, la máxima cantidad de sitios de adsorción del adsorbente es proporcional a la cantidad de superficie disponible en los poros a los que puede acceder el sorbato. La superficie específica del carbón activado puede variar entre unos cientos hasta 1500 m<sup>2</sup>/g. Sin embargo, no toda la superficie del adsorbente resulta accesible a los adsorbatos en medio acuoso.

Uno de los criterios importantes que determina la selección del tipo carbón activado a emplear está relacionado con la distribución del diámetro de poros en el carbón. Generalmente, cuando una proporción considerable de la superficie de adsorción disponible en el carbón corresponde a microporos con un diámetro menor a 2 nanómetros (nm), estos microporos son accesibles solamente para moléculas pequeñas. Por el contrario, cuando la mayor proporción de superficie de adsorción está localizada en poros con un diámetro superior a los 50 nm, la capacidad de adsorción de este carbón está principalmente dirigida a moléculas grandes. Este es un factor importante a tener en cuenta cuando se desea remover moléculas relativamente grandes como es el caso de las sustancias húmicas, generalmente presentes en cuerpos de agua superficial como resultado del contacto con vegetación.

### ***Naturaleza del adsorbato***

La solubilidad del adsorbato es una consideración de importancia al estimar la eficiencia de un sistema de adsorción. En general, puede preverse una relación inversa entre el grado de adsorción de un soluto dado y su solubilidad en el solvente del cual se desea separar. Cuanto mayor sea la solubilidad del sorbato en el solvente, en nuestro caso agua, menor será la tendencia a quedar adsorbido sobre el carbón activado. Por ejemplo, la presencia de algunos grupos químicos en la estructura de la molécula tales como hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), sulfónico ( $\text{SO}_3^-$ ) y carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) tenderán a incrementar la solubilidad del compuesto y por lo tanto disminuirán su nivel de adsorción. Por el contrario, la posibilidad de adsorber una molécula aumenta cuando ésta crece debido a la adición de grupos hidrofóbicos tales como por ejemplo:  $-\text{CH}_2-$ .

De igual forma, la polaridad de una molécula nos indica su tendencia a permanecer en solución. La polaridad de una molécula orgánica depende de la separación de cargas dentro de una misma molécula, la cual resulta eléctricamente neutra tomada en conjunto. Cuanto menos polar sea la molécula mayor es su afinidad por la superficie del carbón y por lo tanto mayor su grado de adsorción. Se ha observado que a medida que crece el nivel de ionización de moléculas pequeñas tales como ácidos orgánicos, por ejemplo ácido propiónico, succínico y caproico, disminuye su nivel de adsorción. Generalmente el pH del medio determina el grado de ionización de estos ácidos orgánicos. Siguiendo esta línea de comportamiento, para algunos compuestos de características anfóteras, es decir que pueden comportarse como ácido o base al mismo tiempo, se ha verificado que la máxima adsorción se registra en el punto isoeléctrico del compuesto (Weber, 1972).

Otro criterio general que puede tomarse en cuenta es que la solubilidad de una sustancia aumenta a medida que disminuye su tamaño molecular; por lo tanto, en general las moléculas de mayor peso molecular son más fácilmente adsorbidas que las menores. Esta correlación con la disminución de solubilidad es válida siempre que el aumento de tamaño de la molécula no le impida su entrada al poro. Debe tenerse en cuenta que a medida que el tamaño de la molécula crece, aproximándose al diámetro del poro, su velocidad de difusión hacia el interior de la partícula de carbón disminuye.

### ***Características químicas de la superficie adsorbente***

Las características químicas de la superficie del carbón inciden sobre la eficiencia de su comportamiento respecto de algunos sorbatos. Por ejemplo, algunas experiencias (Coughlin y Ezra, 1968) han demostrado que la oxidación enérgica de la superficie del carbón activado reduce su capacidad de adsorber compuestos aromáticos simples tales como fenol, nitrobenzeno, y sulfonato de benzeno entre otros. Por otra parte, la capacidad de adsorción del carbón activado para un determinado sorbato depende de su afinidad relativa respecto de la molécula que constituye el medio líquido, en este caso el agua. Por ejemplo, La afinidad de la superficie del carbón activado por los ácidos y bases débiles es una función importante del pH del medio.

### ***pH***

El grado de adsorción que se puede registrar de un adsorbato presente en una solución depende de su pH. En primer lugar, dado que los iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y los hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) se adsorben con intensidad, la adsorción de otro tipo de iones se ve afectada por el pH de la solución. Además, como se mencionó anteriormente, en la medida en que el pH gobierna el grado de ionización de un compuesto, afecta su adsorción.

En general se observa que la adsorción de compuestos orgánicos típicos se ve incrementada a menores valores de pH. En muchos casos, esto se puede deber a la neutralización de cargas negativas sobre la superficie del carbón debido a la concentración creciente de iones hidrógeno ( $H^+$ ), habilitando de este modo más superficie activa del carbón. Este efecto varía con el tipo de carbón ya que las cargas superficiales del mismo dependen de la composición de las materias primas y de las técnicas de activación.

### **Temperatura**

En principio, las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas, por lo tanto, el grado de adsorción generalmente aumenta a medida que la temperatura decrece. Sin embargo, las variaciones habituales de temperatura que se registran en sistemas de tratamiento de agua no alteran en forma significativa el proceso de adsorción.

### **Competencia de adsorbatos**

Cuando se pone en contacto un material adsorbente con una solución compleja de adsorbatos, éstos compiten entre sí para ubicarse en los sitios disponibles que ofrece el adsorbente. Esta circunstancia es importante en el tratamiento de agua de bebida ya que la mayoría de los compuestos que se desea remover por adsorción se encuentran generalmente presentes en solución junto con otros compuestos también adsorbibles. Como consecuencia, generalmente la dosis requerida de carbón activado para eliminar un adsorbato específico resulta mayor cuando existe competencia de adsorbatos, ya que parte del adsorbente es ocupada por moléculas competidoras.

La importancia de la competencia de adsorbatos depende de factores tales como:

- La intensidad de las fuerzas de adsorción entre las moléculas competidoras y el adsorbente.
- La concentración de estas moléculas.
- El tipo de carbón activado.

Por ejemplo, algunos investigadores (Herzing y otros, 1977) observaron que la presencia de 10 mg/L de sustancias húmicas causaba aproximadamente un 90% de reducción en la capacidad de remover geosmina, un compuesto que le transfiere al agua un olor desagradable. Sin embargo, otros autores (Lalezary y otros, 1986) encontraron una reducción mucho menor trabajando con una sustancia húmica diferente. Recientemente, (Kilduff y otros, 1998) han estudiado la disminución de la capacidad de adsorción del carbón activado frente a un compuesto orgánico sintético típico como el tricloroetileno (TCE) cuando el adsorbente se expone con anterioridad a ácidos húmicos. Los resultados de esta última investigación indicaron que cuanto menor era el tamaño molecular correspondiente a los ácidos húmicos adsorbidos previamente mayor era la disminución de la capacidad de adsorción de TCE verificada.

En las fuentes de agua subterráneas y especialmente en las superficiales la variabilidad de materia orgánica presente es muy amplia, por lo tanto, el efecto de la competencia de adsorbatos sobre la dosis de carbón requerida puede tener efectos muy disímiles. Otra consecuencia de la competencia de adsorbatos puede ser que en algún momento, la concentración de un compuesto determinado resulte mayor a la salida de la columna de carbón activado que en la alimentación. Una situación como ésta puede darse debido al

desplazamiento de un compuesto previamente adsorbido por otro que tenga mayor afinidad por el material adsorbente. Algunos autores (Thacker y otros, 1984) han observado este efecto de desplazamiento luego de adicionar diclorofenol (DCF) a un lecho adsorbente saturado con dimetilfenol (DMF). Las concentraciones de dimetilfenol a la salida del lecho resultaron aproximadamente 50% superiores a las de la alimentación. Una forma de evitar este problema cuando se opera una columna adsorbente es seguir la calidad del efluente en función de la concentración del compuesto cuya concentración se desea controlar, y regenerar el lecho cuando la concentración del efluente supera el umbral aceptable.

Si bien se han desarrollado modelos matemáticos que describen la adsorción competitiva adoptando simplificaciones similares a las de Langmuir, no siempre es posible aplicarlos o bien los resultados que se obtienen pueden no coincidir con la realidad. En general es conveniente recurrir al ensayo experimental del carbón activado a utilizar con el agua natural a tratar para poder cuantificar el efecto de adsorción competitiva.

### ***Reversibilidad de la adsorción***

La adsorción de muchos compuestos es reversible. Por lo tanto, el compuesto adsorbido puede ser desorbido del carbón activado por el efecto de desplazamiento causado por otros compuestos, tal como se indicó en el punto anterior, o bien por la disminución de la concentración de entrada. Muchos de los principales factores que afectan la desorción de adsorbatos cuando disminuye la concentración de la alimentación son justamente aquellos que favorecen la adsorción en condiciones de concentración de entrada elevadas:

- La velocidad de difusión del adsorbato: Cuanto más rápidamente difunde la molécula desde el interior del poro de carbón hacia el medio líquido más se nota el efecto de desorción, lo cual se expresa generalmente por medio de un valor de coeficiente de difusión mayor.
- La cantidad de adsorbato acumulado: Cuanto mayor sea la cantidad de adsorbato retenida en el material adsorbente, mayor será el gradiente de concentraciones entre la superficie del carbón activado y el medio líquido y por lo tanto la desorción de este compuesto aumentará.
- La intensidad de las fuerzas de adsorción: Cuanto menor sea la intensidad de estas fuerzas, más fácilmente se desorberá el adsorbato.
- El tamaño de partícula del carbón activado: A medida que disminuye el tamaño de la partícula del carbón se facilita el efecto de desorción.

Un ejemplo de compuestos cuya adsorción es reversible son los compuestos orgánicos volátiles ya que resultan débilmente adsorbidos sobre el carbón activado y difunden con rapidez. Asimismo se ha observado una respuesta de desorción importante de cloroformo y de 1,2 dicloroetileno frente a la disminución de la concentración de entrada (Symons, 1972).

## 2.5. CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN

El transporte de un compuesto desde la solución al sitio de adsorción ubicado en el interior de los poros del material adsorbente involucra varias etapas:

- 1). Difusión a través de la película de fluido que rodea a la superficie de la partícula de adsorbente. En esta fase el adsorbato debe pasar a través de la película de agua que rodea a la partícula por medio de difusión molecular. La distancia de transporte, y por lo tanto el tiempo requerido para esta etapa viene dado por el régimen de flujo que rodea a la partícula, cuanto mayor sea la turbulencia, más corta será esa distancia.
- 2). Difusión hacia el interior del poro donde se encuentran los sitios de adsorción disponibles. Luego de atravesar la película de fluido alrededor de la partícula, el adsorbato debe movilizarse a través de los poros del adsorbente para alcanzar los puntos de adsorción disponibles. El transporte del adsorbato hacia el interior de la partícula puede tener lugar por difusión molecular a través de la solución que llena el poro (difusión en poro) o bien por difusión a lo largo de la superficie del adsorbente (difusión superficial) luego de que la adsorción tiene lugar.
- 3). Adsorción propiamente dicha. Luego de que el sorbato concluye su viaje hacia un punto de adsorción disponible se forman uniones entre el sorbato y el adsorbente. Esta etapa es muy rápida si la adsorción es física, y en ese caso es muy probable que la velocidad de desaparición del adsorbato de la solución a tratar, esté controlada por la velocidad de algunas de las etapas de difusión precedentes. En cambio, si la adsorción involucra alguna reacción química, la reacción puede ser más lenta que las etapas de difusión y por lo tanto puede controlar la velocidad del proceso en su conjunto.

Cada una de estas etapas puede afectar la velocidad del proceso de adsorción, y como normalmente sucede en los procesos que tienen lugar en serie, la etapa más lenta es la que controla la velocidad general del fenómeno.

Cuando se trabaja con sistemas de adsorción en régimen turbulento, el control de la velocidad de adsorción de algunas moléculas que se desea eliminar del agua de bebida generalmente se atribuye a una combinación de la difusión a través de la película de fluido alrededor de la partícula y la difusión en el poro del adsorbente. Por otra parte, tanto el tamaño de la molécula como el diámetro de la partícula de adsorbente tienen importancia en la velocidad de adsorción. La velocidad de difusión hacia el interior de la partícula disminuye a medida que el tamaño molecular del sorbato aumenta. Por lo tanto, se requiere más tiempo para remover sustancias húmicas de gran peso molecular que moléculas más pequeñas como derivados fenólicos, por ejemplo.

Resumiendo, la velocidad de adsorción:

- Varía en forma inversa con el diámetro de la partícula si el mecanismo que controla el transporte de adsorbato es la difusión en poro.
- Aumenta con el incremento de la concentración de adsorbato (solute).
- Disminuye con pesos moleculares crecientes del adsorbato (solute) si el mecanismo que controla la velocidad del proceso es la difusión en poro.
- Aumenta con valores de pH decrecientes debido al cambio en las cargas superficiales del carbón.

### 3. CARACTERÍSTICAS DEL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado puede fabricarse a partir de una amplia variedad de materiales, tales como por ejemplo madera, productos residuales de origen vegetal, cáscaras de coco o de cacao, aserrín, lignito o carbón bituminoso. El proceso de obtención del carbón activado incluye dos etapas: carbonización de la materia prima y activación del carbón.

La primera etapa, denominada carbonización o pirólisis, tiene por objetivo transformar el material inicial en carbón y se realiza en ausencia de aire y a una temperatura que generalmente no supera los 700°C. La segunda etapa, conocida como activación u oxidación, está destinada a desarrollar la estructura porosa interna mediante el empleo de una atmósfera conformada por gases tales como vapor de agua o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a temperaturas que pueden variar en un rango muy amplio (315-925°C).

A través del proceso de activación, la superficie interna del carbón activado resulta cubierta de grupos funcionales orgánicos tales como carboxilos, quinónicos, fenólicos, peróxidos cíclicos u otros, que atraen a compuestos específicos presentes en el solvente. De este modo, sobre la superficie del carbón activado se alcanza una concentración de sorbato mucho mayor que la existente en el medio solvente. La eficiencia del carbón activado se ve afectada por una serie de factores como por ejemplo la superficie interna del carbón, el tamaño de las partículas, el diámetro interno de los poros y el pH del agua.

#### ***Parámetros para definir la capacidad de adsorción del carbón:***

Se han desarrollado algunos parámetros que permiten caracterizar la capacidad de adsorción de un carbón dado. Por ejemplo, el índice de fenol se emplea para definir la capacidad del carbón de eliminar productos que provocan problemas de olor y sabor. El índice de yodo describe la capacidad del carbón activado para adsorber sustancias de bajo peso molecular, donde intervienen microporos con un radio efectivo de menos de 2 µm. Asimismo, el índice de melazas refleja la capacidad del carbón para adsorber sustancias con alto peso molecular, siendo el rango de poros utilizable el que oscila entre 1 y 50 µm. En términos generales, los carbones con índice de yodo elevado serán más eficientes en la adsorción de contaminantes orgánicos de bajo peso molecular, mientras que para índices de melaza altos se observará mayor eficiencia en la remoción de contaminantes de alto peso molecular.

#### ***Superficie:***

La superficie total del carbón consiste en la suma de la superficie externa más la superficie interna, la cual contiene la mayor proporción de los sitios de adsorción. En general el fabricante del carbón activado suministra datos típicos de la superficie del carbón a través de la superficie BET. Este parámetro se determina a través de la isoterma de adsorción para moléculas gaseosas de nitrógeno, y analizando luego los datos por medio de la ecuación de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), para definir la cantidad de nitrógeno necesaria para formar una monocapa completa de moléculas de nitrógeno sobre la superficie del carbón. Multiplicando la superficie ocupada por cada molécula de nitrógeno (0,162 nm<sup>2</sup> por molécula de N<sub>2</sub>) por el número de moléculas presente en la monocapa se obtiene la superficie BET.

Como la molécula de nitrógeno es muy pequeña, puede ingresar a poros que son inaccesibles para adsorbatos de mayor tamaño. Esto significa que en una aplicación práctica de tratamiento de agua, no toda la superficie medida con el método BET estará necesariamente disponible para un adsorbato dado. En la siguiente tabla se presentan las constantes de compuestos tóxicos orgánicos correspondientes a la Isoterma de Freundlich con un adsorbato único. Estos datos son útiles para una estimación preliminar de la capacidad de adsorción del carbón respecto del adsorbato tabulado que se desea retirar de la fase acuosa.

Por ejemplo, los parámetros  $K$  de isotermas que tienen aproximadamente los mismos valores de  $1/n$  muestran su capacidad de adsorción relativa. Si una columna de carbón activado granular (CAG) remueve en forma satisfactoria 2-clorofenol, [ $K = 51$  (mg/g) (L/mg) $^{1/n}$  y  $1/n = 0,41$ ], esto indica que la remoción de compuestos con valores de  $K$  mayores y aproximadamente con la misma concentración, será probablemente mejor. Sin embargo, si los valores de  $1/n$  son muy diferentes, la capacidad del carbón activado para cada compuesto que se desea remover debe calcularse a la concentración de equilibrio requerida utilizando la ecuación correspondiente a la isoterma de Freundlich. Esto es necesario porque el grado de adsorción relativo alcanzable en el carbón dependerá de la concentración de equilibrio, tal como se mostrará más adelante.

Compuesto	$K$ (mg/g) (L/mg) $^{1/n}$	$1/n$
PCB	14,100	1.03
Bis(2-etilexil ftalato)	11,300	1.5
Heptacoloro	9,320	0.92
Heptacoloro epóxido	2,120	0,75
Butilbenzil ftalato	1,520	1.26
Toxafeno	950	0.74
Endosulfan sulfato	686	0.81
Endrín	666	0.80
Fluoranteno	664	0.61
Aldrín	651	0.92
PCB-1232	630	0.73
$\beta$ -Endosulfán	615	0.83
Dieldrín	606	0.51
Alaclor	479	0.26
Hexaclorobenzeno	450	0.60
Pentaclofenol	436	0.34
Antraceno	376	0.70
4-Nitrobifenil	370	0.27
Fluoreno	330	0.28
Estireno	327	0.48
DDT	322	0.50
2-Acetilaminofluoreno	318	0.12
$\alpha$ -BHC	303	0.43
Anetol	300	0.42
3,3-Diclorobencidina	300	0.20
$\gamma$ -BHC (lindano)	285	0.43
2-Cloronaftaleno	280	0.46
Acetato fenilmercúrico	270	0.44
Carbofurano	266	0.41
1,2-Diclorobenceno	263	0.38
Hexaclorobutadieno	258	0.45
p-Nonilfenol	250	0.37

Compuesto	K (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	1/n
4-Dimetilaminoazobenceno	249	0.24
PCB-1221	242	0.70
DDE	232	0.37
m-Xileno	230	0.75
Amarillo Acridina	230	0.12
Dibromocloropropano (DBCP)	224	0.51
Bencidina dihidrocloruro	220	0.37
β-BHC	220	0.49
n-Butilftalato	220	0.45
n-Nitrosodifenilamino	220	0.37
Silvex	215	0.38
Fenantreno	215	0.44
Dimetilfenilcarbinol	210	0.34
4-Aminobifenil	200	0.26
β-Naftol	200	0.26
p-Xileno	200	0.42
α-Endosulfán	194	0.50
Clordano	190	0.33
Acenafteno	190	0.36
4,4'-Metileno-bis-(2-cloroanilina)	190	0.64
Benzo[k]fluoranteno	181	0.57
Naranja Acridina	180	0.29
α-Naftol	180	0.32
Etilbenzeno	175	0.53
o-Xileno	174	0.47
4,6-Dinitro-o-cresol	169	0.27
α-Naftilamina	160	0.34
2,4-Diclorofenol	157	0.15
1,2,4-Triclorobenceno	157	0.31
2,4,6-Triclorofenol	155	0.40
β-Naftilamina	150	0.30
2,4-Dinitrotolueno	146	0.31
2,6-Dinitrotolueno	145	0.32
4-Bromofenil fenil éter	144	0.68
p-Nitroanilina	140	0.27
1,1-Difenilhidrazina	135	0.16
Naftaleno	132	0.42
Aldicarb	132	0.40
1-Cloro-2-nitrobenzeno	130	0.46
p-Clorometacresol	124	0.16
1,4-Diclorobenceno	121	0.47
Benzotiazol	120	0.27
Difenilamina	120	0.31
Guanina	120	0.40
1,3-Diclorobenceno	118	0.45
Acenaftileno	115	0.37
Metoxicloro	115	0.36
4-Clorofenil fenil éter	111	0.26
Dietil ftalato	110	0.27
Clorobenceno	100	0.35
Tolueno	100	0.45`
2-Nitrofenol	99	0.34
Dimetil ftalafo	97	0.41
Hexacloroetano	97	0.38
2,4-Dimetilfenol	78	0.44

Compuesto	K (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	1/n
4-Nitrofenol	76	0.25
Acetofenona	74	0.44
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	74	0.81
Adenina	71	0.38
Dibenzo[a,h]antraceno	69	0.75
Nitrobenzeno	68	0.43
2,4-D	67	0.27
3,4-Benzofluoranteno	57	0.37
2-Clorofenol	51	0.41
Tetracloroetileno	51	0.56
o-Anisidina	50	0.34
5-Bromouracilo	44	0.47
Benzo[a]pireno	34	0.44
2,4-Dinitrofenol	33	0.61
Isoforono	32	0.39
Tricloroetileno	28	0.62
Timina	27	0.51
5-Clorouracilo	25	0.58
N-Nitrosodi-n-propilamina	24	0.26
Bis(2-Cloroisopropil) éter	24	0.57
1,2-Dibromoetano (EDB)	22	0.46
Fenol	21	0.54
Bromoformo	20	0.52
1,2-Dicloropropano	19	0.59
1,2-trans-Dicloroetileno	14	0.45
cis-1,2-Dicloroetileno	12	0.59
Tetracloruro de carbono	11	0.83
Bis(2-Cloroetioxi) metano	11	0.65
Uracilo	11	0.63
Benzo[g,h,i]perileno	11	0.37
1,1,2,2-Tetracloroetano	11	0.37
1,2-Dicloropropeno	8.2	0.46
Diclorobromometano	7.9	0.61
Ciclohexanona	6.2	0.75
1,1,2-Tricloroetano	5.8	0.60
Triclorofluorometano	5.6	0.24
5-Fluorourácilo	5.5	1.0
1,1-Dicloroetileno	4.9	0.54
Dibromoclorometano	4.8	0.34
2-Cloroetil vinil éter	3.9	0.80
1,2-Dicloroetano	3.6	0.83
Cloroformo	2.6	0.73
1,1,1-Tricloroetano	2.5	0.34
1,1-Dicloroetano	1.8	0.53
Acrilonitrilo	1.4	0.51
Metileno cloruro	1.3	1.16
Acroleína	1.2	0.65
Citosina	1.1	1.6
Benceno	1.0	1.6
Acido Etilenediaminotetraacético	0.86	1.5
Acido Benzoico	0.76	1.8
Cloroetano	0.59	0.95
N-Dimetilnitrosamina	6.8 x 10 <sup>-5</sup>	6.6

**Tabla 1.** Constantes para la isoterma de adsorción de Freundlich para compuestos orgánicos (AWWA, 1990)

## 4. UTILIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO EN POLVO (CAP)

El empleo de carbón activado en polvo (CAP) generalmente se lleva a cabo en las plantas de tratamiento de agua en forma permanente o para enfrentar emergencias de corta duración en la planta o problemas estacionales eventuales, con los siguientes objetivos:

- Mejorar la eficiencia de la remoción de materia orgánica en los procesos convencionales.
- Actuar como coadyuvante de la coagulación.
- Eliminar sabores y olores.

Si bien la aplicación del CAP se basa en los mismos principios de adsorción que el carbón activado granular (CAG), no se utiliza como medio filtrante sino que se adiciona en polvo en forma directa al agua en diferentes puntos durante el proceso de tratamiento. Las etapas del tratamiento en las cuales puede incorporarse el CAP son coagulación, floculación, sedimentación y filtración. La principal característica que diferencia al CAP del CAG es el tamaño de partícula. El CAP que se encuentra disponible en el mercado generalmente está constituido por partículas que pasan a través de un tamiz ASTM 325 (44  $\mu\text{m}$ ) en una proporción de entre 65 y 90%.

El CAP se produce a partir de una serie de materiales tales como: madera, lignito, y carbón. Generalmente, su densidad aparente varía entre 0,36 y 0,74 g/cm<sup>3</sup> (AWWA, 1990) y depende tanto del material de origen como del proceso de fabricación. Los parámetros empleados para caracterizar las propiedades de adsorción del CAP son: el índice de yodo, el índice de melazas, y el índice de fenol.

Una ventaja decisiva en el uso del CAP es que resulta menos costoso que el CAG para solucionar problemas estacionales ya que no requiere de una instalación importante presentando en consecuencia costos de capital bajos, además puede iniciarse y suspenderse su aplicación o modificarse su dosificación en forma rápida, sin agregar pérdidas de carga al perfil hidráulico de la planta y no favorece el desarrollo de crecimientos biológicos sobre su superficie.

Como contrapartida, las principales desventajas están relacionadas con el hecho de que algunos contaminantes específicos requieren dosis de CAP elevadas y esto implica costos operativos de importancia cuando la necesidad del uso del CAP se prolonga por mucho tiempo. Por otra parte, en general no es posible regenerar el CAP ya que se extrae con lodos que contienen otras impurezas del tratamiento, lo cual incrementa el costo de disposición de los lodos de la planta.

### 4.1. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE PUNTOS DE ADICIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN POLVO (CAP)

El carbón activado en polvo puede dosificarse en la planta de tratamiento en forma sólida o bien como una suspensión en agua. Los puntos habituales de la adición del CAP son:

en la toma de la planta, en la etapa de mezcla rápida previa a la coagulación/floculación, y en la entrada a la filtración (**Figura 2**).

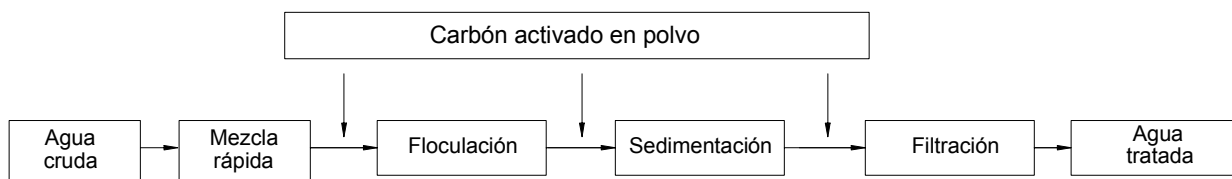
Los criterios esenciales a considerar al seleccionar un punto de adición del CAP son:

- 1). Debe existir buen nivel de mezcla o contacto entre el CAP y toda el agua a tratar.
- 2). Se debe permitir que exista el tiempo de contacto necesario para que se produzca la adsorción del contaminante que se desea remover.
- 3). Se debe tratar que exista una mínima interferencia entre los coagulantes empleados en el proceso y el CAP.
- 4). Se debe evitar que se produzcan escapes o fugas de CAP a fin de que la calidad del agua tratada no resulte perjudicada.

La **Tabla 2** resume ventajas y desventajas de los diferentes puntos de adición del CAP.

Punto de adición	Ventaja	Desventaja
Toma de agua	Tiempo de contacto prolongado y buena mezcla	Algunas sustancias que normalmente se removerían por coagulación/floculación pueden adsorberse sobre el CAP incrementando su consumo.
Etapas de mezcla rápida	Buena mezcla durante la coagulación/floculación, tiempo de contacto razonable	Puede existir una disminución en la velocidad de adsorción debido a la eventual interferencia de los coagulantes. El tiempo de contacto puede ser escaso para alcanzar el equilibrio en el caso de algunos contaminantes Puede existir cierto efecto de competencia entre moléculas que normalmente serían removidas por la coagulación/floculación
Ingreso al filtro	Utilización eficiente del CAP	Posible escape de CAP e ingreso en el depósito de agua tratada de la planta o bien en la red de distribución
Tanque de contacto con una suspensión de CAP que precede a la mezcla rápida	Muy buen nivel de mezcla para el tiempo de contacto previsto en el diseño, no sufre interferencias de los coagulantes y dispone de un tiempo de contacto adicional durante las etapas de coagulación/floculación	Puede requerir la construcción de un sistema de mezcla adicional Puede existir algún efecto de competencia debido a moléculas orgánicas que normalmente podrían ser removidas por la etapa de coagulación/floculación

**Tabla 2.** Ventajas y desventajas de los puntos de adición de CAP en la planta



**Figura 2.** Posibles puntos de adición de CAP

## 4.2. UTILIZACIÓN DE CAP

Generalmente se utiliza un equipo de Jar-test a fin de estimar la dosis de CAP necesaria para alcanzar la remoción de contaminante deseada en las plantas de tratamiento donde se va a aplicar. Los parámetros a tener en cuenta cuando se desea simular las etapas de tratamiento en el laboratorio incluyen tanto las dosis de productos químicos utilizadas como los tiempos de mezcla completa y sedimentación empleados en la planta real. Generalmente se tabula y grafica la remoción porcentual lograda para el contaminante a controlar en función de la dosis de CAP utilizada para dosis crecientes de carbón activado. De este modo se puede definir una dosis estimada a emplear en la planta. Es importante tener en cuenta que esta técnica brinda solamente una orientación sobre la magnitud de la dosis a emplear ya que las condiciones operativas de la planta real siempre presentarán diferencias respecto del ensayo de laboratorio, siendo por lo tanto necesario corregir la dosis preestablecida en el laboratorio tomando en cuenta los resultados obtenidos en la planta.

La principal aplicación del CAP en plantas de tratamiento de agua ha sido la remoción de olores y sabores. Las dosis empleadas pueden ir desde unos pocos miligramos por litro hasta valores superiores a los 100 mg/L, sin embargo, el rango típico habitual se ubica por debajo de 25 hasta 50 mg/L (AWWA, 1990).

Los resultados de eficiencia del CAP registrados para la retención de compuestos trihalometanos y compuestos orgánicos volátiles no han sido muy buenos. Esta experiencia guarda relación con los cálculos teóricos que pueden realizarse tomando en cuenta los parámetros de la isoterma de Freundlich que se han incluido en la **Tabla 1**.

### **Cálculo de dosis mínima de CAP:**

Para estimar la dosis de CAP mínima requerida debe calcularse primero la concentración superficial de adsorbato en equilibrio con la concentración final deseada para el contaminante en cuestión. Luego se divide la cantidad de contaminante que se desea remover, en términos de concentración, por la concentración superficial de adsorbato previamente calculada.

**Ejemplo:**

Se desea calcular la dosis mínima requerida para reducir la concentración de tricloroetileno desde 20 µg/L hasta un valor de 2 µg/L.. De acuerdo con la **Tabla 1**, los valores de K y 1/n son 28 (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> y 0,62 respectivamente.

- 1). Suponiendo que el carbón activado alcanzará el equilibrio con la concentración final deseada, se calcula la concentración superficial del carbón mediante la ecuación de Freundlich:

$$\begin{aligned} q_e &= K C_e^{1/n} \\ &= 28 \text{ (mg/g) (L/mg)}^{0,62} (0,002 \text{ mg/L})^{0,62} \\ &= 0,59 \text{ (mg/g)} \end{aligned}$$

- 2). Se estima ahora la dosis de CAP mínima necesaria para alcanzar la remoción deseada

$$\begin{aligned} \text{Dosis de CAP} &= \frac{(C_o - C_e)(\text{mg} / \text{L})}{q_e(\text{mg} / \text{g})} \\ \text{Dosis de CAP} &= \frac{(0,020 - 0,002)(\text{mg} / \text{L})}{0,59 (\text{mg} / \text{g})} \\ &\cong 0,0305 \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad \text{ó} \quad 30,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \end{aligned}$$

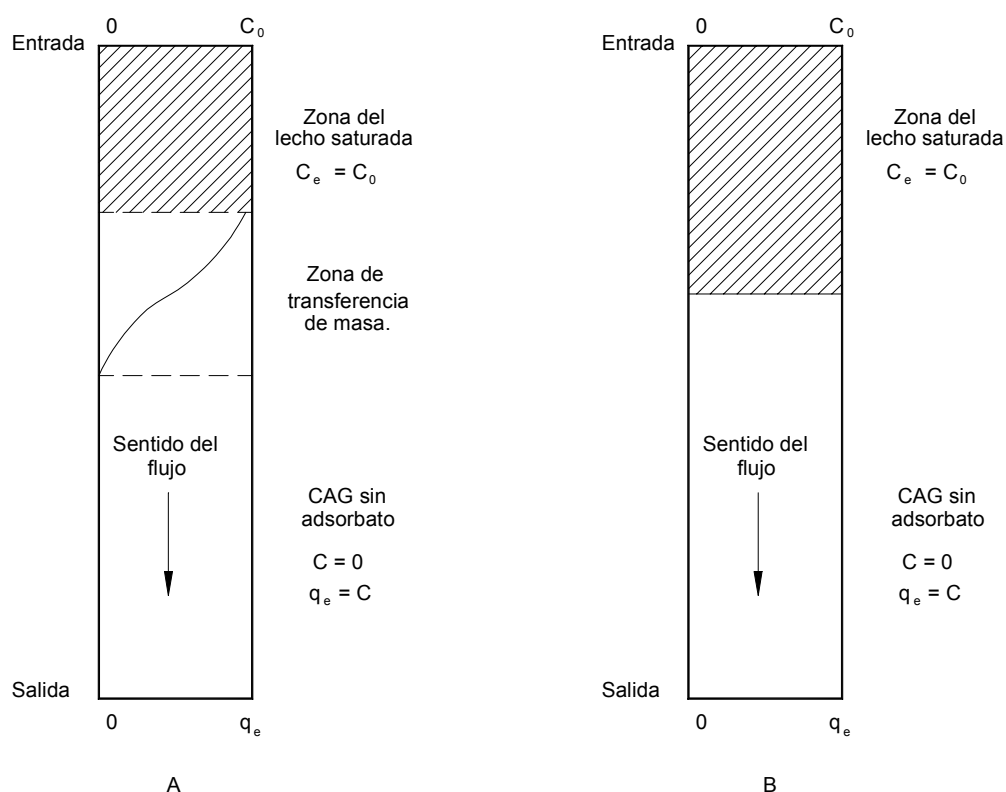
Es importante tener en cuenta que esta dosis es la mínima teóricamente requerida, en la práctica, probablemente el valor necesario será superior.

## 5. SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR (CAG)

### 5.1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE UNA COLUMNA DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

#### *Zona de transferencia de masa*

En las columnas de carbón activado granular, la adsorción se produce en una franja de relleno generalmente denominada zona de transferencia de masa, la cual se esquematiza en la **Figura 3**. El carbón activado ubicado detrás de la zona de transferencia de masa está completamente saturado, mientras que la cantidad de adsorbato retenida por unidad de masa de carbón activado corresponde a la expresada por la isoterma de adsorción para la concentración de entrada a la columna. Por el contrario, el carbón ubicado más allá de la zona de transferencia de masa, no ha sido expuesto aún a la concentración de adsorbato de entrada, resultando nula tanto la concentración del agua tratada como la cantidad adsorbida sobre el carbón activado. Dentro de la zona de saturación, el grado de saturación del lecho varía desde 100% hasta 0.



**Figura 3.** Esquema de la zona de transferencia de masa en una columna rellena con carbón activado. (A) Columna con zona de transferencia de masa, (B) Columna sin zona de transferencia de masa

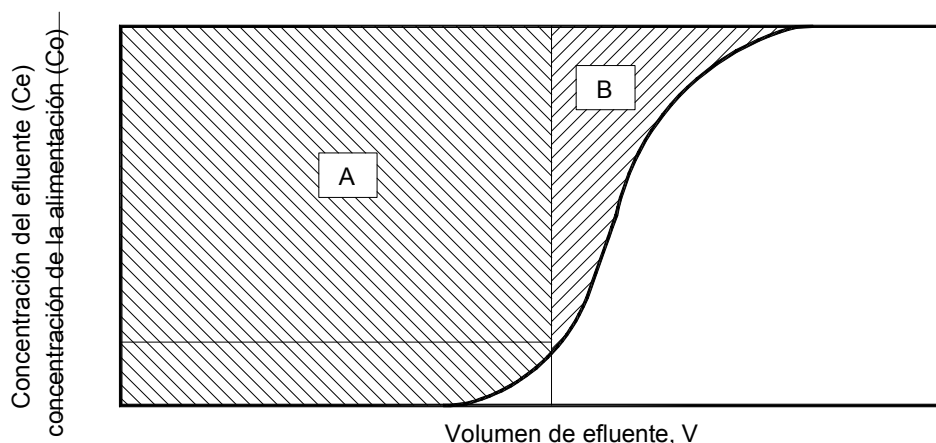
La extensión de la zona de transición depende de la velocidad con que se produce la adsorción y además de la velocidad con que circula el agua a tratar por la columna. Cualquier factor que tienda a aumentar la velocidad de la adsorción, como por ejemplo el menor diámetro de las partículas de carbón, una temperatura mayor, un coeficiente de difusión del adsorbato más grande o un adsorbato con mayor afinidad por el carbón activado va a tender a reducir la extensión de la zona de transferencia de masa. En algunas circunstancias, el ancho de esta zona de transferencia puede considerarse despreciable y entonces el análisis del proceso de adsorción se simplifica notablemente.

### **Punto de fuga o de ruptura**

El punto de fuga o de ruptura, conocido en la literatura técnica de habla inglesa como *breakthrough point*, define la concentración máxima aceptable para el efluente de la columna. Cuando la concentración del efluente alcanza este valor, debe reemplazarse el lecho de la columna. Un parámetro esencial en el diseño del sistema es la altura del lecho para la cual aparece en forma inmediata una concentración de salida igual a la representada por el punto de fuga. Esta altura de lecho se denomina altura crítica. En el caso particular en que el punto de fuga se define como la mínima concentración detectable, la altura crítica del lecho coincide con la extensión de la zona de transferencia de masa.

### **Curva de fuga o de ruptura**

La curva de fuga o de ruptura, conocida en la literatura técnica de habla inglesa como *breakthrough curve*, consiste en graficar la concentración de salida de la columna de adsorción en función del tiempo de operación con un caudal constante, o bien en función del volumen de agua tratada. Habitualmente el volumen total de agua tratada se expresa en términos del número de volúmenes equivalentes al lecho de adsorción; esta es una forma útil que permite establecer comparaciones entre sistemas con tamaños diversos y operando con caudales diferentes. En la **Figura 4** se esquematiza la forma de una curva de fuga típica para una sustancia única y adsorbible.



**Figura 4.** Curva de fuga o de ruptura (breakthrough curve) para una sustancia única y adsorbible

La forma de la curva de fuga está afectada por los mismos factores que inciden sobre la extensión de la zona de transferencia de masa. Análogamente, cualquier causa que tienda a disminuir la extensión de la zona de transferencia de masa también va a provocar una curva de fuga más empinada.

La curva de fuga permite establecer dos parámetros que caracterizan la eficiencia de la columna: la capacidad del lecho en el punto de fuga y el grado de utilización del lecho. La capacidad en el punto de fuga se define como la masa de adsorbato removida por el adsorbente desde el comienzo de la operación hasta alcanzar el punto de fuga. Utilizando el esquema de la **Figura 4**, podríamos calcular la capacidad del lecho haciendo el producto entre el área rayada designada como A por la concentración de la alimentación:

$$\text{Capacidad del lecho en el punto de fuga del sorbato} = \text{Superficie } A \cdot C_0$$

Por su parte, el grado de utilización del lecho se estima tomando en consideración la masa de adsorbato removida hasta el momento en que se produce el punto de fuga dividida por la masa total de adsorbato removida en condiciones de saturación (equilibrio) para la concentración de la alimentación. Empleando otra vez el esquema de la curva de fuga puede calcularse el grado de utilización del lecho como:

$$\text{Grado de utilización del lecho} = \frac{\text{Superficie } A}{\text{Superficie } A + \text{Superficie } B}$$

Observando el esquema de la **Figura 4** queda claro que el grado de utilización del lecho aumenta con el grado de adsorción y con el achicamiento de la zona de transferencia de masa. Al mismo tiempo, la curva de fuga puede utilizarse también para establecer la utilización de carbón, dividiendo la masa de carbón activado que constituye el lecho adsorbente por el volumen de agua tratada desde el inicio de la operación hasta el momento en que se produce el punto de fuga.

## 5.2. TIPOS DE SISTEMAS DE CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

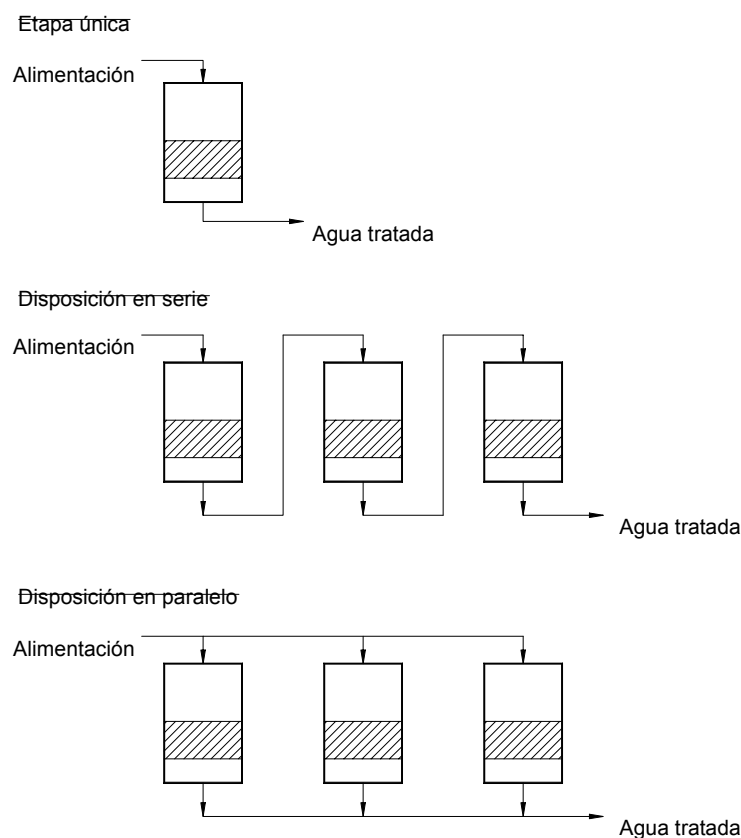
El carbón activado granular se puede utilizar en filtros abiertos de flujo descendente operados por gravedad, o bien en sistemas cerrados que funcionan con presiones superiores a la atmosférica. Las condiciones operativas de los filtros a presión pueden ser muy variadas trabajándose con pérdidas de carga muy disímiles. Este tipo de filtros es muchas veces más económico ya que pueden prefabricarse y remitirse luego al lugar de su instalación. Sin embargo, una desventaja intrínseca de este sistema es que no se puede observar fácilmente el lecho granular en forma directa. Por esta razón, los filtros que funcionan a presión atmosférica son más adecuados cuando se desea operar sin grandes variaciones de caudal a fin de lograr buena eficiencia en la remoción de la turbiedad, o bien cuando se requiere seguir de cerca y por observación visual el comportamiento del lecho y las características del carbón activado granular. Con frecuencia, la elección de uno u otro tipo de sistema se lleva a cabo tomando en cuenta consideraciones de costos.

Los sistemas de carbón activado granular pueden ser del tipo de lecho fijo o expandido. Por su parte, el flujo de agua a tratar puede tener sentido ascendente o descendente, aunque en el tratamiento de agua el modo más habitual de operación es el de flujo

descendente. Se utilizan lechos expandidos de flujo ascendente cuando el contenido de sólidos suspendidos en el agua de la alimentación es significativo y a su vez no es importante alcanzar un valor de sólidos relativamente bajo a la salida de la unidad; o bien cuando existe aguas abajo de la unidad alguna etapa que llevará a cabo esta remoción de sólidos. Sin embargo, una desventaja de esta configuración es que registra un grado de utilización menor de la capacidad de adsorción del carbón activado, ya que la mezcla del carbón produce una zona de transferencia de masa más extendida.

### Disposición de unidades de adsorción

Cuando el sistema de tratamiento pertenece a plantas pequeñas en general se emplea una etapa única; en este caso, el carbón activado se debe renovar cuando la zona de transferencia de masa comienza a “salir” de la columna, lo cual se refleja en la calidad del efluente. Al llegar este momento, normalmente sólo una fracción del carbón activado contenido en la unidad ha llegado a alcanzar la condición de equilibrio (saturación) con la concentración de la alimentación. Cuanto mayor es la fracción de carbón saturado en el momento de la renovación, mayor habrá sido el aprovechamiento del adsorbente y por lo tanto más económica resultará la operación de la unidad.



**Figura 5.** Esquema de disposición de las unidades de carbón activado granular

Sin embargo, cuando es necesario incrementar la capacidad de tratamiento del sistema se pueden emplear varias columnas ubicadas en serie o en paralelo (**Figura 5**). A fin de aumentar la utilización de la capacidad de adsorción del carbón activado, se disponen las

columnas en serie de modo que la zona de transferencia de masa que sale de la primera unidad quede completamente comprendida entre las unidades ubicadas aguas abajo. Luego de reemplazar el adsorbente en la columna de cabecera del tren de tratamiento, se modifica el punto de ingreso del agua a tratar al tren de tratamiento de forma que la columna con carbón renovado pasa a ser la última de la serie. Como consecuencia, el carbón activado se "mueve" en sentido de contracorriente respecto de la alimentación. De este modo se optimiza la utilización de la capacidad de adsorción del carbón activado y por lo tanto se disminuye el costo operativo, aunque a expensas de un incremento en el costo de instalación de cañerías que deben proveer al sistema de flexibilidad operativa.

Las columnas operadas en paralelo también pueden aportar un mejor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del carbón activado. Dado que la concentración de salida del sistema en su conjunto surge a partir de la mezcla de los efluentes de las distintas columnas de adsorción, se puede tener un efluente con una concentración por encima del valor admisible para el sistema en su conjunto mientras que el agua tratada por otras unidades puede ser de mejor calidad compensando en el balance de masa global y alcanzando la concentración deseada. Este método permite mejorar el aprovechamiento de la capacidad de adsorción del carbón activado empleado.

Suponiendo que se opera con unidades de igual capacidad, se ha demostrado que la fracción, o concentración, de la materia orgánica residual en el efluente compuesto ( $f$ ) viene dada por la siguiente expresión:

$$f = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i \quad (6)$$

donde:

$f$  = fracción residual de materia orgánica en el efluente general del sistema

$f_i$  = fracción residual de materia orgánica en el efluente de la columna adsorbente  $i$

$n$  = número de columnas adsorbentes en paralelo

Suponiendo que el reemplazo del carbón activado granular tendrá lugar a intervalos iguales, los valores de  $f_i$  se pueden determinar a partir de una única curva de saturación. Considerando que  $\theta_n$  es el número de volúmenes de lecho procesados a través de cada columna en la disposición de columnas para el paralelo al momento del reemplazo, la abscisa de la curva de saturación para una columna individual desde 0 hasta  $\theta_n$  se divide en incrementos iguales definidos por  $\theta_n/n$ . Para un valor dado de volumen de agua tratado ( $\theta_n$ ) el valor de la fracción residual de materia orgánica en el efluente de cada columna ( $f_i$ ) viene dado por la curva de fuga o ruptura, que es idéntica para cada columna. Luego, la ecuación (6) puede emplearse para calcular la concentración del agua de mezcla. De este modo, el cálculo de  $f$  para los diferentes valores de  $\theta_n$  utilizando la ecuación (6) conduce a la obtención de una curva integral.

De acuerdo a lo demostrado por Roberts y Summers, operando con un criterio de calidad de efluente del 50% respecto de la concentración de entrada, y con 10 columnas en paralelo, el conjunto de columnas puede procesar un volumen de agua equivalente a 10.000 volúmenes de lecho adsorbente mientras que si se operara sólo una columna con una cantidad de carbón activado igual a la suma de las diez unidades anteriores, el

volumen de agua procesado sería equivalente a solamente de 5000 volúmenes de lecho adsorbente. La misma situación de empleo ineficiente del carbón activado se daría si utilizáramos las diez columnas operadas en paralelo y reemplazáramos el carbón de todas las unidades en forma simultánea (Roberts y Summers, 1982). Una alternativa intermedia es operar con configuraciones de columnas que alternen la disposición serie-paralelo.

### ***Columna de lecho pulsante***

Esta configuración se emplea también con el objeto de conseguir un mejor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del carbón en una columna única. El flujo del agua tiene sentido ascendente mientras que el lecho de carbón activado agotado se extrae periódicamente del fondo de la columna en forma periódica y se reemplaza por carbón fresco que se adiciona en la parte superior de la unidad. Esta configuración no es adecuada para aguas que ingresan al sistema con un contenido considerable de sólidos suspendidos o compuestos biodegradables que generan una gran masa de película biológica sobre el carbón activado, ya que en este caso se hace necesario aplicar un contralavado.

El contralavado anula muchas de las ventajas del efecto de contracorriente debido a la mezcla del carbón activado fresco ubicado en la parte superior de la unidad con el carbón activado agotado del fondo de la columna. Por otra parte, la operación de contralavado siempre genera sólidos de carbón finos que escapan de la columna de adsorción y deben removerse en etapas siguientes.

### ***Filtros- adsorbentes***

Los filtros adsorbentes son unidades que combinan las funciones de filtración y adsorción para remover partículas además de compuestos orgánicos disueltos. Estos sistemas pueden construirse simplemente retirando una parte o del lecho granular de un filtro rápido reemplazándola con carbón activado granular. Otra forma de implementar este tipo de unidades sería incorporar el carbón activado granular a un filtro nuevo construido especialmente como unidad adsorbente a continuación del filtro ya existente.

## **5.3. FACTORES QUE INCIDEN SOBRE LA EFICIENCIA DE COLUMNAS DE ADSORCIÓN**

Además de los factores relacionados con las características del sorbato y el adsorbente mencionadas con anterioridad, existen consideraciones operativas adicionales que limitan la eficiencia de las unidades de adsorción empleadas en el tratamiento de agua:

- Tamaño de partícula del carbón activado granular
- Tiempo de contacto
- Profundidad del lecho
- Carga hidráulica aplicada
- Operación de contralavado
- La actividad biológica en el lecho

- El tipo de pretratamiento empleado

### ***Importancia del tamaño de partícula del carbón activado granular***

Los tamaños del carbón activado granular se caracterizan por el diámetro efectivo y el coeficiente de uniformidad, los cuales surgen a partir de ensayos de tamizado. El tamaño efectivo corresponde al tamaño para el cual el diez por ciento de las partículas, en peso, son más pequeñas. Por otra parte, el coeficiente de uniformidad es una medida del rango de variación del tamaño de las partículas del tipo de carbón seleccionado, y se mide tomando en cuenta la relación de tamaños  $d_{60}/d_{10}$  obtenidos a partir del ensayo de tamizado.

Los carbones activados comerciales se caracterizan por un coeficiente de uniformidad relativamente alto. Este coeficiente de uniformidad elevado contribuye a la reestratificación del lecho luego del contralavado y por lo tanto ayuda a minimizar su efecto de mezcla, adverso para la eficiencia de la adsorción. Asimismo, este coeficiente elevado de uniformidad exige una expansión mayor del lecho en el momento del contralavado a fin de expandir los gránulos del fondo de la unidad.

Anteriormente se indicó la importancia del tamaño de la partícula sobre el tiempo que tarda el adsorbente en alcanzar el equilibrio con la concentración del líquido al determinar la isoterma de adsorción. En la columna de adsorción, el tamaño de la partícula de carbón activado tiene un efecto similar sobre la velocidad de adsorción. Si la difusión en el poro controla la velocidad de adsorción, el comportamiento del carbón en la columna será similar al observado en ensayos discontinuos (batch). Cuanto menor sea el tamaño de las partículas más rápidamente se alcanzará el equilibrio y, por lo tanto, más corta será la extensión de la zona de transferencia de masa. Por lo tanto, si se quiere optimizar la velocidad de adsorción y reducir al mínimo el tamaño de la unidad, el tamaño de la partícula de adsorbente seleccionado deberá ser lo más pequeño posible.

Por otra parte, cuanto más pequeño es el tamaño de la partícula de carbón, mayor es la pérdida de carga inicial, así como la remoción de la turbiedad del agua procesada. Por lo tanto, el incremento de pérdida de carga crece más rápidamente con partículas más pequeñas. Desde este punto de vista, el mayor consumo de energía requerido para vencer la pérdida de carga de la unidad también tiene una importancia decisiva en la selección del tamaño de partícula del adsorbente en el momento de su diseño.

Cuando se selecciona un carbón activado para reemplazar el manto filtrante de un filtro rápido y constituir el lecho de un filtro adsorbente, generalmente la eficiencia de la unidad en la retención de la turbiedad tiende a mejorar con la disminución del tamaño de partícula del adsorbente. Sin embargo, cuando este tamaño es excesivamente pequeño y el aumento de la pérdida de carga muy grande, la producción del filtro resulta muy escasa y no es económicamente conveniente.

Cuando se emplean columnas de adsorción a continuación de un filtro, es práctica común utilizar carbones con tamaño de partícula del orden de 1,68 mm x 0,42 mm (12 x 40 U.S. standard mesh) o similares, ya que generalmente no es necesario realizar contralavados periódicos por la acumulación de sólidos. Asimismo, también se emplean estas mismas dimensiones de partícula en unidades de filtración-adsorción, cuando el carbón activado constituye el único lecho filtrante con alturas habituales del orden de 70 cm. Sin embargo, cuando se recurre a lechos de mayor altura para conseguir la remoción de la turbiedad, se utilizan tamaños de partícula del orden de 2.38 mm x 0,60 mm o mayores (8 x 30 U.S. standard mesh) a fin de lograr carreras del filtro más prolongadas.

### **Tiempo de contacto en la columna**

Esta variable constituye el parámetro de diseño más importante para la columna de carbón activado granular, y normalmente se designa con el nombre de tiempo de contacto sin lecho (TCSL), en la literatura técnica en idioma inglés se conoce como empty bed contact time (EBCT). El TCSL se calcula con la expresión siguiente:

$$TCSL = \frac{V}{Q} \quad (7)$$

Donde:

$V$  = Volumen total de la columna ( $m^3$ )

$Q$  = Caudal de agua ingresado a la columna ( $m^3/hr$ )

$H_{lecho}$  = Altura del lecho (m)

$A$  = Superficie transversal del lecho ( $m^2$ )

$$TCSL = \frac{H_{lecho}}{Q/A} = \frac{H_{lecho}}{\text{velocidad de pasaje (carga hidráulica superficial)}}$$

En realidad, el tiempo de contacto entre el agua y el carbón activado es el producto entre el TCSL y la porosidad del lecho granular, la cual generalmente asume un valor de 0,4 a 0,5.

El valor que adopte el TCSL es muy importante ya que implica la profundidad de lecho requerida para alcanzar el tiempo de contacto mínimo necesario para conseguir un agua de la calidad deseada, según puede verse en la expresión (8). A medida que el TCSL crece, la vida del lecho de carbón activado aumenta hasta que finalmente alcanza un valor máximo. Paralelamente, el aprovechamiento de la capacidad de adsorción del carbón disminuye hasta alcanzar un valor mínimo.

Para una carga hidráulica constante, el aumento del TCSL implica por un lado un aumento en los costos fijos o de instalación mientras que, por el contrario, los costos operativos tienden a disminuir porque mejora el aprovechamiento de la capacidad de adsorción del carbón y por lo tanto disminuye la frecuencia del reemplazo del lecho. Por consiguiente, se puede definir una altura del lecho o tiempo de contacto óptimo tomando como criterio la minimización del costo total del sistema (costo fijo más operativo) por unidad volumen de agua tratada.

Existen algunos otros factores que deben tenerse en cuenta al seleccionar la carga hidráulica operativa. Por ejemplo, a medida que la carga hidráulica aumenta, el espesor de la película líquida que rodea a la partícula disminuye, mejorando la transferencia de masa a través de ella. No obstante, dado que normalmente la etapa limitante en la adsorción corresponde a la difusión en poro, el adelgazamiento de la película líquida sobre la partícula de carbón constituye una ventaja secundaria. Como contrapartida, debe tenerse en cuenta que la pérdida de carga en la columna crece a medida que aumenta la carga hidráulica, lo cual implica un incremento en el costo de energía necesaria para

operar la columna. Además, si la unidad está dirigida a filtrar y adsorber, otro factor a considerar es el deterioro de la eficiencia en la remoción de turbidez al aumentar la carga hidráulica.

### ***Operación de contralavado***

El contralavado es una operación necesaria en filtros-adsorbentes a fin de mantener las condiciones hidráulicas del lecho retirando los sólidos retenidos y controlando el crecimiento biológico en el lecho. Sin embargo, en la medida de lo posible, el contralavado de lechos de carbón activado debe evitarse o reducirse al mínimo indispensable debido a su efecto de mezcla de las partículas del lecho y su consecuente disminución de eficiencia en la adsorción. Por ejemplo las partículas ubicadas en la cabecera de la columna, localizadas más cerca de la entrada del líquido a tratar pueden llegar a reubicarse en el extremo opuesto del lecho. Como consecuencia, algunas moléculas que se desorben con facilidad, como es el caso del tetracloruro de carbono, pueden desorberse extendiendo la zona de transferencia de masa o bien anticipando el punto de fuga y causando una menor vida útil del lecho.

### ***Actividad biológica en el lecho***

La actividad biológica que se registra en los lechos de carbón activado presenta varias ventajas. Por un lado, algunos compuestos específicos pueden eliminarse por oxidación biológica antes que por adsorción, tal como sucede con el fenol, algunos compuestos causantes de problemas de olor y sabor en el agua (geosmina y metil isoborneol -MIB-), p-nitrofenol, ácido salicílico y también amoníaco. La biodegradación de compuestos orgánicos sobre carbón activado probablemente se puede extender a un número mucho más amplio de sustancias, particularmente si se incluye un pretratamiento con ozono ( $O_3$ ) (Takeuchi y otros, 1997).

La película biológica que se desarrolla sobre el carbón activado puede degradar compuestos orgánicos que están adsorbidos o bien que aún no han llegado a adsorberse. Sin embargo, el proceso también puede tener lugar en forma inversa: las moléculas quedan adsorbidas sobre el carbón y luego se desarrolla el cultivo biológico a expensas de esa materia orgánica. Es importante tener en cuenta que como cualquier proceso biológico, la oxidación biológica dependerá sensiblemente de la temperatura del agua y por lo tanto será dable esperar una mayor eficiencia durante los meses de verano.

Es importante tener en cuenta que el carbón activado granular constituye un medio ideal para el desarrollo de microorganismos y por lo tanto generalmente se registra una mayor cuenta microbiana a la salida de la columna de adsorción que a la entrada, aún con la presencia de 1 a 2 mg/L de cloro residual en la alimentación (Symons, 1981). Por otra parte, en un estudio de laboratorio se ha observado que si bien el crecimiento biológico tiende a ocluir los poros de menor diámetro (menores de 2 nm), la actividad biológica permite la regeneración del carbón durante períodos prolongados (Kameya y otros, 1997).

Es necesario controlar el crecimiento microbiológico sobre la superficie del carbón a fin de evitar efectos secundarios indeseables tales como el desarrollo de olores y sabores. Este problema puede presentarse si ingresan al filtro sustancias que reduzcan el oxígeno disuelto del agua en el interior de la unidad generando condiciones anaeróbicas. Por ejemplo, concentraciones relativamente elevadas de amoníaco ( $NH_3$ ) pueden producir este efecto ya que cada miligramo de  $NH_3$  requiere aproximadamente 3,8 mg/L de oxígeno disuelto para ser transformado en nitrato ( $NO_3^-$ ). Un problema similar se puede

presentar si el agua no tiene suficiente oxígeno disuelto o bien si la unidad se deja sin ingreso de agua por un período prolongado. Es importante mantener condiciones aeróbicas en el interior de la unidad en todo momento para evitar problemas de olores y sabores.

El crecimiento de cultivos microbiológicos también se puede controlar tomando en cuenta en la etapa de diseño que la masa de microorganismos va a presentar todo un perfil de distribución a lo largo del lecho de carbón activado. La mayor proporción de crecimiento biológico se va a registrar a la entrada de la unidad, acompañando las concentraciones mayores de materia orgánica. Cuando la película biológica se desprende debido al efecto combinado del crecimiento y del efecto de cizalla provocado por el paso del agua tratada sobre la película biológica, los estratos inferiores del lecho se ocupan de retener estas partículas. En el diseño, la cuenta bacteriana del efluente de la unidad se puede reducir a través del aumento del tiempo de contacto (TCSL). No obstante, debe tenerse en cuenta que si el aumento del tiempo de contacto se efectúa a través de una disminución del caudal de entrada, el efecto logrado no es necesariamente la disminución de la cuenta bacteriana en el efluente de la unidad; existen datos contradictorios al respecto (D. Van der Kooij, 1983).

### ***Tipo de pretratamiento***

La etapa de pretratamiento es muy importante para conseguir buenos resultados con la columna de adsorción. En esta etapa se pueden cambiar las características del agua a tratar de modo que se modifique la respuesta del carbón activado. Por ejemplo, se puede disminuir la concentración de materia orgánica o bien alterar su composición de modo que cambien sus propiedades de adsorción y biodegradabilidad. Asimismo puede cambiar la composición inorgánica modificando las condiciones del sistema adsorbente-sorbato ubicado aguas abajo. Utilizando como pretratamiento un proceso de coagulación-floculación seguido de sedimentación y filtración se puede reducir considerablemente la masa de contaminantes orgánicos a retener y por lo tanto se consigue una operación más económica de la unidad de adsorción.

Como se indicó con anterioridad, el pH del agua tiene gran importancia en la eficiencia de la adsorción de ácidos y bases orgánicas, por lo tanto, los tipos de pretratamiento que modifican el pH tienen un impacto importante sobre el comportamiento de la columna de adsorción. En general, tanto las especies disociadas como las no disociadas resultan adsorbidas sobre el carbón activado; sin embargo, las formas no disociadas de la molécula son aquellas que resultan adsorbidas con mayor intensidad. La especie disociada presenta gran afinidad por las moléculas de agua (polares) y tienden a permanecer en solución.

Naturalmente, la utilización de oxidantes tales como ozono, permanganato, o dióxido de cloro en el pretratamiento del agua a procesar también modifica el comportamiento del carbón activado. Por ejemplo, el ozono puede reaccionar con sustancias húmicas que se desea remover y producir intermediarios más polares los cuales son menos adsorbibles por el carbón activado pero generalmente más biodegradables. Por lo tanto, si el componente biodegradable de la materia orgánica que ingresa a la columna de adsorción crece, se puede suponer que la actividad biológica en el lecho de carbón activado también crecerá (Woo y otros, 1997).

Los desinfectantes que contienen cloro, como por ejemplo el ion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), el dióxido del cloro ( $\text{ClO}_2$ ) y la cloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) pueden reaccionar tanto con el carbón activado como con los compuestos orgánicos adsorbidos. En experiencias de laboratorio

realizadas con agua deionizada/destilada y agua natural se ensayó el efecto del cloro libre sobre la capacidad de adsorción de 2 metil isoborneol (MIB), un compuesto orgánico comúnmente responsabilizado por causar problemas de olores y sabores en el agua. Se pudo observar que la presencia de cloro libre en el agua a tratar disminuye sensiblemente la capacidad de adsorción del carbón activado por reacción con los puntos de adsorción que utilizaría el MIB, llegando incluso a reaccionar con los puntos ya ocupados por el MIB, el cual retorna entonces a la solución (Gilligly y otros, 1998).

Por otra parte, en la literatura técnica se registra la formación de compuestos poco frecuentes al reaccionar el cloro libre con compuestos orgánicos previamente adsorbidos. Por ejemplo la reacción de HOCl con 2,4-diclorofenol adsorbido en carbón activado puede producir entre otros tipos de sustancias, bifenilos policlorados, generalmente identificados por sus iniciales en inglés (PCBs), para concentraciones de hipoclorito normalmente encontradas en el tratamiento de agua (Voudrias y otros, 1985). Dado que existe la posibilidad de la formación de compuestos con efectos adversos para la salud cuando se aplican desinfectantes que contienen cloro a un lecho de carbón activado con materia orgánica adsorbida, esta práctica debe evaluarse cuidadosamente y evitarse en la medida de lo posible.

Cuando se ingresa al sistema de adsorción agua con un contenido salino elevado pueden producirse precipitaciones sobre la superficie de las partículas de carbón, bloqueando los poros y reduciendo así su capacidad de adsorción. Este es el caso típico de las aguas con concentraciones elevadas de hierro, manganeso o carbonato de calcio. Si la concentración de amoníaco es muy elevada, puede ser necesario reducirla en la etapa de pretratamiento para evitar niveles de oxígeno disuelto nulos en lechos que presentan actividad biológica.

#### **5.4. CONSIDERACIONES PARA EL DISEÑO DEL SISTEMA**

Cuando el proyectista emprende el diseño de un sistema de carbón activado granular, enfrenta una serie de interrogantes que debe resolver. Las respuestas a estas preguntas dependen de factores tales como: el tipo de carbón activado granular a utilizar, la carga hidráulica superficial aplicable al sistema, el tiempo de contacto sin lecho (TCSL), el tipo de contaminante a adsorber y su concentración, la existencia de alguna competencia entre adsorbatos por los sitios de adsorción disponibles en el carbón activado, la altura del lecho a utilizar y la frecuencia de su renovación.

##### ***Tipo de carbón activado granular (CAG)***

El tipo de carbón activado granular más empleado en el tratamiento de agua es de carbón mineral debido a su dureza, capacidad de adsorción y disponibilidad. Existe variedad de tamaños de partícula los cuales se seleccionan tomando en cuenta la pérdida de carga prevista para el sistema y el requerimiento de fluidización del lecho durante la operación de contralavado. La velocidad de adsorción del carbón y su costo son también criterios indispensables. Lógicamente, la pérdida de carga disminuye para granulometrías de carbón mayores mientras que la velocidad de adsorción crece a medida que disminuye el diámetro de las partículas. Por lo tanto, es necesario definir una solución de compromiso entre las ventajas que aportan estas propiedades.

### ***Carga hidráulica superficial***

La carga hidráulica superficial es el caudal que pasa a través de la columna por unidad de superficie transversal de la misma y generalmente se utilizan valores entre 5 y 25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h.

### ***Tiempo de contacto sin lecho (TCSL)***

El principal factor que determinan el tamaño y por lo tanto el costo de instalación del sistema de adsorción es el tiempo de contacto sin lecho. El rango típico de valores que asume este parámetro en el tratamiento de agua varía entre 10 y 15 minutos, aunque pueden encontrarse valores mayores para algunas aplicaciones particulares (EPA, 1990).

### ***Tipo y concentración de contaminante***

El conocimiento disponible sobre la eficiencia con que el carbón activado adsorbe la inmensa variedad de sustancias orgánicas que existe en la actualidad es relativamente limitado. La **Tabla 3** presenta una clasificación cualitativa de la facilidad con que son adsorbidos algunos tipos de compuestos orgánicos que se encuentran con frecuencia en los cuerpos de agua.

<p><i>Fácilmente adsorbibles</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Solventes aromáticos (benceno, tolueno, nitrobencenos)</li> <li>• Compuestos aromáticos clorados (PCB, clorobencenos, cloronaftaleno)</li> <li>• Fenol y clorofenoles</li> <li>• Compuestos aromáticos polinucleares (acenafteno, benzopireno)</li> <li>• Pesticidas y herbicidas (DDT, aldrín, clordano, heptaclor)</li> <li>• Compuestos clorados no aromáticos (tetracloruro de carbono, éteres de alquilcloro)</li> <li>• Hidrocarburos de alto peso molecular (colorantes, naftas, aminas, sustancias húmicas)</li> </ul>
<p><i>Escasamente adsorbibles</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alcoholes</li> <li>• Ácidos orgánicos, aldehídos y cetonas de bajo peso molecular</li> <li>• Azúcares y almidones</li> <li>• Compuestos orgánicos de peso molecular muy alto o compuestos orgánicos en forma coloidal</li> <li>• Compuestos alifáticos de bajo peso molecular</li> </ul>

**Tabla 3.** Facilidad de adsorción de algunos tipos de compuestos orgánicos

Dado que el carbón activado no es selectivo, cuando el agua a tratar contenga más de un contaminante generalmente se va a dar la competencia de adsorbatos por los sitios de adsorción disponibles. Por lo tanto es necesario tener un conocimiento previo de la composición del agua a tratar para adoptar criterios de diseño adecuados.

### ***Altura del lecho a utilizar y frecuencia de su renovación***

La altura del lecho viene dada por la cantidad de carbón necesaria para alcanzar el tiempo de contacto sin lecho (TCSL) y por la vida útil del lecho establecida para un nivel de saturación dado. Las alturas de lecho típicas utilizadas en sistemas de tratamiento de agua por adsorción están entre 3 y 9 metros.

La necesidad de renovación del carbón determina en gran medida la factibilidad económica del sistema. El uso del carbón activado en general se expresa en términos de gramos por metro cúbico de agua tratada. La definición del momento en el cual es necesario renovar el carbón es una decisión particular que depende de cada caso particular y puede darse cuando el parámetro contaminante se detecta en el agua tratada o bien cuando excede el límite prefijado. El rango de valores de utilización de carbón activado es muy amplio en el tratamiento de agua y puede variar entre 6 y 120 g/m<sup>3</sup> de agua tratada. La **Tabla 4** presenta valores característicos de niveles de uso de carbón activado para distintos tipos de compuestos orgánicos frecuentemente hallados en el agua de abastecimiento.

Contaminante	Concentración (µg/L)		Utilización del carbón activado (g/m <sup>3</sup> )
	Afluente	Efluente	
Compuestos orgánicos volátiles			
• Tetracloroetileno (PCE)	100	2	9,6
• Tricloroetileno (TCE)	100	2	19,2
• Tricloroetano (TCA)	100	2	115,2
Pesticidas			
• Clordano	100	1	1,44
• Dibromocloropropano (DBCP)	100	1	1,92
• Aldicarb	100	1	2,4
Compuestos aromáticos clorados			
• Diclorobenceno	100	2	1,2
• PCB (Aroclor 1016)	100	2	1,8

**Tabla 4.** Utilización de carbón activado para algunos tipos de compuestos (EPA, 1990)

## 5.5. ENSAYOS PARA DEFINIR LOS PARÁMETROS DE DISEÑO DEL SISTEMA

El tipo de materia orgánica presente en un agua natural y el grado de adsorción obtenible varía notablemente de un lugar a otro, por lo tanto, si se desea diseñar un sistema es conveniente llevar a cabo ensayos de adsorción con el agua a tratar. No obstante, siempre es orientadora la revisión de información provista por la literatura técnica para estimar el grado de adsorción que puede alcanzarse.

### *Determinación de la isoterma de adsorción*

Como se ha indicado con anterioridad, la isoterma de adsorción brinda información de gran utilidad para predecir el comportamiento de un sistema de carbón activado; puede utilizarse para:

- Comparar la eficiencia de carbones alternativos.

- Controlar la calidad del carbón activado adquirido.
- Contribuir a implementar modelos matemáticos tendientes a predecir el comportamiento del sistema.

Desde el punto de vista de la generación de información para el diseño del sistema de adsorción, la isoterma permite evaluar en forma relativamente simple y económica la incidencia del pH, la temperatura y la presencia de otros contaminantes en la eficiencia del proceso.

La técnica empleada para esta determinación debe tomar en cuenta en primer lugar las características del adsorbato. El procedimiento más simple puede emplearse cuando el agua contiene un adsorbato único y no volátil, sin la presencia de otros compuestos orgánicos que puedan competir por la ocupación de puntos de adsorción. En este caso la isoterma no depende de la concentración inicial de adsorbato y por lo tanto no es necesario tomar precauciones para prevenir la volatilización del mismo.

El ensayo consiste en poner en contacto y agitar un volumen conocido del agua a tratar con una masa de carbón activado pesada con exactitud. La experiencia se repite en paralelo para diferentes dosis de carbón activado hasta alcanzar el equilibrio. El tiempo requerido para llegar al equilibrio puede evaluarse siguiendo la concentración de la solución en función del tiempo. Una vez alcanzado el equilibrio (concentración constante para la solución), se realiza un balance de masa, analizando los datos obtenidos con la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (9)$$

Donde:

$q_e$  = Cantidad de contaminante adsorbida por unidad de masa de carbón activado (mg/g)

$C_o$  = Concentración inicial (mg/L)

$C_e$  = Concentración de equilibrio (mg/L)

$m$  = Masa de carbón activado empleada (g)

$V$  = Volumen de la muestra (L)

Lógicamente, si se modifica la forma de expresar las concentraciones, por ejemplo mol/L, las unidades de  $q_e$  resultarán ser (mol/g). Si se desea obtener los parámetros correspondientes a la ecuación de Freundlich (1), los datos pueden graficarse disponiendo los valores de la concentración de equilibrio ( $C_e$ ) sobre el eje de las abscisas y el logaritmo natural de  $q_e$  en ordenadas.

Cuando la muestra a ensayar contiene una mezcla de compuestos orgánicos adsorbibles, como es generalmente el caso de las aguas naturales, la situación se hace más compleja ya que tenemos un sistema en el cual coexisten distintos niveles de afinidad entre el adsorbente y los adsorbatos. Los compuestos orgánicos con gran afinidad por el adsorbente, aunque se encuentren muchas veces en pequeñas concentraciones,

modifican las características de la isoterma del compuesto de interés. Por lo tanto en una muestra de agua que contenga una variedad de sustancias orgánicas adsorbibles compitiendo, los parámetros de la isoterma individual del compuesto estudiado dependerán de la concentración de compuestos orgánicos de fondo, generalmente expresada en términos de carbono orgánico total (COT) así como de las dosis de carbón activado empleadas.

Una situación diferente se presenta cuando el adsorbato a estudiar es volátil. En este caso, la condición de equilibrio debe alcanzarse en un recipiente libre de fase gaseosa, de modo que se impida la transferencia de masa del contaminante volátil hacia la fase gaseosa. Como medida práctica, es conveniente invertir los recipientes que se emplean en el ensayo a fin de evitar fugas del compuesto volátil. Otros factores importantes a considerar son el control del pH y del contenido de sales

Al realizar la determinación de la isoterma, las principales precauciones a tener en cuenta con relación al carbón activado son:

- Trabajar con una muestra representativa para realizar los ensayos.
- Preparar adecuadamente la muestra de forma de alcanzar rápidamente el equilibrio sin alterar las propiedades esenciales del carbón que se desea probar.

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio está muy ligado al diámetro de las partículas. En la mayor parte de los casos, la capacidad de adsorción del carbón activado no se modifica con el tamaño de la partícula, ya que ésta depende principalmente de la superficie interna del adsorbente. Por lo tanto, se realiza la molienda del carbón hasta una granulometría de aproximadamente 0,044 mm (malla 325) para acortar la duración del ensayo y evitar interferencias que podrían producirse por el desarrollo de cultivos biológicos. Con este recurso puede trabajarse con adsorbatos de elevado peso molecular como por ejemplo ácidos húmicos llegando a alcanzar el equilibrio en plazos del orden de dos días y períodos mucho más cortos para moléculas menores.

Sin embargo, hay carbones comerciales cuyas propiedades de adsorción están directamente vinculadas al tamaño de las partículas, en estos casos es necesario realizar los ensayos sin modificarlas a fin de que los resultados obtenidos sean útiles. Muchas veces en el traslado del carbón puede producirse una separación de partículas por tamaño en la misma bolsa, por lo tanto deben tomarse recaudos para conseguir una muestra representativa. Generalmente se opta por uno de dos caminos: o bien se utiliza equipamiento especializado para la extracción de muestras de sólidos o bien se efectúa un tamizado de la muestra y se trabaja con las partículas de granulometría predominante.

En todos los casos es necesario filtrar la muestra tratada antes de su análisis, utilizando papel de filtro con una porosidad de 0,45  $\mu\text{m}$  a fin de retener los residuos de carbón activado. Debe cuidarse que el papel de filtro no aporte compuestos orgánicos que puedan enmascarar los parámetros que se están ensayando.

### ***Utilización de la isoterma de adsorción***

La isoterma de adsorción determinada tal como se indicó en el punto anterior, puede emplearse para evaluar en forma preliminar la vida útil del lecho de carbón activado y la carga de adsorbato a aplicar. Estos son elementos de juicio importantes a la hora de definir la prefactibilidad del sistema. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que se están utilizando las siguientes suposiciones simplificadoras:

- Todo el carbón activado del lecho alcanza la condición de equilibrio con la concentración de entrada ( $C_0$ ) del líquido a tratar.
- La extensión de la zona de transferencia de masa es despreciable, por lo tanto, la capacidad de adsorción obtenida extrapolando los datos de la isoterma son adecuados para estimar la vida promedio del lecho en términos de volúmenes de agua tratada.

La estimación surge de un balance de masa elemental, donde se suponen válidas las simplificaciones anteriores:

$$\frac{\text{Masa de contaminante retirada de solución}}{\text{Unidad de volumen de líquido tratado}} = \frac{\text{Masa de contaminante adsorbida}}{\text{Unidad de volumen de carbón activado}}$$

O bien, expresado de otra forma:

$$Y = \frac{(q_e)_o (mg / g \text{ CAG})}{(C_o - C_1)(mg / L)} \rho_{CAG} (g / L)$$

Donde:

$Y$  = Volumen de agua tratada por volumen de carbón activado utilizado (L agua / L carbón activado).

$(q_e)_o$  = Capacidad de adsorción en equilibrio con la concentración del agua a tratar (mg adsorbato/g CAG).

$C_o$  = Concentración del agua a tratar (mg adsorbato/L).

$C_1$  = Concentración promedio del efluente para toda la carrera de la columna (mg adsorbato/L).

$\rho_{CAG}$  = Densidad aparente del carbón activado granular (g/L carbón activado).

A fin de estimar cuánto carbón se va a requerir, se puede determinar la masa de carbón activado necesaria por unidad de volumen de agua a tratar mediante:

$$R = \frac{(C_o - C_1)(mg / L)}{(q_e)_o (mg / g \text{ CAG})}$$

Donde:

$R$  = Requerimiento de carbón por unidad de volumen de agua a tratar (g CAG/L agua)

#### **Limitaciones del uso de la isoterma:**

Este enfoque es válido únicamente para columnas en serie con lechos altos. En estos casos se puede suponer que todo el carbón que constituye el lecho está en equilibrio con

la concentración de entrada. Por otra parte, el cálculo basado en la isoterma no da ninguna indicación del efecto que produce la actividad biológica. Finalmente, cuando tiene lugar la competencia de adsorbatos, el efecto de ésta no es el mismo para ensayos discontinuos (batch) que para columnas de operación continua ya que en este último caso las moléculas se irán separando en el lecho según su afinidad de adsorción. Por lo tanto, las diferentes secciones del lecho de carbón activado estarán en contacto con concentraciones diferentes de distintos compuestos orgánicos a través del tiempo. Esto podrá causar que el efecto de adsorción competitiva en una columna sea mucho mayor.

### **Ejemplo de cálculo**

Se desea estimar la vida útil de un lecho de carbón activado así como el requerimiento por m<sup>3</sup> de agua tratada para adsorber 20 µg/L de tricloro etileno presente en un agua subterránea contaminada. El proveedor indica que la densidad aparente del carbón activado es de  $\rho_{CAG} = 480 \text{ g/L}$ .

1). A partir de la **Tabla 2**, se obtiene:

$$K = 28 (\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$$

$$1/n = 0,62$$

2). Utilizando la ecuación de Freundlich, se estima la cantidad de adsorbato retenida por el carbón activado en el equilibrio:

$$(q_e)_0 = K C^{1/n}$$

$$28 (0,02)^{0,62} = 2,48 (\text{mg/g})$$

3). Suponiendo que en el equilibrio la concentración de tricloro etileno que queda en el agua es despreciable, se calcula la vida útil del carbón mediante:

$$Y = \frac{(q_e)_0 (\text{mg} / \text{g CAG})}{(C_0 - C_1) \text{mg} / \text{L}} \rho_{CAG} (\text{g} / \text{L})$$

$$Y = \frac{2,48 (\text{mg} / \text{g CAG})}{0,02 \text{ mg} / \text{L}} 480 (\text{g} / \text{L})$$

$$Y = 59,520 \text{ L agua tratada} / \text{L CAG}$$

4). Para calcular ahora el requerimiento de carbón:

$$R = \frac{(C_0 - C_1) (\text{mg} / \text{L})}{(q_e)_0 (\text{mg} / \text{g CAG})}$$

$$R = \frac{0,02 (mg / L)}{2,48 (mg / g \text{ CAG})}$$

$$R = 0,0081 \text{ g CAG} / L \text{ agua tratada}$$
$$8,1 \text{ g CAG} / m^3 \text{ agua tratada}$$

**Comentario:**

Debe tenerse en cuenta que estos cálculos consideran que el sistema alcanza el equilibrio y que no existe competencia con otros adsorbatos. En la medida en que la condición real de operación se aleje de estos supuestos, la vida útil del lecho se acortará y el requerimiento de carbón aumentará.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Coughlin R.W. y Ezra F., Role of surface Acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environmental Sci. Technol., vol. 2, 1968.
- EPA/625/4-89/023, Technologies for upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities, 1990.
- Gillogly Thomas E.T., Snoeyink Vernon L., Holthouse Andrea, Wilson Claude M., Royal Earl P., Effect of chlorine on PAC's ability to adsorb MIB, Journal AWWA, Vol. 90, No. 2, 1998.
- Halsey G. y Taylor H.S., J. Chem. Phys., vol. 15, 1947.
- Kameya Takashi, Hada Tatsuya y Urano Kohei, Changes of Adsorption Capacity and Pore Distribution of Biological Activated Carbon on Advanced Water Treatment, Water Science and Technology, Volumen 35, No.7, 1997.
- Kilduff E. James, Weber Walter J. Jr., TCE adsorption by GAC preloaded with humic substances, Journal AWWA, Volume 90, No. 5, 1998.
- R.W. Coughlin and F. Ezra, Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, Environmental Science and Technology, vol. 2, 1968, p. 291.
- Roberts P.V., Summers R.S., Performance of Granular Activated Carbon for Total Organic Carbon Removal, J. AWWA, vol. 74, N°2, 1982.
- Symons J.M., Stevens A.A., Clark R.M., Geldreich E.E., Love O.T. Jr, and DeMarco J., Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-81-156, 1981.
- Takeuchi Yasushi, Mochidzuki Kazuhiro, Matsunobu Noriyuki, Kokuma Ryoza, Motohashi Hiroshi, Yoshimoto Syunichi, Removal of Organic Substances from Water by Ozone Treatment Followed by Biological Activated Carbon Treatment, Water Science and Technology, Volumen 35, No.7, 1997.
- Vernon L. Snoeyink, Adsorption of Organic Compounds, Chapter 13, Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies, 4<sup>th</sup> Ed., American Water Works Association, 1990.
- Voudrias R.A., Larson y Snoeyink V.L., Effects of Activated Carbon on the Reactions of Free Chlorine with Phenols, Environmental Science And Technology, Vol. 19, 1985.
- WEBER J. Walter Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, 1972.
- Woo Hang Kim, Wataru Nishijima, Eiji Shoto, Mitsumasa Okada, Competitive Removal of Dissolved Organic Carbon by Adsorption on Biological Activated Carbon, Water Science and Technology, Volume 35, No.7, 1997.