

ADSORCIÓN DE MERCURIO Y CADMIO EN CARBÓN SUBBITUMINOSO OXIDADO-XANTADO, SULFONADO O ACTIVADO Y RESINA SINTÉTICA COMERCIAL

MERCURY AND CADMIUM ADSORPTION IN SUBBITUMINOUS XANTHATED, SULFONATED OR ACTIVATED CARBON AND COMMERCIAL SYNTHETIC RESIN

Roberto Fernández-Maestre¹, Fredy Colpas-Castillo²

¹ Químico, Ph.D., Programa de Química. Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Cartagena de Indias, Bolívar, Colombia, e-mail: rfernandezm@unicartagena.edu.co; autor para correspondencia; ² Químico, M.Sc., Programa de Química. Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Cartagena de Indias, Bolívar, Colombia, e-mail: fcolpasc@unicartagena.edu.co

Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 18(1): 241-250, Enero- Junio, 2015

RESUMEN

La combustión del carbón de bajo rango produce impactos ambientales por su bajo calor de combustión y alto contenido de heteroátomos, lo que ha promovido sus usos alternativos, como adsorbente. Un carbón subbituminoso (CS), se oxidó con aire a 150°C, en un lecho fijo, durante cuatro horas y se xantó con disulfuro de carbono en solución básica, a 30°C. Este carbón xantado (CX), se evaluó para la adsorción de Hg^{2+} y Cd^{2+} de soluciones acuosas de 0,100, 1,000, 12,48, 124,8 y 998,3mg/L; los metales, se determinaron por espectrometría de absorción atómica. CX se comparó con CS, CS sulfonado y CS activado (CAp), además de un carbón activado comercial (CAC) y una resina sintética comercial (RC), en términos de su capacidad de adsorción de metales. RC mostró la más alta capacidad de adsorción (factor de concentración 98%), seguido por CX (factor de concentración 96%). En general, el Hg^{2+} se adsorbió menos que el Cd^{2+} y las capacidades de adsorción siguieron el orden, de mayor a menor: RC, CX, CAp, CS, y CAC. CX también mostró una mejor adsorción de Cd^{2+} , 81% vs. 15%, que un carbón xantado no oxidado, lo que muestra que la oxidación previa del carbón aumentó la cantidad de grupos oxigenados que, a su vez, aumentaron la xantación.

Palabras clave: Adsorción, carbón activado, carbón subbituminoso, xantación, espectrometría de absorción atómica.

SUMMARY

The combustion of low rank coal produces environmental impacts due to its low heat of combustion and high heteroatom content which has promoted its alternative uses as an adsorbent. A subbituminous coal (CS) was

oxidized with air at 150°C on a fixed bed for 4 hours and xanthated with carbon disulfide in a basic solution, at 30°C. The resulting xanthated coal (CX) was evaluated for the adsorption of Hg^{2+} and Cd^{2+} from 0,100, 1,000, 12.48, 124.8 y 998.3mg/L aqueous solutions; metal concentrations were determined by atomic absorption spectrometry. CX was compared against CS, a sulfonated CS, activated CS (CAp), a commercial activated carbon (CAC), and a commercial synthetic resin (RC) in terms of Hg^{2+} and Cd^{2+} adsorption. RC showed the highest adsorption capacity (concentration factor 98%) followed by the CX (concentration factor 96%). The adsorption of cadmium on the sulfonated CS was 0.56meq/g, lower than that of CX, 1.85meq/g. In general, Hg^{2+} was less adsorbed than Cd^{2+} ; the adsorption capacities decreased in the order: RC, CX, sulfonated CS, activated CS, CS, and CAC. CX showed a better Cd^{2+} adsorption, 81% against 15%, than a non-oxidized 40-hours-xanthated coal, which shows that oxidation of coal increased the amount of oxygenated groups that enhanced xanthation.

Key words: Adsorption, brown coal, activated carbon, subbituminous coal, xanthation, atomic absorption spectrometry.

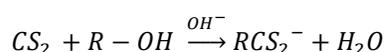
INTRODUCCIÓN

De acuerdo a la World Coal Association (2014), la producción mundial de carbón, en el 2012, ascendió a más de 6.185 millones de toneladas, la de carbón de bajo rango, como lignito y carbón marrón, a 1.042 millones de toneladas y en Colombia, la de hulla, a unas 82 millones de toneladas. La mayor parte del carbón colombiano, se exporta para la generación de electricidad y para la producción de acero, de cemento y de combustible líquido.

La combustión de carbón genera problemas ambientales, incluyendo la emisión de dióxido de carbono y cenizas volantes (Sun *et al.* 2009). La combustión de carbones de bajo rango origina más problemas medioambientales que la de carbones duros, debido a su bajo calor de combustión y alto contenido de heteroátomos, que introducen ácidos a la atmósfera, durante la combustión; los ácidos en el aire son responsables de la destrucción de monumentos y de edificios, daños a ríos, lagos, bosques, vegetación, ecosistemas terrestres y a la salud humana y disminución de la visibilidad (Jain *et al.* 2012). Estos problemas han promovido la investigación alternativa del carbón de bajo rango, como en intercambiadores de iones baratos que se pueden utilizar para desmineralización y descontaminación de aguas y recuperación de metales valiosos de soluciones de desecho (Castellar *et al.* 2013).

Los carbones de rango bajo, como lignito y subbituminosos, presentan propiedades naturales de adsorción, debido a grupos carboxílicos y fenólicos unidos a una estructura aromática, altamente reticulada (Hayashi & Li, 2004). El uso de carbones de bajo rango para la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo metales pesados, continúa atrayendo el interés de la comunidad científica. Li & Helmreich (2014) usaron carbón activado y lignito activado para adsorber compuestos orgánicos y zinc y Lao-Luque *et al.* (2014) investigaron la adsorción de Cr(III) presente en soluciones acuosas, usando leonardita, un producto de bajo costo de oxidación del lignito. Por otro lado, Rao *et al.* (2011) utilizaron lignito para adsorber Pb^{2+} de soluciones acuosas y se logró un 98% de adsorción.

Marañón & Sastre (1992) aumentaron la capacidad de adsorción de pulpa de manzana, mediante el incremento del contenido de grupos funcionales, a través de reacciones de xantación; la xantación de la pulpa de manzana, un residuo procedente de la producción de sidra formada por biopolímeros, como celulosa y lignina, amplió su estabilidad estructural y el rendimiento, como intercambiador de iones. La formación de xantatos puede ser esquematizada como (Bailey *et al.* 1999):



La xantación aumenta el contenido de grupos funcionales complejantes de metales, a través de electrones libres enlazantes en el grupo CS_2 (Haenel, 1992) y los xantatos resultantes adsorben metales, por medio de procesos de complejación, intercambio iónico o una mezcla de ambos (Kim & Lee, 1998; Liang *et al.* 2009).

En la oxidación del carbón existen reacciones químicas entre el agente de oxidación y los grupos funcionales del carbón

que incrementan el contenido de grupos carboxilo y oxígeno (Shi *et al.* 2012), requerido para la reacción con grupos xantatos. En este trabajo, se estudió la influencia de la oxidación con aire, temperatura de xantación y tamaño de partícula en las propiedades de adsorción de cadmio y de mercurio de un adsorbente, CX, obtenido por xantación de carbones subbituminosos de Montelíbano, Córdoba, Colombia; la capacidad de adsorción de CX se comparó con las del carbón subbituminoso original (CS), CS sulfonado y CS activado, además de carbón activado comercial (CAC) y resina comercial Maratón Dowex, RC, (Dow Chemical). Estos estudios son esenciales en Colombia, para buscar la utilización del carbón de bajo rango en actividades diferentes a aquellas altamente contaminantes, como la producción de energía y de acero.

MATERIALES Y MÉTODOS

Precauciones. El disulfuro de carbono es un compuesto tóxico que debe ser manejado en campanas de extracción, usando gafas, careta, bata, mandil y guantes. Este compuesto es muy inflamable e irritante al contacto con la piel, ojos y mucosas (ATDSR, 2014).

En el presente trabajo, se obtuvieron dos adsorbentes, CS sulfonado y CX, a partir de carbón subbituminoso de Montelíbano, Córdoba, Colombia y sus propiedades de adsorción, se compararon con las de otros adsorbentes (CS, CAp, CAC, y RC). RC (Maratón Dowex, de Dow Chemical) posee grupos de ácido sulfónico quelante (Lenntech, 2014); CAp, se obtuvo a partir de bagazo de caña de azúcar y tenía un área superficial de $369m^2/g$ y acidez de $1,68meq/g$ (Colpas-Castillo *et al.* 2011); CAC era un material granular grado especial lavado con ácido producido por activación de carbón de lignito con vapor de agua marca Darco MRX, con tamaño de partícula de 0,60 a 2,00mm, área BET $613m^2/g$ y volumen total de poros $0,62cm^3/g$. El calor de combustión de CS, $9,925BTU/Lb$ y los análisis próximo y último de CS y CAp, se obtuvieron en la empresa SGS (Barranquilla, Colombia), de acuerdo con las normas ASTM, para el análisis de carbón (Tabla 1).

Las muestras de CS, se almacenaron en bolsas de polietileno después de su colecta, se molieron en morteros de porcelana y se tamizaron a tamaños de partícula, entre 0,1 y 2,5mm. Luego, se desmineralizaron con HCl 0,5N durante 6h, se enjuagaron con agua destilada, hasta que alcanzó pH 6 y se secaron a $105^\circ C$, durante 2h (Anillo-Correa *et al.* 2013). Se obtuvieron tres grupos de partículas de carbón, T1, T2 y T3, con tamaños: $0,1 \geq T1 < 0,5$; $0,5 \geq T2 < 1,0$; y $1,0 \geq T3 < 2,5mm$. Las muestras, se extrajeron y se hincharon con tetrahidrofurano durante 3 días, se lavaron con agua destilada y se secaron a $105^\circ C$, durante 2h; en presencia de disolventes de hinchamiento, las moléculas de carbón se disocian, reorganizan y vuelven a asociarse en conformaciones

Tabla 1. Análisis elemental y próximo de CAp y CS.

Análisis último (base DAF)					
Material	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
CS	67,6	4,6	1,6	0,6	22,4
CAp	74,0±0,2	3,6±0,1	0,6±0,1	0,0±0,0	21,8±0,2
Análisis próximo (base DAF)					
Material	Humedad (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Carbono fijo (%)	
CS	13,1	38,2	2,8	45,9	
CAp	6,9±0,1	22,3±0,2	18,2±0,2	59±2	

CS: Carbón subbituminoso original; CAp: Carbón activado preparado a partir de CS.

de menor energía, se rompen enlaces y se crean macroporos, lo que aumenta la difusión y forma sitios activos (Pinto *et al.* 1999). Este efecto incrementa el volumen del carbón que puede reaccionar para formar xantatos

Los experimentos, se realizaron en dos etapas. En la primera, se determinaron las condiciones óptimas para la xantación (temperatura y tamaño de partícula), xantando por 40h; se preparó CS sulfonado y se compararon las capacidades de adsorción de los carbones xantados y CS sulfonado; en la segunda etapa, se preparó CX: el carbón se oxidó con aire y se xantó usando las mejores condiciones encontradas en la primera etapa (tamaño de partícula T1 y 30°C) y su capacidad de adsorción, se comparó con la de los otros adsorbentes.

Primera etapa. Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado para cada tamaño de partícula de carbón y de temperatura de reacción. Para la xantación, se añadió al carbón una solución 6M de NaOH y después de 5 min, CS₂, en una proporción 1:1 molar, con respecto al NaOH y 3:1, respecto a la cantidad de OH en el carbón calculado, considerando que el oxígeno del carbón era igual a su contenido de OH (Wing *et al.* 1975). Después, la mezcla se agitó magnéticamente, durante 40h, a 30 o 7°C.

Para la sulfonación, se utilizó ácido sulfúrico al 98%, a 150°C, durante 75 minutos, en una proporción 1:4, entre el ácido y el carbón tamaño T1, que fue el que arrojó los mejores resultados entre los carbones xantados. Por último, el carbón se lavó con agua destilada, hasta un pH mayor de 6 y se secó a 105°C, durante 24 horas.

En los experimentos de adsorción con carbones xantados y CS sulfonado, 50,00mL de soluciones de 7000mg/L de Cd²⁺, se mezclaron con 0,5000g de carbón xantado y CS sulfonado por triplicado, para cada combinación de tamaño

de partícula y de temperatura de reacción. Después de agitar durante 24h (Torres-Blancas *et al.* 2013), el filtrado y eluido, se analizaron por espectrometría de absorción atómica, con llama para Cd²⁺ y por vapor frío, para Hg²⁺.

Segunda etapa. El carbón T1, se oxidó con aire a 150°C, en un lecho fijo, durante 4h; se xantó siguiendo el procedimiento utilizado en la primera etapa, pero a temperatura ambiente durante 8h. Posteriormente, el carbón se lavó a pH 7 y se secó a 50°C, durante 20h (Anillo-Correa *et al.* 2013).

Para los experimentos de adsorción, 50,00mL de soluciones 0,100, 1,000, 12,48, 124,8 y 998,3mg/L de Hg²⁺ y Cd²⁺ se agitaron con 0,5000g de CX, CS, CAp, RC y CAC, a pH 8, utilizando una solución tampón de carbonato-bicarbonato. Después de 6h de agitación, los adsorbentes se filtraron y se eluyeron con HCl 0,5N hasta completar 50,00ml de eluato. Las soluciones eluidas, se analizaron por espectrometría de absorción atómica con llama, para Cd²⁺ y por vapor frío, para Hg²⁺.

La capacidad de adsorción, se expresó como factor de concentración, FC, de acuerdo con Fehrmann & Pohl (1993), definido como la relación de la masa adsorbida del metal en mg por gramo de adsorbente a la concentración de la solución catiónica, usando la fórmula:

$$FC = \frac{(V_i C_i) - (V_f C_f)}{M C_i}$$

Donde, Vi es el volumen de la solución inicial en mL, Vf el volumen del filtrado en mL, M la masa de la muestra en g, Ci la concentración metálica en la solución inicial en mg/L, Cf la concentración metálica en el filtrado en mg/L. En las condiciones de este trabajo, el mayor valor de FC es 100, el

porcentaje de metal adsorbido, por lo que lo expresaremos como porcentaje. Los FC, se usaron para mostrar el inicio de la saturación de los adsorbentes con el aumento de la concentración de las soluciones. La saturación se alcanza cuando todos los sitios de adsorción del adsorbente están ocupados y comienza, cuando los factores de concentración disminuyen significativamente a menos del 100%; el uso de concentraciones elevadas permite observar cuándo comienza la saturación para determinado metal; la saturación se incrementa a concentraciones más elevadas, ya que hay un equilibrio entre la concentración de metal en la solución y el número de sitios disponibles para adsorción.

Instrumentos y reactivos. Para los experimentos de extracción e hinchamiento, se usó tetrahidrofurano grado analítico y para la xantación, NaOH y CS₂ grado comercial. Las soluciones de cadmio y de mercurio se prepararon a partir de reactivos analíticos, CdCl₂ y Hg(NO₃)₂, suministrados por Merck. Para los análisis de absorción atómica con llama y vapor fue utilizado un instrumento Perkin Elmer Analyst 300. Los espectros infrarrojos, se tomaron en un instrumento FTIR Nicolet 5DXC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se preparó un carbón subbituminoso xantado para adsorber Cd²⁺ y Hg²⁺ de soluciones acuosas, se estudió el efecto de la temperatura de xantación, tamaño de partícula y la oxidación con aire en su capacidad de adsorción y se comparó este adsorbente con los otros utilizados. El examen de los resultados de los análisis próximo y último (Tabla 1) muestra que el contenido de carbono se incrementó de 68% —en CS-, a 74% —en CAp-, lo que es de esperarse, debido al tratamiento térmico al que se ha sometido CAp; este trata-

miento igualmente disminuyó el contenido de volátiles, de 38 a 22%, y la humedad, de 13 a 6,9% y aumentó el contenido de cenizas, de 2,8 a 18% y de carbono fijo, de 46% a 59%, por las altas temperaturas alcanzadas en este proceso. El análisis elemental nos da un indicio del contenido de grupos funcionales y de las posibles aplicaciones que se le pueden dar a los carbones. El alto contenido de oxígeno de los carbones subbituminosos y el incremento que se espera en estos después de la oxidación los hace ideales para la introducción de grupos xantatos. El calor de combustión es un parámetro importante para la clasificación de carbones, de acuerdo a las normas ASTM; el calor de combustión de CS, 9925BTU/Lb, indica que es un carbón de medio rango en cuanto a su poder calorífico, por lo que se puede utilizar para combustión o para usos alternativos.

Los espectros de infrarrojos, en la figura 1, muestran una banda de CS₂ cerca de 1400cm⁻¹; además, una banda de estiramiento de OH fenólico, un poco más débil, en 3184cm⁻¹, indica que más grupos OH reaccionaron a baja temperatura; este comportamiento, se puede atribuir a un mayor rendimiento de la reacción a baja temperatura, debido a que el disulfuro de carbono es muy volátil a 30°C y su volatilización disminuye la cantidad de reactivo requerido para completar la xantación. Se pueden observar otros picos, entre 2900 y 3000cm⁻¹, producidos por estiramientos C-H, alrededor de 1600cm⁻¹, debido a estiramientos del doble enlace de grupos carboxilos y entre 1000 y 1100cm⁻¹, a vibraciones del doble enlace C=S (Torres-Blancas *et al.* 2013).

En la primera etapa del estudio, el carbón xantado a 7°C mostró una FC promedio para cadmio, de 13±2, para todos los tamaños de partícula, que no fue significativamente mayor (p<0,05) que la del carbón xantado a 30°C (12±1)

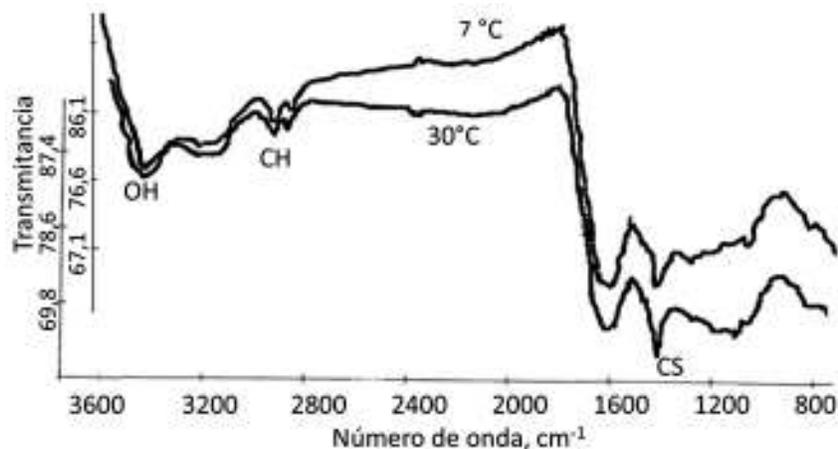


Figura 1. Espectro FT-IR de carbón xantado a 7 o 30°C. El primer eje y corresponde al espectro a 7°C.

(Tabla 2); además, el FC más alto para cadmio (15,0) para el carbón xantado a 7°C, se obtuvo para el tamaño T1, significativamente mayor ($p < 0,05$), que el FC, de 12,0 del carbón de tamaño T2 o el FC de 11,6, para el T3. Con base en estos resultados, en la segunda etapa de los experimentos la xantación, se realizó con el carbón de tamaño T1, a 30°C, ya que la mejor adsorción se obtuvo con el carbón de menor tamaño de partícula y hubo poca influencia de la temperatura de xantación, en la capacidad de adsorción; los mejores resultados de adsorción para los carbones con menor tamaño de partícula se explican, debido a que mientras más pequeño sea este, mayor será la capacidad de los carbones para adsorber cadmio, debido al aumento en el área superficial, obtenido con partículas más pequeñas (Sánchez-Soto, 2009), que exponen más grupos xantato para la adsorción de metales. Matsui *et al.* (2014) también encontraron que disminuyendo el tamaño de partícula de carbones activados se puede incrementar el equilibrio de adsorción de pequeñas moléculas y microcontaminantes.

El desempeño de CX, xantado con las mejores condiciones encontradas en la primera etapa de los experimentos, se comparó con las de CS, CS sulfonado, CAp, CAC, y RC. La adsorción de cadmio de una solución de 7000 ppm en CS sulfonado (0,56 meq/g), fue baja para un carbón T1 y mostró una diferencia significativa con la de CX ($1,85 \pm 0,09$ meq/g) ($p < 0,05$). Para los adsorbentes diferentes a CS sulfonado, las capacidades de adsorción para mercurio y cadmio de soluciones entre 0,1 y 998 ppm de Hg²⁺ y Cd²⁺ se muestran en la figura 2 y la tabla 3, y se expresan como FC.

Las gráficas de concentración de la solución contra FC (Figura 2) muestran un comportamiento similar para todos los adsorbentes: los FC promedio de todos los adsorbentes disminuyeron con el aumento de las concentraciones de las soluciones; los FC promedio de ambos metales fueron $98,7 \pm 0,9\%$, $97 \pm 4\%$, $83 \pm 19\%$, $58 \pm 37\%$, $38 \pm 43\%$ para 50,00 mL de soluciones 0,100, 1,000, 12,48, 124,8 y 998,4 mg/L, respectivamente. Las pequeñas desviaciones de

Tabla 2. Capacidad de adsorción de carbón xantado por 40h y temperatura de xantación de 7°C, según tamaño de partícula. Los valores a 30°C, se encuentran entre paréntesis.

Intervalo de tamaño de partícula del carbón xantado por 40h	0,1-0,5mm	0,5-1,0mm	1,0-2,5mm
Factor de concentración	15,0 (13,5)	12,0 (11,2)	11,6 (10,9)
Capacidad de adsorción, meq/g	$1,85 \pm 0,09$ ($1,68 \pm 0,08$)	$1,46 \pm 0,05$ ($1,37 \pm 0,04$)	$1,43 \pm 0,06$ ($1,32 \pm 0,05$)
Capacidad de adsorción, mg/g	122 ± 6 (111 ± 6)	96 ± 3 (90 ± 3)	94 ± 4 (87 ± 3)

50,00 mL de soluciones de 7000 mg/L de Cd²⁺ se mezclaron con 0,5000 g de carbón xantado por 40h por triplicado.

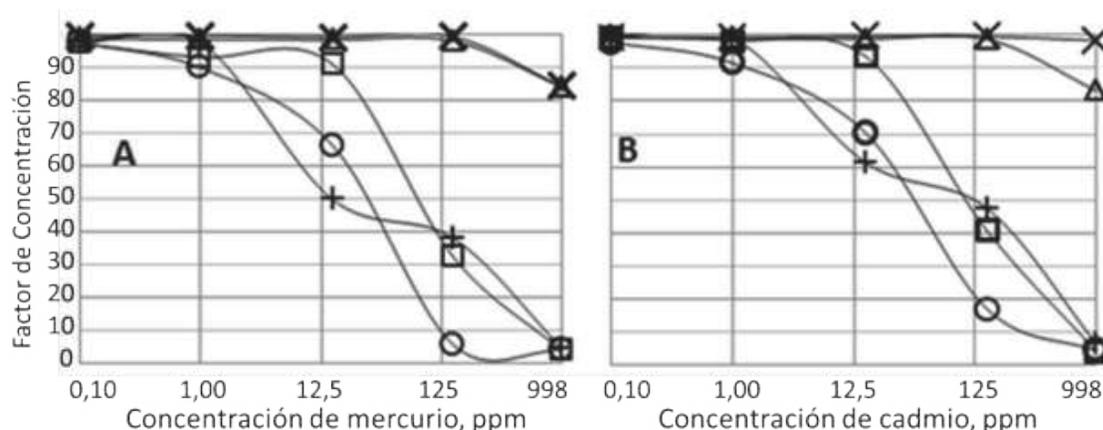


Figura 2. Capacidades de adsorción de mercurio (A) y cadmio (B) expresadas como FC. -□- CS; -○- CAC; -◇- CX; -x- RC; -+- CAp.

Tabla 3. Comparación de FC de Cd²⁺ y Hg²⁺ para varios tipos de adsorbentes.

Concentración metálica, mg/L	Adsorbentes									
	CAC		CS		CAp		RC		CX	
	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd	Hg	Cd
0,100	97,8	97,8	97,4	99,4	98,0	99,6	99,9	99,3	99,0	99,2
1,000	90,0	91,6	93,2	98,4	97,6	99,3	99,9	99,3	98,6	99,0
12,48	66,3	70,4	91,1	93,6	49,8	61,4	99,4	99,6	98,5	98,8
124,8	5,6	17,0	32,5	40,7	38,1	47,5	99,5	99,5	98,2	98,8
998,4	3,8	4,3	3,7	4,0	4,6	6,3	84,4	98,4	84,2	83,1

Soluciones de 50,00mL de Hg²⁺ y Cd²⁺ se agitaron con 0,5000g de los adsorbentes. CAC carbón activado comercial; CS carbón subbituminoso original; CAp carbón activado preparado a partir de carbón subbituminoso; RC: resina comercial; CX: carbón oxidado-xantado a 30°C con tamaño de partícula T1.

los dos primeros datos indican que los materiales adsorbieron prácticamente todo el metal de la solución y las elevadas desviaciones de los tres últimos reflejan las enormes diferencias en adsorción, debidas a la saturación de los materiales cuando las concentraciones aumentaron. Además, se observó el comienzo de la saturación con las soluciones de altas concentraciones de metal. La saturación de 0,5000g de CAp, CS y CAC empezó con las soluciones de 998,4mg/L, para ambos metales. La tabla 4 compara las capacidades de adsorción de diferentes adsorbentes y, en ella, se observa que los carbones activados comerciales muestran capacidades de adsorción bajas, tal como las obtenidas en nuestro trabajo, para CAC. Se puede observar también en esta tabla, que los CA preparados a partir de carbón presentan mayores capacidades de adsorción que aquellos provenientes de materiales vegetales o cenizas; además, las capacidades de adsorción de nuestros CX fueron comparables e, incluso, superiores a muchas de las reportadas, obtenidos con materiales preparados a partir de carbón, indicando la calidad del producto fabricado.

En general, los FC mostrados por los adsorbentes fueron mayores para cadmio que para mercurio, aunque muy cercanos (Tabla 2), tal vez debido al pequeño tamaño iónico de Cd²⁺, que permitió al metal llegar a los poros más pequeños del carbón. CAC, CAp y CS mostraron menor capacidad para adsorber los metales pesados de soluciones acuosas, que RC y CX; esto se ejemplifica en las soluciones de concentración 998,4mg/L, para ambos metales, que en CAp, CAC y CS, que mostraron un FC promedio de 4±1%, mientras que FC fue de 88±7% en promedio en RC y CX; RC mostró un FC promedio de 98±2% más alto que el del CX, 95,7±0,1%, para las diez soluciones metálicas de diferentes concentraciones de ambos metales.

CX mostró una mayor adsorción de Cd²⁺ que un carbón xantado por más tiempo (40h) no oxidado (81% contra 15%), lo que sugiere que la oxidación del carbón aumenta la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la estructura del carbón; esta oxigenación aumenta el grado de xantación y la densidad de los grupos adsorbentes en la superficie del carbón. Esto también implica que, para una mejor capacidad de adsorción del carbón, es más importante una oxidación previa para aumentar los grupos oxigenados que un largo tiempo de xantación.

En resumen, se oxidó y xantó un carbón subbituminoso de Montelíbano, Colombia, con disulfuro de carbono en solución básica, a 30°C. La capacidad de adsorción del carbón xantado (CX) aumentó cuando se oxidó y el tamaño de partícula disminuyó hasta mostrar una capacidad de adsorción parecida a la de la resina comercial (RC). En general, el Hg²⁺ se adsorbió menos que el Cd²⁺. Las capacidades de adsorción para los adsorbentes siguieron este orden, de mayor a menor: RC, CX, CAp, CS, CAC. La xantación de carbones es un procedimiento promisorio para la preparación de materiales de desecho, orientado a la adsorción de contaminantes del ambiente y representa una alternativa a la costosa disposición de estos residuos en basureros.

Agradecimientos a SGS (Barranquilla, Colombia). **Conflictos de intereses:** El manuscrito fue preparado y revisado por todos los autores, quienes declaramos que no existe conflicto de intereses que ponga en riesgo la validez de los resultados presentados.

Tabla 4. Comparación de la capacidad de adsorción para mercurio y cadmio de CX con reportes de la literatura.

Adsorbentes	Capacidad de adsorción, mg/g		Referencia
	Hg ²⁺	Cd ²⁺	
Carbones oxidados-xantados (CX)	84 ^a , 12 ^b	83 ^a , 12 ^b	Este trabajo
Carbonizado de corteza de pino		0,34 ^c	Mohan <i>et al.</i> 2007
Carbonizado de madera de roble		0,37 ^c	
Carbonizado de corteza de roble		5,4 ^c	
Carbonizado magnético de madera de roble		3,0 ^d	Mohan <i>et al.</i> 2014
Carbonizado magnético de corteza de roble		8,3 ^d	
Carbonizado de estiércol de cerdo		117 ^e	Kolodynska <i>et al.</i> 2012
Carbonizado de estiércol de vaca		115 ^e	
Carbonizado digerido de azúcar de remolacha		49 ^f	Inyang <i>et al.</i> 2012
CA de madera de roble		3,1 ^g	Hajati <i>et al.</i> 2015
Nanocompuesto de óxido magnético de grafeno		91 ^h	Visa <i>et al.</i> 2010
Carbonizado de hojas de <i>Rosmarinus officinalis</i>	588 ⁱ		Erhayem <i>et al.</i> 2015
CA de desechos de fertilizantes		3,6 ^j	Mohan <i>et al.</i> 2001*
CA de residuos de sagú	55,6 ^k		Kadirvelu <i>et al.</i> 2004*
CA de cáscara de nuez impregnada con ZnCl ₂ 1:0.5 p/p	151 ^l		Zabih <i>et al.</i> 2010*
CA de turba de coco	154 ^m		Namasivayam & Kadirvelu, 1999*
CA de <i>Terminalia catappa</i>	94 ⁿ		Inbaraj & Sulochana, 2006*
CA de residuos de la producción de antibióticos	129 ^o		Budinova <i>et al.</i> 2008*
CA de carbón Mengen (Turquía)	92 ^p		Ekinci <i>et al.</i> 2002*
CA de carbón Seyitomer (Turquía)	56 ^p		
CA de carbón Some (Turquía)	105 ^p		
CA de carbón Bolluca (Turquía)	37 ^p		
CA de cuesco de semilla de durazno	153 ^p		
CA de furfural	174 ^p		
CA de biomasa leñosa de abedul impregnada con H ₃ PO ₄ pirolizada a 700°C en vapor	160 ^q		
CA de cuescos de <i>Ceiba pentandra</i>	26 ^r		Rao <i>et al.</i> 2009*
CA de cuescos de <i>Phaseolus aureus</i>	24 ^r		
CA de desechos de <i>Cicer arietinum</i>	23 ^r		
Carbón activado	60 ^s		Zhu <i>et al.</i> 2009*
CA con etilendiamina	122 ^s		
Carbón activado	578 ^t		Asasian <i>et al.</i> 2014*
CA impregnado con SO ₂	523 ^t		
Bagacillo activado con vapor, SO ₂ y H ₂ S	227 ^u		Anoop Krishnan & Anirudhan, 2002*
Ceniza de cáscara de arroz	9,3 ^x		Feng <i>et al.</i> 2004*
Cáscara de arroz tratada con ácido sulfúrico	385 ^y		El-Shafey, 2010*
Carbón activado comercial	4,1 ^z		Lu <i>et al.</i> 2014*
CA oxidado con H ₂ O ₂ 1:2 (p/v)	5,2 ^z		

Continuación Tabla 4.

CA de cuesco de palma impregnado con líquidos iónicos	83 [§]		Ismaiel <i>et al.</i> 2013*
Coque activado	316 ^{&}		Li <i>et al.</i> 2013*
Coque activado funcionalizado con tioles	695 ^{&}		
Cenizas de combustión de carbón		0,5-4,3 [#]	Balsamo <i>et al.</i> 2011

*Tomado de Hadi *et al.* 2015. La concentración metálica de los experimentos, mg/L (a menos que se indique otra unidad), fue: ^a 998; ^b 124; ^c 10000; ^d 1-100; ^e 207-621; ^f 5-600; ^g 6-20; ^h 0.0005 a 0.01 mol/L; ⁱ 100-400; ^j 10^{-3} - 10^{-2} M; ^k 40 y 60; ^l 9.7-107; ^m 10-40; ⁿ 5-60; ^{o,p,q} 10-40; ^r 10-150; ^s 20-80; ^t 50-800; ^u 50-1000; ^x 1-350; ^y 200; ^z 0.1-18; [§] 10-200; [&] 0-100; [#] 5-50.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR-. 2014. Carbon Disulfide. Octubre 21. 2014 Disponible desde Internet en: <http://www.atsdr.cdc.gov/mmg/mmg.asp?id=470&tid=84> (con acceso 16/04/2015).
2. ANILLO-CORREA, R.; COLPAS-CASTILLO, F.; MEZA-FUENTES, E. 2013. Aumento del contenido de ácidos húmicos en un carbón de bajo rango a través de la oxidación con aire y con peróxido de hidrogeno o ácido nítrico. *Quím. Nova (Brasil)*. 36(3):387-392.
3. ANOOP KRISHNAN, K.; ANIRUDHAN, T.S. 2002. Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater. (Holanda)*. 92(2):161-183.
4. ASASIAN, N.; KAGHAZCHI, T.; FARAMARZI, A.; HAKIMI-SIBONI, A.; ASADI-KESHEH, R.; KAVAND, M.; MOHTASHAMI, S.A. 2014. Enhanced mercury adsorption capacity by sulfurization of activated carbon with SO₂ in a bubbling fluidized bed reactor. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng. (Holanda)*. 45(4):1588-1596.
5. BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res. (Holanda)*. 33:2469-2479.
6. BALSAMO, M.; DI NATALE, F.; ERTO, A.; LANCIA, A.; MONTAGNARO, F.; SANTORO, L. 2011. Cadmium adsorption by coal combustion ashes-based sorbents—Relationship between sorbent properties and adsorption capacity. *J. Hazard. Mater.* 187(1-3):371-378.
7. BUDINOVA, T.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; GRIMM, A.; BJORNBO, E.; MINKOVA, V.; GORANOVA, M. 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Process. Technol. (Holanda)*. 87(10):899-905.
8. BUDINOVA, T.; PETROV, N.; PARRA, J.; BALOUTZOV, V. 2008. Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution. *J. Environ. Manage. (Holanda)*. 88(1):165-172.
9. CASTELLAR, G.; ANGULO, E.; ZAMBRANO, A.; CHARIS, D. 2013. Adsorption equilibrium of methylene blue dye on activated carbon. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. (Colombia)*. 16(1):263-271.
10. COLPAS-CASTILLO, F.; MEZA-FUENTES, E.; FERNÁNDEZ-MAESTRE, R.; PRIMERA-PEDROZO, O.M. 2011. Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Exact. Físic. Nat.* 35(136):303-312.
11. EKINCI, E.; BUDINOVA, T.; YARDIM, F.; PETROV, N.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V. 2002. Removal of mercury ion from aqueous solution by activated carbons obtained from biomass and coals. *Fuel Process. Technol.* 77-78:437-443.
12. EL-SHAFFEY, E.I. 2010. Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 175(1-3):319-327.
13. ERHAYEM, M.; AL-TOHAMI, F.; MOHAMED, R.; AHMIDA, K. 2015. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from *Rosmarinus officinalis* leaves. *Am. J. Anal. Chem.* 6:1-10.
14. FEHRMANN, C.; POHL, P. 1993. Cadmium adsorption by the non-living biomass of microalgae grown in

- axenic mass culture. *J. Appl. Phycol.* (Holanda). 5(6):555-562.
15. FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. 2004. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. *J. Coll. Interface Sci.* (Holanda). 278(1):1-8.
16. HADI, P.; TO, M.H.; HUI, C.W.; LIN, C.S.K.; MCKAY, G. 2015. Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Wat. Res.* En prensa. doi:10.1016/j.watres.2015.01.018
17. HAENEL, M. 1992. Recent progress in coal structure research. *Fuel* (Reino Unido). 71(11):1211-1223.
18. HAJATI, S.; GHAEDI, M.; YAGHOUBI, S. 2015. Local, cheap and nontoxic activated carbon as efficient adsorbent for the simultaneous removal of cadmium ions and malachite green: Optimization by surface response methodology. *J. Ind. Engin. Chem.* (Holanda). 21:760-767.
19. HAYASHI, J.I.; LI, C.Z. 2004. Structure and properties of Victorian brown coal. En: Li, C.Z. Ed. *Advances in the Science of Victorian Brown Coal*. Ed. Elsevier Oxford (Reino Unido). p.11-84.
20. INBARAJ, B.S.; SULOCHANA, N. 2006. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of *Terminalia catappa*. *J. Hazard. Mater.* 133(1-3):283-290.
21. INYANG, M.; GAO, B.; DING, W.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.R.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Biores. Technol.* (Holanda). 110:50-56.
22. ISMAIEL, A.A.; AROUA, M.K.; YUSOFF, R. 2013. Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. *Chem. Eng. J.* 225:306-314.
23. JAIN, R.; URBAN, L.; BALBACH, H.; WEBB, M.D. 2012. Contemporary issues in environmental assessment. En: Jain, R.; Urban, L.; Balbach, H.; Webb, M.D. (Eds.) *Handbook of Env. Eng. Assess.* Ed. Elsevier Oxford (Reino Unido). p.361-447.
24. KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. 2004. Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste. *Carbon N.Y.* (Estados Unidos). 42(4):745-752.
25. KIM, H.; LEE, K. 1998. Application of cellulose xanthate for the removal of nickel ion from aqueous solution. *J. Korean Soc. Eng.* 20:247-254.
26. KOLODYNSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPINSKI, W.; HUBICKIA, Z. 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Engin. J.* 197:295-305.
27. LAO-LIQUUE, C.; SOLÉ, M.; GAMISANS, X.; VALDERRAMA, C.; DORADO, A.D. 2014. Characterization of chromium (III) removal from aqueous solutions by an immature coal (leonardite). Toward a better understanding of the phenomena involved. *Clean Technol. Environ. Policy.* (Reino Unido). 16(1):127-136.
28. LENNTECH. 2014. Dowex-Marathon-C. Disponible desde Internet en: <http://www.lenntech.com/data-sheets/dowex-marathon-c.pdf> (con acceso 04/06/2014).
29. LI, Z.; WU, L.; LIU, H.; LAN, H.; QU, J. 2013. Improvement of aqueous mercury adsorption on activated coke by thiol-functionalization. *Chem. Eng. J.* 228:925-934.
30. LI, Y.; HELMREICH, B. 2014. Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants from synthetic road runoff using a combination of activated carbon and activated lignite. *Sep. Purif. Technol.* (Holanda). 122:6-11.
31. LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 170(1): 425-429.
32. LI, X.; JIANG, J.; SUN, K.; WANG, J.; ZHANG, Y. 2014. Influence of the pore structure and surface chemical properties of activated carbon on the adsorption of mercury from aqueous solutions. *Mar. Pollut. Bull.* (Reino Unido). 78(1-2):69-76.
33. MARAÑÓN, E.; SASTRE, H. 1992. Heavy metal removal in packed beds using apple wastes. *Biores. Technol.* 38(1):39-43.
34. MATSUI, Y.; SAKAMOTO, A.; NAKAO, S.; TANIGUCHI, T.; MATSUSHITA, T.; SHIRASAKI, N.; SAKAMOTO, N.; YURIMOTO, H. 2014. Isotope microscopy visualization of the adsorption profile of 2-methylisoborneol and geosmin in powdered activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* (Holanda). 48(18):10897-10903.
35. MOHAN, D.; GUPTA, V.K.; SRIVASTAVA, S.K.; CHANDER, S. 2001. Kinetics of mercury adsorption from

- wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* (Reino Unido). 177(2-3):169-181.
36. MOHAN, D.; PITTMAN JR., C.U.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P.H.; ALEXANDRE-FRANCO, M.F.; GÓMEZ-SERRANO, V.; GONG, H. 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Coll. Interf. Sci.* 310(1):57-73.
37. MOHAN, D.; KUMAR, H.; SARSWAT, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; PITTMAN JR., C.U. 2014. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chem. Engin. J.* 236:513-528.
38. NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. 1999. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coir-pith. *Carbon N.Y.* 37(1):79-84.
39. PINTO, F.; GÜLYÜRTLÜ, I.; LOBO, L.S.; CABRITA, I. 1999. Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction. *Fuel* (Holanda). 78(6): 629-634.
40. RAO, M.M.; REDDY, D.H.K.K.; VENKATESWARLU, P.; SESHIAH, K. 2009. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *J. Environ. Manage.* 90(1):634-643.
41. RAO, R.A.K.; KHAN, M.A.; REHMAN, F. 2011. Batch and column studies for the removal of lead(II) ions from aqueous solution onto lignite. *Adsorp. Sci. Technol.* (Reino Unido). 29(1):83-98.
42. SÁNCHEZ SOTO, P.J. 2009. Efecto del tratamiento mecánico por molienda en las propiedades texturales de pirofilita. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 48(2):59-69.
43. SHI, K.Y.; TAO, X.X.; HONG, F.F.; HE, H.; JI, Y.H.; LI, J.L. 2012. Mechanism of oxidation of low rank coal by nitric acid. *J. Coal Sci. Engin. (China).* 18(4):396-399.
44. SUN, Y.Z.; FU, K.M.; ZHU, H.; ZHU, T.L. 2009. Silica-alumina molar ratio and some factors effect on the synthesis of zeolites from fly ash. *J. Coal Sci. Engin.* 15(4):430-433.
45. TORRES-BLANCAS, T.; ROA-MORALES, G.; FALL, C.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NÚÑEZ, F.; PAVÓN-SILVA, T.B. 2013. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel.* 110:4-11.
46. VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. 2010. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. *Appl. Surf. Sci.* (Reino Unido). 256(17):5486-5491.
47. WING, R.E.; DOANE, W.M.; RUSSEL, C.R. 1975. Insoluble strach xanthates: use in heavy metal removal. *J. Appl. Polym. Sci.* (Holanda). 19:847-854.
48. WORLD COAL ASSOCIATION. 2014. Disponible desde Internet en <http://www.worldcoal.org/coal/coal-mining/> (con acceso 04/06/2014).
49. ZABIHI, M.; HAGHIGHI ASL, A.; AHMADPOUR, A. 2010. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *J. Hazard. Mater.* 174(1-3):251-256.
50. ZHU, J.; DENG, B.; YANG, J.; GANG, D. 2009. Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. *Carbon N.Y.* 47(8):2014-2025.

Recibido: Diciembre 21 de 2014

Aceptado: Abril 25 de 2015

Cómo citar:

Fernández-Maestre, R.; Colpas-Castillo, F. 2015. Adsorción de mercurio y cadmio en carbón subbituminoso oxidado-xantado, sulfonado o activado y resina sintética comercial. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 18(1): 241-250.