



ELIMINACION DE METALES PESADOS CON CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS MEDIANTE ACTIVACION CON VAPOR DE AGUA DEL MARABU (*Leptoptilus Crumeniferus*)

P. J. Villegas Aguilar¹; J. O. Prieto García²; A. J. Perez de Armas²; B. Bucki³; A. Mollineda Trujillo⁴

¹Centro de Estudio de Termoenergética Azucarera, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax: (+53) 42 281608 - email: pjva@fim.uclv.edu.cu

²Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - email: jopg@divepvc.co.cu

³GESE, Unidad Académica Confluencia, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huinca, 8318,

Neuquén, Argentina. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

⁴Centro de Investigaciones Agropecuarias, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281539 - Fax: (+53) 42 281608

RESUMEN

Este trabajo, estudia la factibilidad de eliminación de los iones metálicos pesados Ni²⁺ y Cu²⁺ mediante adsorción con carbones activados obtenidos por activación con vapor de agua del marabú (*Leptoptilus Crumeniferus*). Se estudió la influencia de las condiciones de operación empleadas: temperatura (600-800°C) y tiempo (de 60 a 120 min.) Sobre las propiedades de los carbones, haciendo énfasis en los indicadores del poder adsorbente: índices de azul de metileno y de yodo. Todas las variables con respuesta de interés se les realizó el correspondiente análisis estadístico que permitió definir la influencia de las mismas, temperatura y tiempo, sobre éstas. Se obtuvo que, tanto el precursor como el agente activante estudiado, resultaron adecuados para la preparación de carbones activados con una elevada capacidad de adsorción; los productos obtenidos eliminan eficientemente de los iones Ni²⁺ y Cu²⁺ presentes en solución acuosa.

Palabras claves: Adsorción, carbones activados, activación física, metales pesados

I. INTRODUCCIÓN

La producción de carbones activados se ha visto notablemente incrementada en las dos últimas décadas dadas sus posibilidades de aplicación. La creciente demanda de estos adsorbentes ha incentivado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales renovables (Arriagada y col., 1999; Bahrtón y col., 1998; Villegas Aguilar y col., 2002a).

A excepción del coco, ha sido poco estudiada la factibilidad de preparación de carbones activados a partir de algunos recursos biomásicos de las zonas tropicales, con amplia disponibilidad y poca competencia en otros usos (Rodríguez Reinoso y col., 2002). En el caso de Cuba uno de estos recursos de amplia disponibilidad es el marabú, que avanza sobre los campos de cultivo, convirtiéndose en una plaga que obstaculiza el desarrollo de la agricultura. En los últimos años se realizaron importantes esfuerzos en la búsqueda de alternativas para reducir el impacto ambiental del marabú y añadirle valor agregado para un desarrollo agrícola sustentable.

Asimismo, debe considerarse que la disponibilidad de agua potable de buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población siendo conocidas epidemias causadas por contaminación de aguas, que diezmaron la población, por lo que su purificación es vital para evitar pérdidas de vidas humanas. La depuración de aguas comprende usualmente un tratamiento primario, eliminación sólidos y líquidos en suspensión, seguido de un tratamiento secundario de tipo biológico y un tratamiento terciario donde se eliminan contaminantes que no han sido separados en las etapas anteriores. Entre estos últimos se encuentran algunos metales pesados que aún en muy baja concentración son altamente tóxicos, por ej. Ni²⁺, Cu²⁺, Cr²⁺, etc. (Arriagada y col., 2002)

Los metales pesados más frecuentes en las aguas son: plomo, arsénico, mercurio, cadmio, níquel, cobre y cromo, que por el daño que puede producir su ingesta y su alta toxicidad han sido clasificados por la Environmental Protection Agency (EPA) entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud. (Basso y col., 2001)

En el marco de estos antecedentes, el trabajo se plantea como objetivo, emplear un método que permita obtener carbones activados, a partir de un recurso renovable de amplia disponibilidad en Cuba, y eficiente en la eliminación de cationes metálicos pesados disueltos en agua.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El material empleado en las experiencias fue madera, obtenida del marabú, recurso biomásico muy abundante en los campos de Cuba.

Para la obtención de los carbones activados el material fue secado en estufa durante 24 horas a la temperatura de 120°C, molido y tamizado, hasta obtener una granulometría de 0.1 mm. El proceso empleado fue la activación física, para lo cual se tomó una masa conocida de los precursores y se pirolizó durante una hora a la temperatura de 500 ° C con un flujo de nitrógeno de 80 ml / min para garantizar atmósfera inerte. El producto sólido de la pirólisis (*char*) se activa a diferentes temperaturas y tiempos en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, al cual se

suministra vapor de agua a 1.5 ml / min. a través de un tubo de 0.8 cm de diámetro del mismo material conectado a la parte inferior del reactor, los gases producto se evacuan por la parte superior del reactor a través de un conducto de diámetro similar. Estos gases fueron evaluados en un analizador de gases rbr-ecom®-SG-PLUS de procedencia alemana, para determinar su composición, tanto de la pirolisis como la activación y poder emitir un criterio sobre el efecto del proceso estudiado sobre el medio ambiente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los resultados de la caracterización del precursor, como la de los carbones activados obtenidos a partir del marabú, permite la optimización de las condiciones operativas para obtener un producto con el máximo poder adsorbente verificado mediante el auxilio del análisis estadístico correspondiente.

| Muestra | T _{act.} (°C) | t _{act.} (min.) | R (%) | Cv (%) | pH | dap (g/ml) |
|----------------|------------------------|--------------------------|-------|--------|------|------------|
| Residuo virgen | - | - | - | - | - | 0.274 |
| Char | - | - | 31.0 | - | - | 0.270 |
| Experimento 1 | 600 | 60 | 95.5 | 4.50 | 7.14 | 0.269 |
| Experimento 2 | 600 | 90 | 80.0 | 20.0 | 7.53 | 0.227 |
| Experimento 3 | 600 | 120 | 79.6 | 20.4 | 7.55 | 0.203 |
| Experimento 4 | 700 | 60 | 78.0 | 22.0 | 7.68 | 0.254 |
| Experimento 5 | 700 | 90 | 64.2 | 35.8 | 8.41 | 0.205 |
| Experimento 6 | 700 | 120 | 58.0 | 42.0 | 8.70 | 0.197 |
| Experimento 7 | 800 | 60 | 62.6 | 37.4 | 8.58 | 0.184 |
| Experimento 8 | 800 | 90 | 48.0 | 52.0 | 9.68 | 0.159 |
| Experimento 9 | 800 | 120 | 39.0 | 61.0 | 9.84 | 0.146 |

Tabla 1. Rendimientos (R), conversión (Cv), pH y densidades aparentes (dap) del marabú y los carbones activados obtenidos mediante activación con vapor de agua.

A partir de los resultados reportados en la Tablas 1 se obtuvo la dependencia entre la conversión y el tiempo a las diferentes temperaturas de activación, la cual se muestra en la Figura 1.

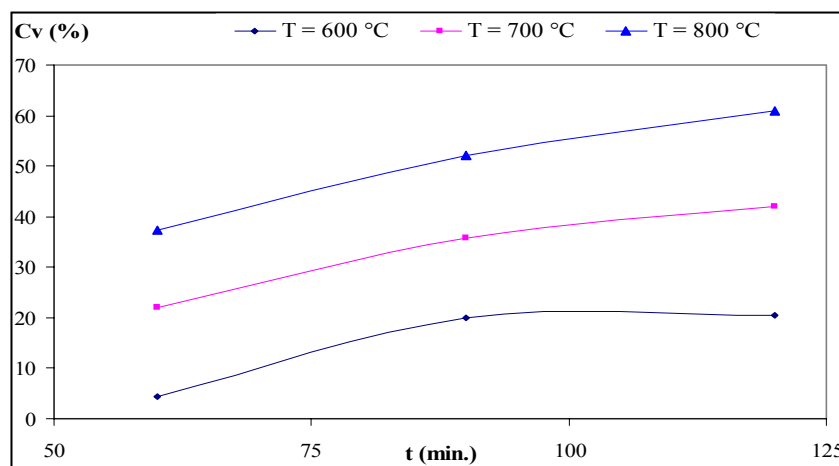


Figura 1. Dependencia entre la conversión y el tiempo a las diferentes temperaturas durante la activación vapor de agua del marabú.

En la Figura 1 puede apreciarse que la conversión incrementa con el tiempo de activación y es mayor al aumentar la temperatura. Este comportamiento se corresponde con lo reportado en la literatura para productos de naturaleza semejante y el mismo tiene una importancia decisiva en el desarrollo poroso de los adsorbentes (Heschel y Klose, 1995).

El estudio estadístico de la influencia de las variables independientes: T y t sobre el rendimiento (Tabla 1) se corresponde con la expresión (1) con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9727$.

$$\%R = 220.04 - 0.1758*(T) - 0.3306*(t) \quad (1)$$

Los dos coeficientes de este modelo resultaron significativos sobre la variable dependiente con un nivel de confianza del 99%. El estudio estadístico de la incidencia de las variables independientes: T y t sobre la conversión reflejada en la Tabla 1, se corresponde con la expresión (2) con coeficiente de correlación $R^2 = 0.9726$.

$$\%Cv = -120.04 + 0.1758*(T) + 0.3306*(t) \quad (2)$$

En este caso, también se obtuvo que ambos coeficientes resultaron significativos sobre la variable dependiente estudiada con un intervalo de confianza del 99%. El estudio estadístico de la incidencia de las variables independientes: T y t sobre las densidades aparentes (dap), que se reflejan en la Tablas 1 se corresponde con la expresión (3) con coeficiente de correlación $R^2 = 0.8917$.

$$dap = 0.5304 - 0.00035*(T) - 0.00089*(t) \quad (3)$$

Resultaron significativos sobre la variable dependiente estudiada la influencia tanto de la temperatura como del tiempo con intervalos de confianza del 99%.

El estudio de la influencia del pH (Tabla 1) respecto a las variables independientes: T y t, se ajusta a la expresión (4) con coeficiente de correlación $R^2 = 0.9425$.

$$pH = 0.1406 + 0.0098*(T) + 0.0149*(t) \quad (4)$$

Se obtuvo que ambos coeficientes resultaron significativos con un 99% de significación. Para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos se analizó la adsorción tanto de yodo como de azul de metileno a partir de soluciones patrones de 0.10N y 0.15%, respectivamente.

Se ofrecen en la Tabla 2 los resultados de índices de yodo (Iy) y de azul de metileno (Ia) correspondiente a los carbones activados obtenidos mediante activación con vapor de agua del marabú a las diferentes condiciones de operación.

| Muestra | T _{act.} (°C) | t _{act.} (min) | Ia | Iy (mg / l) |
|---------------|------------------------|-------------------------|----|-------------|
| Experimento 1 | 600 | 60 | - | 497 |
| Experimento 2 | 600 | 90 | - | 499 |
| Experimento 3 | 600 | 120 | - | 990 |
| Experimento 4 | 700 | 60 | - | 994 |
| Experimento 5 | 700 | 90 | 6 | 999 |
| Experimento 6 | 700 | 120 | 9 | 1001 |
| Experimento 7 | 800 | 60 | 9 | 1003 |
| Experimento 8 | 800 | 90 | 18 | 1538 |
| Experimento 9 | 800 | 120 | 20 | 1541 |

Tabla 2. Índices de yodo y de azul de metileno correspondiente a los carbones activados obtenidos mediante activación con vapor de agua del marabú.

En los ensayos de eficiencia de la adsorción se observó el producto preparado según los experimentos 8 y 9 son capaces de decolorar completamente la elevada concentración de solución standard de azul de metileno al 0.15%, en cambio los restantes carbones verificados en el experimento logran decolorar por debajo de ésta cantidad. Un estudio comparativo con un carbón comercial producido en la planta industrial del Centro de Investigaciones de la Industria Minero – Metalúrgica (CIPIMM) arrojó que este decoloraba 20 ml. La similitud con los materiales presentados en este trabajo avala la calidad de los productos obtenidos.

El comportamiento de los índices de yodo evidencia un crecimiento con la temperatura y el tiempo, obteniéndose que el carbón activado obtenido según los experimentos 8 y 9 poseen los mayores índices de yodo, lo cual implica que en éstos se han desarrollado un mayor número de microporos. Este valor, superior al reportado para otros carbones activados que se utilizan en variados usos lo que habla muy positivamente sobre la calidad del producto obtenido según las condiciones de los experimentos mencionados.

El análisis estadístico de la Tabla 2 señala que la variación de los índices de azul de metileno de los carbones activados preparados a partir de marabú, respecto a las variables independientes temperatura (T) y tiempo (t), se ajustaba a la expresión siguiente con coeficiente de correlación $R^2 = 0.8786$.

$$Ia = -57.94 + 0.0783*(T) + 0.1111*(t) \quad (5)$$

Del análisis se obtuvo que el coeficiente correspondiente al tiempo resultó significativo con un 95% de confianza, en cambio la temperatura resultó significativa sobre la variable dependiente estudiada con un nivel de confianza del 99%.

La valoración estadística de la variación de los índices de yodo, reportados en la Tabla 2, con las variables independientes T y t, se ajustaba a la expresión (6) con coeficiente de correlación $R^2 = 0.8397$:

$$Iy = -1957.44 + 3.4933*(T) + 5.7667*(t) \quad (6)$$

Del análisis se obtuvo que el coeficiente correspondiente al tiempo resultó significativo con un 95% de confiabilidad, mientras que la temperatura tuvo una influencia significativa sobre la variable dependiente estudiada con un 99% de significación.

El estudio de la capacidad de eliminación de los metales pesados Ni^{2+} y Cu^{2+} , se realizó pesando una masa de 4 g de los carbones preparados, los cuales se pusieron en contacto durante 12 horas con un litro de soluciones patrones de estos iones en concentraciones iniciales de 67.5 y 43.6 mg. / l, respectivamente. El filtrado resultante analizado mediante Espectrometría de Absorción Atómica, permitió obtener los porcentajes de remoción que se reportan en la Tabla 3.

| Muestra: | % de remoción de Ni^{2+} | % de remoción de Cu^{2+} |
|--|----------------------------|----------------------------|
| Carbón activado de aroma (Experimento 8) | 99.82 | 99.54 |
| Carbón activado de aroma (Experimento 9) | 99.84 | 99.63 |

Tabla 3. Resultados de la remoción de cationes metálicos pesados con carbones activados preparados a partir de la aroma.

Como se aprecia en la Tabla anterior los carbones activados preparados según las condiciones de los experimentos 8 y 9 son excelentes adsorbentes de los metales pesados estudiados, al eliminar estos de la solución, lo cual abre expectativas muy favorables para la aplicación de los productos obtenidos en este trabajo.

IV. CONCLUSIONES

El estudio sobre la factibilidad de preparar carbones activados señala que el producto sólido de la pirólisis del marabu puede ser utilizado, aplicando el método de activación con vapor de agua, con este propósito.

Las condiciones de operación empleadas en la activación ejercen una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de los productos obtenidos.

El mejor resultado se obtuvo para los experimentos 8 y 9 que se realizaron a una temperatura de 800°C y tiempos de activación de 90 y 120min., respectivamente con buenos rendimientos. Este producto resultó tener propiedades adsorbentes excelentes.

El análisis estadístico realizado permitió determinar las ecuaciones que describían la influencia entre las condiciones de operación estudiadas (variables independientes) y las diferentes variables respuesta bajo análisis (densidad aparente, rendimiento, conversión, pH y propiedades adsorbentes), estableciéndose la significación de los coeficientes correspondientes en cada caso.

Los productos preparados bajo las condiciones de los experimentos 8 y 9 son adsorbentes adecuados para la remoción de prácticamente la totalidad de los iones metálicos Ni^{2+} y Cu^{2+} presentes en solución acuosa.

V. REFERENCIAS

1. Arriagada, R.; García, R.; Saavedra, G. "Carbones activados de origen lignocelulósico". *Informe de Investigaciones*. Departamento de Físico - Química Universidad de Concepción, Chile, **1999**.
Arriagada, R.; García, R.; Cid, R.. Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico". *Informe de Investigaciones*. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción . Chile, **2002**.
2. Basso, M. C.; Cerella, E. G.; Cukierman, A. L. "Remoción de Cd (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña" *Revista Argentina Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 5, pp., **2001**.
3. Barthon, A. "Preparation of Activated Carbon from Wood of Fast Growing Tree Species" *Mc. Sc. Thesis*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, **1998**.
4. Heschel W.; Klose, E. "On the Suitability of Agricultural By-product for the Manufacture of Granular Activated Carbon". *Fuel*, 74, 12, 1787-1791, **1995**.
5. Reinoso, R.F., Sabio M.M."El carbon activado en procesos de descontaminacion". Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España, **2002**
6. Villegas Aguilar, P. J.; Medina Alvarez, B. F.; de las Posas del Río, C. E. Production of Granular Activated Carbon by Controlled Gasification of some Agricultural Resources with Steam Water. *Proceeding of the Sixth APISCEU, organized by the Institute of Engineering Thermo-physics, Chinese Academy of Sciences and the Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia*, Kuala Lumpur, Malaysia, may **2002**.

ABSTRACT

Feasibility in elimination of the heavy metallic ions Ni^{+2} and Cu^{+2} is studied by adsorption on activated carbons which have been obtained by physical activation with stream of marabu. Operating conditions in terms of temperature (600 – 800 °C) and time between 60 to 120 minutes were analyzed on different carbon's properties, with emphasis one those which are indicated of the absorbent power: methylene blue and iodine indexes. The corresponding analysis to define the influence of the independent variables: temperature and the time on every answer of interest was carried out. It was obtained that the precursor such as the activating agent studied are appropriate for the preparation of activated carbons with a good absorption capacity. In addition, the conditions to prepare the adsorbents belong to those of experiments 8 and 9 whose products are able to remove the most quantity of the studied metallic ions studied in this work.

Key word: Adsorption, activated carbons, physical activation, heavy metals