

ESTUDIO PRELIMINAR DE ADSORCIÓN DE IONES COBRE CON CARBÓN ACTIVADO DE CASCARÓN DE COCO

Dolores Salas Tort, Norma Marzal Blanco
Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente

En el departamento se comienza el estudio de obtención de carbón activado a partir de biomasa de cascarón de coco para luego poder ser utilizado en procesos de descontaminación ambiental. Este trabajo tiene como objetivo la obtención de este carbón por método químico de lixiviación, determinar la variación de la concentración, la cantidad adsorbida y el porcentaje de adsorción de soluciones de iones cobre cuando son tratados con el mismo; con y sin la eliminación de su ceniza y obtener las curvas que estadísticamente reflejen la dependencia de los factores antes mencionados con el tiempo.

Entre los métodos empleados se utilizó para la activación del carbón vegetal el método conocido como "Activación química con lixiviación", éste está dividido en tres etapas: carbonización (pirólisis), lixiviación y activación. Los análisis que fueron realizados para el tratamiento de las soluciones que contienen los iones Cu^{2+} con el carbón activado fueron: pH (método potenciométrico). Cobre (método del cuprethol) determinándose masa de cobre adsorbida, cantidad adsorbida y por ciento de adsorción.

Los resultados del estudio demostraron que el carbón activado obtenido con y sin cenizas puede adsorber este metal pesado de sus soluciones en las condiciones de la experimentación. Se obtuvieron las curvas y los modelos a los que mejor se ajustan el comportamiento de los datos obtenidos. Entre las conclusiones principales están que el estudio de la adsorción de iones Cu^{2+} con carbón activado de cascarón de coco en estas condiciones de trabajo demostró que se puede eliminar este metal pesado de sus soluciones.

Palabras clave: carbón activado, lixiviación, adsorción.

In the department will begin the study of production of activated carbon from biomass of coconut shell and then be able to be used in environmental decontamination processes. This work is aimed at obtaining the coal chemical leaching method, to determine the variation in concentration, the amount adsorbed and the percentage of adsorption of copper ions solutions when treated with the same, with and without the elimination of its ash and get the curves that statistically reflect the dependence of the above factors over time.

Among the methods used for the activation of charcoal method known as "Chemical Activation with leaching," this is divided into three stages: carbonization (pyrolysis), leaching and activation. The analysis was performed for the treatment of solutions potentiometric method) (containing ions Cu^{2+} with the PAC were: pH determined adsorbida mass of copper, and) method of cuprethol (Copper amount adsorbed % adsorption.

The study results showed that the PAC obtained with and without ashes can adsorb the heavy metal of their solutions in terms of experimentation. We obtained the curves and models to best fit the behavior of the data obtained. Among the main findings are that the study of the adsorption of ions Cu^{2+} with activated charcoal from coconut shell under these conditions showed that labor can be eliminated this heavy metal in their solutions.

Key words: activated carbon, leach, adsorption.

Introducción

El carbón primario, producto de la carbonización de materiales lignocelulósicos, más conocido como pirólisis, es la materia prima fundamental para la obtención del carbón activado, destacándose el obtenido a partir de la cáscara de coco, como un precursor de alta calidad.

La activación del carbón se puede obtener tradicionalmente por diferentes métodos: método físico, método químico y éste es seleccionado según la disponibilidad de reactivos y recursos que son necesarios para su ejecución.

Actualmente, el mundo se está enfrentando a graves problemas de contaminación que están dando al traste con muchos fenómenos naturales, como la destrucción de la capa de ozono, el derretimiento de los glaciales, el cambio constante de las estaciones fuera de época, la contaminación de las aguas por el vertimiento de las industrias, todo esto se resume en peligro para la existencia de la vida en la tierra: de los animales, la vegetación y especialmente la vida del hombre. Una de las vías que se puede utilizar para contrarrestar este efecto es la utilización del carbón activado /1, 5/.

La contaminación en las fuentes de agua se establece por la presencia de compuestos que no estarían en forma normal sin la intervención del hombre o por un aumento o descenso en el contenido de las sustancias existentes por la acción humana /4/.

De manera que en el agua pueden existir componentes químicos potencialmente más tóxicos tales como metales pesados: entre estos se encuentran: manganeso, plomo, cinc, cadmio, cromo, cobre, hierro y níquel entre otros.

Objetivo general

Analizar el comportamiento de la adsorción de iones Cu^{2+} utilizando carbones activados de cascarón de coco.

Objetivos específicos

1. Obtener el carbón activado a partir de la cáscara de coco por método químico de lixiviación.
2. Determinar la variación de la concentración, la cantidad adsorbida y el porcentaje de adsorción de los iones cobre cuando son tratados con carbón activado de coco; con y sin la eliminación de su ceniza.
3. Obtener las curvas que estadísticamente reflejen la dependencia de los factores antes mencionados con el tiempo.

Fundamentación teórica

El carbón activado es el mejor adsorbente de uso general para remoción/reducción de muchos compuestos orgánicos y aún algunos inorgánicos del agua /3/ y de aguas residuales /4/. El mismo posee la virtud de retener o adherir en su superficie uno o más componentes (átomos, moléculas e iones), del líquido que está en contacto con el. Este fenómeno se denomina poder adsorbente /2/.

El carbón activado puede ser preparado por dos o tres vías:

- Por la carbonización del material de origen vegetal con la adición de agentes activantes los cuales influyen en el curso de la pirólisis. Este método es generalmente conocido como “Activación química”.
- Haciendo que el producto inactivo carbonizado (preparado por los métodos usuales de carbonización) reaccione adecuadamente con sustancias gaseosas. Este método es conocido como “Activación física”.
- Método conocido como “Activación química con lixiviación”, éste está dividido en tres etapas: carbonización (pirólisis), lixiviación y activación.

Son muchas las sustancias que pueden ser adsorbidas de una solución de carbón activado, pero el grado de adsorción varía mucho. Es

variable la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y especie metálica a adsorber.

Si bien por su carácter hidrófobo, los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de inorgánicos y heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales influyen las propiedades de adsorción de especies polares. Entre estos grupos funcionales oxigenados están los grupos: carboxílicos, fenólicos carbonílicos, quinónicos, lactónicos. Ellos pueden actuar como ácidos débiles y ser centros de retención de los contaminantes metálicos.

La adsorción de metales pesados presentes en aguas depende de varios factores entre los que se destacan: la constitución química del agua, las formas en que se encuentran las especies de metales pesados, la textura y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado. Variables como origen, tipo y tamaño de partícula del carbón activado, pH de la solución, temperatura del agua, tiempo de contacto e interacciones competitivas con otros componentes del agua, influyen la retención de metales en el carbón activado /7-9/.

El cobre está ampliamente distribuido en todos los continentes y forma parte de la mayoría de los organismos vivos.

A pesar de que en los trabajos químicos de referencia se indica que las sales de cobre son tóxicas, en la práctica esto sólo es cierto cuando las disoluciones se utilizan de forma incontrolada, cuando se ingiere sulfato de cobre, en cantidades del orden de gramos, se producen náuseas, vómitos, diarrea, sudoración, hemólisis intravascular y posible fallo renal.

Métodos utilizados y condiciones experimentales

- **Materia prima**

En este trabajo, la materia prima utilizada es el carbón primario proveniente de la cáscara de

coco, procesado en la región de Baracoa. Este material, si es tratado convenientemente, posee un área superficial extensa, es altamente poroso, lo que le confiere un gran poder adsorbente.

El mismo fue caracterizado determinándosele el porcentaje de volátiles, carbono fijo y cenizas.

- **Activación del carbón vegetal**

Se utilizó para ello un método no tradicional con tratamiento químico de lixiviación. Los pasos son los siguientes:

1. Molienda del carbón vegetal.
2. Tamizado de la muestra hasta tamaños menores de 0,25 mm.
3. Tratamiento químico del carbón vegetal con solución de hidróxido de sodio de concentración molar 1 mol/L, con una relación líquido-sólido 10/1 a una temperatura entre 93 y 98 °C, durante 25 min.
4. Filtrado de solución con el carbón.
5. Se añade volumen de hidróxido de sodio en relación 10/1 con el carbón, cuantas veces sea necesario, hasta obtener un líquido claro, de absorbancia fija, que demuestre que se eliminó todo el alquitrán presente en el carbón.
6. Lavado del carbón hasta la neutralidad, pH= 7,0; con agua destilada.
7. Secado de las muestras a una temperatura de 110 grados, para eliminar humedad.
8. Tratamiento térmico en la mufla a 900 grados por espacio de 1 h.
9. Enfriamiento de las muestras hasta la temperatura ambiente.
10. Adición de 0,5 mL de HCL, para eliminar las cenizas.
11. Lavado del carbón con agua destilada para eliminar restos de ácido.
12. Secar las muestras a 110 grados.

También se activó carbón con la metodología anterior hasta el paso 9, es decir, sin eliminar las cenizas.

• **Tratamiento de las soluciones que contienen los iones Cu^{2+} con el carbón activado**

Se mide en cada solución modelo la concentración inicial de los iones, y el pH.

Se tratan las soluciones modelos con el carbón activado de la siguiente manera:

Se miden 150 mL de la solución a tratar y se vierten en un Erlenmeyer, luego se añaden 0.3 g de carbón, se colocan en la zaranda y se comienza la agitación. Se hacen los experimentos a diferentes tiempos (15, 30, 60, 120, 180, 240 min).

Se determina la concentración final y el pH de las soluciones tratadas para cada tiempo.

Se calcula la masa adsorbida del ión, la cantidad adsorbida en mg por gramo de carbón activado y el porcentaje de adsorción.

• **Técnica para la determinación del cobre**

Se toma 100 mL de la muestra tratada, y se transfiere a un tubo nessler, luego se añade 0,5 mL de HCL 1:1, posteriormente 2 mL de Pirofosfato de sodio, luego 4 mL de buffer de

acetato de sodio, luego se agita y se espera 5 min.

Se prepara el cuprethol (igual cantidad de cuprethol I y II).

Por ultimo se añade 1 mL de la mezcla y se deja reposar de 10 a 15 min.

Se le da el mismo tratamiento a un blanco (agua destilada).

Nota: Blanco, agua exenta de Cu^{2+}

Se utiliza para medir la concentración el fotocolorímetro, utilizando un filtro de 44.

Los análisis que fueron realizados son:

1. pH (Método potenciométrico).
2. Cobre (método del cuprethol).

Resultado y discusión

A continuación se exponen los resultados obtenidos para el ión cobre y los modelos obtenidos a partir de los datos experimentales /6/ utilizando el programa Statgraphics Plus 5.1

1. Eliminando cenizas del carbón activado

Tabla 1. Adsorción de Cu^{2+} con carbón activado sin cenizas

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	pH	Masa (g)	Cantidad adsorbida(mg/g)	% adsorción
0	12,03	5,31	1,804 5	0	0
15	9,91	4,99	1,486 5	1,060 0	17,62
30	9,91	4,90	1,486 5	1,060 0	17,62
60	9,91	4,89	1,486 5	1,060 0	17,62
120	9,41	4,76	1,411 5	1,310 0	21,77
180	9,41	4,75	1,411 5	1,310 0	21,77
240	9,41	4,75	1,4115	1,3100	21,77

Análisis de regresión - Modelo raíz cuadrada-X: $Y = a + b * \text{sqrt}(X)$

Variable dependiente: Concentración de Cu: $c(\text{Cu}^{2+})$

Variable independiente: Tiempo: t

$$c(\text{Cu}^{2+}) = 11,1182 - 0,137592 * \text{sqrt}(t)$$

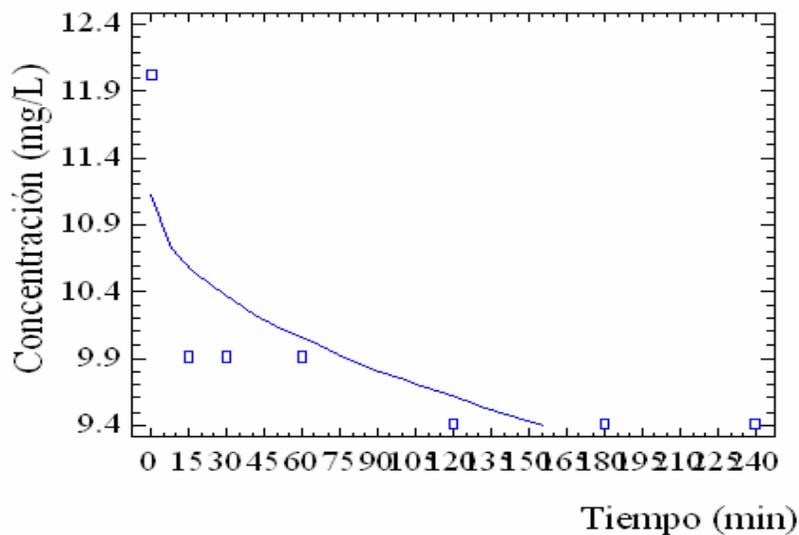


Gráfico 1. Modelo ajustado para c(Cu) sin cenizas.

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	3,436,53	1	3,436 53	9,80	0,025 9
Residuo	1,752,95	5	0,350 59		
Total (Corr.)	5,189,49	6			

Coefficiente de correlación = -0,813 763; R² = 73,453 4 %

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,05, existe relación estadísticamente significativa entre c (Cu²⁺) y tiempo para un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R² indica que el modelo explica un 73,453 4 % de la variabilidad en c (Cu²⁺).

El coeficiente de correlación es igual a -0,813 763, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

*Análisis de regresión - Modelo raíz cuadrada-X: Y = a + b * sqrt(X)*

Variable dependiente: Cantidad de Cu adsorbida

Variable independiente: Tiempo: t

*Cantidad de Cu adsorbida = 0,455,923 + 0,068,795 8 * sqrt(t)*

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	0,859 133	1	0,859 133	9,80	0,025 9
Residuo	0,438 238	5	0,087 647 6		
Total (Corr.)	1,297 37	6			

Coefficiente de correlación = 0,813 763; R² = 73,453 4 %

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,05, existe relación estadísticamente significativa entre cantidad de Cu adsorbida y tiempo para un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 73,453 4 % de la variabilidad en cantidad de Cu adsorbida.

El coeficiente de correlación es igual a 0,813 763, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

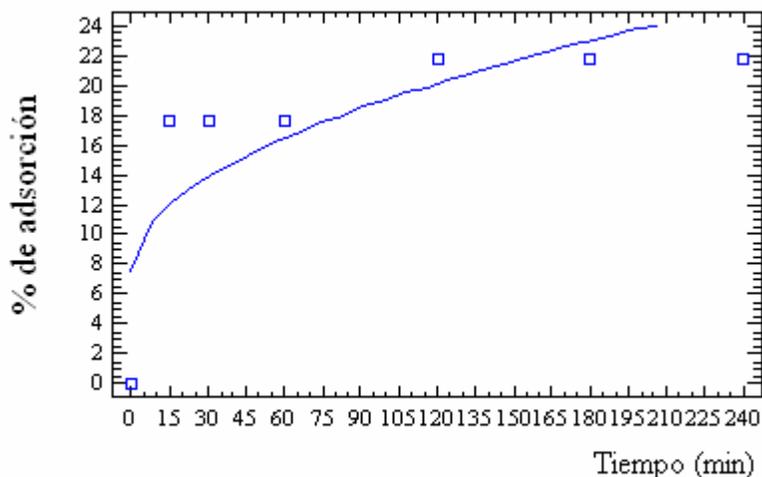


Gráfico 2. Modelo ajustado para por ciento de adsorción de Cu sin cenizas.

Análisis de regresión - Modelo raíz cuadrada-X: $Y = a + b * \text{sqrt}(X)$

Variable dependiente: Por ciento de adsorción

Variable independiente: Tiempo: t

$$\% \text{ adsorción} = 7,580 \ 14 + 1,143 \ 09 * \text{sqrt}(t)$$

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	237,189	1	237,189	9,79	0,026 0
Residuo	121,124	5	24,224 9		
Total (Corr.)	358, 313	6			

Coefficiente de correlación = 0,813 609; $R^2= 78,22 \%$

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,05, existe relación estadísticamente significativa entre por ciento de adsorción de Cu y tiempo para un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 78,22 % de la variabilidad en por ciento de adsorción.

El coeficiente de correlación es igual a 0,813 609, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

2. Sin eliminar las cenizas del carbón activado

Tabla 2. Adsorción de Cu²⁺ con carbón activado con cenizas

Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	pH	Masa (g)	Cantidad adsorbida(mg/g)	% adsorción
0	10,16	5,8	1,524 0	0	0
15	0,384 3	7,0	0,057 6	4,888 1	96,22
30	0,170 8	7,2	0,025 6	4,994 6	98,32
60	0,051 2	7,2	0,007 6	5,054 0	99,49
120	0,034 2	7,3	0,005 1	5,063 0	99,66
180	0,034 2	7,3	0,005 1	5,063 0	99,66
240	0,034 2	7,3	0,005 1	5,063 0	99,66

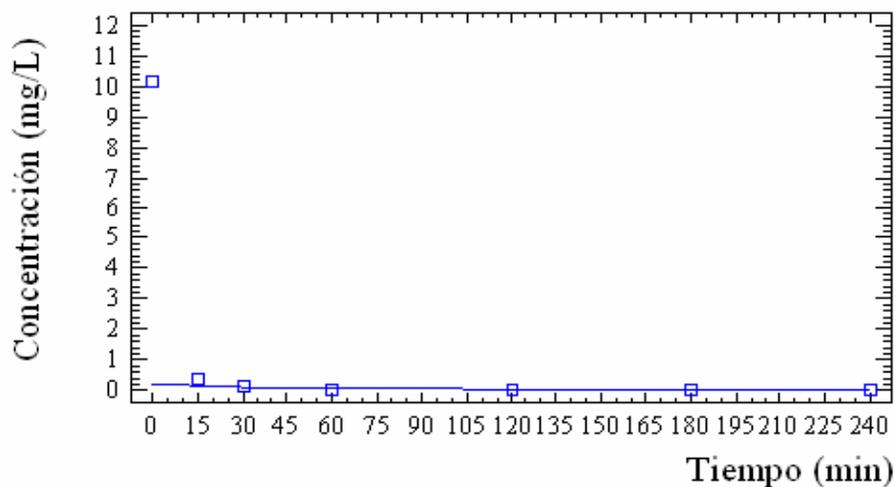


Gráfico 3. Modelo ajustado para c(Cu) con cenizas

Análisis de regresión - Modelo inverso-Y: $Y = 1/(a + b * X)$

Variable dependiente: Concentración de Cu: $c(\text{Cu}^{2+})$

Variable independiente: Tiempo: t

$$C (\text{Cu}^{2+}) = 1/(4,481 2 + 0,130 911 * (t))$$

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	851,62	1	851,62	19,36	0,007 0
Residuo	219,943	5	43,988 6		
Total (Corr.)	1 071,56	6			

Coefficiente de correlación = 0,891 485, $R^2 = 79,474 6 \%$

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,01, existe relación estadísticamente significativa entre $c(\text{Cu}^{2+})$ y tiempo para un nivel de confianza del 99 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 79,474 6 % de la variabilidad en concentración de cobre después de la transformación a escala recíproca para linealizar el modelo. El coeficiente de correlación es igual a 0,891 485; indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

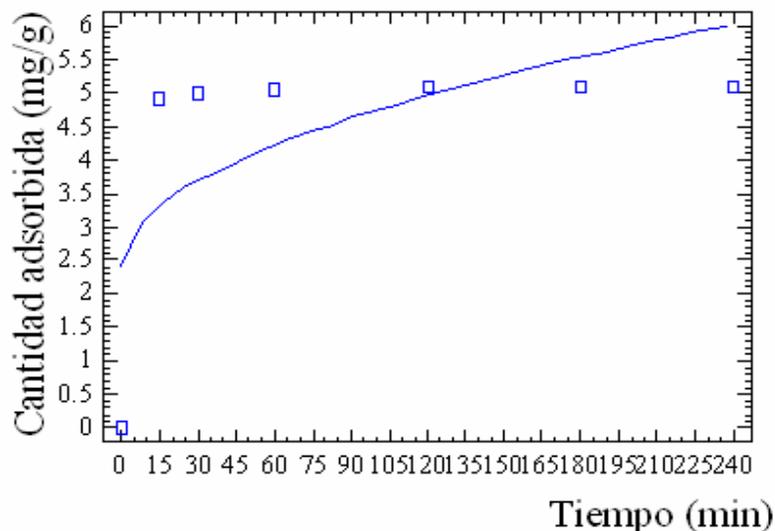


Gráfico 4. Modelo ajustado para cantidad de Cu adsorbida con cenizas.

Análisis de regresión - Modelo raíz cuadrada-X: $Y = a + b * \text{sqrt}(X)$

Variable dependiente: Cantidad de Cu adsorbida

Variable independiente: Tiempo: t

Cantidad de Cu adsorbida = 2,415 18 + 0,232 085 * sqrt(t)

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	9,77757	1	9,777 57	4,12	0,098 0
Residuo	11,8556	5	2,371 11		
Total (Corr.)	21,6331	6			

Coefficiente de correlación = 0,672 288; $R^2= 77,55 \%$

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,10, existe relación estadísticamente significativa entre cantidad de Cu adsorbida y tiempo para un nivel de confianza del 90 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 77,55 % de la variabilidad en Cantidad de Cu adsorbida.

El coeficiente de correlación es igual a 0,672 288, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

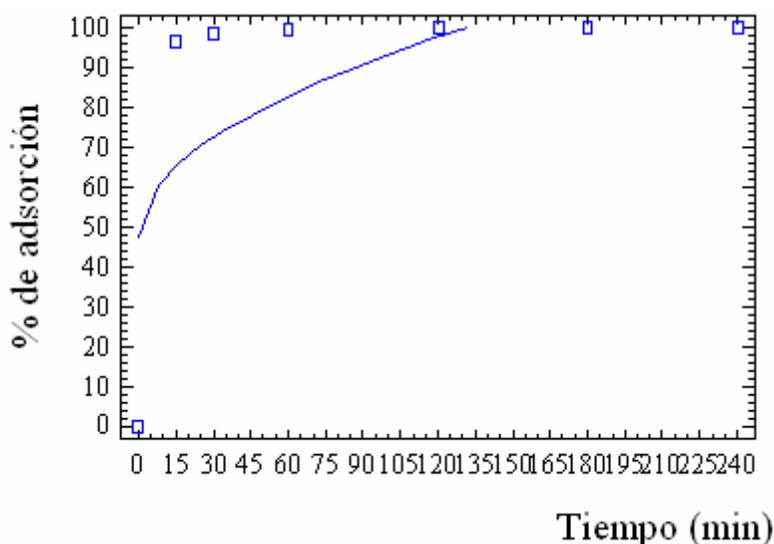


Gráfico 5. Modelo ajustado para por ciento de adsorción de Cu con cenizas.

*Análisis de regresión - Modelo raíz cuadrada-X: $Y = a + b * \text{sqrt}(X)$*

Variable dependiente: Por ciento de adsorción

Variable independiente: Tiempo: t

% de adsorción = 47,544 8 + 4,568 14 * sqrt(t)

Análisis de la varianza

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Cociente-F	P-Valor
Modelo	3 788,04	1	3 788,04	4,12	0,098 1
Residuo	4 594,41	5	918,882		
Total (Corr.)	8 382,45	6			

Coefficiente de correlación = 0,672 236; $R^2 = 78,220 5 \%$

Análisis:

Dado que el p-valor es inferior a 0,10, existe relación estadísticamente significativa entre por ciento de adsorción de Cu y tiempo para un nivel de confianza del 90 %.

El estadístico R^2 indica que el modelo explica un 78,2205 % de la variabilidad en por ciento de adsorción.

El coeficiente de correlación es igual a 0,672 236, indicando una relación moderadamente fuerte entre las variables.

Discusión de los resultados

• **Adsorción de iones Cu^{2+} con carbón eliminándole cenizas**

La tabla 1 muestra que la concentración y la masa de iones Cu^{2+} disminuye en los primeros quince minutos más significativamente que el resto del tiempo. El valor del pH disminuye ligeramente, manteniéndose el carácter ácido de la solución.

La cantidad de iones Cu^{2+} adsorbida es baja y el porcentaje de adsorción varía de 17,62 a 21,77

mg/g de carbón, no debe haber favorecido el pH del medio la adsorción de estos iones. Con respecto a esto, de una revisión de patente /8/; el pH del medio que favorecía la adsorción de estos iones con carbón activado de meollo de caña de azúcar estaba por encima de cinco.

Las curvas obtenidas representan los modelos ajustados para el comportamiento de la concentración, la cantidad adsorbida y el porcentaje de adsorción en el tiempo y tienen valores de los resultados estadísticos aceptables.

- **Adsorción de iones Cu^{2+} con carbón sin eliminar las cenizas**

La tabla 2 muestra que la concentración y masa de iones Cu^{2+} disminuye rápidamente a los quince minutos del tratamiento, y continúa gradualmente hasta las dos horas, a partir de las cuales se alcanza el equilibrio de adsorción.

El valor del pH es posible que aumente ligeramente por la presencia de cenizas (óxidos de calcio, magnesio y aluminio, etcétera), que formando hidróxidos, aportan cierto carácter básico a la solución.

La cantidad de iones Cu^{2+} adsorbida por gramo de carbón es alta desde sus inicios, y así lo refleja el porcentaje de adsorción que varía de 96,22 a 99,66. En este caso, las características superficiales del carbón favorecieron la adsorción de este ion; y además, el pH del medio estuvo por encima de cinco, según reporta la revisión de la patente.

Las curvas obtenidas representan los modelos ajustados para el comportamiento de la concentración, la cantidad adsorbida y el porcentaje de adsorción en el tiempo y tienen valores de los resultados estadísticos aceptables.

Conclusiones

1. Se obtuvo carbón activado a partir de carbón vegetal de cascarón de coco por el método de activación con etapa de lixiviación.
2. El estudio de la adsorción de iones Cu^{2+} con carbón activado de cascarón de coco en estas condiciones de trabajo demostró que:
 - Se puede eliminar este metal pesado de sus soluciones.
 - Cuando al carbón no se le eliminan cenizas hay mayor adsorción de estos iones.
3. Se obtuvieron las curvas ajustadas a los modelos matemáticos que mejor describen el comportamiento de la adsorción de estos iones en el tiempo.

Bibliografía

1. Ruiz, B. and col.: De Semiantracitas a Carbones Activos. XIII Simposio Iberoamericano de catálisis, Segovia. Volumen 1, 1992.
2. Kaganer: Evaluación comparativa del área superficial de materiales carbonosos, Segundo Congreso Nacional Ciencia y Tecnología Carbón, Vol I, Colombia, Nov., 1993.
3. Furt, F.: Carbón activado en forma de polvo para el tratamiento de líquidos, producción, ensayo y aplicación. Ediciones Lurg, México, 2004.
4. Lenntech, Agua Residual y Purificación. Adsorción / Carbón Activo. 1998- 2004.
5. Lurgi: Carbones activos para la depuración de aguas. Ensayo. Aplicación (Folleto de divulgación) RFA, 1981.
6. Guerra: Introducción al análisis estadístico para procesos. Editorial Pueblo y Educación, 1986.
7. Reinoso y Molina Sabio . Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Ediciones CYTED, Alicante, 2004., 1999
8. Patente 19 de La República de Cuba, Procedimiento de depuración de iones metálicos de aguas residuales. Oficina Cubana de la Propiedad Industrial, 2000
9. Rodríguez Reinoso, F., "Descontaminación ambiental mediante adsorbentes" Red Iberoamericana de adsorbentes para la protección ambiental, Ediciones CITECITED, Madrid, España, 2005.