ADSORCIÓN DE PLOMO DE EFLUENTES INDUSTRIALES USANDO CARBONES ACTIVADOS CON H₃PO₄

Carmencita Lavado Meza^{a*}, María del Rosario Sun Kou^a, Salvador Bendezú^b

RESUMEN

Se prepararon carbones activados a partir de astillas de eucalipto (*Eucaliptus globulus* Labill), mediante activación química usando como agente activante al ácido fosfórico. Se estudió la influencia de los siguientes parámetros de activación sobre la adsorción de plomo: razón de impregnación (agente activante(g)/precursor(g)) y temperatura de activación. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante adsorción de N_2 a -196 °C, SEM y FTIR. Se estudiaron los parámetros que afectan el proceso de adsorción de plomo: tiempo de contacto, razón masa de carbón/volumen de la solución, temperatura y pH, lográndose obtener capacidades de adsorción de hasta 142,1 mg Pb/g. Se logró remover el 99,9% del plomo contenido en un efluente industrial.

Palabras clave: adsorción, carbón activado, activación química con H_3PO_4 , plomo, tratamiento de aguas.

ADSORPTION OF LEAD FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING ACTIVATED CARBONS WITH H₃PO₄

ABSTRACT

Activated carbons were prepared from chips of *Eucalyptus globulus* Labill, as by chemical activation using phosphoric acid activating agent. The influence of activation parameters was studied on the adsorption of lead: impregnation ratio (activating agent (g)/precursor (g)) and activation temperature. The materials obtained were characterized by N₂ adsorption at -196 °C, SEM and FTIR. The parameters affecting the adsorption process of lead was studied: contact time, ratio mass carbon/volume of solution, temperature and pH, obtained adsorption capacities of up to 142,1 mg Pb/g. Achieved 99,9% removal of lead on industrial effluent.

Key words: adsorption, activated carbon, chemical activation with H_3PO_4 , lead, water treatment.

INTRODUCCIÓN

Estudios realizados han mostrado que el incremento en los niveles de contaminación del agua, debido a la presencia de metales pesados provenientes de efluentes industriales, pone en riesgo la salud humana¹. Los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a que no son biodegradables, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad de bioacumularse en los organismos que los ingieren. La contaminación del agua por plomo se debe a los efluentes industriales no tratados, generados por las fábricas de tetraetilo de plomo, pinturas, baterías, municiones,

^a Dpto. de Ciencias - Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801-San Miguel – Lima 32, e-mail: carmencita.lavado@pucp.edu.pe

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú, Av. Mariscal Castilla km 5, El Tambo, Huancayo.

cerámicas de vidrio, minería, entre otros. El plomo es un metal pesado tóxico y, debido al daño que puede producir su ingesta, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) lo ha clasificado entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana; asimismo, estableció el límite máximo permisible de plomo en agua potable de 0,001 ppm.

Los métodos de mayor aplicación en el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados son los siguientes: precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción. Comparando dichos tratamientos, la adsorción presenta la ventaja de poseer las siguientes características: fácil operación, retención del metal en presencia de otros cationes y la posibilidad de recuperar los metales pesados².

El proceso de adsorción se realiza con diversos materiales, generalmente microporosos, como las arcillas pilareadas, alúminas y carbones activados. Los carbones activados pueden obtenerse utilizando como materia prima a materiales ricos en carbono, básicamente provenientes de fuentes renovables como los materiales lignocelulósicos y desechos agrícolas³. Generalmente, se busca materiales económicos y disponibles en la región, con la finalidad de reducir los costos de producción, requisito que las astillas de eucalipto cumplen. Para la activación del material se usan dos métodos: activación química y activación física. La activación química consiste en poner en contacto la materia prima con un agente impregnante, tal como: KOH, H₃PO₄, Cl₂Zn, NaOH, etc., el cual actúa como agente deshidratante. Los carbones activados químicamente, en comparación con los activados físicamente, presentan la ventaja de tener mayores rendimientos, así como un buen desarrollo de la porosidad a temperaturas relativamente bajas⁴. Las propiedades adsorbentes del carbón activado son atribuidas a su alta área superficial, porosidad (micro y mesoporos) y grupos superficiales⁵; sin embargo estas propiedades varían de acuerdo al material de partida, así como el método de activación usado. En la actualidad, el carbón activado es muy utilizado en el tratamiento del agua potable y aguas residuales, removiendo sustancias orgánicas como fenoles⁶, pesticidas, aminas o nitratos de los compuestos que causan olores y sabores no deseados y metales pesados⁷⁻¹⁰. El presente estudio tuvo por objetivos dar a conocer la preparación de carbones activados con H₃PO₄, utilizando como material de partida las astillas de eucalipto, que es un desecho abundante en el valle del Mantaro, departamento de Junín (Perú), por lo que su empleo como materia prima en la preparación de carbones activados se constituye como un material de bajo costo y le otorga un mayor valor agregado, así como los ensayos de adsorción de Pb(II) presente en soluciones acuosas estándar y su aplicación en el tratamiento de un efluente industrial.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del material adsorbente

La materia prima (astillas de eucalipto) fue secada e impregnada por vía húmeda con una solución de H_3PO_4 , usando una razón de impregnación [masa de agente activante (g)/masa de precursor (g)] igual a 0,5; 1,0; 1,5; 3,0 seguido de un proceso de carbonización, que se realizó en un reactor de lecho fijo, a temperaturas de: 400, 500, 600 y 700 °C, durante una hora, con flujo continuo de N_2 de 100cm³/min. Finalmente, los carbones obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada y secados en una estufa por 24 horas a 80°C. Para la identificación de los carbones activos obtenidos se utilizó la siguiente nomenclatura: PX,X/YYY, donde: P se refiere al agente activante usado (H_3PO_4),X,X la razón agente activante/precursor, YYY la temperatura de activación.

Caracterización de los materiales

El área superficial y la distribución de poros de los carbones activados se obtuvieron por adsorción de N_2 a -196°C, en un equipo de adsorción modelo Micromeritics GIQ-UPV. Para la

determinación del área superficial y volumen de microporos se utilizaron las ecuaciones de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de Dubinin-Radushkevich (D-R). El estudio de los grupos funcionales presentes en la materia prima y carbones activados se realizó por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR). El equipo instrumental utilizado fue un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR- 1600. Para ello se prepararon pastillas de carbón activado mezclado con KBr; las muestras fueron analizadas en un rango espectral de 4000 - 400 cm⁻¹. El análisis morfológico de la materia prima y de los carbones activados se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido en un equipo ASPEX LLC.

Adsorción de plomo:

Todos los ensayos de adsorción de plomo fueron realizados en un sistema batch, en cada caso se utilizó 50 mg del adsorbente y se pusieron en contacto por 3 horas con 50 mL de una solución de Pb(II) a diferentes concentraciones iniciales, en un agitador múltiple a una velocidad de 500 rpm, a temperatura ambiente y pH inicial igual a 5. Finalizada la etapa de adsorción, las fases fueron separadas por filtración y se evaluó la concentración de plomo en las soluciones remanentes por adsorción atómica en un equipo Perkin Elmer AAS 3100. Para la elaboración de las isotermas de adsorción las concentraciones iniciales se variaron en el rango de 50 a 500 mg/L. El estudio de la influencia del pH se realizó variando el pH de la solución inicial en un rango de 2-9 utilizando soluciones de HNO₃ 0,1 M y NaOH 0,1 M. Para determinar la capacidad de adsorción (q_e) de los carbones activos se utilizó la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

Donde, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg Pb/g carbón activado), C_o es la concentración inicial (mg/L) en una solución de volumen (L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) luego de la adsorción y M es la masa del adsorbente (g).

Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó con los parámetros de adsorción óptimos obtenidos a diferentes concentraciones iniciales, con una relación de masa de carbón/volumen de solución de 50mg/50mL. Durante el proceso de adsorción a diferentes intervalos de tiempo se separaron pequeñas alícuotas a las cuales después se determinó el contenido de plomo.

Muestreo del efluente industrial

Se tomaron muestras de aguas residuales provenientes de una fábrica dedicada a la producción de sulfato tribásico de plomo (3PbO•PbSO₄•H₂O), compuesto utilizado en la industria plástica como estabilizante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los carbones activados:

Análisis textural de los carbones activados. Para la determinación del área superficial y la distribución de poros de las muestras se evaluaron las isotermas de adsorción - desorción en el sistema sólido - gas, donde en este caso el adsorbato es el N₂ medido a -196 °C y el adsorbente son las muestras de carbones activados con H₃PO₄ con una razón de impregnación igual a 1,0 y activadas a diferentes temperaturas en el rango de 400 hasta 600°C. Para la determinación de las isotermas se graficaron el volumen de N₂ adsorbido (cm³/g) en condiciones estándar (STP) en función de la presión relativa (P/P_o) (figura 1).



Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de los carbones activados a una razón de impregnación de 1,0 a diferentes temperaturas de activación.

Se puede observar que las formas de las isotermas de los carbones activados son muy similares y presentan características asociadas a la isoterma del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de IUPAC, lo que indica una estructura micro y mesoporosa. Como puede apreciarse, la adsorción de N₂ se incrementa inicialmente debido al llenado de los microporos (P/P_o = 0); posteriormente la pendiente de la isoterma se incrementa paulatinamente con el aumento de las presiones relativas, lo que se asocia a la adsorción en multicapas debido al llenado de los mesoporos. Los resultados del análisis de las isotermas de adsorción de N₂, con las ecuaciones BET y DR se resumen en la tabla 1.

	Temperatura	Parámetros texturales			
Muestra	de activación (°C)	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)
P1,0/400	400	667,7	0,31	0,027	0,34
P1,0/500	500	688,8	0,32	0,033	0,35
P1,0/600	600	761,1	0,37	0,063	0,41

Tabla 1. Parámetros texturales de los carbones activados

Se puede observar que la temperatura de activación tiene más influencia en el desarrollo de los mesoporos que en la de los microporos; se nota también que a una temperatura de activación mayor a 500 °C, la influencia es mayor en el desarrollo de los mesoporos.

El área superficial específica también se incrementa con el aumento de la temperatura de carbonización, obteniéndose una mayor área superficial a 600° C de 761,1 m²/g.

Análisis morfológico. Las figura 2A y 2B muestran las micrografías realizadas a la materia prima y al carbón activado con H_3PO_4 respectivamente.



Figura 2. (A) Materia prima (B) carbón activado P1,0/600.

Se aprecia una clara diferencia morfológica entre la materia prima y el carbón activado, lo que hace evidente la acción del agente activante y la temperatura de activación sobre la estructura de la materia prima. Esta última presenta una morfología característica con fibras alargadas, en tanto que la muestra activada presenta una morfología porosa conformada por agregados ubicados en forma desordenada con generación de poros heterogéneos entre ellos, lo cual fue confirmada por su alta área superficial que fue determinada por adsorción de N_2 .

Identificación de los grupos funcionales por FTIR. Los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados desempeñan un rol importante en la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Ellos le confieren al carbón propiedades hidrofílicas porque incrementan la interacción específica ion-dipolo y dipolo-dipolo¹¹. En la figura 3 se muestra los espectros FTIR del precursor (astillas de eucalipto) y del carbón activado P1,0/600.



Figura 3. Espectros FTIR del precursor y del carbón activado P1,0/600.

Así, en el espectro FTIR del precursor se reconocen los principales grupos funcionales presentes: la banda ancha a 3414,16 cm⁻¹ es atribuida a grupos hidroxílicos (O-H), los picos intensos a 2933.39 y 1244.20 cm⁻¹ son debidos a la vibración de tensión y flexión en el plano de los grupos -CH₂- y C-O en ésteres (=C-O-C); estos grupos son característicos en la celulosa¹¹. La flexión en el plano a 1461,34 cm⁻¹ y la flexión simétrica a 1374 cm⁻¹ indican la presencia de grupos C-H y CH₃, respectivamente. También se localizaron bandas atribuidas a las vibraciones de tensión a 1595,87; 1504,94 y 1425,21 cm⁻¹ propias de C=C. La señal a 1735,28 cm⁻¹ se atribuye a la presencia de C=O en aldehídos y lactonas. La señal a 1051,26 cm⁻¹ ¹ le corresponde con C-O en fenoles (C-OH, primarios), la señal a 1118,27 cm⁻¹ es debida al C-O en fenoles (C-OH secundarios), y a 1159,43 cm⁻¹ le corresponde con C-O-C, estos grupos funcionales identificados en la materia prima son susceptibles a reacción con ácidos y bases¹². Luego de la activación se puede observar que muchas bandas características desaparecen manteniéndose las señales de los grupos hidroxílicos (3428,97 cm⁻¹), C=C (1632,48 y 1456,54 cm⁻¹) y C-O en R-OH primarios (1051 cm⁻¹) y -CH₂ (2917,64 cm⁻¹) aunque en menor intensidad con respecto a la materia prima. Se observa, además, una banda en 1130 cm⁻¹, según Puizy et al.¹³, ésta correspondería a la presencia de especies fosforadas provenientes del agente impregnante. De acuerdo a los resultados del estudio de FTIR se puede establecer que el H₃PO₄ induce a cambios químicos importantes en la estructura del precursor (astillas de eucalipto) durante la descomposición pirolítica, promoviendo la deshidratación y redistribución de los constituyentes de la madera: lignina, celulosa y hemicelulosa, favoreciendo la conversión de los compuestos alifáticos a aromáticos, obteniéndose carbones activados de carácter principalmente poliaromático, donde el grupo funcional principal es el OH.

Efecto de la razón de impregnación y de la temperatura de activación en la remoción de Pb(II)

En las figuras 4A y 4B se muestran las isotermas que representan las capacidades de adsorción de Pb(II) (q_e) expresado en mg de plomo retenido por gramo de carbón activado, variando: la razón de impregnación (A) y la temperatura de activación (B); los otros parámetros (pH y temperatura) se mantuvieron constantes.



Figura 4. Isotermas de adsorción Pb(II) en carbones activados. Efecto de la variación de: la razón de impregnación (A) y la temperatura de activación (B).

En ambas figuras se puede observar que el valor de q_e muestra un comportamiento ascendente muy rápido hasta lograr condiciones estacionarias a partir de C_e = 100mg/L. Con respecto a la variación de la razón de impregnación, los valores de las isotermas se incrementaron cuando la razón de impregnación varió de 0,5 a 1,0; aparentemente no existe mucha diferencia en los valores de q_e a razones de impregnación de 1,0 y 1,5, pero cuando la razón de impregnación se incrementó a 3,0 los valores de q_e disminuyeron, manteniendo la misma tendencia.

Considerando el efecto de la temperatura de calcinación, se aprecia que a medida que se incrementó la temperatura de 400 a 600 °C, la capacidad de adsorción (q_e) aumentó. Sin embargo, a la temperatura de 700°C, el proceso se revirtió, disminuyendo la capacidad de adsorción en forma proporcional (la tendencia de la curva no cambia), por lo que se puede decir que este efecto se produce debido a los cambios en la porosidad, posiblemente por la reducción o contracción de los poros por el efecto térmico, lo que afectaría la difusión en el proceso de adsorción del plomo. Del análisis de las isotermas mostradas en todas las figuras 4A y 4B, se concluyó que el carbón que proporciona una mayor capacidad de adsorción fue la muestra P1,0/600 exhibiendo un valor de $q_e = 142,1$ mg Pb/g de carbón activado.

Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas de adsorción

Los modelos de Langmuir y Freundlich son los más usados para describir la relación entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio en los sistemas de adsorción sólido-líquido. En el modelo de Langmuir se asume que la adsorción ocurre uniformemente en los sitios activados de la superficie del adsorbente, con la formación de una monocapa en donde el calor de adsorción es constante para todos los sitios y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas¹⁴. La representación lineal del modelo de Langmuir es expresada del siguiente modo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o}$$

Donde, C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg Pb/g), Q_o máxima cantidad de metal que puede ser adsorbido en la monocapa, b constante relacionada a la energía de adsorción (L/mg). Los valores de Q_o y b se hallaron luego de graficar C_e/q_e versus C_e . En el modelo de la isoterma de Freundlich se hace uso de una ecuación empírica, considerando que las energías de adsorción son heterogéneas y varían de acuerdo a la superficie cubierta. La forma lineal del modelo de Freundlich es la siguiente:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

Las constantes $K_F y$ n representan a los factores que afectan la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente, y son indicativos de la retención favorable del metal sobre la superficie del adsorbente. Estos valores se hallaron luego de graficar log q_e vs log C_e . En la tabla 2, se resume las constantes y coeficientes de correlación de los modelos de Langmuir y Freundlich hallados de las ecuaciones linealizadas de las isotermas de la figura 4.

Tabla 2. Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Carbón	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
activado	$Q_{\rm o}~({\rm mg/g})$	b(L/mg)	R^2	K _F	n	R^2
P1,0/600	142,8571	0,2244	0,9986	99,11	10,42	0,9867

Se observa que los datos experimentales de la isoterma se ajustaron más al modelo de Langmuir (R = 0,9986), lo que indicó que la adsorción se lleva a cabo en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato y el calor de adsorción es constante en toda la superficie del carbón activado. Adicionalmente, se aprecia que el carbón P1,0/600 presenta un alto valor de Q_o (124,86 mg/g) en comparación con los reportados por Goel *et al.*¹⁵ (34,72 mg/g), Issabayeva *et al.*¹⁶ (95,2mg/g) y Lavado et al.¹⁷ (78,74 mg/g).

Efecto del pH

La figura 5 muestra la influencia del pH inicial de la solución sobre la remoción de plomo, en el carbón activado P1,0/600, a diferentes concentraciones iniciales. Como se puede observar la cantidad adsorbida de plomo, q_e , se incrementó con el aumento de los valores del pH, y este valor fue mayor cuanto más alta fue la concentración de Pb, obteniéndose máximas adsorciones en un rango de pH entre 4 y 5, para pH mayores a 5 la adsorción decreció suavemente, manteniéndose la misma tendencia para todas las concentraciones de plomo. A partir de un pH de 5,7 el plomo empezó a precipitar como Pb(OH)₂ por lo que, sobre este valor de pH se estaría frente a dos fenómenos: precipitación y adsorción.



Figura 5. Efecto del pH en la remoción de Pb(II)

Para entender el mecanismo de adsorción de los iones metálicos sobre la superficie del carbón se graficó la variación del pH final (pH_t) luego de la adsorción versus pH inicial (pH_i) con diferentes concentraciones iniciales de plomo (300 y 500 mg/L). Para fines de comparación también se realizó una prueba en blanco. Los resultados de esta evaluación se observan en la figura 6.



Figura 6. Efecto del pH_i de la solución sobre el pH_f en la adsorción de Pb(II)

El análisis de la curva de la muestra en blanco en un rango de pH entre 2-5 indica que el pH_r> pH_i. Esto se debería a que en este rango de pH_i, la reacción entre el agua y la superficie del carbón produce la liberación de iones OH⁻ incrementándose de esta manera el valor del pH_r. La liberación de OH⁻ produciría la protonación de la superficie del carbón, quedando la superficie cargada positivamente. En las curvas a concentraciones iniciales de Pb de 300 y 500 mg/L se observa que a pH_i mayor a 5 el pH_r < pH_i lo que implica que en la interfase agua-superficie carbón activado, se produciría la liberación de iones H⁺, disminuyendo el valor del pH_r con respecto al pH_i, y por lo tanto se produce la desprotonación de la superficie del carbón, quedando ésta cargada negativamente.

Los iones Pb(II) en solución acuosa se encuentran solvatados e hidrolizados a pH>5 donde la especie dominante es Pb(OH)₂ y a pH<5,0 las especies existentes son: Pb²⁺ y PbOH⁺². La influencia del pH en la adsorción del plomo sobre los carbones activados se podría explicar en base a la interacción electrostática, a bajos valores de pH (< 3) la superficie del adsorbente se encuentra protonada de manera que las especies: Pb²⁺, PbOH⁺ producirían una repulsión electrostática. Adicionalmente, existiría un efecto competitivo por los sitios de adsorción entre los iones Pb²⁺ y los protones H⁺ presentes en la solución, lo que se reflejaría en el bajo valor de q_e. Al incrementarse el pH (> 3), los sitios cargados negativamente en la superficie del carbón van incrementándose, favoreciendo la atracción electrostática de las especies de plomo existentes aumentando el valor de q_e. Adicionalmente, es posible la existencia de un intercambio iónico entre las especies Pb²⁺ y PbOH⁺ y los iones H⁺ de la superficie del carbón ^{14,15} lo que se explica mediante las siguientes reacciones:

 $2(C_{v}OH) + Pb^{2+} \rightarrow (C_{v}O)_{2}Pb + 2H^{+}$

 $C_xOH + Pb(OH)^+ \rightarrow C_xOPb(OH) + H^+$

 $C_{v}OH_{2}^{2+} + Pb^{2+} \rightarrow C_{v}OPb^{2+} + 2H^{+}$

Donde: C_x representa la superficie del carbón.

Este mecanismo de intercambio iónico propuesto se puede confirmar en la figura 6 donde se observa que los valores del pH_f con respecto a la muestra en blanco, decrecen, lo que evidencia la mayor liberación de los protones H⁺ produciendo el decrecimiento del pH_f.

Efecto de la temperatura

La dependencia de la adsorción de la temperatura está asociada con varios parámetros termodinámicos. Este estudio se llevó a cabo a 20, 25, 35 y 45°C, manteniendo constantes los demás parámetros de adsorción. La energía estándar de Gibbs fue evaluada por:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{c}$$

La constante de equilibrio (K_c) fue evaluada para cada temperatura, siguiendo la siguiente relación:

$$K_c = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

Donde, C_{Be} es la concentración en el equilibrio en el adsorbente; C_{Ae} la concentración en el equilibrio en la solución. La entalpía de adsorción (ΔH°) y entropía (ΔS°) estándar fueron determinadas de la ecuación de Van't Hoff²:

$$lnK_{c} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}$$

 ΔH° y ΔS° fueron obtenidos del intercepto y pendiente de la gráfica de Ln K_e versus 1/T. Los valores termodinámicos calculados se resumen en la tabla 3.

T K	ΔG° kJ/mol	ΔH [°] kJ/mol	ΔS° J/Kmol
293	-14,590		
298	-15,368	1,176	157,077
308	-17,220		
318	-18,425		

Tabla 3. Parámetros termodinámicos en la adsorción de Pb(II)sobre el carbón activado P1,0/600

Los valores negativos de ΔG° indicaron que el proceso es termodinámicamente factible y espontáneo. El valor positivo de ΔH° refleja que la interacción entre adsorbato-adsorbente es endotérmico y el valor ΔS° , indica que hay un incremento de la aleatoriedad en la interfase sólido-líquido.

Cinética de adsorción

En el proceso de adsorción, los parámetros cinéticos son útiles para predecir el grado de adsorción y proporciona importante información para el diseño y modelamiento del proceso¹⁴. La figura 7 muestra la influencia de la concentración de la solución y el tiempo de contacto en la adsorción de plomo sobre el carbón activado P1,0/600.



Figura 7. Efecto del tiempo de contacto y la concentración inicial en la adsorción de Pb(II) en el carbón P1,0/600.

Se observó que el proceso de adsorción es muy rápido en los primeros 6 min. La capacidad de adsorción (q_i) a un tiempo t, se estabiliza y se mantiene constante después de 50 min. Estos valores de q_i se incrementan a medida que la concentración de la solución de plomo es mayor. Los datos experimentales obtenidos de q_i y el tiempo de contacto fueron correlacionados en base a dos modelos diferentes: el modelo de Lagergren, o modelo de seudo primer orden y el modelo de seudo segundo orden, detallados a continuación:

Ecuación de Lagergren o modelo de seudo primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t$$

Ecuación de seudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Donde k_1 (min⁻¹) y k_2 (g/mg min) son las constantes de velocidad de seudo primer y segundo orden, respectivamente, q_e y q_t son las capacidades de adsorción (mg/g) en el equilibrio y a un tiempo t, respectivamente. Las constantes k_1 (min⁻¹) y k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) fueron halladas de los interceptos de las ecuaciones linealizadas de los gráficos de log(q_e - q_t) versus log q_e y t/ q_t versus t, respectivamente. Los valores de k_2 se utilizan para calcular la velocidad inicial (h) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2$$

Los valores de las constantes de velocidad de los modelos cinéticos a diferentes concentraciones se presentan en la tabla 4.

	Seudo primer orden		Seudo segundo orden		
C_o	<i>k</i> ₁	\mathbb{R}^2	k_2	h	\mathbf{R}^2
(mg/L)	(min ⁻¹)		g/mg min	mg/g min	
50	0,0297	0,9814	0,11964	30,211	1
200	0,0097	0,6991	0,00557	89,286	0,9999
500	0,0136	0,8456	0,00285	59,880	0,9999

Tabla 4. Constantes de los modelos de pseudo primer y segundo orden

Al analizar los valores de R^2 se puede concluir que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de seudo segundo orden, lo que demuestra que este modelo puede ser aplicado para todo el proceso de adsorción y establece que el plomo se quimisorbe sobre la superficie del carbón P1,0/600. Estos resultados concuerdan con otros trabajos realizados por Anoop *et al.* y Sekar *et al.*^{14,1}. Ellos adsorbieron plomo sobre carbones activados donde los datos experimentales se correlacionaron mejor con el modelo de seudo segundo orden. Asimismo, para una concentración de plomo de 500 mg/L, al comparar las velocidades iniciales en el proceso de adsorción de plomo (h) sobre el carbón preparado en el presente estudio con el mismo carbón activado con KOH (h = 40,32mg Pb/g carbón activado.min)¹⁷, resultó que el carbón activado P1,0/600 presentó valores mayores de h (59,88 mg/g min).

Tratamiento del efluente:

El análisis químico que se realizó a un efluente industrial mostró que además de contener Pb²⁺ (6 mg/L), también contenía los siguientes iones en forma mayoritaria: Ca²⁺(131mg/L), K⁺ (45,51 mg/L), Na⁺ (44,85 mg/L) los cuales podrían ejercer un efecto selectivo o competitivo que podría influir en la adsorción de plomo. Por lo que se realizaron pruebas de adsorción en forma separada con soluciones estándar que contenían plomo y uno de los iones competitivos, en concentraciones similares a las presentes en el efluente industrial, para finalmente realizar

ensayos de adsorción con una solución que contenía plomo y los tres iones competitivos. En la tabla 5 se muestra los resultados de estas pruebas.

Se puede observar que el ión que ejerce mayor influencia en el proceso de adsorción de plomo es el Ca²⁺. Esto podría deberse a que el ion Ca²⁺ al poseer la misma carga que el Pb²⁺, y al estar en mayor concentración, estaría compitiendo en mayor proporción con el plomo, sobre todo en el proceso de intercambio iónico en la superficie del carbón activado. El efecto combinado de todos los iones se aprecia en el decrecimiento del porcentaje de remoción de 99,7% hasta 78,41%.

Iones	qe (mg/g)	%R
Pb ²⁺	29,88	99,70
$Pb^{2+} y K^{+}$	29,62	98,73
$Pb^{2+}y Na^{+}$	27,86	92,87
$Pb^{2+} y Ca^{2+}$	26,61	88,70
Pb ²⁺ ,Ca ²⁺ ,K ⁺	23,52	78,41

Tabla 5. Influencia de los iones competitivos en la remoción de Pb(II) sobre el carbón P1,0/600. Relación masa de carbón/volumen de solución = 10mg/50 mL, pH=5.

Para evaluar la capacidad de adsorción de Pb(II) presente en el efluente, se pusieron en contacto diferentes cantidades del carbón con 50 mL del efluente industrial. La figura 8 muestra los resultados de estas pruebas.

Se puede apreciar que con una cantidad mínima (30 mg) se logró remover hasta 99,9% del plomo presente en el efluente industrial, aun a pesar de la presencia de otros cationes (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Zn²⁺).



Masa carbón/volumen solución (mg/50mL)

Figura 8. Efecto de la relación masa carbón/volumen de la solución sobre la remoción de Pb(II) contenido en el efluente industrial.

CONCLUSIONES

- Se logró obtener carbones activados con buenas capacidades adsorbentes de Pb(II), a partir de astillas de eucalipto (*Eucaliptus globulus* Labill) mediante activación química con H₃PO₄.
- Las condiciones de preparación empleadas en la activación ejercen una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de Pb(II); dichas condiciones fueron: razón agente activante/precursor = 1,0 y temperatura de activación = 600 °C (P1,0/600). La máxima cantidad de plomo adsorbido por gramo de carbón fue de 142,1 mg/g. Los resultados obtenidos indicaron que con un control de los parámetros de activación se puede lograr obtener carbones activados con buenas propiedades adsorbentes.
- Los resultados de la caracterización indicaron que se obtuvo carbones activados con micro y mesoporosidad y con altas áreas superficiales (hasta 761 m²/g). Se identificó la presencia de los grupos funcionales hidróxilos en la superficie del carbón activo (P1,0/600), que fueron los que favorecieron la adsorción de Pb(II).
- Se obtuvieron máximas remociones a un pH igual a 5, el proceso de adsorción se dio por interacción electrostática e intercambio iónico. El modelo cinético que describe mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo segundo orden, lo que indica que se produce una quimisorción del plomo sobre el carbón activado. En tanto que, los datos experimentales de las isotermas se ajustaron mejor al modelo propuesto por Langmuir, el cual representa una adsorción en monocapa. El estudio termodinámico indicó que el proceso de adsorción de plomo es factible y espontáneo.
- Con la muestra P1,0/600 se logró adsorber un 99,9% de plomo contenido en efluente industrial lo que lo hace muy atractivo para su utilización en la remoción de plomo de efluentes industriales contaminados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda financiera proporcionada a través del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC), y el apoyo brindado por el Departamento de Ciencias - Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, en la realización de este trabajo de investigación. Asimismo, al Dr. Javier Herguido, Dra. Pilar Pina y Gemma Gómez de la Universidad de Zaragoza.

BIBLIOGRAFÍA

- Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. Journal of Colloid and Interface Science 2004: 279; 307-313.
- 2. Kalavathy M.H., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R. *Journal of Colloid and Interfase Science* 2005: 292; 354-362.
- 3. Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S. *Bioresource Technology* 2006: 97; 734-739.
- 4. Maciá Agullo J.A., Moore B.C., Cazorla Amorós D., Linares Solano A. Carbon 2004:42;1367-1370.
- 5. Carrot P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Mourao P.A.M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006:75; 120-127.
- 6. Mohanty K., Jha M., Meikap B.C., Biswas M.N. *Industrial Engineering Chemistry Research* 2005:44; 4128-4138.
- 7. Kadiverlu K., Thamaraiselvi C., Namasivayam C. *Bioresourse Technology* 2001:76; 2001,63-65.

- 8. Lavado C., Recuay N., Bendezú S., García R., Muñoz Y., Escalona N. *Boletín de la Sociedad Química del Perú* 2002: 3; 150-167.
- 9. Bendezú S., Oyague J, Romero A., García. R, Muñoz Y., Escalona N. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2005:4; 677-684.
- Peralta J., Sun M., Bendezú S. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2008:74; 219-232.
- 11. Khezami L., Chetouani L, B., Taouk B., Capart R. Powder Technology 2005: 157; 48-56.
- 12. Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E. Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects 2004:235;153-163.
- 13. Puziy A., Poddubnaya O., Martínez A., Suárez F, Tascon J. Carbon 2002: 40; 1493-1505.
- Anoop K., Airuddhan T.S. Industrial Engineering Chemistry Research. 2002: 41; 5085-5093.
- 15. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg V.K. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2005: 44; 1987-1994.
- 16. Issabayeva G., Kheireddine M., Nik M. Bioresource Technology 2006: 97; 2350-2355.
- 17. Lavado C., Sun M., Bendezú S. Revista Virtualpro 2009: 86, 21.