

Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua

Recibido para evaluación: 13 de Septiembre de 2005

Aceptación: 24 de Noviembre de 2005

Recibido versión final: 09 de Diciembre de 2005

Santiago Cardona ¹

RESUMEN

En la investigación se reutilizó el coque generado en la refinación del petróleo. Se propuso activar el coque con características de un carbón activado comercial y posteriormente usarlo para remover plata y mercurio presentes en agua. El carbón activado producido y el carbón activado comercial, LQ1000, se caracterizaron con las normas ASTM, índice de yodo, área superficial al azul de metileno e índice de azul de metileno y se compararon los resultados. Igualmente se hizo en el proceso de adsorción. El proceso de adsorción se modeló con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. La activación del coque se planeó por medio de un diseño de experimentos cuatro factorial. Los 16 carbones producidos se sometieron al proceso de adsorción de plata y mercurio por duplicado. El estudio reportó al coque activado como mejor adsorbente que el LQ1000 y con un menor costo de fabricación pero con una menor área superficial que el comercial. Los resultados obtenidos permiten producir carbón activado a partir del coque más económico para competir con los carbones activados comerciales.

PALABRAS CLAVE:

Coque, Carbón Activado, Adsorción, Eliminación de desechos, Remoción, Mercurio, Plata.

ABSTRACT

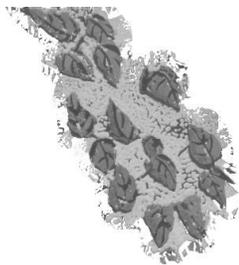
In the investigation I am reused the coke generated in the refinacion of the petroleo. It was proposed to activate al coke with caracteristicas of a carbon activated commercial and subsequently to use it to remove silver and present mercury in water. The carbon activated produced and the carbon activated commercial, LQ1000, they were characterized with the norms ASTM, indicate of iodine, area superficial al blue of methylene and indicate of blue of methylene and the results were compared. Likewise in the process of adsorcion. The process of adsorcion itself model with the equations of Freundlich and Langmuir. The activacion of the coke I am planned through a design of experiments four factorial. The 16 coals produced were submitted al process of adsorcion silver and mercury by duplicate. The study I report al coke activated as better adsorbente than the LQ1000 and with a smaller cost of fabricacion but with a smaller one area superficial that the commercial one. The results obtained permit to produce carbon activated from the coke but economico to compete with the commercial coals activated.

KEY WORDS:

Coke, Carbon activated, Adsorption, Waste disposal, Removal, Mercury, Silver.

¹ Ph.D. Profesor, Escuela de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín. scardona@unalmed.edu.co

1. INTRODUCCIÓN



La industria petroquímica en el proceso de refinación del petróleo produce desechos líquidos, gaseosos y sólidos. Entre los últimos el coque es el que se encuentra en mayor cantidad. Este residuo presenta alto contenido de azufre (aproximadamente 5-5.5%), por lo que sí se descarga directamente al medio ambiente, puede formar lixiviados por infiltración de agua a través de los desechos, afectando la biota terrestre, los acuíferos, las corrientes superficiales y la acumulación de contaminantes inorgánicos. El coque de petróleo crudo son granos de color negro brillante, compuestos principalmente de carbono (50%), oxígeno (30%) y azufre (6%).

La planta de refinación de petróleo Cadereyta de propiedad de PEMEX está ubicada en el estado de Nuevo León, tiene una producción aproximada de coque de 3,000 toneladas diarias, lo que implica la gran disponibilidad del coque como materia prima para fabricar carbón activado. El aprovechamiento de una cantidad tan grande de coque para la elaboración de carbón activado mitigaría el impacto de este desecho hacia el medio ambiente y permitiría la utilización de una materia barata, lo cual redundaría en costos de producción más bajos que los obtenidos con otros materiales clásicos. Por lo tanto dará un beneficio a la industria nacional de este sector. El carbón activado es un sólido, predominantemente amorfo, con un alto desarrollo del área superficial interna y del poro. Por lo tanto tiene una gran capacidad de adsorción de materiales sean éstos gaseosos, sólidos o líquidos; dándose en diferentes fases de aplicación, líquidas o gaseosas. Las aplicaciones del carbón activado son extremadamente versátiles y tienen su mayor uso en el ámbito industrial para la remoción de especies por adsorción desde fase líquida o gaseosa y en la purificación de productos o la recuperación de compuestos químicos, además de servir de soporte en la catálisis de compuestos. En el tratamiento de aguas potables se usa para la refinación del agua, removiendo compuestos orgánicos formados en el proceso o que no se removieron.

En estudios anteriores se ha probado la capacidad de producir carbón activado a partir de diferentes tipos de desechos, orgánicos e inorgánicos, ricos en carbono, con gran disponibilidad y bajo costo tales como madera, cáscara de semillas, bagazo de caña, agave, carbón mineral de lignito, carbón mineral bituminoso, carbón mineral sub-bituminoso, cáscara de nuez, cáscara de cacahuete, carbón de turba, lirio acuático, aserrín, coque de petróleo, polímeros, cáscara de coco y desechos del café. Estas materias primas, luego de la activación, presentan diferentes características físicas y químicas, en función del tipo de materia utilizada y del proceso de activación aplicado. *Orhan et al* (1993), llevaron a cabo con cinco desechos agrícolas, la remoción de metales, la cáscara del café turco, el desecho del café luego de su cocción, desechos del té, cáscara de nuez y cáscara de nuez de nogal. *Jiménez* (1988) fabricó carbón activado a partir de la cáscara del café; *Carrillo* (1976) utilizó la planta lirio acuático, *Cetina et al*, (1973) obtuvieron carbón activado a partir de bagazo de caña; *DiPanfilo et al*, (1995) fabricaron carbón activado a partir de coque de petróleo; *Gutiérrez* (1985) empleó cuatro tipos de cáscaras de semillas, cáscara de coco, cáscara de nuez de castilla, cáscara de piñón y la nuez cáscara de papel. *Karthikeyan et al*, (1985) realizaron un pretratamiento químico a un carbón bituminoso, León Maldonado (1981) produjo carbón activado a partir de agave, *Sapien* (1983) activó el aserrín, *Usmani et al*, (1996) activó un carbón bituminoso y *Youssef et al*, (1996) realizaron la activación de un carbón sub-bituminoso.

En la fabricación del carbón activado se tienen varios procedimientos, los cuales se dividen en 2 grupos principales: 1) activación física y 2) activación química. La activación física se realiza a partir de suministro de calor a altas temperaturas bajo una atmósfera controlada. *Criscione et al*, (1991) y *Grosso Cruzado* (1997) plantean la activación entre 150 y 400°C para eliminar material volátil y posteriormente a 1000°C en atmósfera inerte como precursora de la carbonización. *Bansal et al*, (1988) presenta la carbonización entre 800 y 1000°C bajo una atmósfera de CO₂ o CO. La activación química es el proceso más utilizado, un compuesto químico agregado a la materia prima deshidrata los compuestos orgánicos presentes para que luego en la carbonización el desarrollo del poro sea eficiente. Se han empleado diferentes compuestos químicos entre los que cuentan el ácido fosfórico (H₃PO₄), *Jiménez* (1988), *Sapien* (1983), León Maldonado (1981) y *Gutiérrez* (1985); cloruro de zinc (ZnCl₂), *Jiménez* (1988), *Sapien* (1983), *Usmani et al*; (1996), *Youssef et al*, (1996), León Maldonado (1981) y *Gutiérrez* (1985); carbonato de Potasio (K₂CO₃), *Criscione et al*, (1991) y *Bansal et al*, (1988); hidróxido de potasio (KOH) *DiPanfilo et al*, (1995); hidróxido de sodio (NaOH) *Criscione et al*, (1991) y *Bansal et al*, (1988); cloruro de calcio (CaCl₂),

Usmani et al, (1996); Cloruro de potasio (KCl), Usmani et al, (1996); óxido de calcio (CaO), Carrillo (1976) y Cetina et al, (1973), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Cetina et al, (1973); hidróxido de calcio (CaOH), Carrillo (1976), ácido nítrico Karthikeyan et al, (1985); peróxido de hidrógeno Karthikeyan et al, (1985) y cloruro de sodio (NaCl), Usmani et al, (1996).

A partir de los estudios que reportan la adsorción de diferentes metales en solución, se probó la viabilidad de usar esta materia prima para la producción de carbón activado y la remoción de metales pesados, plata y mercurio. Orhan et al, (1993) llevaron a cabo la adsorción de los iones de Cd (II), Cr (VI) y Al (III), Sen et al, (1985) compararon la adsorción de mercurio (II) en un reactor por lotes con dos carbones, Youssef et al, (1996) realizaron la adsorción de iones metálicos de mercurio (Hg^{2+}), cadmio (Cd^{2+}) y plomo (Pb^{2+}) en solución acuosa; Netzer et al, (1982) estudiaron la adsorción de metales como cobre, plomo y cobalto en solución acuosa; Rowley et al, (1984) estudiaron la adsorción de metales cadmio (II), mercurio (II) y plomo (II) con neumáticos de automóviles triturados y activado con óxido de zinc, Adams (1992), realizó el estudio sobre la adsorción de plata; Leyva Ramos et al, (1997) estudiaron la adsorción de cadmio (II), Huang et al, (1984) estudiaron la adsorción del mercurio (II), Thiem et al; (1976) utilizaron carbón activado comercial; Calgon Filtrasorb 400, para adsorber mercurio, HgCl_2 , de agua potable.

En un estudio anterior Ramírez et al; (1999) seleccionó al ácido fosfórico como el mejor agente químico activante. Con base en lo expuesto, el presente trabajo plantea la optimización del proceso de activación del coque de petróleo con H_3PO_4 para remover eficientemente metales presentes en agua, mediante la aplicación de un diseño experimental tipo factorial, con base en un modelo matemático obtenido a partir del plan experimental. Se determinaron las condiciones óptimas (temperatura de activación, tiempos de carbonización y relación másica) del proceso de producción de coque con H_3PO_4 . Además de obtener la capacidad de adsorción del coque activado, para la plata y el mercurio, se obtuvo el mejor coque activado con el método estadístico de superficie de respuesta por medio de una hoja de cálculo, se determinó el máximo de la ecuación, es decir las condiciones óptimas de temperatura de precarbonización, temperatura de carbonización, tiempo de carbonización y relación másica, en las que se obtienen las mejores características de adsorción del coque. El coque activado producido bajo estas condiciones óptimas se sometió a un proceso de adsorción de plata y mercurio. Las pruebas se realizaron en reactores por lotes de acuerdo a la técnica experimental recomendada para la obtención de isothermas de adsorción. Se modeló el proceso de adsorción con las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. En el proceso de producción de coque activado se realizaron pruebas por duplicado, en laboratorio, bajo diferentes condiciones de operación determinadas. Los coques activados obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente con base en técnicas descritas en las normas estandarizadas ASTM (área superficial e índice de yodo) y CEFIC, Consejo Europeo de Industrias Químicas (índice de azul de metileno) y de acuerdo a un estudio en microscopio electrónico de barrido. Los datos de caracterización sirvieron para determinar un modelo para los tres parámetros fisicoquímicos determinados. El coque obtenido con las condiciones del experimento 11 tuvo las mejores condiciones de activación en tres de los cuatro parámetros analizados.

El coque que presentó las mejores características de adsorción y caracterización (experimento 11) fue sometido a un proceso de trituración en dos tamaños de mallas y se activó nuevamente con ácido fosfórico y ácido sulfúrico para observar la influencia de estos dos parámetros (trituración y agente activante). Se obtuvo mayor porosidad con la trituración y lo presentó el coque activado con H_3PO_3 que pasó la malla 200, el cual reportó mayor eficiencia en la remoción de los metales y más alta que el LQ1000, como lo muestran las pruebas de adsorción y las caracterización con microscopía electrónica. El estudio económico realizado ubica al coque activado ligeramente más barato que los carbones comerciales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Metodología

El trabajo experimental se llevó a cabo en dos etapas. En la primera se realizó la producción del carbón activado a partir del coque de petróleo de acuerdo a un estudio preliminar ejecutado (Ramírez et al, 1999) y de un diseño experimental tipo factorial 2^º. En la segunda etapa se procedió



a la caracterización del carbón activado producido y al LQ1000 con base en métodos estandarizados para índice de yodo y de azul de metileno y el área específica. Además se efectuó una caracterización de la superficie del coque activado con microscopía electrónica de túnel de barrido y el proceso de adsorción de los metales (HgCl₂ y AgNO₃), los cuales son indicadores de la adsorción del coque activado fabricado. El proceso de adsorción se realizó en reactores discontinuos (batch). Se determinó con base en un modelo matemático el coque activado que presentó la mayor capacidad de adsorción y área superficial. La matriz de experimentos para los parámetros se presenta en la Tabla 1.

2.2. Diseño de Experimentos

En la investigación se usó el diseño factorial 2⁴ para la producción del carbón activado. El diseño involucró la relación del coque con el agente químico activante (X1), la temperatura de carbonización con atmósfera inerte de nitrógeno-N₂- (X2), la temperatura de precarbonización (X3) y el tiempo de carbonización (X4). Después del proceso de activación los 16 carbones activados producidos y sus réplicas fueron sometidos a una caracterización fisicoquímica de acuerdo a normas estandarizadas ASTM (índice de yodo, área superficial e índice de azul de metileno). Con estos datos se determinó el modelo de superficie de respuesta para cada uno de los parámetros de caracterización.

Tabla 1.
Matriz de experimentos para el proceso de activación del coque de petróleo con ácido fosfórico.

No. EXP.	VARIABLES (VALORES CODIFICADOS)				VARIABLES (VALORES REALES)			
	X1	X2	X3	X4	X1	X2	X3	X4
					Relación Másica	Temperatura Activación (°C)	Temperatura Precarbonización (°C)	Tiempo de Activación (h)
1	1	1	1	1	1:6	900	500	6.0
2	1	1	1	-1	1:6	900	500	0.5
3	1	1	-1	1	1:6	900	200	6.0
4	1	1	-1	-1	1:6	900	200	0.5
5	1	-1	1	1	1:6	500	500	6.0
6	1	-1	1	-1	1:6	500	500	0.5
7	1	-1	-1	1	1:6	500	200	6.0
8	1	-1	-1	-1	1:6	500	200	0.5
9	-1	1	1	1	1:1	900	500	6.0
10	-1	1	1	-1	1:1	900	500	0.5
11	-1	1	-1	1	1:1	900	200	6.0
12	-1	1	-1	-1	1:1	900	200	0.5
13	-1	-1	1	1	1:1	500	500	6.0
14	-1	-1	1	-1	1:1	500	500	0.5
15	-1	-1	-1	1	1:1	500	200	6.0
16	-1	-1	-1	-1	1:1	500	200	0.5

Niveles

X1= Relación másica coque: H₃PO₄

X2= Temperatura de carbonización (°C)

X3= Temperatura de precarbonización (°C)

X4= Tiempo de carbonización (h)

-	+
1:1	1:6
500	900
200	500
0.50	6.00

El modelo de análisis usado para la determinación de las condiciones de producción óptimas del coque activado fue el de superficie de respuesta. Los resultados permitieron generar modelos lineales de primer orden para la adsorción de la plata, el área específica y los índices de yodo y de azul de metileno. El modelo de superficie tiene la siguiente forma algebraica para cuatro variables.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_2 + \beta_6 X_1 X_3 + \beta_7 X_1 X_4 + \beta_8 X_2 X_3 + \beta_9 X_2 X_4 + \beta_{10} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1 X_2 X_3 + \beta_{12} X_2 X_3 X_4 + \beta_{13} X_1 X_2 X_3 X_4$$

Los valores del modelo de ajuste que se encuentren por debajo del estadístico de prueba siguiente se rechazan. Los coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \dots$) son significativos si su valor absoluto es superior a su propio intervalo de confianza.

$$\Delta bj = \pm \frac{t_{0.1} * S}{N}$$

Donde t es la distribución de Student, con una significancia de 10%, N es el número de experimentos (16) y S es la desviación estándar. Los resultados analizados estadísticamente cumplieron con la normalidad, homoscedasticidad e independencia.

2.3. Materiales y reactivos

2.3.1. Adsorbentes

Se utilizó el coque de petróleo crudo, el coque activado y un carbón activado comercial (LQ1000). El coque de petróleo fue la materia prima utilizada para la producción del carbón activado. El carbón comercial LQ1000 es de origen mineral (hulla) producido por CARBOCHEM. Este carbón es de color negro brillante. Para la caracterización y adsorción los carbones activados producidos se sometieron a un lavado con agua destilada hasta pH neutro. Luego se secó en la estufa a 110°C durante cuatro horas para eliminar la humedad. Posteriormente se llevaron al desecador hasta peso constante. Finalmente se empacaron y etiquetaron. Para la caracterización del índice de yodo, los carbones se molieron hasta que el 95% del total de cada coque activado pasó la malla No. 325.

2.3.2. Aguas tratadas

Los experimentos de adsorción de metales se realizaron utilizando soluciones sintéticas preparadas a partir de agua destilada. La solución de plata (Ag^+) se preparó a una concentración de 100 mg/L, disolviendo 0.3418g de $AgNO_3$ y aforando a 2L. La solución de mercurio (Hg^{2+}) se preparó mediante la disolución de 1.35 $HgCl_2$ y aforando a 1L, luego se tomó 0.5mL y se aforó a 1L, a una concentración inicial de 500mg/L

2.3.3. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en el proceso de activación del coque fueron de grado industrial. El ácido fosfórico usado era claro industrial con 85% de pureza de marca Reasol y el ácido sulfúrico tuvo una pureza del 99.38% de marca J.T. Baker. Los reactivos usados en la caracterización de los carbones activados fabricados fueron de grado analítico. Para la determinación del índice de yodo se usaron: solución estandarizada de yodo 0.10N de marca Reasol, solución estandarizada de almidón soluble de marca Reasol, solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.10N de marca Hycel de México y solución de ácido clorhídrico al 5% de marca Reasol.

Para la determinación del índice de azul de metileno y área superficial, se usó la solución estandarizada de azul de metileno de marca Reasol con una concentración de $6 \cdot 10^{-4}$. Para las aguas sometidas al proceso de adsorción, el $AgNO_3$ con una pureza del 99.9861% y el $HgCl_2$ con una pureza del 99.978% ambas de marca Reasol.

2.4. Experimentos

Los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Procesos Físicoquímicos del Instituto de Ingeniería, edificio 5 planta baja de la Coordinación de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

2.4.1. Producción de coque activado

La técnica experimental de producción de carbón activado fue similar para los 16 experimentos realizados. El protocolo fue el siguiente:

Se lavó el coque con agua destilada caliente (100°C) para remover impurezas y bajo agitación



magnética durante 1h. Posteriormente, se filtró y secó en una estufa de marca Precision Scientific hasta peso constante.

Se precarbonizó el coque entre 200-500°C por 1h bajo atmósfera estándar en la mufla de marca Industria Sola Basic Lindberg sb de 22 voltios para remover material volátil, de acuerdo a la matriz de experimentos, X3, (Tabla 1)

Se oxidó químicamente en baño María a 100°C por 3h con H_3PO_4 en relaciones de 1:1, 1:6 de coque y ácido fosfórico respectivamente de acuerdo a la matriz del diseño experimental (Tabla 1)

Se carbonizó entre 500 y 900° C (X2) por 30 minutos (X4) y 6 horas como lo presenta la matriz de experimentos. (tabla 1). Se utilizó un prototipo de horno de alta temperatura (1,400°C) con atmósfera controlada, fabricado en el Laboratorio de Metalurgia del Instituto de Física de la UNAM. El horno tuvo una longitud de 60cm con un cilindro interno fabricado en cuarzo con un diámetro interno de 5.5cm. La atmósfera inerte se logró mediante la alimentación de nitrógeno gaseoso de ultra alta pureza (99.99999%) de marca Praxair.

Posteriormente, se lavó con agua destilada hasta pH neutro, para después secar a 110° C por 4h; luego se llevó al desecador hasta peso constante y finalmente se empacó y etiquetó.

2.4.2. Proceso de adsorción e isoterma de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron en reactores por lotes de vidrio Pyrex de 500 mL en donde se determinaron las isotermas de equilibrio y las cinéticas de adsorción de los metales. Los reactores intermitentes fueron construidos en Pyrex con una capacidad de 500mL. Cada reactor batch estuvo equipado con un sistema de agitación magnética a 100rpm y con un controlador de temperatura. El estudio se realizó a temperatura ambiente. Este sistema experimental se empleó para la determinación del área, índice de azul de metileno, índice de yodo y la capacidad máxima de adsorción de Ag^+ y Hg^{2+} .

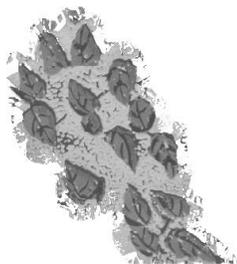
La isoterma de adsorción se ejecutó para adsorber el $AgNO_3$ con los 16 carbones fabricados y su réplica. En cada reactor intermitente se depositaron 200ml de solución con una concentración de 100mg/L de $AgNO_3$ y se le añadió a cada reactor una dosis de 0.60, 0.90, 1.0, 2.0, y 3.0 g de cada carbón activado producido. Los reactores se taparon para prevenir la evaporación y contaminación de la fase líquida. Luego cada reactor se agitó a 100 rpm hasta alcanzar el pseudoequilibrio en el equipo de agitación magnética, con magnetos. Pasada las 16 horas se dejó sedimentar el reactor y posteriormente se filtró el sobrenadante en papel filtro GF/A de 24mm marca Wattman. Finalmente se llevaron las muestras para el análisis en un espectrofotómetro de emisión de plasma (DUO-ICP) marca Thermo Jarrel Ash Corporation, donde se midió la concentración residual de Ag^+ . El proceso descrito se aplicó a los 16 carbones activados producidos con su respectiva replica.

2.5. Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de los adsorbentes evaluados, se llevaron a cabo usando los métodos propuestos por la ASTM. La norma ASTM D4607-86 para el índice de yodo. La norma CEFIC índice de azul de metileno. Se determinó a través del espectroscopio Beckman 650 con una longitud de onda entre 600-700 nm. La norma ASTM D3037-86 para el área superficial se determinó por medio de la isoterma de Langmuir. Para la determinación de los metales (Ag^+ y Hg^{2+}) en solución, se usó la técnica analítica recomendada por el Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewater; el equipo utilizado fue de espectrometría de emisión de plasma 650-DU de marca Beckman.

2.6. Caracterización de adsorbentes por microscopía electrónica

El estudio en microscopio electrónico se realizó en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca Philips XL20 con un voltaje de 15 Kvolts, el cual cuenta con espectroscopía de rayos X, por medio de dispersión de energía, que permite un análisis químico cuantitativo de las muestras analizadas.



3. RESULTADOS

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del coque de petróleo y del carbón activado comercial tomado como referencia (LQ 1000). Los resultados del proceso de producción de carbón activado se dividen en dos partes: 1) optimización de parámetros cuantitativos del proceso de activación con ácido fosfórico (temperatura de activación y de carbonización, tiempo de carbonización y relación másica coque/ácido fosfórico) y 2) optimización de parámetros cualitativos (tipo de activante y molienda de la partícula). La optimización de parámetros cuantitativos y cualitativos se evaluó con base en los resultados obtenidos de las características fisicoquímicas (área específica, índices de yodo y de azul de metileno, estudio en microscopio electrónico) y de adsorción (capacidades de adsorción de Ag^+ , Hg^{2+}) del coque bruto y de los diferentes coques activados producidos.

La Tabla 2 presenta las características del coque sin activar en comparación con el carbón comercial. Se observa como los parámetros del LQ1000 son más altos que el coque bruto.

MATERIAL	pH	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (mg/g)	Área específica (m^2/g)	Índice de cenizas (%)
LQ1000 (carbón comercial)	6.5	513	252.2	380	11.7
Coque	3.9	4	52.7	0.3	13.4

Tabla 2. Características fisicoquímicas del coque de petróleo y del LQ 1000.

La Tabla 3 presenta los valores obtenidos de las características determinadas para los 16 carbones fabricados y en comparación con el coque bruto y el carbón activado comercial. Se observa como los valores del LQ1000 son más altos que los obtenidos para los coques activados y el coque bruto.

Exp.	Área específica ($\text{m}^2 \text{AM}/\text{mg CA}$)	Índice de azul de metileno (mg AM/g CA)	Índice de yodo (mg I ₂ /g CA)
LQ1000	380	252.2	513
Coque	0.30	52.7	4
1	41.4	137.98	76.0
2	36.0	82.24	88.70
3	18.8	149.09	51.8
4	8.5	143.19	30.10
5	15.2	138.67	31
6	47.1	137.53	106.0
7	36.6	144.28	27.00
8	25.3	110.18	69.00
9	25.6	95.92	65.0
10	16.9	136.99	61.0
11	35.8	135.35	98.8
12	26.5	138.06	99.15
13	6.95	123.60	20.0
14	23.9	112.02	68.0
15	25.4	106.96	28.0
16	27.6	109.82	96

Tabla 3. Resultados obtenidos del área específica determinada, índice de azul de metileno e índice de yodo para diferentes adsorbentes.

3.1. Cinéticas de adsorción de plata y mercurio

Se obtuvo la evolución de las capacidades de adsorción del coque activado con ácido fosfórico, en función del tiempo de la fase sólida con soluciones de plata y mercurio. Se observó que el tiempo necesario para alcanzar el pseudoequilibrio de fases es de 7 horas; este tiempo coincide con el valor reportado por Huang et al; (1982). El tiempo seleccionado para realizar las isotermas de adsorción de plata y mercurio fue de 24 horas, se aplicó un tiempo de contacto significativamente más elevado al del pseudoequilibrio debido a que la filtración y el análisis representan períodos importantes, lo que significa los tiempos de determinación de trabajo muy largos.

Tabla 4.
Capacidades de adsorción de plata "qe" (mg Ag⁺/g C.A.) en soluciones de AgNO₃ (C₀ = 100 mg Ag⁺/L) tratadas con coques activados.

DOSIS No. Exp.	0.6 g/L Prom.	0.9g/L Prom.	1.2 g/L Prom.	2.0 g/L Prom.	3.0 g/L Prom.
	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)
LQ 1000	73.0	46.44	43.0	27.33	19.75
Coque	24.6	14.44	-	11.55	11.33
1	80.12	46.00	34.90	26.34	19.59
2	64.80	48.92	35.02	23.66	17.43
3	81.83	49.89	32.11	24.8	20.29
4	72.85	43.54	32.06	20.26	16.73
5	55.70	34.34	25.26	19.95	15.61
6	56.93	37.39	30.19	21.35	15.82
7	74.68	48.79	33.93	25.15	17.09
8	70.28	51.38	38.15	26.39	19.14
9	96.05	55.22	39.97	27.58	19.94
10	79.77	52.70	40.53	27.57	19.89
11	88.07	56.39	35.19	30.87	20.95
12	84.70	51.61	43.56	29.3	14.78
13	59.43	40.98	28.57	21.14	16.24
14	62.95	44.78	30.27	22.53	14.90
15	60.23	46.18	33.51	21.82	15.26
16	79.12	45.32	36.12	22.07	15.98

Con base en las capacidades de adsorción promedio de plata y en las concentraciones residuales en la fase acuosa, las constantes de la isoterma de Freundlich K y 1/n fueron calculadas para los 16 diferentes coques activados producidos (Tabla 5). En esta tabla se puede observar que los resultados son descritos adecuadamente por el modelo de la isoterma de Freundlich debido a que los coeficientes de regresión son muy cercanos a la unidad. Con base en esos resultados y considerando la hipótesis «a medida que el valor de la constante (K) es mayor, mas alta es la adsorción», se puede señalar que, en todos los casos, la activación del coque de petróleo permite aumentar su capacidad de adsorción. Los experimentos que permiten obtener las más altas eficiencias de adsorción de plata son el 6, 11 y 14. Los valores respectivos de la constante K son 60.81, 57.96 y 49.88. En cuanto a las capacidades máximas de adsorción (qm) calculadas de acuerdo a la isoterma de Langmuir, se encontró que se tienen valores respectivos de 41.23, 64.32 y 66.03 mg Ag/g C.A.; los dos últimos valores son incluso superiores al reportado en un trabajo anterior realizado por Ramírez et al; (1999), en el cual determinan una capacidad de 43.90 mg Ag/g CA.

Tabla 5.
Valores calculados de las constantes de la isoterma de Freundlich para plata sobre diferentes adsorbentes.

No. Exp.	K	1/n	r ²
LQ 1000	7.30	0.82	0.9789
Coque	3.19	0.36	0.9463
1	4.92	0.60	0.9278
2	11.72	0.28	0.9800
3	4.12	0.58	0.9352
4	28.65	0.13	0.9626
5	14.14	0.25	0.9997
6	60.81	0.33	0.9288
7	39.75	0.08	0.9474
8	20.36	0.17	0.9453
9	16.52	0.20	0.9820
10	40.81	0.09	0.9970
11	57.96	0.12	0.9797
12	30.03	0.12	0.9795
13	14.97	0.25	0.9567
14	49.88	0.07	0.9404
15	11.65	0.29	0.9340
16	18.34	0.19	0.9985

3.2. Adsorción de mercurio

Debido al alto costo y tiempo involucrados en el análisis de mercurio, para evaluar la adsorción de mercurio, se seleccionaron solamente dos experimentos que permitieron producir los coques activados que presentaron las mejores eficiencias de adsorción de Ag^+ . Los experimentos seleccionados fueron el 6 y el 11, éste último es el que presentó las condiciones óptimas calculadas por los modelos determinados para las características fisicoquímicas y de adsorción de plata. El proceso de adsorción se realizó por duplicado con el carbón activado comercial (LQ 1000), el coque de petróleo, los dos coques activados y con su réplica. Los resultados de las capacidades de adsorción calculadas a partir de los datos experimentales se presentan en la Tabla 6.

No. Exp.	Capacidad de adsorción al equilibrio ($\text{mgHg}^{2+}/\text{g C.A.}$)							
	0.1 g/L	0.2 g/L	0.3 g/L	0.4 g/L	0.5 g/L	0.75 g/L	1.0 g/L	1.5 g/L
LQ 1000	2.79	1.995	1.530	1.198	1.022	1.530	1.198	1.022
Coque	2.4	1.80	1.40	1.173	0.992	1.40	1.173	0.992
6 ¹	-	5.717	-	-	2.867	1.926	1.449	1.020
6 ²	-	5.867	-	-	2.923	1.957	1.4703	1.127
11 ¹	-	5.724	-	-	2.901	1.952	1.461	1.188
11 ²	-	5.803	-	-	2.95	1.991	-	1.192

Tabla 6. Capacidades de adsorción al equilibrio de mercurio a diferentes dosis y para diferentes adsorbentes ($C_0 = 500 \text{ mg Hg}^{2+}/\text{L}$).

3.3. Condiciones óptimas calculadas

Los datos experimentales obtenidos de las características fisicoquímicas y de adsorción fueron aplicados para determinar modelos descriptivos de cada parámetro en función de las variables del proceso de activación. Los modelos calculados con una hoja de cálculo se presentan a continuación (Tabla 7).

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_{12}	β_{13}	β_{14}	β_{23}	β_{24}	β_{34}	β_{123}	β_{124}	β_{1234}	Δb_j
Índice yodo	54.90	0.92	12.4	2.37	-9.34	-10.6	13.11	-4.17	-1.00	10.9	-3.95	6.23	4.84	-0.48	2.555
Índice azul metileno	118.9	2.19	-1.50	-7.50	3.69	-5.09	-8.09	10.1	-10.1	-4.30	1.35	-5.95	4.28	5.87	2.04
Área azul metileno	24.73	3.57	-0.97	1.59	-1.20	-1.47	4.71	0.57	4.32	3.79	-3.15	1.90	0.77	0.69	0.989
qm Plata	15.64	0.81	6.13	-2.40	3.69	-0.01	0.18	0.25	-1.79	3.47	-0.83	-0.16	-0.29	1.10	0.872

Tabla 7. Modelos matemáticos de las diferentes características fisicoquímicas y adsorbtivas para optimizar la producción de coque activado con ácido fosfórico.

PARÁMETRO	VARIABLES (VALORES CODIFICADOS)				VARIABLES (VALORES REALES)			
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1 Relación másica	X_2 Temperat. Activac. (°C)	X_3 Temperat. Precarbon. (°C)	X_4 Tiempo activac. (h)
Area específica	1	-1	1	-1	1: 6	500	500	0.5
Índice de azul de metileno	-1	1	-1	1	1: 1	900	200	6
Índice de yodo	-1	1	-1	1	1: 1	900	200	6
qm plata	-1	1	-1	1	1: 1	900	200	6

Tabla 8. Condiciones óptimas calculadas para producir coque activado, con base en modelos determinados para área específica, índices de azul de metileno y de yodo y capacidad máxima de adsorción de plata (qm).

3.4. Características fisicoquímicas

En la Tabla 9 se comparan los resultados de la caracterización fisicoquímica determinada al coque activado con ácido fosfórico (sin triturar y triturado) y del triturado y activado con ácido sulfúrico.

Tabla 9.
Caracterización fisicoquímica del coque activado con H_3PO_4 y H_2SO_4 , sin triturar y triturado.

Tipo de carbón	Área (m ² AM/g CA)	Índice de azul de metileno (mg AM/g CA)	Índice de yodo(mgI ₂ /gCA)
Coque sin triturar (malla 100)			
Coque+ H_3PO_4	35.8	135.5	98.8
Coque+ H_2SO_4	-	-	-
Coque triturado (malla 200)			
Coque+ H_3PO_4	39.04	143.22	99.94
Coque+ H_2SO_4	23.77	113.14	13.80
Coque triturado (malla No. 140)			
Coque+ H_3PO_4	37.87	139.49	99.60
Coque+ H_2SO_4	27.33	126.76	26.30

3.5. Caracterización con microscopía electrónica de barrido

La Fotografía 1 presenta: a) el estado del coque sin activar, b) el coque activado con ácido fosfórico, donde se observa la porosidad desarrollada y c) el LQ1000 con características similares al coque activado. La superficie del coque activado se presenta rugosa e irregular, en contraste con el coque bruto; además se ven las zonas activadas de color oscuro y profundas y cómo toda la superficie del coque activado presenta activación. También se ven los detalles de la porosidad del carbón comercial, las cuales son similares al fabricado.

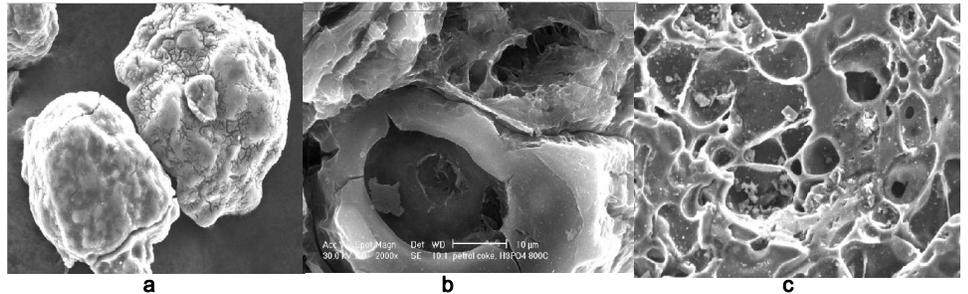


Foto 1.
*a) Grano de coque bruto.
b) grano de coque activado con ácido fosfórico.
c) grano de carbón activado comercial.*

En la Foto 2 se presentan las características desarrolladas por los coques triturados y no triturados y posteriormente activados con ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Se evaluó este último agente activante por ser más económico que el ácido sulfúrico. Se puede observar que el coque triturado de malla 200 y activado con ácido sulfúrico presentó más desarrollo de su porosidad. Los valores de los parámetros fisicoquímicos determinados para los dos agentes activantes aumentaron significativamente para el coque activado con ácido fosfórico y un tamaño de malla 200, de 64% para el área específica, 26% para el índice de azul de metileno y 700% para el índice de yodo. Lo anterior permite determinar al ácido fosfórico como mejor agente que el ácido sulfúrico.

En el proceso de adsorción de los coques triturados y activado con los dos ácidos, el activado con el ácido fosfórico presentó un aumento considerable de la capacidad de adsorber la plata en un 40% y 5% para el mercurio como se observa en la Figura 1.

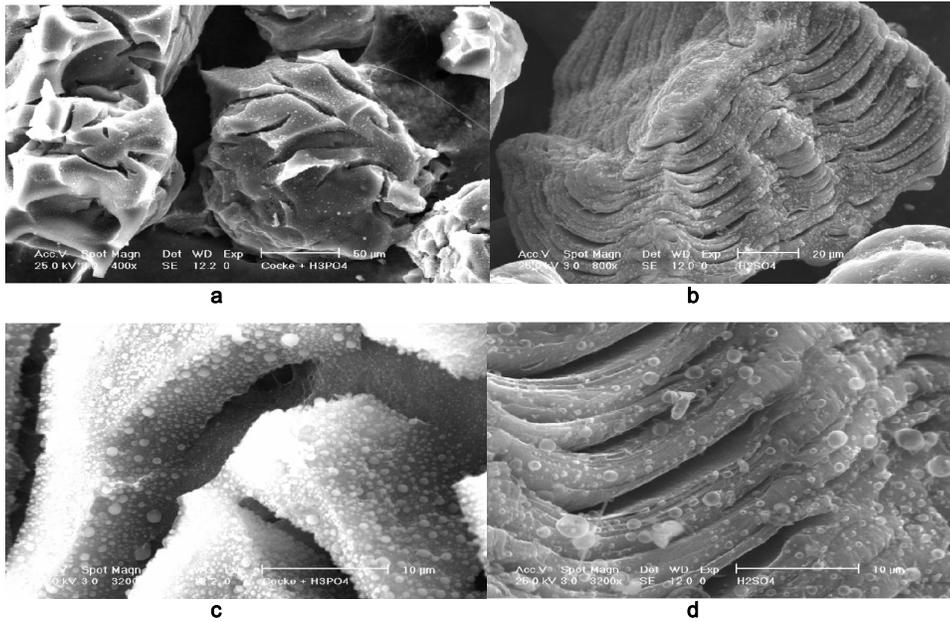
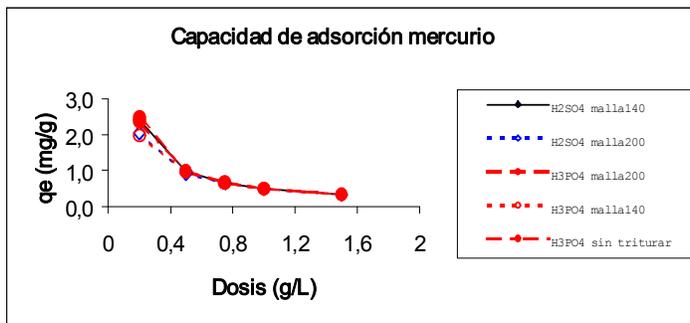
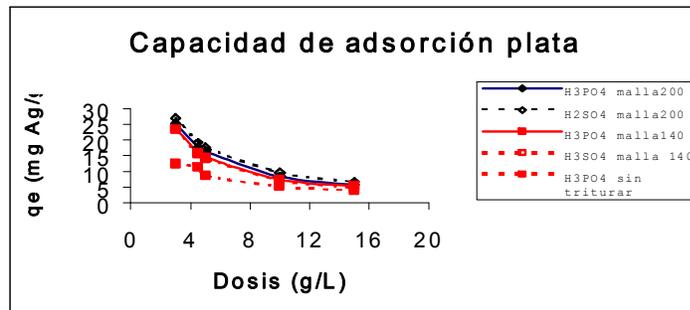


Foto 2.
 a) partículas de coque activado con ácido fosfórico.
 b) partículas de coque activado con ácido sulfúrico.
 c) detalle de un grano de coque activado con ácido fosfórico.
 d) Detalle de un grano de coque activado con ácido sulfúrico.



a



b

Figura 1.
 a) Capacidad de adsorción de la plata en función de la dosis de coque activado.
 b) capacidad de adsorción del mercurio en función de la dosis de coque activado.

3.6. Estudio económico

El estudio económico realizado se basó en la producción nacional, en las importaciones y exportaciones de carbón activado para una producción estimada de 5 años. Se incluyeron los costos de inversión fija total del proyecto, mano de obra, mantenimiento, seguros y fletes, instalación

de equipos, ingeniería del proyecto, supervisión de la construcción, mano de obra indirecta, y costos de producción. El costo por kilogramo producido de coque activado se colocó ligeramente por debajo de los carbones activados minerales disponibles en el mercado nacional, como lo presenta la Tabla 10.

Tabla 10.
Precios de los carbones activados comerciales disponibles en México comparados con el coque activado.

Fabricante/proveedor	Descripción	Precio \$/Kg
Profilquim	Lignita CAGRBW	22.87+IVA
Clarimex	CAGR (8x30) Lignítico	25.45+IVA
	Bituminoso Pulverizado	27.71+IVA
Nobrac	CG700(8x30)	21.20+IVA
II-UNAM	Coque activado	19.50 IVA

Se puede concluir que el coque activado se puede fabricar, ya que el precio de producción esta en el intervalo de los carbones activados comerciales que se venden en México.

4. CONCLUSIONES

Los resultados generados por la investigación permiten concluir los siguientes aspectos:

La producción de coque activado a partir del coque de petróleo logrado en este estudio muestra la posibilidad de generar este carbón para tratar aguas contaminadas con metales.

Se optimizó las condiciones de obtener mayor porosidad en la producción del coque activado con el plan experimental estadístico. El carbón fabricado presentó buenas características adsorbentes de acuerdo a los parámetros ejecutados y al ser éste un desecho sin uso; el estudio económico ubica al coque activado (\$19.50/Kg) ligeramente por debajo del intervalo de precios de los carbones activados disponibles en México.

La trituración a la cual se sometió al coque antes de la activación, aumentó considerablemente la adsorción de la plata y el área específica. Se concluye que el ácido fosfórico es mejor activante que el ácido sulfúrico.

El desecho después de la activación presentó buenas cualidades para remover metales y en especial la plata.

También la investigación ayuda a crear la posibilidad de utilizar (valoración) desechos como materias primas de otros procesos, para así minimizar la contaminación del medio ambiente por los desechos de la industria petrolera.

La adsorción de los metales es compatible con el estudio de microscopía electrónica, donde se observó el desarrollo de la porosidad.

Para estudios posteriores se recomienda llevar a cabo la producción de coque activado del coque de petróleo, a escala piloto y con grandes cantidades del coque activado producido y aplicarlo a otros procesos de remoción que no requieran del cuidado del azufre que contiene. Para futuros estudios, se propone utilizar el ácido sulfúrico como agente activante ya que éste se produce en la misma refinería y sería más económico que usar el ácido fosfórico. Aunque el primero es más eficiente en el desarrollo de la porosidad, se debería analizar la cantidad de H_2SO_4 que genera una mayor activación y su evaluación económica. También se recomienda llevar a cabo la producción del coque activado con otros métodos de activación a nivel piloto, físico, activación con vapor de agua o CO_2 .

5. BIBLIOGRAFIA

- Adams, M. D., 1991. The mechanisms of adsorption of $Hg(CN)_2$ and $HgCl_2$ onto activated carbon. Hydrometallurgy, Vol. 26, pp. 201-210.
- Adams, M. D., 1992. The mechanisms of adsorption of $Ag(CN)_2^-$ and Ag^+ onto activated carbon. Hydrometallurgy, Vol. 31, pp.121-138.

- American Standards For Testing and Materials, 1992. 1992 Annual Book of ASTM Standards. American Standards For Testing and Materials. Philadelphia.
- Asociación de Salud Pública Americana, 1992. Métodos normalizados de análisis de aguas y aguas residuales. 18ª edición. Editorial Diez Santos. Buenos Aires.
- Carrillo, A., 1976. Carbones activados a partir de lirio acuático. Facultad de Química, UNAM. México.
- Cetina, R. y Cuervo, L., 1973. Carbones vegetales activados obtenidos de cachaza. Revista Sociedad de Química Mexicana, Vol. 17 (6), Noviembre-Diciembre.
- Cheremisinoff, P. N. y Elalbusch, F., 1978. Carbón adsorption handbook. Ann Arbor Science. Michigan, USA.
- Criscione, J. M. y UCAR Carbon Company Inc. Encyclopedia of chemical technology, 1991. Kirk-OTHmer editor. John Wiley and Sons. New York. Fourth edition. Vol. 4, pp. 1015-1036
- Di Panfilo, R. y Egiebor, N. O., 1995. Activated carbon production from synthetic crude coke. Fuel Processing, Vol. 46, pp. 157-169.
- Groso, G., 1997. El carbón activado granular en el tratamiento del agua. Aconcagua ediciones y publicaciones. Madrid.
- Guitierrez, J., 1985. Elaboración de carbón activado a partir de cáscara de coco y otras nueces. Tesis. Facultad de Química, UNAM.
- Huang, C. P. y Blankenship D. W., 1984. The removal of mercury (II) from dilute aqueous solution by activated carbon. Water Research, Vol. 18, No. 1, pp. 37-46.
- Jiménez, F., 1988. Preparación de carbón activado a partir de café percolado. Facultad de Química, UNAM. México.
- Karthikeyan, J. y Chaudhuri, M., 1986. Enhancement of mercury (II) sorption from water by coal through chemical pretreatment. Water Research, Vol. 20, No. 4, pp. 449-452. Youssef, A. M., El-Wakil, A. M., El-Sharkawy, E. A., Farag, A. B. y Tolan, K. (). Adsorption of heavy metals on coal-based activated carbons.
- León, S. A., 1981. Elaboración de carbones activados a partir de agave. Facultad de Química, UNAM. México.
- Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, J. R., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L. y Guerrero-Coronado R.M., 1997. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. Water Science Technology, Vol. 35, No. 7, pp. 205-211.
- Montgomery, C., 1991. Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamerica. México, D. F.
- Netzer, A. y Hughes, D. E., 1984. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. Water Research, Vol. 18. No. 8, pp. 927-933.
- Ramírez, R. M., Schouwenaars, R., Duran, A. y Buitrón, G., 1999. Production of activated carbon from petroleum coke and removal of metals and phenol. IAWQ Congress. Merida. México.
- Rowley, A. G., Husband, F. M. y Cunningham, A. B., 1984. Mechanisms of metal adsorption from aqueous solutions by waste tyre rubber. Water Research, Vol. 18, No. 8, pp. 981-984.
- Sapien, F. A., 1983. Instalación de una planta de carbón activado a partir de cloruro de zinc y aserrín de madera. Tesis. Facultad de Química, UNAM. México.
- Thiem, L., Badorek, D. y O'Connor, J. T., 1976. Removal of mercury from drinking water using activated carbon. Journal Water Work Association, Vol. 68, No. 8, pp. 447-451.
- Usmani, T. H., Ahmed, T. W. y Ahmed, S. Z., 1996. Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal. Carbon, Vol. 34, No. 1, pp. 77-82.



