

Adsorption of Heavy Metals Using Activated Carbon Derived from *Lemna* spp. in Puno, Peru (2015): An Environmental Toxicology and Water Purification Study

Dr. Carlos Quispe^{1*}

¹Universidad Nacional del Altiplano, Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Puno, Peru

Resumen

En este trabajo de investigación se utilizaron lenteja de agua (*lemna* sp.) que se desarrolla en el lago Titicaca, en la región de Puno, para la elaboración del Carbón Activado (CA). El proceso de obtención por activación química consistió en la impregnación de las muestras en proporciones de 1:1, previamente deshidratadas a 60 °C, durante un periodo de 72 horas, con ácido fosfórico como agente activante en concentraciones de 1 N, durante 24 horas, la carbonización en una mufla se basó en la calcinación de 1 hora a 500 °C.

Las propiedades fisicoquímicas se estudiaron mediante mediciones de adsorción de metales pesados por espectrofotometría ICP - OES y microscopia electrónica de barrido. El carbón activado obtenido de la lenteja de agua (*Lemna* sp.) presenta un diámetro ≤ 2.094 mm de partículas de mayor tamaño y diámetros ≥ 150.5 μm de partículas de menor tamaño. El grado de porosidad presenta entre 10.48 μm y 125.3 μm de diámetro longitudinal del poro.

Se tomaron muestras de agua superficial en el área de estudio de la zona minera ubicada en el distrito de Ananea, provincia de San Antonio de Putina, Puno, Perú. (4610 msnm 14°40'40'' LS y 69°31'56'' LW). Donde se utilizaron los carbones activados para la adsorción de metales pesados: Cobre, Hierro, Mercurio, Arsénico, Níquel, cromo cadmio, plomo y zinc. Donde la capacidad de adsorción se desarrolló en dos pruebas analíticas a nivel del laboratorio, el mercurio (Hg) fue adsorbido en un 99.34% en ambos métodos (método columna de adsorción y remoción por agitación magnética), el hierro (Fe) fue adsorbido en un 97.62% por el método de remoción por AM y solo en un 85.48% por el método de columna de adsorción, El cobre (Cu) fue adsorbido en un 89.13% por el método de remoción por AM, y sin embargo solo 79.29% fue adsorbido por el método de columna de adsorción. Los factores más importantes que influyen en el proceso de adsorción fueron el pH de la solución, la estructura porosa y la acides superficial del carbón activado.

Palabras Clave: Carbón Activado, Metales Pesados, Adsorción, Remoción, lenteja de agua.

Abstract

In this research work we used lentil water (*lemna sp.*) That develops in Lake Titicaca, in the Puno region, for the production of activated carbon (CA). The process of obtaining by chemical activation consisted of impregnation of the samples in proportions of 1: 1, previously dehydrated at 60 ° C, during a period of 72 hours, with phosphoric acid as activating agent in concentrations of 1 N, during 24 hours , the carbonization in a muffle was based on the calcination of 1 hour at 500 ° C.

The physicochemical properties were studied by measurements of heavy metal adsorption by ICP - OES spectrophotometry and scanning electron microscopy. Activated charcoal obtained from duckweed (*Lemna sp.*) Has a diameter $\leq 2,094$ mm of particles of larger size and diameters ≥ 150.5 μm of smaller particles. The degree of porosity is between 10.48 μm and 125.3 μm in longitudinal diameter of the pore.

Samples of surface water were taken in the study area of the mining area located in the district of Ananea, province of San Antonio de Putina, Puno, Peru. (4610 masl 14 ° 40'40 "LS and 69 ° 31'56" LW). Where the activated carbons were used for the adsorption of heavy metals: Copper, Iron, Mercury, Arsenic, Nickel, Chromium Cadmium, Lead and Zinc. Where the adsorption capacity was developed in two analytical tests at the laboratory level, the mercury (Hg) was adsorbed in 99.34% in both methods (column method of adsorption and removal by magnetic stirring), the iron (Fe) was adsorbed in 97.62% by the method of removal by AM and only in 85.48% by the adsorption column method, copper (Cu) was adsorbed in 89.13% by the AM removal method, and yet only 79.29% was adsorbed by the adsorption column method. The most important factors influencing the adsorption process were the pH of the solution, the porous structure and the surface acidity of the activated carbon.

Keywords: activated carbon, heavy metals, adsorption, removal, duckweed.

Introducción

El agua es un recurso esencial para la vida, pero debido a la irresponsabilidad de las personas y a la ausencia de regulaciones gubernamentales que controlen la emisión de los efluentes domésticos e industriales, las diversas fuentes de aguas se encuentran en muchos casos contaminadas con sustancias orgánicas y metales pesados altamente tóxicos, que afecta tanto al ecosistema como a la salud de los pobladores que viven en las riberas de los cursos de agua.

Entre los metales pesados con mayor toxicidad e incidencia se encuentran el mercurio, arsénico, plomo, el cadmio y el hierro, cuyos valores según los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para la categoría 4 conservación del ambiente acuático, son: 0,05

mg/L para arsénico, 0,004 mg/L para cadmio, 0.001 mg/L para Plomo y en tanto para la categoría 3 tenemos el mercurio con 0,001 mg/L, según la legislación peruana.(DS N° 002 – 2008 - MINAM).

Entre los procesos aplicados al tratamiento del agua están: precipitación, ósmosis inversa, reacciones de oxidación avanzada, intercambio iónico, adsorción, entre otros. Siendo el proceso de adsorción el más recomendado por su versatilidad y bajo costo.

El carbón activado es un sólido poroso versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con una estructura de micro poros que no constituyen marcadas barreras de difusión aún bajo conformaciones granulares compactas (Céspedes & Valencia, 2008); Además el nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna.(Luna & Gonzales, 2007).

Para la elaboración de CA, entre estos se pueden mencionar las cáscaras de diversas frutas, la fibra de coco, la corteza de plátano, la cáscara de arroz, así como también el bambú y aserrín de maderas, el bagazo de la caña de azúcar, entre otros muchos materiales biológicos ya que presentan una adecuada capacidad de adsorción (Basso y col., 2001; Bernardo y col., 1997; Pinzón y Cardona, 2008). El carbón activado es un material renovable en la medida en que se obtiene a partir de materias primas vegetales (residuos agrícolas, madera, algas, semillas, cortezas), hulla, lignitos, turba y residuos poliméricos (caucho, plásticos, textiles) (Céspedes & Valencia, 2008). En este trabajo se ha utilizado la lenteja de agua (*lemna sp.*) como material precursor del carbón activado. Para la preparación del CA se siguió una metodología probada en trabajos previos a éste, en donde se encontró que el CA presentan una mayor capacidad de adsorción de metales pesados en solución acuosa, donde fueron obtenidos a una temperatura de activación de 500°C. El objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción de los metales pesados empleando CA preparados a partir de la lenteja de agua (*lemna sp.*), por activación química y activados a la temperatura de 500°C – 600°C.

Metodología

La metodología experimental aplicada en el desarrollo de la investigación se basó en 3 etapas: i) obtención del carbón activado ; ii) caracterización Física y textural; y iii) Método experimental por columna de adsorción y remoción por agitación magnética.

i. Obtención del carbón activado

Las lentejas de agua se obtuvieron del lago Titicaca de la ciudad de Puno, Perú, como parte del resultado de la contaminación que sufre el lago Titicaca, el material precursor del CA fueron

transportadas al laboratorio donde se deshidrataron durante tres días a 60 °C en una Estufa, posterior a ello se almacenó hasta su activación y/o análisis.

Para la activación se pesaron 50 g del material precursor (lemna sp.) y se adicionaron 50 mL de ácido fosfórico a una concentración de 1N, es decir la impregnación de las muestras fueron en proporciones de 1:1. El material impregnado se dejó 24 horas en contacto. Transcurrido el tiempo de activación, se carbonizó la muestra en mufla eléctrica de 500 °C a 600 °C durante una hora. El material carbonizado obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue lavado varias veces con suficiente agua destilada hasta ajustar su pH entre 6.5 y 7.

ii. Caracterización física y textural

El carbon activado obtenido fue caracterizado determinando el diámetro de las partículas y del poro, Entre las técnicas de caracterización usadas para el material del CA (lemna sp.) se empleó Microscopía electrónica de barrido: Se empleó un equipo modelo: ZEISS, y un tamizador marca: FORNEY, modelo LA-0441 que soporta hasta 8 tamices más la charola para polvos. El rango obtenido del tamiz para el carbón activado (lemna sp.) es del No. 60 al No. 200.

El carbón activado obtenido de la lenteja de agua (Lemna sp.) presenta ≤ 2.094 mm de diámetro como partículas de mayor tamaño y ≥ 150.5 μm de diámetro como partículas de menor tamaño. El grado de porosidad presenta entre 10.48 μm y 125.3 μm de diámetro longitudinal del poro.

iii. Método experimental por columna de adsorción y remoción por agitación magnética.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo por dos procesos experimentales; Columna de adsorción y agitación magnética.

Previo a los ensayos se realizó un análisis de metales pesados por espectrofotometría ICP - OES en las muestras de agua superficial tomadas en al área de estudio de la zona minera ubicada en el distrito de Ananea, provincia de San Antonio de Putina, Puno, Perú. (4610 msnm 14°40'40'' LS y 69°31'56'' LW). Donde previo a los ensayos las muestras han sido preservadas con Acido nítrico. posterior a ello se dio un tratamiento para evaluar la capacidad de adsorción del carbón activado (lemna sp.) que se desarrolló en dos pruebas analíticas a nivel del laboratorio.

Resultados

Columna de adsorción

Para establecer la adsorción por columna (tubo de adsorción) se utilizó dos Buretas de 100 ml donde, se colocaron carbón activado (lema sp.), en forma estratificada y compuesta, y se evaluó la adsorción por un periodo de 48 horas a 72 horas, a temperatura ambiente.

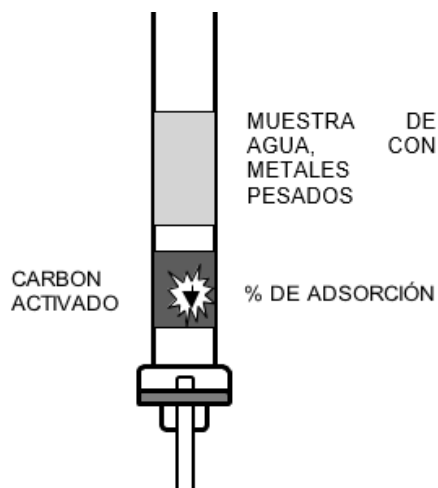


Figura 1. Columna de Adsorción

Agitación magnética

En el proceso de adsorción por agitación magnética se utilizó un equipo de agitador magnético. Donde se colocaron 5.0030 g de carbón activado (lema sp.), con 500 ml de agua destilada por un periodo de 10 min, 20 min y 30 min, y con velocidades de 400 rpm, 500 rpm y 600 rpm respectivamente.

Posterior a los ensayos se realizó los análisis de metales pesados adsorbidos previo al tratamiento y después, por espectrofotometría ICP - OES.

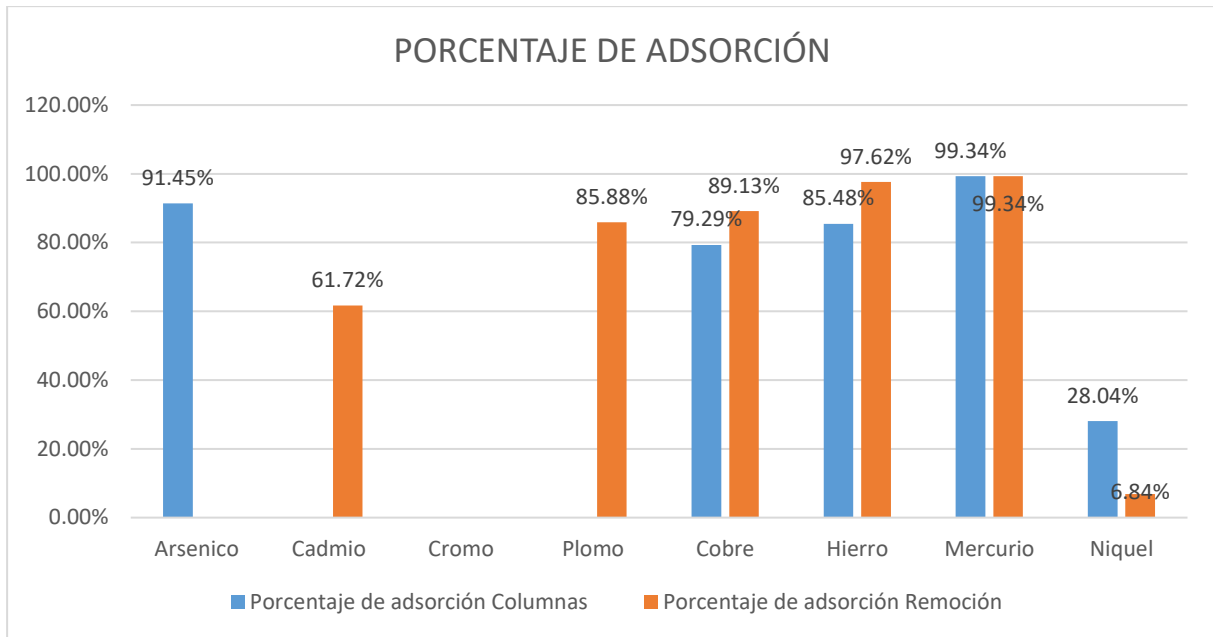
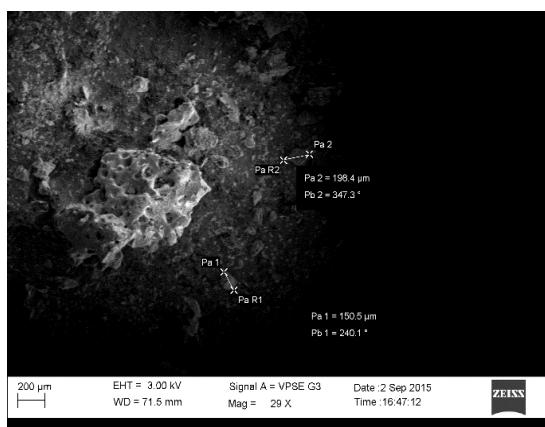


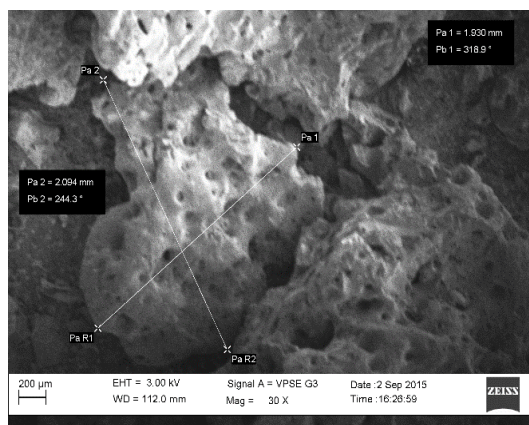
Figura 2. Porcentaje de adsorción

Discusión

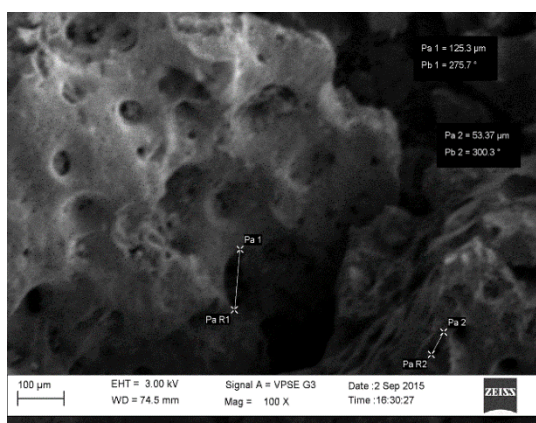
En la Figura 2 se observa las imágenes de microscopia de barrido electrónico: CA_0, CA_1, CA_2 y CA_3 a una magnificación de 29X, 30X, 100X y 203X. La muestra CA_0 y CA_1, muestran imágenes de las partículas de carbón activado (lemna sp.) en las diferentes dimensiones donde presentan un diámetro ≤ 2.094 mm de partículas de mayor tamaño y diámetros ≥ 150.5 μm de partículas de menor tamaño y las imágenes de CA_2, CA_3 evidencian el grado de porosidad del material donde presenta entre 10.48 μm y 125.3 μm de diámetro longitudinal del poro.



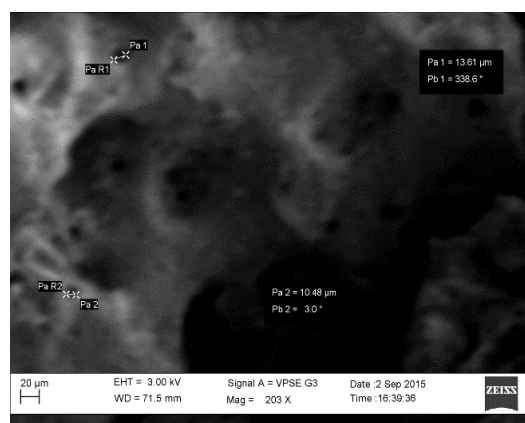
CA_0 – 29X



CA_1 – 30X



CA_2 – 100X



CA_3 – 203X

Figura 2. Microscopia electrónica de barrido, CA_0, CA_2 (lado Izquierdo) y CA_1,CA_3 (lado Derecho) con aumentos entre 29X y 203X.

En la Tabla 1 se reportan los resultados de metales pesados como parámetros del ensayo, previo al tratamiento tenemos entre los metales pesados con mayor toxicidad e incidencia: mercurio con 0.6186 mg/L, arsénico con 1.281 mg/L, plomo 0.1941 mg/L y para cadmio 0.027015 mg/L en promedio, sobrepasando el parámetro establecido por los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental (ECA) para la categoría 4 conservación del ambiente acuático, donde tenemos: 0,05 mg/L para arsénico, 0,004 mg/L para cadmio, 0.001 mg/L para Plomo y en tanto para la categoría 3 tenemos el mercurio con 0,001 mg/L. (DS N° 002 – 2008 - MINAM).

Tabla 1. Parámetros de metales pesados durante los ensayos.

Ensayos	Cu(mg/L)	Fe(mg/L)	Hg(mg/L)	Ag(mg/L)	Cd(mg/L)	Cr(mg/L)
Antes – M1	0.1683	116	0.06852	<0.0024	0.02683	0.02759
Antes - M2	0.1588	117	0.0552	<0.0024	0.0272	0.02503
Adsorción - MA	0.0144	0.619	<0.00041	<0.0024	0.00085	0.05329
Adsorción - MB	0.062	46	<0.00041	<0.0024	0.26261	0.01231
Remoción - MC	0.0253	4.12	<0.00041	<0.0024	0.09796	0.04693
Remoción - MD	0.0178	2.77	<0.00041	<0.0024	0.01034	0.01816

Fuente: Laboratorios analíticos del Sur.

Ensayos	As(mg/L)	Ni(mg/L)	Pb(mg/L)	Sb(mg/L)	Zn(mg/L)
Antes – M1	1	1.1646	0.1968	0.0118	3.701
Antes - M2	1	1.1571	0.1914	0.0052	3.591
Adsorción - MA	0.1494	0.38232	0.0313	0.00854	0.8794
Adsorción - MB	0.1075	1.2032	1.102	<0.00049	3.819
Remoción - MC	0.0717	0.94052	0.5871	0.00049	4.451
Remoción - MD	7	1.0814	0.0274	0.00551	3.248

Fuente: Laboratorios analíticos del Sur.

En la figura 3 tenemos el diagrama de Schoeller – Berkloff, donde nos permite describir la capacidad de adsorción del carbón activado en relación a los metales pesados como parámetros analizados, el mercurio (Hg) fue adsorbido en un 99.34% en ambos métodos (método columna de adsorción y remoción por agitación magnética), el hierro (Fe) fue adsorbido en un 97.62% por el método de remoción por AM y solo en un 85.48% por el método de columna de adsorción, El cobre (Cu) fue adsorbido en un 89.13% por el método de remoción por AM, y sin embargo solo 79.29% fue adsorbido por el método de columna de adsorción.

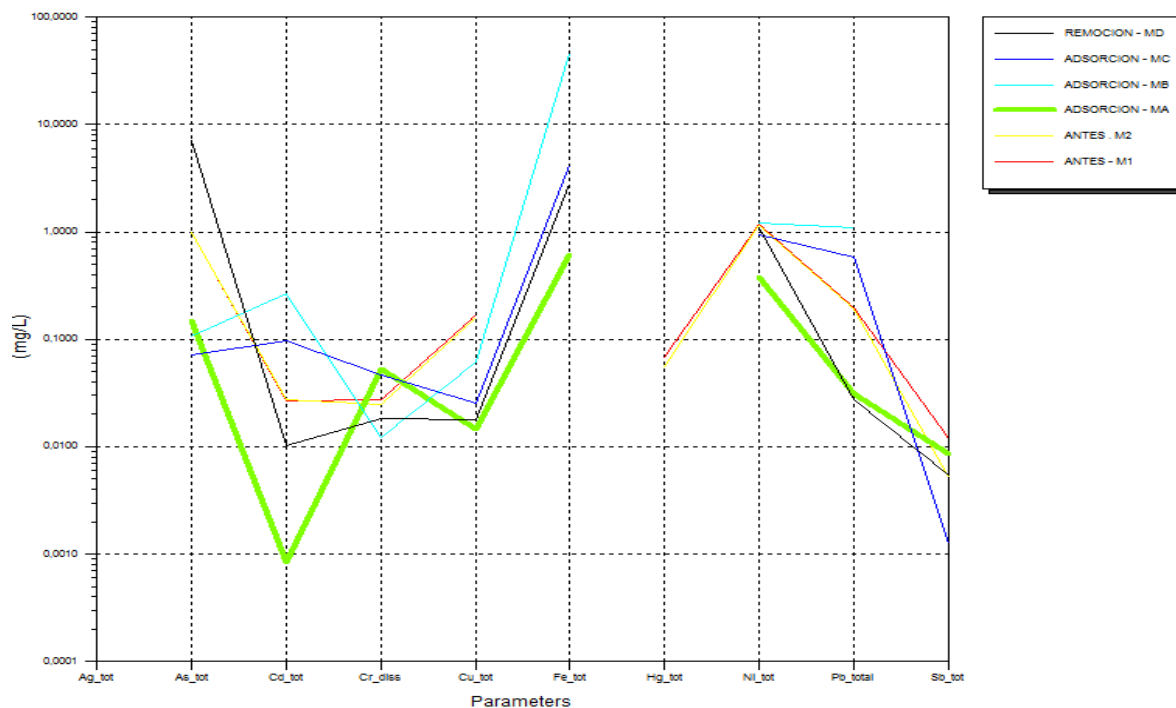


Figura 3. Diagrama de schoeller – berkloff

Contrariamente a los demás metales pesados observados como el caso de arsénico (As) la capacidad de adsorción se dio en un 91.45% por el método de columna de adsorción y sin embargo por el método de remoción por AM, se registro nula adsorción es decir solo un aumento de la concentración de éste metal, para el caso de plomo (Pb) y cadmio (Cd) se observo una capacidad de adsorción de 85.88% y 61.72% respectivamente por el método de remoción por AM, y no se registro adsorción por el método de columna de adsorción, este fenómeno se repite para ambos métodos en el caso de Cromo Total (Cr).

El comportamiento descrito anteriormente puede estar asociado a la naturaleza del ion en estudio, un comportamiento similar a distinto pH, lo cual indicaría que son sensibles al pH de la solución y a la acidez de la superficie del CA, esto nos indicaría que en soluciones acuosas a pH menores al punto isoeléctrico la superficie del CA se encuentra cargada en forma positiva lo cual crearía repulsiones electroestáticas con los iones Cd^{2+} y $Cr(Total)$; además, a pH bajos se presenta un efecto competitivo en la solución entre los iones H^+ y los iones metálicos, lo cual contribuye a una reducción de la capacidad de adsorción de los metales. Por el contrario, a pH mayores, la superficie del CA se encontraría cargada en forma negativa lo cual favorecería las atracciones electrostáticas con los iones metálicos. (Sun-Kou & Obregon, 2014).

Efecto del pH

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. La presencia de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno en forma de grupos funcionales

en la superficie del carbón ejerce un gran efecto en las propiedades adsorbentes, especialmente frente a moléculas polares o polarizables (Rodríguez, 2007).

Los factores más importantes que influyen en el proceso de adsorción son el pH de la solución, la estructura porosa y la acidez superficial del carbón activado. La acidez superficial del carbón, la porosidad del adsorbato y el pH de la solución son las variables determinantes en el proceso de adsorción de los iones Cd^{2+} , $\text{Cr}(\text{Total})$ y Pb^{2+} utilizando carbón activado. (Sun-Kou & Obregon, 2014).

Conclusiones

El carbón activado obtenido a partir de lenteja de agua (*lemna sp.*) presentan un diámetro ≤ 2.094 mm de partículas de mayor tamaño y diámetros ≥ 150.5 μm de partículas de menor tamaño. El grado de porosidad presenta entre 10.48 μm y 125.3 μm de diámetro longitudinal del poro.

En las pruebas realizadas con el empleo del CA de lenteja de agua (*lemna sp.*) se alcanzó un porcentaje de 99,34% de adsorción del mercurio (Hg), por los métodos de columna de adsorción y remoción por agitación magnética, llegando mínimamente a adsorberse níquel (Ni) en un 28,04% por el método de la columna de adsorción y en un 6,84% de adsorción por el método de remoción por agitación magnética.

Las propiedades adsorbentes del carbón activado (*lemna sp.*) no dependen únicamente de la superficie y la porosidad, sino también de otros factores más importantes que influyen en el proceso de adsorción como el pH de la solución, esto nos indicaría que en soluciones acuosas a pH menores al punto isoeléctrico la superficie del CA se encuentra cargada en forma positiva lo cual crearía repulsiones electroestáticas con los metales pesados como: cromo (Cr), Cadmio (Cd) y plomo (Pb), lo que indicaría el efecto contrario a la adsorción.

Referencia Bibliográficas

Babic, B. M., Milonjic, S. K., Polovina, M. J., Cupic, S., & Kaludjerovic, B. V. (2002).

Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon*, 40(7), 1109–1115. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00256-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00256-1)

Buelta Serrano, A, M. R. (n.d.). Guía Básica De Control De Calidad De Agua. (ONGAWA, Ed.). Madrid/España: ONGAWA. Retrieved from <http://www.ongawa.org/wp-content/uploads/2015/09/Agua-CAS-revisar2.pdf>

Chávez Quijada, M. L., & Miglio Toledo, M. (2011). Enseñanza de la Química: REMOCIÓN

DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR EN AGUAS PARA CONSUMO HUMANO. *Soc. Quím. Perú*, 77(4), 307–314.

CONDORI, Y. J. (2013). APLICACIÓN DEL AULA TALLER EN EL MANEJO DE LA LENTEJA DE AGUA COMO ABONO ORGÁNICO Y SU INFLUENCIA EN LA ACTITUD AMBIENTAL DE LOS ESTUDIANTES DEL QUINTO GRADO DE SECUNDARIA DE LAS INSTITUCIONES EDUCATIVAS DE LA CIUDAD DE PUNO 2013. Presentada.

Covelli, L. J. M., & Lodeiro, A. R. (2013). TÉCNICAS DE PRECONCENTRACIÓN EN EL ANÁLISIS DE METALES TRAZA -Tesis Doctoral – 2013. *FACULTAD DE CIENCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA - UCA*, 1–567. Retrieved from file:///C:/Users/General/Downloads/Tesis-Hafida-El-Mai-Marzo-2013-metales-pesados.pdf

Díez Sáez, C; Esteban López, S; Ayala Curiel, J. (2008). Intoxicaciones por hierro y otros metales. In *Mintegi Raso, Santiago. Sociedad Española de Urgencias de Pediatría. Manual de intoxicaciones en pediatría* (pp. 269–280).

Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*, 50, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.014>

Lucía, M., Tamayo, C., & María, A. (2010). Redalyc “ Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja : Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo ” Influence of the pH in the Biosorption of Cr (III) on orange shell : Determination of the cond, (Iii).

Morales, C. J. (2007). ESTUDIO PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN LOS LIXIVIADOS DE RELLENOS SANITARIOS. *Universidad Nacional de Colombia*, 1–96. Retrieved from file:///C:/Users/General/Downloads/claudiajohanamorales.2007.pdf

Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Mager Stellman, J., Osinsky, D., Markkanen, P., ... Atsdr. (2001). Metales: propiedades químicas y toxicidad. *Enciclopedia de Salud Y Seguridad En El Trabajo*, 1–76.

Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2012). Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air.

Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>

PAREDES DOIG, A. L. (2011). ESTUDIO DE LA ADSORCION DE COMPUESTOS AROMATICOS MEDIANTE CARBON ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE CASCARA DE CASTAÑA. *Test*. Perú.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Pedro, A. (2008). Lead effects on humans. *Anales de La Facultad de Medicina*, 69(Universidad Nacional Mayor de San Marcos Perú), 120–126.

Peña, Y. P. De, Rondón, W., & Carrero, P. (2010). Determinación de níquel en cereales y derivados mediante extracción y preconcentración en línea con detección por EAA.

Ramírez-Díaz, M. I., Riveros-Rosas, H., Campos-García, J., & Cervantes, C. (2009). Reducción Bacteriana de Cromo Hexavalente: Mecanismos y Aplicaciones. *Reb*, 28(3), 73–79.

Ramirez, A. (2013). Exposición ocupacional y ambiental al arsénico - Actualización bibliográfica para investigación científica. *Anales de La Facultad de Medicina*, 74(3), 237–247.

Rubio, C., González Weller, D., Martín-Izquierdo, R. E., Revert, C., Rodríguez, I., & Hardisson, A. (2007). El zinc: Oligoelemento esencial. *Nutricion Hospitalaria*, 22(1), 101–107.

Sevilla, U. P. (2002). Manual Del Carbón Activo. *Aula.Aguapedia.Org*, 1–89. Retrieved from http://aula.aguapedia.org/pluginfile.php/10339/mod_resource/content/1/CARBoNACTIVO DEFINITIVO tar.pdf

Universidad de Chile, D. de ingeniería C. (2006). *TUTORIAL DE AQUACHEM 4.0*. Chile. Retrieved from http://mct.dgf.uchile.cl/AREAS/Hidro_MOD5/TutorialAQUACHEM.pdf

