

RESUMEN

Remoción de níquel y vanadio del efluente de desmetalización del coque de petróleo utilizando biosorbente vegetal (*Medicago sativa*)

Autores:

Wendy Rondón (Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas), Andrés Montiel, Héctor Ugarte, Miguel Villegas (Departamento de Estudios Ambientales, Universidad Metropolitana), Juan Lujano (ECOGEST).

Justificación y antecedentes.

Entre los procesos de coquización de petróleo que se encuentran operando actualmente en Venezuela se tienen la coquización retardada y la flexicoquización. Aunque ambos procesos convierten alrededor del 65 y 99% de la alimentación en productos líquidos de valor comercial respectivamente, también generan, en conjunto, 2.000 TM/día de coque rico en azufre y metales, los cuales limitan su posible aplicación industrial (Krauter y Pérez, 2003). Las técnicas tradicionales para la desmetalización y desulfuración del coque de petróleo son métodos lentos, requieren catalizadores, condiciones severas de operación y no logran simultáneamente desmetalizar y desulfurar de manera no destructiva la matriz carbonosa. Sin embargo, se ha desarrollado un método de desmetalización y desulfuración en medio ácido empleando irradiación de microondas que no presenta las desventajas de los métodos anteriores, reportándose porcentajes de extracción de azufre, níquel y vanadio que superan 50, 80 y 90% respectivamente (Krauter y Pérez, 2003). Sin embargo, el efluente obtenido a partir de este proceso contiene altas concentraciones de níquel y vanadio, metales potencialmente útiles pero tóxicos; resulta entonces necesario removerlos, idealmente usando un material adsorbente de bajo costo y amigable con el ambiente.

Los sorbentes son materiales naturales o sintéticos que presentan alta área superficial, alta área específica, alta porosidad, homogeneidad de tamaño de poro y son inertes químicamente dentro de las condiciones de operación (Rondón, 2004). Los adsorbentes más utilizados, de gran importancia comercial tienden a ser muy costosos por lo que se han adelantado considerables esfuerzos para el desarrollo de materiales que sean de bajo costo y adquisición, como pudieran ser los biosorbentes o biomateriales (Cardona, Cabañas y Zepeda, 2012). Los biosorbentes son materiales de origen biológico potencialmente disponibles en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o

agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de capturar compuestos de interés. Al proceso en el que se utiliza un biosorbente para capturar compuestos de interés se le conoce como biosorción. La biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción, absorción y cambio iónico. Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas. Los sitios activos donde ocurren la sorción se encuentran ubicados, generalmente, en los grupos de carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen biológico (Cardona, Cabañas y Zepeda, 2012).

Medicago sativa (alfalfa) es altamente valorada como alimento para animales debido a su alto contenido de proteínas, alto contenido de fibra, buena digestibilidad y bajo impacto ambiental. Es el tercer forraje más cultivado a nivel mundial con un total de 32 MMha cultivadas alrededor del mundo (Yuegao y Cash, 2009). En cuanto a su uso como biosorbente, Gardea-Torresdey (1996) investigó su capacidad de adsorción encontrando remociones superiores al 80%. Se conoce que *Medicago sativa* es rico en pectinas. Los grupos carboxílicos de las pectinas, en su forma aniónica, se caracterizan por su tendencia hacia la captación de especies catiónicas, como por ejemplo metales (García et al., 2010).

Objetivo

Evaluar la capacidad de retención de metales (níquel y vanadio) presentes en el efluente ácido de un proceso de desmetalización de coque petrolero venezolano utilizando una columna de biosorción de material vegetal (*Medicago sativa*).

Métodos utilizados.

Se procedió inicialmente con la germinación de *Medicago sativa*. El material vegetal se sometió a inactivación enzimática mediante un shock térmico. Posteriormente se sometió a secado en estufa, transformación física (molienda), tamizado y acidificación.

Para la caracterización del material vegetal, a fines de su evaluación como biosorbente, se determinó: Peso equivalente, capacidad de intercambio iónico, contenido de grupos metoxilos, contenido de grupos anhidro galacturónico y grado de esterificación. Para la determinación del peso equivalente de la pectina presente en el material vegetal se siguió la metodología reportada por Ranganna (1986), brevemente, alfalfa previamente procesada fue titulada con hidróxido de sodio. Conocido el peso equivalente, se determinó la capacidad de intercambio iónico. Para determinar el contenido de grupos metoxilos, se utilizó la solución neutralizada anteriormente, titulada con NaOH, según el método de Ranganna (1986). El contenido de grupos anhidro galacturónico y grado de esterificación se derivaron de los datos obtenidos anteriormente, de acuerdo a Ranganna (1986) y Azad (2014), respectivamente.

Con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción del biosorbente, se sometieron a prueba dos metodologías de desesterificación de las pectinas: tratamiento con hidróxido de sodio, mediante la metodología de Thibault y Rinaudo (1985) y tratamiento con hidróxido de calcio (Ghimire e Inoue (s.f.)).

El biosorbente fue inmovilizado en gel de sílice mediante la metodología de González (2012), que utiliza ácido acético, agua destilada y silicato de sodio. El material biosorbente inmovilizado fue caracterizado por microscopia óptica y microscopia electrónica de barrido con análisis elemental con dispersión de energía de rayos X (MEB-EDX) con la finalidad de determinar las características físicas.

Siguiendo la metodología del método univariado empleada por González (2013), se optimizaron los siguientes parámetros analíticos de sorción: pH, cantidad de adsorbente, tiempo de contacto y concentración inicial de Ni y V: a partir de esa información se evaluó el equilibrio de adsorción empleando isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R).

Para obtener el licor enriquecido en níquel y vanadio (la muestra problema), una muestra de coque fue tratada con microondas en medio ácido, según Krauter y Pérez (2003). Para el montaje de la columna de biosorción con gel de sílice se siguió la metodología reportada por Gardea-Torresdey et al. (1996). Las concentraciones metálicas fueron determinadas mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con llama.

Resultados y Conclusiones.

La Capacidad de Intercambio Iónico determinada para el biosorbente fue de $0,37 \pm 0,01$ mEq g⁻¹. El grado de esterificación del material vegetal de *Medicago sativa* fue de 52,34%, lo cual justifica la aplicación un protocolo de desesterificación para aumentar la capacidad de intercambio iónico del material vegetal crudo. Aunque el protocolo de desesterificación con hidróxido de calcio ofrece una capacidad de intercambio iónico de 1,23 mEq g⁻¹ en 24 horas, el protocolo de desesterificación con hidróxido de sodio duplica el intercambio iónico del material vegetal crudo, al alcanzar 0,76 mEq g⁻¹ en tan solo 30 minutos de aplicación.

El biosorbente inmovilizado en gel de sílice fue caracterizado como una mezcla de particulado vegetal, recubierto de gel de sílice a diversos grados de espesor y cobertura, y un particulado de menor tamaño de gel de sílice. Este aspecto del particulado de gel aportaría una mejor transferencia de masa al conjunto, pero disminuye la capacidad de intercambio catiónico del biosorbente mismo, por lo que su contenido necesita ser controlado. Se estima que en las condiciones de trabajo, la capacidad de intercambio iónico está determinada por el tejido vegetal. En virtud de la porosidad del gel de sílice, no se espera que el recubrimiento interfiera con el flujo de cationes a los centros de intercambio iónico del biosorbente.

El pH óptimo de remoción de níquel por el material biosorbente fue 5,0. Se alcanzó el equilibrio de sorción de níquel con una masa de 50 mg de material biosorbente bajo las condiciones establecidas. Se logró una remoción del 98% de níquel en 15 minutos de contacto entre el sorbente y el sorbato. El uso de material biosorbente de *Medicago sativa* para la remoción de iones de níquel, en bajas concentraciones, es técnicamente factible bajo las condiciones estudiadas, dado que se requiere poca cantidad de material biosorbente y corto tiempo de contacto para la remoción.

La isoterma que mejor ajustó los datos experimentales fue la de Langmuir ($q_{\max} = 1,47 \text{ mg g}^{-1}$) Ni y ($q_{\max} = 2,14 \text{ mg g}^{-1}$) V. Se determinó una capacidad de sorción en el equilibrio (q_e) para el níquel y el vanadio de $1,48 \text{ mg g}^{-1}$ y $1,86 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. Los valores experimentales se ajustan a la isoterma de Langmuir con coeficientes de determinación (R^2) para níquel y vanadio de 0,9978 y 0,9663, respectivamente. La isoterma de Dubinin-Radushkevich arrojó como energía libre media (E) para el níquel un valor de $7,21 \text{ KJ mol}^{-1}$; esto indica un proceso de fisiorción por fuerzas electrostáticas sobre el material biosorbente.

El tratamiento del coque en microondas con HNO_3 permitió extraer $19,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ V}^{+2}$ y $4,49 \text{ mg L}^{-1} \text{ Ni}^{+2}$. Se empleó una columna de biosorción con matriz de gel de sílice para extraer los metales del fluido obtenido, alcanzando punto de ruptura a los 10 volúmenes de lecho, a un caudal de alimentación de la columna de $0,88 \text{ mL min}^{-1}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azad, A.K.M. (2014). *Isolation and characterization of pectin extracted from lemon pomace during ripening. Food and Nutrition Sciences, 30-35. Hajee Mohammad Danesh Science and Technology University, Dinajpur-Bangladesh.*
- Cardona, G., Cabañas, D., Zepeda, A. (2012). *Evaluación del poder biosorbente de cascara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Revisa académica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, México, Volumen 17.*
- García, V., Maldonado, G., Yipmantin, O., Guzman, E. y Pumachagua, H. (2010). *Estudio de la cinética de biosorción de iones de plomo en pectinas reticulada proveniente de cascaras de cítricos. Revista Peruana de ingeniería Química. Volumen 13, 71-78.*

- Gardea-Torresdey, J.L. (1996). *Ability of silica-immobilized Medicago sativa (alfalfa) to remove copper ions from solution. Journal of Hazardous Materials, 48, 181-190. Departamento de Química, Universidad de Texas, Texas-Estados Unidos.*
- Gardea-Torresdey, et al. (1996). *Ability of Medicago sativa (alfalfa) to remove nickel ions from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, 90. Universidad de Texas, Texas- Estados Unidos.*
- Ghimire, K. y Inoue, K. (s.f). *Optimization of saponification process for orange and Apple wastes. Journal of Nepal Chemical Society, 22. Universidad de Kirtipur, Kathmandu, Nepal.*
- Gonzalez, C. (2013). *Estudio de equilibrios de adsorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopia de adsorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas-Venezuela.*
- González, E.C. (2012). *Síntesis y caracterización de aerogeles de sílice como adsorbentes de agua. Tesis de pregrado. Universidad Simón Bolívar, Caracas.*
- Krauter, M. y Perez, M. (2003). *Preliminary study of the acid recycling of simultaneous desulphuration and demetalization of venezuelan petroleum cokes via microwaves. Tesis inédita de pregrado. Universidad Simon Bolivar, Caracas-Venezuela.*
- Rondón, W. (2004). *Uso de nuevos materiales para la preconcentración de elementos trazas. Trabajo especial de grado. Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.*
- Thibault, J. y Rinaudo, M. (1985). *Interactions of mono-and divalent counterions with alkali and enzyme deesterified pectins in salt free solutions. Revista Del Instituto Nacional de Investigacion Agricola, 24, 2131-2143.*
- Yuegao, H. & Cash, D. (2009). *Global status and Development Trends of Alfalfa. Alfalfa management guide for Ningxia, 1-4.*