



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
VICERECTORADO DE INVESTIGACIÓN Y PROYECCIÓN SOCIAL
DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y PROYECCIÓN SOCIAL

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Proyecto Interno Proyecto Semilla Proyecto Junior Proyecto Multi e Inter Disciplinario

Investigación Básica Investigación Aplicada Investigación Pedagógica Innovación

DEPARTAMENTO(S):

1. Departamento de Metalurgia Extractiva

LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN:

1. Carbones activados, adsorbentes, y catalizadores

1 **Proyecto de Investigación**

Título:

Desarrollo de filtros de bajo costo a partir de polisulfuro de azufre-limoneno para el tratamiento de efluentes de la industria minera.

Resumen del proyecto (máximo 200 palabras)

La contaminación de fuentes de agua dulce por mercurio (Hg) es un problema generalizado en las zonas mineras ecuatorianas debido a su uso el proceso de amalgamación. El polisulfuro de azufre-limoneno es un polímero obtenido a partir de precursores de bajo costo (azufre elemental y limoneno) y presenta prometedoras propiedades de absorción de iones de Hg. El presente proyecto se enfoca en desarrollar filtros de bajo costo mediante la impregnación de medios filtrantes con polisulfuro de azufre-limoneno con el fin de construir sistemas de filtración como una tecnología de tratamiento final para efluentes de la industria minera. Este polímero será sintetizado a partir de azufre elemental y limoneno a 120°C. Como medio filtrante se utilizara principalmente carbón activado y se determinará la mejor estrategia de impregnación del mismo con el polímero sintetizado. Finalmente se construirán filtros a escala de laboratorio (columnas de 40 cm), para evaluar la constante cinética de filtración (k_f) y condiciones de operación (e.g., velocidad promedio de poro, pH) ideales para optimizar la remoción de contaminante y permitir el dimensionamiento a sistemas a escala piloto.

Palabras clave (4-6):

mercurio, polisulfuro de azufre-limoneno, carbón activado, filtración, tratamiento de efluentes



5 **Objetivos, relevancia, productos y resultados esperados de esta propuesta de investigación**

5.1 Objetivos

5.1.1 Objetivo General

- Desarrollar un medio filtrante para remover mercurio catiónico y metálico de efluentes líquidos vía impregnación de polisulfuro de azufre-limoneno

5.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el polisulfuro de azufre-limoneno a partir de limoneno y azufre elemental.
- Caracterizar las propiedades adsorbentes de mercurio catiónico y metálico del polisulfuro de azufre-limoneno puro en ensayos batch.
- Determinar la metodología de impregnación del medio poroso.
- Determinar la eficiencia de remoción de mercurio en sistemas de filtración continua a escala de laboratorio y optimizar parámetros de operación.

5.2 Relevancia de esta propuesta de investigación y su relación con la(s) Línea(s) de investigación asociadas.

La contaminación generada por los efluentes de la industria minera en el Ecuador impacta en grado significativo fuentes de recursos hídricos que de otra manera podrían ser aprovechables para el consumo humano, y actividades de riego y acuicultura. De los contaminantes, uno de los más recalcitrantes es el mercurio, ya que es usado extensivamente en el proceso de amalgamación para la extracción de oro. El mercurio además de ser una neurotoxina a concentraciones muy bajas, presenta un fenómeno de bioacumulación en la cadena alimenticia creando un riesgo latente al consumo de ciertas especies de peces y aves por las comunidades.

El Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX) enfoca sus investigaciones en aplicaciones de la obtención de recursos minerales y en reducir el impacto que estas actividades causan en el medio ambiente. Específicamente se han desarrollado proyectos en procesamiento de minerales, reciclaje de metales a partir de materiales de desecho y tratamiento de efluentes. Un componente importante es el desarrollo de materiales de alta superficie específica con aplicaciones en la hidrometalurgia y en el tratamiento de efluentes líquidos. Por esta razón la línea de investigación "*Carbones activados, adsorbentes, y catalizadores*" es directamente relacionada con el proyecto planteado. El desarrollo de nuevos materiales filtrantes, a partir de precursores de bajo costo usando carbón activado como soporte, es clave para contribuir con nuevas tecnologías de tratamiento de efluentes en la minería del país.

5.3 Productos esperados

- | | |
|---|--------------------------|
| a. Publicaciones científicas (obligatorio); | x |
| b. Disertación a la Comunidad Politécnica; | x |
| c. Proyecto de Titulación; | x |
| d. Tesis de Grado (maestría o doctorado); | <input type="checkbox"/> |
| e. Aplicación tecnológica construida o implementada; | x |
| f. Patente presentada; | <input type="checkbox"/> |
| g. Perfil de proyecto de mayor impacto científico, técnico, pedagógico o de innovación. | x |

5.4 Detalle de los resultados esperados (con relación a los objetivos)

- Obtener el polisulfuro de azufre-limoneno mediante polimerización de azufre elemental fundido y limoneno a 170 °C.
- Verificar la adsorción de mercurio catiónico (Hg^{+2}) en el polisulfuro de azufre-limoneno. Determinar su factibilidad como adsorbente de mercurio metálico (Hg^0) en forma particulada.
- Impregnar carbón activado y arena gruesa de cuarzo mediante agitación en solventes, polimerización in situ, y fusión del polímero sobre material de soporte.
- Remoción de mercurio mediante filtros continuos empacados con el material filtrante desarrollado. Determinación de constante de filtración y parámetros de diseño para dimensionamiento a nivel piloto.



6

Descripción, metodología y cronograma de trabajo

Descripción, metodología y diseño del proyecto (Máximo dos carillas)

Descripción del proyecto

Este proyecto se enfoca en el desarrollo de medios filtrantes porosos para la remoción de mercurio de los efluentes líquidos de la industria minera en el Ecuador. El mercurio además de ser un elemento neurotóxico puede ser transformado por microorganismos en ecosistemas acuáticos en metil mercurio (Wood et al., 1968), el cual se bioacumula a lo largo de la cadena alimenticia y presenta un alto factor de riesgo por el consumo de peces y aves contaminadas. En recientes estudios e.g., (Carling et al., 2013), se ha verificado la contaminación de mercurio y metil mercurio en las zonas mineras al sur del Ecuador, así como también la presencia de metales traza como cromo, cobalto y cadmio.

Apuntando hacia esta problemática, el desarrollo de técnicas efectivas en el tratamiento de efluentes tiene una importancia primordial para la industria y los ecosistemas impactados. En este estudio el enfoque principal es el desarrollo de filtros de bajo costo a base del compuesto polisulfuro de azufre-limoneno (PAL) para la remoción de mercurio. Este polímero que fue recientemente sintetizado, tiene un alto grado de selectividad de adsorción de mercurio (Hg^{+2}) de medios acuosos (Crockett et al., 2015). Tomando ventaja de las características del PAL se propone sintetizarlo, evaluar sus características de adsorción, desarrollar el proceso de impregnación de carbón activado como material de soporte poroso, y determinar el rendimiento y parámetros de operación de filtros de columna.

Metodología y diseño del proyecto

Síntesis y caracterización de PAL

El polímero PAL es sintetizado a 170°C a partir de la reacción de azufre elemental y D-limoneno (Crockett et al., 2015), ambos subproductos de las industrias del petróleo (Babich & Moulijn, 2003) y alimenticia (Mann et al., 1994). La reacción de polimerización es de alta economía atómica, no requiere solventes adicionales, y no genera subproductos no deseados (Crockett et al., 2015). Se planea sintetizar baches de 10, 100, y 500 g para análisis y caracterización, y preparación de material filtrante a partir de carbón activado. El PAL se caracterizará mediante espectroscopia de infrarrojos y sus propiedades de adsorción mediante ensayos en reactor agitado con soluciones sintéticas de mercurio (Hg^{+2}) y suspensiones de mercurio metálico (Hg^0) coloidal.

Impregnación de carbón activado granular

Se realizara pruebas de impregnación de carbón activado para preparar el medio filtrante. Debido a que el PAL es insoluble en fase acuosa se deberá determinar el solvente ideal para dilución previo a la impregnación en el carbón activado. Se realizarán pruebas con distintos solventes orgánicos (e.g., tetracloruro de carbono, benceno) y caracterizará la cantidad adsorbida de polímero mediante disgregación acida posterior al lavado del material de soporte. Alternativamente la impregnación se puede llevar a cabo mediante la polimerización *in situ*, para lo cual carbón activado es añadido directamente a azufre elemental fundido y posteriormente a D-limoneno con el fin de polimerizar D-limoneno en la estructura porosa del carbón.

Caracterización de carbón activado impregnado

Las características fisicoquímicas del material filtrante se determinarán mediante ensayos en reactor agitado con soluciones sintéticas de especies de Hg con el fin de determinar la cinética de adsorción y capacidad de carga de Hg en el medio poroso. Adicionalmente se utilizara análisis BET para determinar el área superficial y el volumen de poro del carbón activado previo y posterior a la impregnación. Microscopia óptica y electrónica de barrido se emplearan para caracterizar la estructura física del medio filtrante.

Filtros de carbón activado-PAL

La adsorción de especies de mercurio en medio filtrante se estudiare en sistemas de filtración en modo continuo mediante columnas empacadas. La caracterización y modelado del fenómeno de filtración se llevara a cabo usando un modelo de advección- dispersión (e.g. Pazmino et al., 2011) basado en la ecuación de Langevin para determinar la constante cinética de filtración (k_f) y caracterizar el grado de remoción en condiciones de estado estacionario. Adicionalmente se caracterizara la filtración de Hg metálico coloidal utilizando teoría de filtración desarrollada por Yao et al. (1971) y aplicada en modelos



Lagrangianos basados en la semiesfera de Happel (1958) y desarrollados recientemente para incorporar heterogeneidad en la superficie del material de soporte granular (Pazmino et al., 2014) semideterminística de filtración de coloides.

Referencias

1. Babich, I. and J. Moulijn. (2003) Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*. 82(6): p. 607-631
2. Carling, G.T., et al. (2013), Particulate and dissolved trace element concentrations in three southern Ecuador rivers impacted by artisanal gold mining. *Water, Air, & Soil Pollution*. 224(2): p. 1-16. doi: 10.1007/s11270-012-1415-y
3. Crockett, M.P., et al. (2015), Sulfu-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. *Angewandte Chemie International Edition* doi:10.1002/anie.201508708
4. Happel, John. (1958) "Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles." *AIChE Journal* 4.2: 197-201.
5. Ma, H., et al., (2009) Hemispheres-in-cell geometry to predict colloid deposition in porous media. *Environmental Science and Technology*,. 43(22): p. 8573-8579.
6. Mann, J. C.; Hobbs, J. B.; Banthorpe, D. V.; Harborne, J. B. (1994). Natural products: their chemistry and biological significance. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical. pp. 308-9. ISBN 0-582-06009-5.
7. Pazmino, E., et al. (2014) "Power law size-distributed heterogeneity explains colloid retention on soda lime glass in the presence of energy barriers." *Langmuir* 30.19: 5412-5421
8. Pazmino, E.F., H. Ma, and W.P. Johnson, (2011) Applicability of colloid filtration theory in size-distributed, reduced porosity, granular media in the absence of energy barriers. *Environmental Science and Technology*, 45(24): p. 10401-10407.
9. Wood, J.M., F.S. Kennedy, and C. Rosen, (1968) Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature*.
10. Yao, Kuan-Mu, Mohammad T. Habibian, and Charles R. O'Melia. (1971) "Water and waste water filtration. Concepts and applications." *Environmental science & technology* 5.11: 1105-1112.

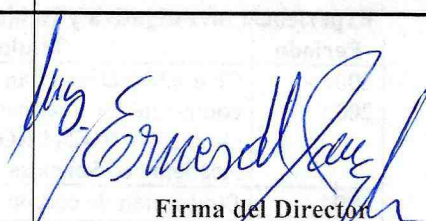
6.2 Cronograma de trabajo anual: (Descripción)

Actividad	Primer Año						TOTAL
	Porcentaje de avance por mes						
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	
Síntesis y caracterización de PAL	X	X					
Pruebas de impregnación de carbón activado		X	X				
Construcción de filtros y pruebas de remoción			X	X	X		
Modelado y simulación de filtración coloidal			X	X	X		
Preparación de publicaciones y reportes técnicos	X	X	X	X	X	X	
TOTAL							



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
VICERECTORADO DE INVESTIGACIÓN Y PROYECCIÓN SOCIAL

9	Presupuesto estimado para la ejecución del presente proyecto (anual)		
	<u>Primer Año</u>		
	Lista de ítems	Cantidad solicitada (US \$)	Porcentaje (%)
	I. Ensayos y Análisis a. <i>Análisis de espectroscopia de absorción atómica</i> b. <i>Análisis BET, área superficial y volumen de poro</i> c. <i>Determinación de granulometría (laser)</i> d. <i>Análisis de espectroscopia de infrarrojos</i> e. <i>Microscopía óptica</i>	5000,00	100
	Subtotal	5000,00	
TOTAL PRESUPUESTO		5000,00	100

10	Lugar y Fecha / Firma del Director del Proyecto	
	Quito, 25 de Febrero del 2016 Nombre: PhD Ernesto de la Torre CC: 1705612230	 Firma del Director