

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

RESEARCH OF THE ADSORPTION OF ORGANIC ACIDS IN SUGARCANE BAGASSE ASH

Julio Omar Prieto García^{1}, Alfredo Curbelo Sánchez², Yaillet Albernas Carvajal²,
Esneider Rodríguez Suárez³, Juan Ribalta Quesada¹ y Ariel Perez Leiva¹*

¹ Departamento Licenciatura en Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

² Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

³ Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Eduardo Mondlane. Avenida de Francia. Maputo, Mozambique.

Recibido: Octubre 20, 2016; Revisado: Noviembre 27, 2016; Aceptado: Marzo 17, 2017

RESUMEN

Se realiza un estudio de la adsorción de los ácidos acético, benzoico, butanóico, fumárico, maléico y succínico en ceniza de bagazo de caña de azúcar. El material adsorbente se caracteriza a través de parámetros físicos como densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad picnométrica, compresibilidad, porosidad, área superficial y tortuosidad. La muestra se analiza por Difracción de rayos X, Análisis térmico y Análisis infrarrojo cualitativo. Se determinan las isotermas para el proceso de sorción donde se aprecia que el modelo de Freundlich se ajusta para el ácido benzoico. El ácido acético se ajusta el modelo de Langmuir y Toth. El ácido succínico se ajusta al modelo de Bunauer- Emmett- Teller (BET). Los ácidos, butírico, maléico y fumárico se ajustan al modelo de Langmuir. Se establece que el modelo de primer orden se ajusta a la cinética de adsorción de los ácidos acético y benzoico, mientras que el resto de los ácidos se ajustan a un modelo de pseudo segundo orden y para el caso de butanóico, succínico y maléico es posible la ocurrencia de procesos de quimisorción.

Palabras claves: ácidos carboxílicos, adsorción, cinética, termodinámica

Copyright © 2017. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Julio O. Prieto, Email: omarpg@uclv.edu.cu

ABSTRACT

In this research a study of the adsorption of acetic, benzoic, butanoic, fumaric, maleic and succinic acids on sugarcane baggase ash is made. The adsorber material is characterized through physical criteria such as apparent and pictometric density, compressibility, porosity, superficial area and tortuosity. The sample has been examined by X-rays Diffraction, thermal analysis, IR-quality analysis. The isotherm for the sorption process is determined, where it is shown that the Freundlich model is adjusted to benzoic acid, the Langmuir and Toth model to acetic acid, Bunauer- Emmett- Teller (BET) model to succinic acid and the butiric, maleic and fumaric acids are adjusted to Langmoir model. It is established that the first-order model is adjusted to the adsorption kinetics of the acetic and benzoic acids; while the rest of the acids are adjusted to a second-order model, in the case of the butanoic, succinic and maleic acids it is possible the occurrence of chemisorption processes.

Key words: carboxylic acid, adsorption, kinetics, thermodynamic

1. INTRODUCCIÓN

De los compuestos orgánicos que presentan acidez apreciable, los ácidos carboxílicos son los más importantes. Estos se caracterizan por la presencia del grupo carboxilo unido a un grupo alquilo o arilo. Son moléculas polares que pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otros tipos de moléculas, esta asociación conlleva a que tengan una temperatura de ebullición mayor de lo común para un compuesto orgánico y justifica la solubilidad en agua sobre todo los de baja masa molecular, ya que al aumentar el tamaño de la cadena disminuye. Presentan un grupo de derivados funcionales entre los que se encuentran halogenuros de ácido, ésteres y amidas (Solomons y Frihle, 2016).

Las cenizas de bagazo de caña, poseen un conjunto de propiedades superficiales que se exigen a los adsorbentes y soportes de catalizadores: gran superficie específica, alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, como se deduce de la estructura cristalina. Por tanto, estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades para adsorbentes y el diseño o preparación de catalizadores (Tongpoothorn et al., 2011) (Pei-Sin et al., 2014) (Agouborde, 2008) (Gutiérrez-Segura et al., 2012), (Gregg y Sing, 1982), (Sing et al., 1985).

En la actualidad se está llevando a cabo una labor en el área de los sistemas mesoporosos y se ha adquirido un conocimiento bastante preciso sobre la estructura, los mecanismos de formación, el control de la morfología y las aplicaciones prácticas. Estos materiales mesoporosos atraen su atención por sus potenciales usos como adsorbentes y catalizadores, o soportes de catalizadores, pues una fase metálica puede ser soportada o incorporada a su red (Hernández-Morales et al., 2012).

En el presente trabajo se analiza el problema de establecer la relación entre la estructura de algunos ácidos dicarboxílicos y su adsorción en ceniza de bagazo de caña de azúcar. Es por ello que tiene como objetivo fundamental determinar los parámetros cinéticos-termodinámicos que rigen la adsorción de ácidos carboxílicos en soluciones modélicas acuosas en ceniza de bagazo de caña de azúcar.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Comportamiento químico.

En este análisis se determina la composición química del material.

Análisis infrarrojo cualitativo.

Para este análisis se utiliza el espectrofotómetro IR modelo WQF-510 y pastillas de KBr al 0,2 %.

2.1.1. Análisis térmico diferencial.

Para el análisis térmico se utiliza el derivatógrafo Q-1500D de firma MOM, termopares Pt (Pt / Rh), crisoles de cerámica, como referencia (atmósfera estática) crisol vacío. Termogravimetría(TG) = 100 mg, Análisis Térmico Diferencial(ATD) = 250 μ V, velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}$ C / min y la velocidad del papel de 2,5 mm/min. La temperatura de trabajo es de 1000 $^{\circ}$ C y la masa de la muestra 100 mg.

2.1.2. Análisis por difracción de rayos X.

Se realiza en un difractómetro modelo X'PERT marca Philips, con radiación $K_{\alpha 1}$ (1,5106 \AA) de cobre con tensión de 40 kV y corriente de 40 mA radiación, velocidad del girómetro de 0,25 $^{\circ}$ / min.

Propiedades físicas.

Hay una serie de parámetros físicos importantes en la determinación de los sólidos como son la densidad picnométrica, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento o densidad granular, porosidad, compresibilidad, velocidad de flujo y tortuosidad.

Se emplean los ácidos acético, benzoico, butanóico, fumárico, maléico y succínico.

Los modelos empíricos evaluados en este trabajo se describen a continuación (Azizian, 2004), (Ejikeme et al., 2011), (Foo y Hameed, 2010).

Modelo de Dixon:

$$V = k_3 C(q^+ - q) - k_4 q \quad (1)$$

Modelo de Nicol:

$$V = k_5 (KC - q) \quad (2)$$

Modelo de Fleming:

$$q = k_6 C_o t^n$$

Modelo de La Brooy:

$$q = k_7 C t^n \quad (3)$$

También se evalúan los siguientes modelos teóricos:

Modelo de pseudo primer orden:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_8 t \quad (4)$$

Modelo de pseudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_9} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Modelo de Elovich:

$$q_e = \alpha + \beta t \quad (6)$$

Modelo de difusión intrapartícula

$$q_t = k_{10} t^{1/2} + C \quad (7)$$

Donde:

V: Velocidad de adsorción (mg / s · L).

C: Concentración en solución (mg / L)

q: Masa del adsorbato en la ceniza (mg / g)

t: Tiempo transcurrido desde el inicio de la experiencia (s).

Co: concentración inicial en solución (mg / L)

q⁺: Carga máxima de la ceniza. (mg / g)

k₁...k₁₀, K, n, K_{ads}, C: son constantes características.

qe: capacidad de adsorción en el equilibrio (g/mg)

qt: capacidad de adsorción en el tiempo (g/mg)

: velocidad inicial de sorción (mg/g · min)

: constante de sorción (g/mg)

2.2. Termodinámica de la adsorción

Para la realización del estudio termodinámico se prepararan soluciones (40 mililitros) de cada ácido estudiado, de diferentes concentraciones, determinadas por valoraciones potenciométricas. Se ponen en contacto con 1 gramo del material utilizado como sorbente por el tiempo determinado en el estudio cinético a la temperatura de 25°C.

Posteriormente se separan por filtración y se determina la concentración de equilibrio.

Desde el punto de vista termodinámico se expresan los modelos utilizados.

Isoterma de Langmuir

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_L b C_t} + \frac{1}{b} \quad (8)$$

Isoterma de Freundlich

$$q_t = K_F C_t^{1/n} \quad (9)$$

Modelo de BET

$$\frac{C_e}{(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{(K_B - 1) C_e}{q_m K_B C_o} \quad (10)$$

Modelo de Langmuir-Freundlich

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{C_t^n K_{L-F} b} + \frac{1}{b} \quad (11)$$

Modelo de Toth.

$$q_t = \frac{C_t q_t^n}{\left[\left(\frac{1}{K_t} \right) + C_t^n \right]^{1/h}} \quad (12)$$

Modelo de Dubinin-Radushkevich

$$\ln q_t = \ln q_m - \beta_e E^2 \quad (13)$$

Modelo de Redlich.

$$q_t = \frac{a_\gamma C_t}{1 + b_\gamma C_t^n} \quad (14)$$

para n = 1;1,5; 2 permite alcanzar los parámetros del modelo.

Modelo Combinado

$$q_t = \frac{C_t^{1/h} q_t b_c}{1 + b_c C_t^{1/h}} \quad (15)$$

Donde

K_L = Constante de Langmuir

C_t = Concentración del fluido (mg/L)

K_F = Constante de Freundlich

K_B = Constante de BET

C_e = Concentración en el equilibrio (mg/L)

C_o = Concentración inicial (mg/L)

K_{L-F} = Constante de Langmuir-Freundlich

K_T = Constante de Toth

q_t = Capacidad de adsorción (mg/g)

q_m = capacidad de adsorción máxima (mg/g)

e = Coeficiente relativo a la energía de adsorción

E = Potencial de Polanyi (J/mol)

b = Constante

= Constante

b = Constante

n = Coeficiente

b_c = Constante

Del análisis del coeficiente de correlación lineal R^2 , obtenido a través de los gráficos se delimita cuáles datos se ajustan mejor a las isotermas descritas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de la ceniza de bagazo de caña empleada se lleva a efecto a través de los diferentes parámetros físicos obtenidos como las densidades aparente, aparente por aprisionamiento y picnométrica, 0,212 g/ml, 0,259 g/ml y 0,5503 g/ml, respectivamente. El factor de compresibilidad es del 18,2% que da una medida del bajo nivel de compactación del material. El valor de la porosidad es 61,5% lo que corresponde con una rugosidad y capilaridad media.

La superficie activa del adsorbente medida al emplear azul de metileno responde a 560 cm^2/g y 610 cm^2/g correspondiente a la adsorción del catión o de la molécula del colorante, respectivamente.

La tortuosidad corresponde a un valor de 1,79, valor de consideración dentro de los sólidos porosos, lo cual justifica su elevada capacidad de sorción.

3.1. Análisis químico:

Del análisis químico resulta la siguiente composición para 1 gramo del producto: Ca 0,0970 g, Na 0,0014 g, Mg 0,0035 g, K 0,0006 g, Al 0,0003 g y SiO_2 0,8140 g. El por ciento de componentes solubles en agua es 3,94 y de componentes orgánicos es 6,33.

3.2. Análisis térmico diferencial:

Pico endotérmico amplio a 550°C correspondiente a la desorción de las moléculas de agua de constitución.

Análisis de rayos-X:

Del referido análisis resulta la siguiente composición de fases: NaCl, CaF_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 (cuarzo) y CuFeS_4

Análisis infrarrojo cualitativo:

Se realiza en pastilla prensada de bromuro de potasio donde se obtienen las siguientes bandas:

$450\text{-}500\text{cm}^{-1}$ Oscilación Metal-Oxígeno, vibración simétrica.

$617,81\text{cm}^{-1}$ Oscilación Metal-O-Metal vibración simétrica.

789cm^{-1} Oscilación Metal-O-Metal vibración simétrica.

$1452,89\text{cm}^{-1}$ Oscilación Metal-O-Metal vibración asimétrica.

3500cm^{-1} (no señalado) Agua que puede ser adsorbida, absorbida o de constitución

3.3. Estudio cinético

El estudio cinético muestra que el proceso de adsorción puede ocurrir en tiempos variables en dependencia de los ácidos que puede ser desde 2 horas como el ácido acético hasta 10 minutos como el caso de los ácidos dicarboxílicos insaturados.

Seguidamente se muestran los resultados cinéticos obtenidos al aplicar los modelos empíricos y teóricos correspondientes al estudio en las condiciones antes referidas.

Tabla 1. Modelos cinéticos aplicados

<i>Ácido</i>	<i>Modelo</i>	<i>R²</i>
Acético	Primer Orden	0,9230
Benzóico	Primer Orden	0,9807
Butanóico	Pseudo segundo orden	0,9715
	Elovich	0,9583
Succínico	Pseudo segundo orden	0,9698
	Elovich	0,9512
Fumárico	Pseudo segundo orden	0,9915
Maléico	Pseudo segundo orden	0,9898
	Elovich	0,9762

A continuación se muestran los valores de cada una de las constantes de los modelos que se ajustan al proceso:

Tabla 2. Constantes asociadas a los modelos

<i>Ácido</i>	<i>Modelo</i>	<i>Constantes asociadas al modelo</i>
Acético	Primer Orden	$k_8 = 1,5868 \text{ s}^{-1}$
Benzóico	Primer Orden	$k_8 = 0,2315 \text{ s}^{-1}$
Butanóico	Pseudo segundo orden	$k_9 = 0,0544 \text{ g/mg} \cdot \text{s}$
	Elovich	$= 0,0005 \text{ mg/g} \cdot \text{s}$ $= 0,0003 \text{ g/mg}$
Succínico	Pseudo segundo orden	$k_9 = 0,0768 \text{ g/mg} \cdot \text{s}$
	Elovich	$= 0,0005 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ $= 0,0008 \text{ g/mg}$
Fumárico	Pseudo segundo orden	$k_9 = 0,0673 \text{ g/mg} \cdot \text{s}$
Maléico	Pseudo segundo orden	$k_9 = 0,0469 \text{ g/mg} \cdot \text{s}$
	Elovich	$= 0,0004 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ $= 0,0002 \text{ g/mg}$

En términos generales la cinética de pseudo primer orden responde a la interacción de la molécula orgánica a través del carbono con baja densidad de carga negativa al sitio básico de adsorción del material. En cambio el ácido butanóico responde a la interacción del carbono del grupo carboxilato y del carbono vecino a este por la presencia de una densidad parcial de carga positiva para responder a un modelo cinético de pseudo segundo orden, que pondera a la interacción de dos puntos de la molécula orgánica al adsorbente. En cuanto a los ácidos fumárico y maléico la interacción de los dos carbonos de los grupos carboxilatos con dos sitios básicos del adsorbente explica el modelo cinético de pseudo segundo orden. Es de señalar la posible interacción de tipo químico de los ácidos succínico, maléico y butanóico.

3.4. Estudio termodinámico.

El estudio consiste en la determinación de la isoterma de adsorción donde se establecen las relaciones más generales en concordancia con los modelos utilizados.

A continuación se muestran los coeficientes de correlación bilineales para los diferentes modelos termodinámicos.

Tabla 5. Modelos termodinámicos aplicados

<i>Adsorbato</i>	<i>Modelo</i>	<i>R²</i>	<i>Adsorbato</i>	<i>Modelo</i>	<i>R²</i>
Ácido acético	Freundlich	0,98365	Succínico	Freundlich	0,4621
	Langmuir	0,98365		Langmuir	0,9054
	BET	0,3558		BET	0,9717
	Dubinin	0,97935		Dubinin	0,5425
	Toth	0,98389		Toth	0,7925
Ácido benzóico	Freundlich	0,9896	Fumárico	Freundlich	0,6704
	Langmuir	0,936		Langmuir	0,998
	BET	0,8470		BET	0,8162
	Dubinin	0,9539		Dubinin	0,7701
	Toth	0,97237		Toth	0,9532
Butanóico	Freundlich	0,9051	Maléico	Freundlich	0,6279
	Langmuir	0,9894		Langmuir	0,9816
	BET	0,9041		BET	0,7695
	Dubinin	0,8568		Dubinin	0,6993
	Toth	0,7515		Toth	0,8523

Para el ácido benzóico el modelo de Freundlich se ajusta con un coeficiente de correlación lineal de 0,9896. Se determinan los valores de n y K , siendo 1,9 y 0,00711 L/mg, respectivamente. El valor de n permite afirmar que el adsorbente es de calidad elevada.

Para el ácido fumárico el modelo de Langmuir permite calcular el peso de la monocapa 0,00044 mol/g de adsorbente y el valor de la constante K que es 9205,05 L/mol.

El análisis para el ácido maléico, al aplicar el modelo de Langmuir la masa de la monocapa es 0,0004 mol/g y la constante 5017,07 L/mol. El modelo de Langmuir ajustado a la adsorción del ácido butírico permite obtener la masa de la monocapa, 0,00083 mol/g y la constante del proceso 248,52 L/mol.

En cuanto a la isoterma del BET aplicable a la adsorción del ácido succínico se obtiene el valor de $K_B=8,83 \cdot 10^9$ y $q_m=1,13 \cdot 10^{-14}$ mol/g.

Los ácidos fumárico y maléico no forman multicapa debido a la nube que poseen y que provoca repulsión entre las moléculas. Las diferencias de los valores de los parámetros cinéticos responden a la isomería geométrica. La posibilidad de formación de puentes de hidrogeno intramoleculares en el isómero cis puede contribuir a la diferencia de los valores de los parámetros cinéticos. El ácido succínico responde al modelo de BET ya que al tener sitios básicos el adsorbente ocurre en el ácido una pérdida del ion hidroxonio al quedar el anión carboxílico con un enlace tricéntrico y una

baja densidad de carga negativa en el carbono, lo cual provoca atracción a los sitios de adsorción. Esta molécula adsorbida puede con el grupo carboxilo interactuar con otra molécula a través de puentes de hidrógeno y así sucesivamente para formar una multicapa. Los ácidos acético, benzoico y butánico responden a una atracción del carbono del grupo carboxilato sobre los sitios básicos del adsorbente, lo cual explica el ajuste a los modelos de Freundlich, Langmuir y Toth, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado algunas propiedades químicas y físicas de la puzolana en cuestión, así como su empleo como sorbente. Los resultados han permitido concluir:

1. El producto obtenido por la ignición de residuos sólidos de la industria azucarera es poco soluble en agua. Posee un color gris con morfología porosa. Material con compresibilidad y superficie específica dentro de los límites de los sólidos porosos. Se destaca su baja densidad aparente.
2. Se establece que el modelo de primer orden se ajusta a la cinética de adsorción de los ácidos acético y benzoico, mientras que el resto de los ácidos se ajustan a un modelo de pseudo segundo orden. Para el caso de butánico, succínico y maléico es posible la ocurrencia de procesos de quimisorción.
3. Se determinan las isotermas para el proceso de sorción donde se aprecia que el modelo de Freundlich se ajusta para el ácido benzoico, los modelos de Langmuir y Toth para el ácido acético y BET para el ácido succínico. Los ácidos butánico, maléico y fumárico se ajustan al modelo de Langmuir.

REFERENCIAS

- Azizian, S., Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis., Journal Colloid and Interface Science, Vol. 276, 2004, pp. 47-52.
- Agouborde, L.I., Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales., Tesis presentada en opción al grado científico de Máster en Ciencias de Recursos Naturales, Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, 2008.
- Ejikeme, P.M., Okoye, A.I. y Onukwuli, O.D., Kinetics and isotherm studies of Cu (II) and Pb (II) ions removal from simulated waste water by *Gambeya albida* seed shell activated carbon., The African Review of Physics, Vol. 6:0017, 2011, pp. 143-152.
- Foo, K.Y., y Hameed, B., Review. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems., Chemical Engineering Journal, Vol. 156, 2010, pp. 2-10.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., Adsorption, surface area, and porosity., Publisher: London; Academic Press, 1982, pp. 234-236.
- Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A. and Fall, C., Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge., J. Environ. Manage. Vol. 97, 2012, pp. 6-13.
- Hernández-Morales, V., Nava, R., Acosta-Silva, Y.J., Macías-Sánchez, S.A., Pérez-Bueno, J.J. y Pawelec, B. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups., Micropor. Mesopor. Mat. Vol. 160, 2012, pp. 133-142.

- Pei-Sin, K., Siew-Ling, L., Sie-Tiong, H., Yung-Tse, H., y Siew-Teng, O., Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials., *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 12, No.1, 2014, pp. 15-25.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., Reporting physic sorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)., *Pure Appl Chem*, Vol. 57, 1985, pp. 603–619.
- Solomons, T.H., and Frihle, C.B., *Organic Chemistry.*, Publisher: John Wiley & Sons, Inc., Edtion: 12th, 2016, pp. 765-766.
- Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyacha, C., Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physicochemical properties., *Chem Eng Res Des*, Vol. 89, No. 3, 2011, pp. 335-340.