

## ***CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR EN LA REMOCIÓN DE ZINC EN SOLUCIONES ACUOSAS***

### ***BAGASSE FLY ASH FOR THE REMOVAL OF ZINC IN AQUEOUS SOLUTION***

*Julio Omar Prieto García<sup>1\*</sup>, Rafael Quintana Puchol<sup>1</sup>, Esneider Rodríguez Suárez<sup>2</sup>  
y Ángel Mollineda Trujillo<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Eduardo Mondlane. Avenida de Francia. Maputo. Mozambique.

<sup>3</sup> Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP). Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Abril 25, 2016; Revisado: Abril 30, 2016; Aceptado: Mayo 18, 2016

### **RESUMEN**

La combustión del bagazo de caña de azúcar genera una serie de productos que son adsorbentes de bajo costo. La presente investigación tiene como objetivo la adsorción de iones zinc en soluciones acuosas. La máxima concentración de iones zinc en agua potable en Mozambique es 5 mg/L de acuerdo al departamento de Salud. Determinaciones de Difracción de Rayos-X, Análisis cualitativo infrarrojo, análisis termogravimétrico son algunas de las técnicas de caracterización de la ceniza obtenida. De acuerdo a los resultados obtenidos los modelos cinéticos y termodinámicos que mejor ajustan son los de pseudo-segundo orden y Langmuir.

**Palabras clave:** ceniza, zinc, adsorción, modelos cinéticos, modelos termodinámicos.

## **ABSTRACT**

The combustion of bagasse generates a by-product which is considered to be a low cost adsorbent. The present work has as an objective the study the adsorption of zinc ions in aqueous solutions. As a heavy metal, zinc has maximum allowable concentration in the drinking water of Mozambique of 5 mg/L according the Department of Health. Measurements of XRD, FTIR, TG were some of the characterization techniques of the resulting ash. According to the results from the study of thermodynamics and kinetics models, the ones which better adjust were the Langmuir and pseudo-second order models.

**Key words:** ash, zinc, adsorption, kinetic model, thermodynamic model.

## **1. INTRODUCCIÓN**

El ion Zn (II) es un micronutriente esencial y por lo general se le considera como uno de los elementos menos peligrosos (Giannetto y col., 2000). Las fuentes alimentarias que suministran zinc son principalmente las ostras, hígado de animales, levadura de cerveza, carnes y legumbres (US. Environmental Protection Agency, 1999). Su concentración en el agua potable es baja, oscilando entre 0,01 y 1 mg/l. La absorción gastrointestinal es del 20 al 30 % (Metal Environmental Health Criteria 54, 1986), si bien existen factores que la condicionan. Así, se ve favorecida por los aminoácidos cisteína, metionina e histidina, por los azúcares fructosa y lactosa y por la vitamina C. Por el contrario es entorpecida por dosis elevadas de fósforo, cobre, manganeso, hierro y estaño. Se acumula en hígado, páncreas, riñones y próstata (Dangcong et al., 2000).

La presencia de zinc en una amplia variedad de enzimas demuestra su importante papel en el metabolismo. The Food and Nutrition Board de la Academia Nacional de Ciencias recomienda una ingesta diaria de este elemento de 15 mg para adultos. Su carencia provoca disminución del crecimiento, hipogonadismo marcado y piel áspera y seca (Dangcong et al., 2000).

A pesar de ser un elemento esencial para el hombre, a dosis elevadas resulta tóxico para el mismo. Entre los síntomas de toxicidad se incluyen vómitos, deshidratación, desequilibrio electrolítico, dolor abdominal, letargo, mareos y pérdida de coordinación muscular. Dosis diarias de 150 mg interfieren con el metabolismo del cobre y del hierro (Dangcong et al., 2000). En el presente trabajo se estudia una variante para disminuir las concentraciones de este ion en las aguas. La misma consiste en remover estos iones con ceniza de bagazo de caña de azúcar de la variedad roja de Mozambique.

El presente artículo abordará como problema, la contaminación ambiental provocada por los vertimientos de efluentes con contenidos fuera de las normas de vertimientos de Mozambique, por lo que el objetivo general del trabajo es determinar los parámetros cinético-termodinámicos correspondientes a la adsorción en el sistema heterogéneo de masa solución acuosas de iones Zn (II) y ceniza de bagazo de caña de azúcar.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

La ceniza de bagazo de caña de azúcar empleada, obtenidas en un reactor discontinuo, cerrado, a 500°C durante 4 horas, presenta una serie de características físicas que son

determinadas: densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad picnométrica, porosidad, compresibilidad, velocidad de flujo, esfericidad, superficie específica y tortuosidad.

El material obtenido se somete a una serie de análisis para logra una caracterización más completa.

El Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) se realiza con el equipo D8 Advance de la firma Bruker que presenta las siguientes condiciones: Geometría Bragg - Brentano ( $\theta = 2\theta$ ), línea K del Cu ( $1,54183 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni, la potencia de la fuente de rayos X es de 2 400 W, amperaje de la fuente de rayos X de 40 mA, voltaje de la fuente de rayos X: 30 kV, el tipo de detector es detector de área (conocido como ojo de Lince), paso de barrido:  $2\theta = 0,025^\circ$ , intervalo angular de medición:  $2\theta = 5 - 60^\circ$ , tiempo de medición 0,5 s

Para el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Térmico Gravimétrico (ATG) se utiliza un analizador termogravimétrico: TGA Q 5000 de la firma TA Instruments, termopares Pt (Pt / Rh), crisoles de cerámica, como referencia (atmósfera estática) crisol vacío. TG = 100 mg, ATD = 250  $\mu\text{V}$ , velocidad de calentamiento de 10  $^\circ\text{C} / \text{min}$ . La temperatura de trabajo es de 1000  $^\circ\text{C}$  y la masa de la muestra 100 mg.

En el Análisis Infrarrojo Cualitativo (IR) se utiliza el Espectrofotómetro de FTIR: Spectrum One de la firma Perkin Elmer Instruments y pastillas de KBr al 0,2 %.

El Análisis de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se emplea un Microscopio Electrónico de Barrido JSM - 6390LV de la firma JEOL.

Para el estudio cinético y termodinámico se realiza a partir de una disolución de iones Zn (II) en agua de concentración de 2,091 mol/L, puesta en contacto con 1,50 g de ceniza de bagazo de caña de azúcar se logra una adsorción de 1,204 mol/L en una hora de contacto con agitación de 250 rpm a 25  $^\circ\text{C}$ , lo cual permite establecer la capacidad de adsorción de dicho material (Igwe, 2006) (Chun-I y Li-Hua, 2008). Se aplican los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y Bangham. Posteriormente se ponen en contacto soluciones de diferente concentraciones con 1,50 gramos del material utilizado como adsorbente; se agitan (250 rpm) durante 1 hora. Posteriormente se separan por filtración y se determina la concentración de equilibrio (Pavlov y col., 1981). Se aplica análisis estadístico a diferentes modelos termodinámicos de adsorción, tales como: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Combinada, Dubinin-Raduskevich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Toth (Stoeckli, 2001).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los parámetros físicos obtenidos se muestran a continuación:

**Tabla 1.** Parámetros físicos de la ceniza de bagazo de caña de azúcar

<i>Parámetros</i>	<i>Valores de los parámetros</i>
Densidad aparente	0,5310 g/mm <sup>3</sup>
Densidad aparente por aprisionamiento	0,6505 g/mm <sup>3</sup>
Densidad picnométrica	2,2686 g/mm <sup>3</sup>

Porosidad	0,7133
Compresibilidad	0,1837
Velocidad de flujo	0
Esfericidad	0,45
Superficie específica	11,792 m <sup>2</sup> /g
Tortuosidad	1,47

La ceniza de bagazo de caña de azúcar utilizada es poco densa, con un grado relativamente alto de compresibilidad y porosidad. Presenta una alta tortuosidad. La alta compresibilidad y tortuosidad es causa de la nula velocidad de flujo que presenta. Se puede considerar bajo el valor de superficie específica. El análisis superficial de la muestra presenta un área de 11,792 m<sup>2</sup>/g. Exhibe un comportamiento de tipo IV según clasificación recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Se observa un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos (Roque-Malherbe, 1987).

El análisis de difracción de rayos-X muestra como fases la presencia de cuarzo, calcita y feldespato (Dubinin, 1973).

El análisis infrarrojo cualitativo muestra una banda en 795 cm<sup>-1</sup> que corresponde a las vibraciones simétricas Si-O-Si y una banda en 1100 cm<sup>-1</sup> que responde a las vibraciones antisimétricas de los enlaces Si-O-Si. Aparece la vibración Si-O-Al en 1175 cm<sup>-1</sup>.

El análisis térmico muestra cuatro zonas: 30-120, 200-360, 420-800 y 620-800 °C. La zona I corresponde a pérdida de humedad y descomposición de productos orgánicos. Zona II a cambios de fases al igual que zona III donde además hay degradación oxidativa y pirólisis de carbono (Dubinin, 1973). La Zona IV corresponde a un cambio de fase.

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de manera general muestran que estas partículas presentan formas que pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: fibrosas e irregulares (Creelman, 1996). Las partículas fibrosas presentan formas lineares y esqueléticas con agujeros y hebras en cada pliegue. Estas, están constituidas mayoritariamente por elementos no metálicos, siendo el carbono, el componente fundamental, así como también se halla la presencia de fósforo, cloro y azufre, determinados del análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX) (Dubinin, 1973).

### 3.1. Estudio cinético y termodinámico

Los datos experimentales obtenidos de la curva cinética de sorción de Zn (II) con el empleo de la ceniza de bagazo de caña de azúcar se ajustan mediante regresión bilineal mediante el programa *Statistica* a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y Bangham. El modelo cinético de pseudo-segundo orden es el que presenta el mejor ajuste.

**Tabla 2.** Coeficientes de correlación bilineal de los modelos utilizados en el estudio cinético

<i>Modelos</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Pseudo-primero	0,8346
Pseudo-segundo	0,9930
Elovich	0,8448
Bangham	0,8294

**Tabla 3.** Coeficientes de correlación bilineal de los modelos utilizados en el estudio termodinámicos

<i>Modelos</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Langmuir	0,9956
Freundlich	0,8543
Langmuir-Freundlich	0,9701
Combinada	0,9524
Dubinin-Raduskevich	0,9732
BET	0,8278
Toth	0,9837

En el análisis cinético-termodinámico se aprecia que la adsorción de zinc (II) con ceniza de bagazo de caña de azúcar se ajusta al modelo cinético de pseudo-segundo orden y Langmuir.

El modelo de pseudo-segundo orden permite establecer que la velocidad inicial de adsorción es 0,0466 mol/g·h y la constante de velocidad específica de adsorción es 26,3127 g/mol·h.

A partir del modelo de Langmuir se obtiene que la capacidad máxima de adsorción  $q_e$  es igual a 0,51 mmol/g, la constante de Langmuir  $K_L$  es 57,277 L/mmol y el factor adimensional  $R_L$  es 0,0134. El factor adimensional indica el carácter favorable del proceso.

La proximidad entre los valores de  $q_m$  determinados mediante el ajuste del Langmuir y los valores de  $q_{e,exp}$  encontrados del estudio cinético demuestran la concordancia entre ambos estudios.

#### 4. CONCLUSIONES

1. La ceniza de bagazo de caña de azúcar es un buen adsorbente de Zn (II) en solución acuosa, al presentar 42,42 % de adsorción, consecuencia de la alta porosidad y tortuosidad.
2. El modelo cinético responde a pseudo-segundo orden con coeficiente de correlación bilineal de 0,9930
3. Desde el punto de vista termodinámico la adsorción de Zn (II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar corresponde al modelo Langmuir con coeficiente de correlación bilineal de 0,9956.

## REFERENCIAS

- Chun-I, L., Li-Hua, W., Rate equations and isotherms for two adsorption models. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, No. 6, 2008, pp. 579-585.
- Dangcong, P., Bernet, N., Degedenes, J.P., Moletta, R., Effects of Oxygen Supply Methods on the Performance of a Sequencing Batch Reactor for High Ammonium Nitrification., *Water Environment Research.*, Vol. 72, No 2, 2000, pp. 195-200.
- Dubinin, M.M., *Proceeding International Symposium on Pure structure and properties of materials.*, Ed. S. Modry, Prague, 1973, pp. 602-627.
- Creelman, R.A., A scanning electron microscope method for automated, quantitative analysis of mineral matter in coal., *International Journal of Coal Geology*, Vol. 30, No. 3, 1996, pp. 249-269.
- Giannetto, G., Montes, A., Rodríguez, G., *Zeolitas.*, Editorial Innovación Tecnológica, Universidad Central de Venezuela, 2000, pp. 316-318.
- Igwe, J.C., A bioseparation process for removing heavy metals from waste using biosorbents., *African Journal of Biotechnology*, Vol. 5, No. 12, 2006, pp. 1167-1179.
- Metal Environmental Health Criteria 54.*, World Health, Organization Geneva, 1986, pp. 11-15.
- Pavlov, K.F., Romankov, P.G., Noskov A.A. *Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos de tecnología química.*, Editorial MIR, Moscú, 1981, pp. 300-332.
- Roque-Malherbe, R., *Adsorción física de gases.*, Monografía, Dirección de Química, CENIC, Ediciones ENPES, 1987, pp. 98-102.
- Stoeckli, F., *Dubinin's theory and its contribution to adsorption science.*, *Russian Chemical Bulletin International Edition*, Vol. 50, No. 12, 2001, pp. 2265-2272.
- US. Environmental Protection Agency, *Update of Ambient Water Quality Criteria for Zn (II)*, 1999, EPA'822/R-99-014.