

Artículo Original

**ADSORCIÓN DE CADMIO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS EN
CARBÓN ACTIVADO DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR
VARIEDAD ROXA**

**ADSORPTION OF CADMIUM FROM AN AQUEOUS SOLUTION ON
ACTIVATED COAL FROM BAGASSE OF SUGARCANE ROXA VARIETY**

Julio Omar Prieto García^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-9279-4412>

Noor Gehan Geulamussein² <https://orcid.org/0000-0002-2443-0545>

Ariel Pérez Leiva¹ <https://orcid.org/0000-0003-1542-2444>

Eugenio Martínez Albelo¹ <https://orcid.org/0000-0002-3518-3500>

Mixary Enríquez García¹ <https://orcid.org/0000-0002-0644-1160>

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

Recibido: Agosto 1º, 2019; Revisado: Septiembre 12, 2019; Aceptado: Septiembre 30, 2019

RESUMEN

Introducción:

El carbón activado es utilizado en la industria para la eliminación de contaminantes. La preparación de carbón activado es estudiada en este trabajo usando como precursor bagazo de caña de azúcar.

Objetivo:

Obtener carbón activado con buenas propiedades adsorptivas a partir de bagazo de caña de azúcar, variedad Roxa de Mozambique.

Materiales y Métodos:

La preparación por vía "química" se realiza utilizando diferentes temperaturas (800 y 600 °C). El adsorbente obtenido es evaluado a través de la adsorción de azul de metileno. El producto es evaluado a partir de una serie de parámetros físicos para ser usado como adsorbente de iones Cd (II) en solución acuosa.

Resultados y Discusión:

Desde el punto de vista cinético se ajusta a un mecanismo de pseudosegundo orden donde la difusión constituye un factor importante. El modelo de Dubinin-Raduskevich explica satisfactoriamente el proceso de adsorción.



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



Conclusiones:

El bagazo de caña de azúcar es un precursor adecuado para obtener carbones por vía “química” con moderadas capacidades de adsorción de iones Cd (II) en soluciones acuosas. Los carbones activados preparados por activación “química” en condiciones operacionales de 800 °C y 120 minutos muestran los mejores resultados con respecto a la adsorción de azul de metileno.

Palabras clave: carbón activado; cinética de adsorción.

ABSTRACT

Introduction:

Activated coal is used for elimination of contaminants in industry. The preparation of activated coal is studied in this work using cane bagasse as precursor.

Objective:

To obtain activated coal with good adsorptive properties from sugarcane bagasse, Roxa de Mozambique variety.

Materials and Methods:

The preparation is carried out by "chemistry methods" using different temperatures (600 and 800 °C). The adsorbents obtained in this research are evaluated through discoloration capacity from a methylene blue solution. The product that was chosen is subjected to several physical chemistry assays for its characterization in order to be used as sorbent for Cd (II) ions from aqueous solutions.

Results and Discussion:

From the kinetic point of view the process follows a mechanism pseudo-second order where the diffusion factor is important. The Dubinin-Raduskevich model is satisfactory explaining the adsorptive process.

Conclusions:

Sugarcane bagasse is a suitable precursor for obtaining “chemical” carbons with moderate adsorption capacities of Cd (II) ions in aqueous solutions. Activated coals prepared by “chemical” activation under operational conditions of 800 °C and 120 minutes show the best results in methylene blue adsorption.

Keywords: activated carbon; adsorption kinetic.

1. INTRODUCCIÓN

La depuración de aguas contaminadas comprende usualmente un tratamiento primario que elimina sólidos y líquidos en suspensión, seguido de un tratamiento secundario de tipo biológico y un tratamiento terciario donde se eliminan contaminantes recalcitrantes que no han sido completamente separados en las etapas anteriores. Entre estos últimos se encuentran algunos metales pesados que aún en muy baja concentración son altamente tóxicos (Fu & Wang, 2011), requiriéndose el empleo de adsorbentes altamente selectivos a éstos (Horacek et al., 1994), en este sentido, los carbones activados presentan amplias posibilidades de aplicación en la remoción de estos contaminantes indeseables.

Los carbones activados pueden obtenerse a partir de diversos precursores carbonosos, usualmente se utilizan maderas, carbón mineral o cáscaras de coco. La creciente

demanda de estos adsorbentes ha incentivado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales renovables. Entre ellos se destacan las cáscaras de nueces, carozos de frutas, aserrín, cortezas de algunas especies de crecimiento rápido (como la aroma) y algunos residuos agroindustriales como el bagazo de caña de azúcar (Villegas et al., 2002).

Parte importante de los metales pesados y otros componentes presentes en aguas contaminadas son removidos por precipitación como hidróxidos insolubles, sales básicas o coprecipitado junto a carbonato de calcio u óxido férrico hidratado, en la etapa de tratamiento con cal, pero esta etapa de depuración no los elimina completamente. Una de las posibilidades de reducir su concentración por debajo de los límites máximos permitidos es mediante su adsorción en carbón activado (Basso et al., 2002). La adsorción en carbones activados se utiliza ampliamente en plantas de tratamiento de aguas para la eliminación de olores, de sabores y para la separación de compuestos orgánicos, pero además en esta etapa se pueden separar los metales pesados (Giraldo, 2005).

Como consecuencia de lo planteado el objetivo de este trabajo es obtener carbón activado con buenas propiedades adsorptivas a partir de bagazo de caña de azúcar, variedad Roxa de Mozambique, recurso renovable de disponibilidad en ese país, que permita la eliminación de iones Cd (II) de disoluciones acuosas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La preparación del carbón parte de bagazo de caña de azúcar de la variedad Roxa previamente secado a temperatura ambiente, molido en un molino se bolas y tamizado para la obtención de una granulometría de aproximadamente 1 mm de diámetro. Se utilizan procesos “químicos” con ácido fosfórico de 0,6 mol/l y parámetros operacionales de 60 y 120 minutos a temperaturas de 800°C y 600°C. Los adsorbentes obtenidos se evalúan mediante su capacidad de decoloración de soluciones de azul de metileno (Avon et al., 1997). La fracción que más decolora al azul de metileno es sometida a un proceso de caracterización donde se evalúa la densidad aparente por aprisionamiento (g/mL), la densidad picnométrica (g/mL), densidad aparente (g/mL), porosidad (%), compresibilidad (%), factor de forma, humedad (%), material volátil (%), ceniza (%), carbón fijo (%), índice de yodo, índice de azul de metileno, superficie específica respecto al azul de metileno, punto de carga cero convencional y pH.

Una vez caracterizada la fracción se estudia la cinética de adsorción de iones Cd (II) determinando sus concentraciones en disoluciones acuosas mediante la técnica de absorción atómica empleando el espectrofotómetro Perkin Elmer 372 y se aplican diferentes modelos: pseudoprimer orden, pseudosegundo orden, Elovich y modelo difusional, mediante las siguientes expresiones (Prieto y Lestayo, 2017).

2.1 Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos y difusivos evaluados se describen a continuación (Azizian, 2004), (Chun-I y Li-Hua, 2008), (Ejikeme et al., 2011), (Pei-Sin et al., 2014), (Prieto et al., 2019a), (Prieto et al., 2019b).

▪ **Modelo de seudo primer orden**

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (1)$$

▪ **Modelo de seudo segundo orden**

$$t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

▪ **Modelo de Elovich**

$$q_t = \alpha + \beta \cdot \ln t \quad (3)$$

▪ **Modelo de difusión intrapartícula**

$$q_t = k_d \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

Donde:

q_e = cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g).

q_t = cantidad de metal adsorbido en cualquier instante (mg/g).

t = tiempo (minutos).

k_1 = constante de velocidad de seudo primer orden (min^{-1}).

k_2 = constante de velocidad de seudo segundo orden ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$).

k_d = constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg}/\text{g} \text{ s}^{1/2}$).

α = velocidad de sorción inicial ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}$).

β = constante de desorción (g/mg).

2.2 Modelos termodinámicos

Para la realización del estudio termodinámico se prepararon cinco disoluciones del adsorbato (30 mL) de diferentes concentraciones (0,2974 mol/l, 0,2091 mol/l, 0,1899 mol/l, 0,1721 mol/l y 0,1632 mol/l). Se ponen en contacto con 1,50 gramos del material utilizado como adsorbente y se agita (250 rpm) durante el tiempo determinado por el estudio cinético. Posteriormente se separan por filtración y se determina la concentración de equilibrio. Se realiza un análisis estadístico a diferentes modelos termodinámicos de adsorción, tales como lo explican Prieto y Lestayo, 2017.

Se aplican los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, BET y Dubinin (Foo y Hameed, 2001), (Stoeckli, 2001), (Igwe, 2006).

▪ **Modelos de Langmuir**

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \frac{1}{Kbc} \quad (5)$$

Donde:

q : capacidad de adsorción para el adsorbente, g de soluto/g sólido.

c : concentración de soluto (mol/cm^3)

K : constante (cm^3/mol)

▪ **Modelo de Freundlich**

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

Donde:

q : capacidad de adsorción por unidad de peso de adsorbente (mg de soluto/g de adsorbente).

C: la concentración molar de equilibrio del adsorbato correspondiente a q (mol/cm³).

K: constante para el sistema adsorbato-adsorbente

n: constante que se restringe a valores mayores que la unidad

▪ **Modelo de BET:**

$$\frac{C_e}{[q \cdot (C_o - C_e)]} = 1/q_m \cdot K + \left[\frac{(K - 1)}{q_m \cdot K} \right] \cdot C_e/C_o \quad (7)$$

Donde:

C_o: la concentración molar inicial del adsorbato (mol/cm³)

q: cantidad de sustancia absorbida por unidad de adsorbente, (mg de soluto/g de adsorbente).

q_m: cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente en la monocapa (mg de soluto/g de adsorbente).

C_e: concentración molar en equilibrio del soluto en solución, (mol/cm³).

K: constante relacionada con el calor de absorción.

▪ **Modelo de Dubinin- Raduskevich;**

$$\ln q = \ln q_e - \beta \cdot E^2 \quad (8)$$

$$E = R \cdot T \cdot \ln \left[1 + 1/C_e \right] \quad (9)$$

Donde

R: 8,314 J/ (mol. K)

T: Temperatura absoluta (K)

β: Coeficiente relativo a energía de adsorción (mol²/(g.J²))

E: Potencial de Polany (J/mol)

▪ **Modelo Combinado**

$$q = b \cdot q_m \cdot C_f^{1/n} / [1 + b \cdot C_f^{1/n}] \quad (10)$$

Donde:

q: cantidad de sustancia absorbida por unidad de adsorbente, (mol de adsorbato/mg adsorbente).

q_m: cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente cuando se ha formado una monocapa, (mol de adsorbato/mg adsorbente).

C_f: Concentración final (mol/L).

b: constante

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferentes fracciones se someten a la decoloración de azul de metileno y se escoge la que más adsorbió que corresponde a fracción obtenida en 120 minutos y una temperatura de 800 °C. En la tabla 1 se muestran parámetros físicos y químicos de la fracción de carbón empleada en la adsorción de iones Cd (II).

Tabla 1. Parámetros físicos y químicos de la fracción de carbón empleada en la adsorción de iones Cd (II)

<i>Parámetros</i>	<i>Resultados</i>
Densidad aparente por aprisionamiento	0,33 g/mL
Densidad picnométrica	1,09 g/mL
Densidad aparente	0,28 g/mL
Porosidad total	74 %
Porosidad cerrada	59 %
Porosidad abierta	15 %
Resistencia	0,18 N.s/m
Dureza	0,13 J/m ²
Factor de forma	0,47
Humedad	6,5 %
Material volátil	31,3 %
Ceniza	50,2 %
Carbón fijo	12 %
pH	6
Índice de azul de metileno	15
Índice de yodo	834
Superficie específica	305 m ² /g
Punto de carga cero	6,1

Del estudio cinético se obtuvieron diferentes modelos mostrados en la tabla 2, evaluados por los coeficientes de correlación.

Tabla 2. Modelos cinéticos de la adsorción de iones Cd (II) en carbón activado

<i>Modelos</i>	<i>Ecuaciones</i>	<i>R²</i>
Seudoprimer orden	$y = 0,3113x + 4,0572$	0,8749
Seudosegundo orden	$y = 0,0147x + 0,1418$	0,9902
Elovich	$y = 0,0769x + 3,3468$	0,9755
Modelo difusional	$y = 0,0769x + 0,4848$	0,9946

A continuación se muestra la figura 1 que refleja el modelo cinético de seudosegundo orden.

Como se aprecia hay dos factores importantes en la adsorción de iones Cd (II) en soluciones acuosas utilizando carbón obtenido por activación “química”. La adsorción de iones Cd(II) responde a una adsorción de tipo física de seudosegundo orden dado el alto coeficiente de correlación del modelo con velocidad de sorción inicial de 7,052 mg/g.min y tiempo de vida media de 9,646 min. La capacidad de adsorción en el equilibrio responde al valor de 6,80 mg/g. El modelo difusional muestra una constante de velocidad de difusión intrapartícula de 0,0769 mg/g min⁻¹.

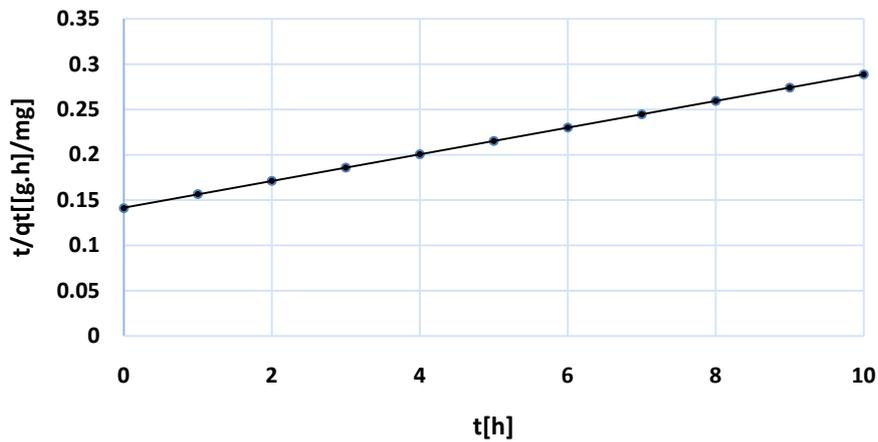


Figura 1. Correlación t/q_t vs. t para un modelo cinético de pseudosegundo orden

Dada la importancia del modelo difusional en el proceso, es posible obtener el coeficiente de difusión efectivo a través de:

$$k_p = \frac{q_e}{r} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \tag{11}$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (mg de adsorbato/g de adsorbente).

k_p = constante difusional ($\text{mg/g min}^{0,5}$).

D = difusividad efectiva (cm^2/min).

t = tiempo (min).

La ecuación 11 permite obtener un coeficiente de difusión efectivo de $4,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. El valor obtenido, comparado con otros adsorbentes, demuestra una buena difusión (Prieto, et al., 2019c).

Desde el punto de vista termodinámico se ofrecen las ecuaciones e índices de correlaciones mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Modelos termodinámicos de la adsorción de iones Cd (II) en carbón activado

<i>Modelos</i>	<i>Ecuaciones</i>	<i>R²</i>
Modelo de Langmuir	$y = 5391,8x - 482,04$	0,7463
Modelo de Freundlich	$y = 4,4052x - 13,963$	0,8756
Modelo de Toth	$y = 229886x - 6788,5 (n = 1,5)$	0,7176
	$y = 1 \cdot 10^7x - 103368 (n = 2)$	0,7154
Modelo de Dubinin-Radushkevich	$y = 3 \cdot 10^{-5}x - 1,7268$	0,9685
Modelo Combinado	$y = 3834,7x - 764,39 (n = 1,5)$	0,7182
	$y = 3583,5x - 33,77 (n = 1,8)$	0,7086
Modelo de BET	$y = 321298x + 137202$	0,5882

El estudio termodinámico demuestra que el modelo de Dubinin-Radushkevich se ajusta a los datos experimentales de la adsorción de los iones Cd (II). El potencial de Polanyi calculado es 129,10 J/mg. La adsorción en los microporos es factor importante en el

proceso de adsorción (García, 2004). En concordancia con este modelo la adsorción teórica obtenida es 5,6 mg/g.

El autor principal de este artículo ha estudiado la adsorción de iones Cd (II) en solución acuosa obteniendo los siguientes valores de capacidad de adsorción en zeolita (3,9 mg/g), carbón activado "químicamente" de bambú (4,4 mg/g), ceniza de bagazo de caña de azúcar cubana (3,9 mg/g) y silicato amorfo de calcio (9,9 mg/g). Se evidencia la alta capacidad de adsorción del silicato amorfo. Lo anterior obedece a la alta superficie específica del mismo (Prieto y Lestayo, 2017). El valor obtenido para el material estudiado desde el punto de vista práctico es 10,6 mg/g, evidencia buenas condiciones adsorptivas para el ion en estudio. Es de consideración que el adsorbente propuesto es de origen mozambicano, cuyo precursor no se utiliza en ese país. Evidentemente, su comparación desde el punto de vista económico con la arcilla y la zeolita de origen nacional lo hace más caro, pero como adsorbente es mejor que los anteriores. Su comparación con el silicato amorfo hidratado refrenda su uso ya que este es más caro a partir de los reactivos de su síntesis y sus operaciones para lograr su lavado de los productos colaterales obtenidos en el proceso sintético. La alta capacidad de adsorción está dada por la alta superficie que presenta, en comparación con los adsorbentes empleados en la comparación.

4. CONCLUSIONES

1. El bagazo de caña de azúcar es un precursor adecuado para obtener carbones por vía "química" con moderadas capacidades de adsorción de iones Cd (II) en soluciones acuosas.
2. Los carbones activados preparados por activación "química" en condiciones operacionales de 800 °C y 120 minutos muestran los mejores resultados con respecto a la adsorción de azul de metileno.
3. El análisis estadístico a través de los coeficientes de determinación permite establecer una fisorción de los iones Cd (II) acompañada de un proceso de difusión intrapartícula.
4. El estudio termodinámico demuestra que el modelo de Dubinin-Radushkevich es el más adecuado para explicar la adsorción de los iones Cd (II) desde soluciones acuosas al carbón obtenido de bagazo de caña de azúcar por activación "química".

REFERENCIAS

- Avon, J., Ketcha, J., Badcama, M., Noubactepa, C., Germainb, P., Adsorption of Methylene blue from on aqueous solution on to activated carbons from Palm-Tree Cobs., Carbon, Vol. 35, No. 3, 1997, pp. 365-369.
- Azizian, S., Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis., Journal Colloid and Interface Science, Vol. 276, No. 1, 2004, pp. 47-52.
- Basso, M., Cerrella, E., Cukierman, A., Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium (II) and Nickel (II) Ions from dilute aqueous solutions., Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 41, No. 2, 2002, pp. 180-189.
- Chun-I L. & Li-Hua W., Rate equations and isotherms for two adsorption models.,

- Journal Institute of Chinese Institute of Chemical Engineers, Vol. 39, No. 6, 2008, pp. 579-585.
- Ejikeme, P.M., Okoye, A.I. & 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, No. 17, 2011, pp. 143-152.
- Foo, K.Y., & Hameed, B., Review. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, No. 1, 2001, pp. 2-10.
- Fu, F., & Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 92, 2011, pp. 407-418.
- García, R., Caracterización de la química superficial de adsorbentes., Taller Iberoamericano sobre adsorbentes para la protección ambiental, Red temática V.F. CYTED, Guanajuato, México, 2004, pp. 34-44.
- Giraldo, L., Adsorción de metales pesados desde soluciones acuosas en carbones activados. Descontaminación ambiental mediante adsorbentes., Red Iberoamericana para la protección ambiental, Programa CYTED, 2005, pp.159-213.
- 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.
- Horacek, J.L., Soukupova, M., Puncochar, J., Slezcak, J., Drahos, K., & Tsutsumi, A., Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 37, No.1, 1994, pp. 69-76.
- Pei-Sin, K., Siew-Ling, L., Sie-Tiong, H., Yung-Tse, H. & Siew-Teng O., Removal of hazardous heavy metals from aqueous environment by low-cost adsorption materials., *Environmental Chemical Letter*, Vol. 12, No. 1, 2014, pp. 15-25.
- Prieto, J.O., y Lestayo, J.A., Adsorción de colorantes en adsorbentes de base silícica., *Editorial Académica Española*, 2017, pp. 42-54.
- Prieto, J.O., Castillo, D., Rodríguez, E., y Mollineda, A., Adsorción de iones Uranilo en ceniza de bagazo de caña de azúcar., *Centro Azúcar*, Vol. 46, No. 2, 2019a, pp. 11-20.
- Prieto, J.O., Aguilera, D.M., Curbelo, A., Broche, M.H., y Mollineda, A. Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Plomo (II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar., *Centro Azúcar*, Vol. 46, No. 3, 2019b, pp. 1-10.
- Prieto, J.O., Quintana, R., Curbelo, A., Alujas, A., Rodríguez, J., Cruz, Y. y Mollineda, A., Diffusivity of Cd (II) Ions in Several Adsorbents., *Proceeding of the second International Conference on BioGeoSciences, (Modelig Natural Environments)* Editorial Springer, 2019c, pp. 147-158.
- Stoeckli, F., Dubinin's theory and its contribution to adsorption science., *Russian Chemical Bulletin International Edition*, Vol. 50, No. 12, 2001, pp. 2265-2272.
- Villegas, P.J., Medina, B.F., de las Posas, C.E., Bucki, B., Algunas consideraciones sobre la factibilidad de preparar carbones activados a partir de fuentes renovables tropicales., *Revista Argentina Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol. 6, No. 2, 2002, pp. 01-06.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no existe conflicto de interés.

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

- Dr.C. Julio Omar Prieto García. Desarrolló las corridas experimentales a nivel de laboratorio, así como la corrección del artículo
- M.Sc. Noor Gehan Geulamussein. Preparó la materia prima (bagazo de caña de azúcar, variedad Roxa de Mozambique).
- Lic. Ariel Pérez Leiva. Desarrolló la búsqueda bibliográfica.
- M.Sc. Eugenio Martínez Albelo. Redacción y corrección del artículo.
- Téc. Mixary Enríquez García. Desarrolló las corridas experimentales a nivel de laboratorio.