

## **ADSORCIÓN DE IONES URANILO EN CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR**

### **ADSORPTION OF URANYL IONS IN ASH OF SUGARCANE BAGASSE**

*Julio Omar Prieto García<sup>1\*</sup>, Daimel Castillo González<sup>2</sup>, Elaine Rodríguez Contrera<sup>3</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> Hiesaren Aurkako T4 Elkarte, Alameda Urkijo. 28.4A. 48010. Bilbao, Bizkaia, España.

<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: Enero 11, 2018; Revisado: Agosto 23, 2018; Aceptado: Septiembre 19, 2018

### **RESUMEN**

En la investigación se aborda el estudio cinético y termodinámico de la adsorción de iones uranilo en solución acuosa con el uso de ceniza de bagazo de caña de azúcar. Desde el punto de vista cinético es una adsorción física que refrenda al modelo de pseudoprimer orden donde el mecanismo difusivo a través de la película de líquido es fundamental. Los modelos de Freundlich y Dubinin responden desde el punto de vista termodinámico a la adsorción de los iones en solución acuosa.

**Palabras clave:** adsorción; cinética; termodinámica; uranilo.

### **ABSTRACT**

The investigation aims a kinetic and thermodynamic study of uranyl ions adsorption in aqueous solution using sugarcane bagasse ash. From the kinetic point of view, it is a physical adsorption which support the pseudo-first order model where diffusive mechanism through the liquid film is fundamental. The models of Freundlich and Dubinin respond from the thermodynamic point of view to ions adsorption in aqueous solution.

**Key words:** adsorption; kinetics; thermodynamics; uranyl.

---

Copyright © 2019. 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](mailto:omarpg@uclv.edu.cu)

## 1. INTRODUCCIÓN

Los iones de uranio en solución acuosa pueden dar especies complejas debido a los cuatro estados de oxidación del uranio, formación de complejos y reacciones hidrolíticas que conducen a la formación de iones poliméricos. El ion uranilo  $\text{UO}_2^{2+}$  de color amarillo, muy estable y difícil de reducir, forma sales conocidas como las sales de uranilo donde se destacan los nitratos, oxalatos, sulfatos, halogenuros y sales dadas por ácidos orgánicos (Cotton y Wilkinson, 1980).

Las combinaciones de uranio que se encuentran en el mercado se componen del isótopo  $\text{U}^{238}$ . Las sales de uranio se componen de productos empobrecidos, cuyo contenido de  $\text{U}^{235}$  es ya solo aproximadamente la mitad del uranio que se encuentra en forma natural. Estas sustancias son emisoras de radiaciones  $\alpha$  de escaso alcance, aproximadamente 10 cm. en el aire a presión normal. Estas sustancias se descomponen bajo emisión de núcleos de helio con una vida media de  $4,5 \cdot 10^9$  o  $14 \cdot 10^9$  años hacia el siguiente isótopo. Estos productos son muy tóxicos por inhalación, por ingestión, tienen efectos acumulativos. El acetato de uranilo dihidratado tiene una actividad específica de 14 Bq/g, siendo los límites legales autorizados de 352 gramos (Bernabei, 1994).

El objetivo general del trabajo es determinar los parámetros cinético-termodinámicos correspondientes a la adsorción en el sistema heterogéneo de masa solución acuosa de iones uranilo y ceniza de bagazo de caña de azúcar.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio preliminar está dirigido a la eliminación de iones uranilo en solución acuosa mediante ceniza de bagazo de caña de azúcar. Se parte del acetato de uranilo dihidratado la cual no es patrón primario. Se prepararan varias soluciones. Se toman alícuotas que una vez evaporadas, se calcinan para obtener el correspondiente óxido y por gravimetría determinar las concentraciones de acetato de uranilo correspondientes. Se halla la absorbancia en base a la concentración, utilizando un Espectrofotómetro Ultravioleta Visible (Termo-Electron, Modelo GENESIS-6). El equipo posee una lámpara de Xenón, sistema óptico de haz simple, con un rango de 190 a 1100 nm, ancho de banda de  $\pm 1,0$  nm, exactitud de  $\pm 0,5$  nm, con un rango fotométrico de -0,1- 3,0; 0,3-125%T;  $\pm 9999$  oC, correspondientes a absorción, transmisión y concentración, respectivamente y pantalla de 320 x 240 pixel LCD. Se realiza un estudio cinético cuya metodología se presenta a continuación:

### 2.1. Cinética de proceso de adsorción

El estudio está dirigido a determinar la capacidad del intercambiador en el tiempo para adsorber el ion uranilo.

Para este estudio se prepara una solución de acetato de uranilo dihidratado (300 mL), cuya concentración es determinada mediante el método espectrofotométrico. Luego se pone en contacto con 5 g del material utilizado como sorbente por un tiempo de 5 minutos, con la característica que cada 60 s se toman alícuotas de 4 mL a 25 °C. A continuación se determina la capacidad de adsorción.

### 2.1.1. Modelos cinéticos

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

#### Modelo de pseudoprimer orden:

$$V = k_1 C - k_2 q \quad (1)$$

#### Modelo de pseudosegundo orden:

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

#### Modelo de Elovich:

$$q_e = \alpha + \beta t \quad (3)$$

#### Modelo de difusión intrapartícula (DI):

$$q_t = k_{10} t^{1/2} + C \quad (4)$$

#### Difusión en los poros según la ecuación de Bangham (MB):

$$\log \log \left( \frac{c_o}{c_o - q_t m} \right) = \log \left( \frac{k_{om}}{2.303V} \right) + \alpha \log t \quad (5)$$

#### Difusión en la película líquida (DPL):

$$\ln(1 - q_t / q_e) = -k_{fq} t + c \quad (6)$$

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<sup>+</sup>: Carga máxima de la ceniza (mg/g).

k<sub>1</sub>...k<sub>10</sub>, K, n, K<sub>ads</sub>, C: son constantes características.

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

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

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

β: constante de sorción (g/mg).

### 2.2. Termodinámica de la adsorción

Para la realización del estudio termodinámico se prepararan cinco soluciones (30 mL) de concentraciones diferentes (Tabla 1), las cuales se determinaron por técnicas espectrofotométricas.

Se emplean 0,2 gramos del adsorbente, que se ponen en contacto con la soluciones durante el tiempo resultante del estudio cinético a la temperatura de 25°C. Posteriormente se separa por filtración y se determina la concentración de equilibrio. Se aplican los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich, BET y Dubinin (Foo y Hameed, 2001), (Stoeckli, 2001), (Igwe, 2006).

### Isoterma de Langmuir

$$q_e = \frac{QK'C_e}{1 + K'C_e} \quad (7)$$

Donde:

$q_e$ : captación de equilibrio para el adsorbente, (g de soluto/g sólido).

$Q$ : peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa, (g de soluto/ g de sólido).

$C_e$ : concentración de soluto en la fase del fluido en equilibrio con la concentración de adsorbato sobre la superficie (mol/ cm<sup>3</sup>).

$K'$ : constante, (cm<sup>3</sup>/mol).

### Isoterma de Freundlich

Esta isoterma describe una distribución logarítmica de los sitios de adsorción. Se expresa de la siguiente forma:

$$q = K(C)^{1/n} \quad (8)$$

en la que:

$q$ : captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (mg de soluto/g de adsorbente).

$C$ : concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a  $q$  (mol/ cm<sup>3</sup>).

$K$ : constante para el sistema adsorbato-adsorbente.

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

### Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La ecuación de BET se puede expresar de la forma siguiente:

$$\frac{C_e}{q(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{(K-1)}{q_m} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (9)$$

Donde:

$C_e$ : concentración en el equilibrio del adsorbato (mol/ cm<sup>3</sup>).

$C_0$ : concentración inicial del adsorbato (mol/ cm<sup>3</sup>).

$q$ : captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (mg de soluto/g de adsorbente).

$q_m$ : captación máxima de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (mg de soluto/g de adsorbente).

$K$ : constante de la ecuación.

### Isoterma de Dubinin

En el caso del modelo de Dubinin se considera una condensación de los vapores del gas en los poros del adsorbente. La isoterma de Dubinin se representa por:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta E^2 \quad (10)$$

Donde:

$q$ : la cantidad adsorbida expresada en (mg/g).

$q_{\max}$ : la cantidad máxima adsorbida en (mg/g).

$\beta$ : coeficiente de actividad relativa a la cantidad de energía de adsorción en ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ).

E: potencial de Polanyi en (J/mol).

R: Constante de los gases (8,3144 J/(mol.K))

$$E = RT \ln \left[ 1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (11)$$

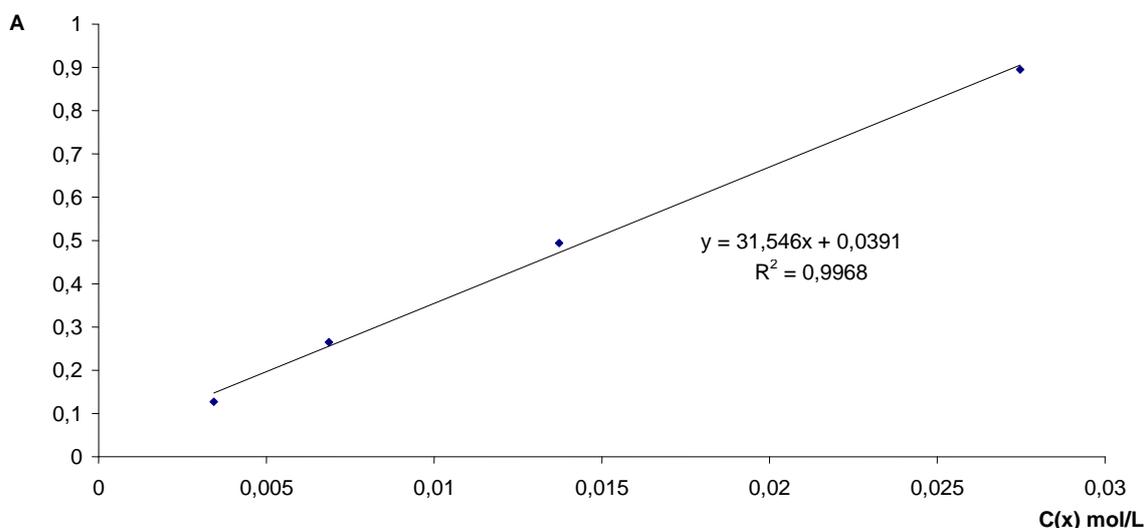
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para obtener la dependencia de absorbancia con la concentración a 430 nm, se muestra a continuación.

**Tabla 1.** Valores de absorbancia respecto a la concentración conocida

<i>Concentración (mol/L)</i>	<i>Absorbancia</i>
$2,75 \cdot 10^{-02}$	0,895
$1,37 \cdot 10^{-02}$	0,494
$6,87 \cdot 10^{-03}$	0,265
$3,43 \cdot 10^{-03}$	0,127

A continuación se muestra la grafica de absorbancia (A) contra concentración C(x) mol/L, la cual se emplea como curva de calibración (Figura 1), esta permite el cálculo concentraciones desconocidas a partir de mediciones de valores de absorbancia.



**Figura 1.** Curva de calibración de absorbancia (A) contra concentración C(x) mol/L

#### 3.1. Estudio Cinético

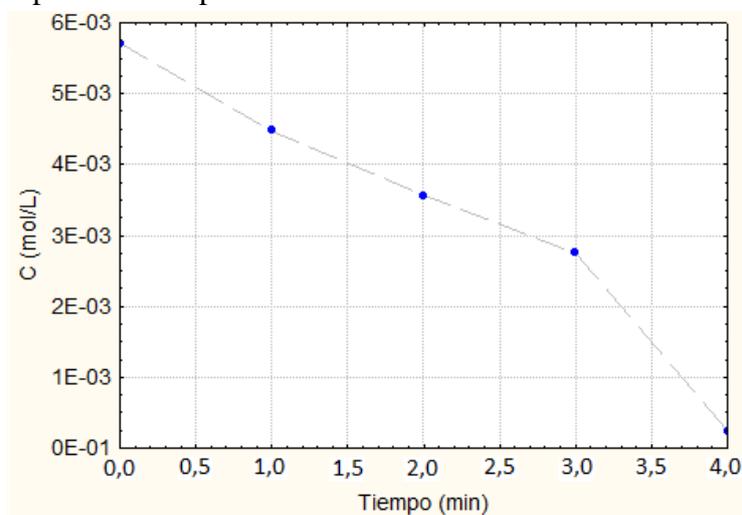
El estudio cinético del proceso de sorción muestra que para el sistema bagazo de caña/uranilo transcurre en un tiempo relativamente corto (4 min).

**Tabla 2.** Datos experimentales de la concentración a tiempos determinados

<i>Tiempo(min)</i>	<i>Concentración (mol/L)</i>
0	$5,71 \cdot 10^{-03}$
1	$4,48 \cdot 10^{-03}$

2	$3,56 \cdot 10^{-03}$
3	$2,75 \cdot 10^{-03}$
4	$2,46 \cdot 10^{-04}$

De acuerdo con los resultados experimentales se estableció la dependencia de la concentración respecto al tiempo.



**Figura 2.** Dependencia de la concentración respecto al tiempo

La ecuación que presenta el mayor coeficiente de correlación lineal es:

$$C = 0,0002t^4 - 0,0017t^3 + 0,0036t^2 - 0,0034t + 0,0057 \quad (12)$$

$$R^2 = 1$$

Por lo que la ecuación que ofrece la velocidad de la adsorción es:

$$\frac{dC}{dt} C = 0,0008t^3 - 0,00051t^2 + 0,0072t - 0,0034 \quad (13)$$

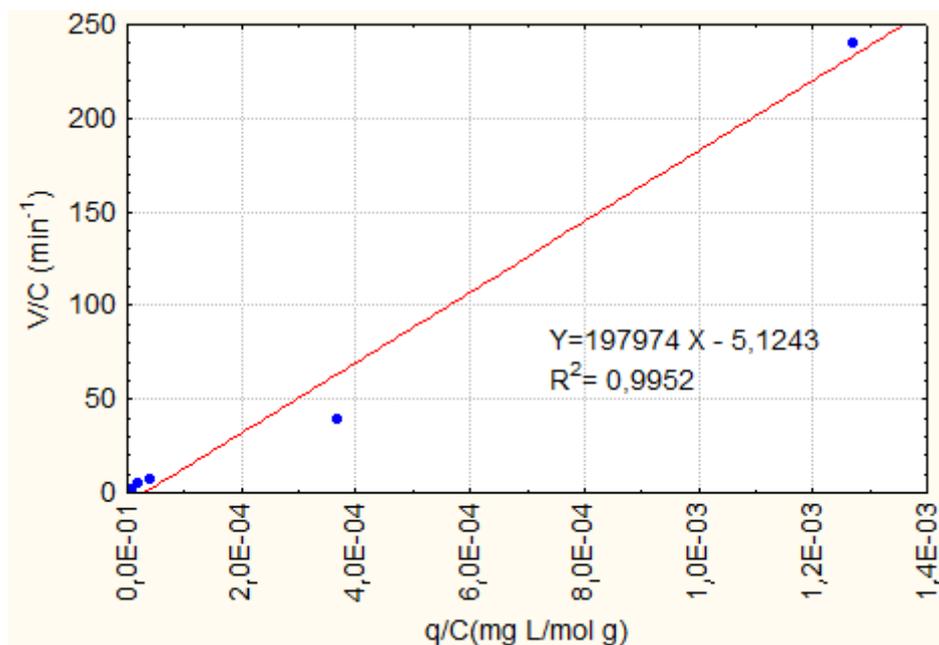
Evaluando para los diferentes valores de t se tiene:

**Tabla 3.** Valores de velocidad calculados

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Velocidad (mol/min)</b>
0	-0,0034
1	$4,1 \cdot 10^{-3}$
2	$1,54 \cdot 10^{-2}$
3	$3,52 \cdot 10^{-2}$
4	$6,84 \cdot 10^{-2}$

Aplicando los modelos cinéticos:

Se procedió a la confección del modelo cinético de primer orden, el mismo muestra valores de coeficiente de correlación lineal con un valor 0,9954, se obtienen las constantes  $k_1$  y  $k_2$  a partir de la recta, siendo las mismas  $5,945 \text{ g/ (min.L)}$  y  $198136 \text{ min}^{-1}$  respectivamente. Es necesario señalar que la adsorción de tipo física ocurre por un punto del adsorbente (Chun- I y Li-Hua, 2008).



**Figura 3.** Modelo cinético de primer orden

Desde el punto de vista difusivo en la tabla 4 se muestran para los diferentes modelos empleados, las ecuaciones y coeficientes de correlación bilineales obtenidos:

**Tabla 4.** Modelos empleados, ecuaciones y coeficientes de correlación obtenidos

<i>Modelos</i>	<i>Ecuación</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
DI	$y = 1,998x - 9,584$	0,935
MB	$y = 1,891x - 1,065$	0,935
DPL	$y = -0,262x + 0,013$	0,998

El modelo difusivo responde a una difusión a través de la película del líquido. El coeficiente de difusión efectivo corresponde a un valor de  $6,44 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Si la densidad aparente y la tortuosidad de la ceniza de bagazo de caña de azúcar responden a los valores de  $0,53 \text{ g/cm}^3$  y  $1,47$ , respectivamente, entonces el valor de la difusividad teórica es  $1,19 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  a partir de la ecuación  $\ln\left[\frac{1}{1-F^2}\right] = \Pi^2 Dt / r^2$  donde  $F = q/q_e$ ,  $r$  el radio del grano y  $D$  el coeficiente efectivo de difusión. Estos valores, relativamente altos en comparación con otros valores de acuoiones complejos en el mismo sistema heterogéneo de masa ceniza de bagazo de caña de azúcar-solución acuosa obedece al mayor tamaño del ion uranilo y por tanto a su poca difusividad en comparación con los complejos acuosos de  $\text{Zn (II)}$ ,  $\text{Ni (II)}$ ,  $\text{Co (II)}$ ,  $\text{Cu (II)}$  y  $\text{Mn (II)}$  hallados experimentalmente por los autores del presente trabajo.

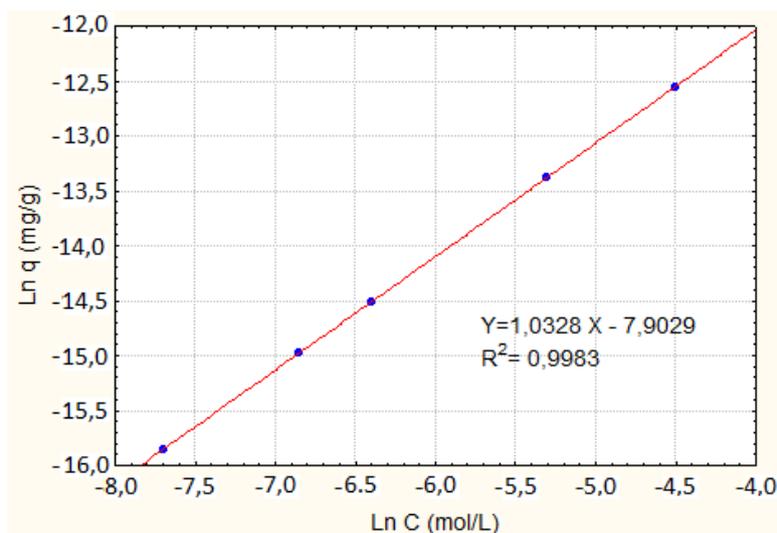
### 3.1. Estudio Termodinámico

La Tabla 5 muestra las ecuaciones ajustadas para los diferentes modelos termodinámicos probados por nosotros en este trabajo, con su respectiva ecuación de la recta y coeficiente de correlación, en este caso apreciamos elevados valores de coeficiente de correlación para los modelos de Freundlich y Dubinin (Igwe, 2006).

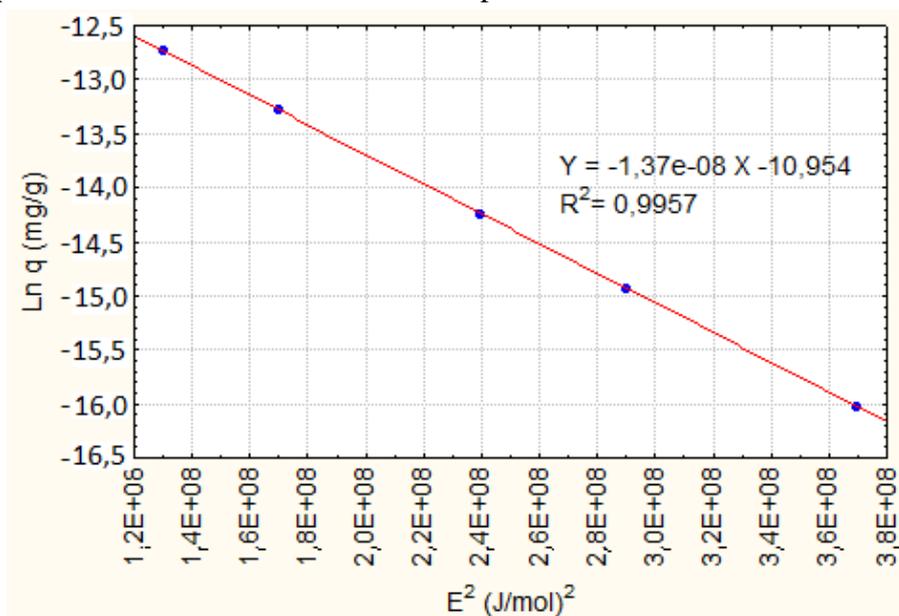
**Tabla 5.** Modelos termodinámicos del proceso de adsorción a 25 °C

<i>Modelo</i>	<i>Ecuación</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Freundlich	$y = 1,0328x - 7,9029$	0,9983
Langmuir	$y = -18932x + 3387,7$	0,1293
BET	$y = 8 \cdot 10^7 x - 3 \cdot 10^7$	0,5148
Dubinin	$y = -1 \cdot 10^{-8} x - 10,954$	0,9857

De aquí se infiere, basado en el coeficiente de correlación, que la sorción se ajusta a los modelos de Freundlich y Dubinin, cuyo gráfico se muestra a continuación:

**Figura 4.** Isoterma de Freundlich

El caso del modelo de Freundlich se ajusta con un coeficiente de correlación lineal de 0,9983 y podemos determinar el valor de la constante  $n$  siendo 0,9682 y el de la constante  $K$  del sistema  $3,70 \cdot 10^{-4}$  L/mg. El valor de  $n$ , cercano a la unidad permite afirmar que el adsorbente es de calidad media para los iones uranilo.

**Figura 5.** Isoterma de Dubinin

El modelo de Dubinin, aplicado fundamentalmente a adsorción de gases, responde con un coeficiente de correlación lineal de 0,9857, se determinó el coeficiente de actividad relativo a la cantidad de energía de adsorción que coincide con la pendiente de la recta  $1,3720 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{J}^2$  y la cantidad máxima adsorbida  $1,7487 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mg}$ .

Independientemente de que este tipo de isotermas es aplicada fundamentalmente a la adsorción de gases, la literatura reporta que en reiteradas ocasiones la misma se ha empleado con buenos resultados para la descripción del proceso de adsorción de iones (Erdem, 2004) en el cual describen la eliminación de metales pesados ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) en un material de base silícica, en este caso se reportan coeficientes de correlación  $R^2$  superiores a 0,94.

Es de señalar la coincidencia del orden cinético y la isoterma de Freundlich obtenida con otros estudios del mismo ion y otros adsorbentes (Boyanov et al., 2007), (El-Shahawi et al., 2005), (Runping et al., 2007).

#### **4. CONCLUSIONES**

1. Desde el punto de vista cinético existe una correspondencia con los modelos de primer orden en el caso de la ceniza de bagazo de caña, también se comprueba que el proceso ocurre en un tiempo menor de cuatro minutos.
2. El proceso de adsorción de iones uranilo en ceniza de bagazo de caña se corresponde a los modelos termodinámicos de Freundlich y Dubinin.
3. La ceniza de bagazo de caña de azúcar es capaz de remover 95,7 % de los iones uranilo en solución acuosa para una concentración inicial de  $5,71 \cdot 10^{-03} \text{ mol/L}$ .

#### **REFERENCIAS**

- Azizian, S., Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis., Journal Colloid and Interface Science, Vol. 276, No. 1, 2004, pp. 47-52.
- Bernabei, D., Manual de seguridad para el laboratorio., Editor E. Merck, 1994, pp. 146-148 .
- Boyanov, M.I., O'Loughlin, E.J., Rodin, E.E., Fein, J.B., & Kemner, K.M., Adsorption of Fe(II) and U(VI) to carboxyl- functionalized microspheres uranyl reduction studied by titration and XAFS., Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 2007, pp. 1898-1912.
- Chun-I L. and 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.
- Cotton, F.A., & Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada., Editorial Limusa. S.A. Cuarta edición, 1980, pp. 1243-1245.
- 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.
- El-Shahawi, M.S., Ohtman, M.A., & Abdel-Fadeel, M.A., Kinetics, thermodynamic and chromatographic behaviour of the uranyl ions sorption from aqueous thiocyanate media onto polyurethane foams., Analytica Chimica Acta 546, 2005, pp. 221-228.

- Erdem E., The removal of heavy metal cations by natural zeolites., *Journal of colloid and interface science*, Vol. 309, No 35, 2004, pp. 314-320.
- 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.
- Igwe, J.C., Abioseparation process for removing heavy metals from waste using biosorbents., *African Journal of Biotechnology* Vol. 5, No. 12, 2006, pp.1167-1179.
- 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., *Environ. Chem. Lett.*, Vol. 12, No. 1, 2014, pp. 15-25
- Runping, H., Weihua, Z., Yi, W., & Lu, Z., Removal of uranium (VI) from aqueous solutions by manganese oxide coated zeolite; discussion of adsorption isotherms and pH effect., *Journal Environmental Radioactivity*, Vol. 93, No. 3, 2007, pp. 127-143.
- Stoeckli, F., Dubinin's theory and its contribution to adsorption science., *Russian Chemical Bulletin International Edition*, Vol. 50, No. 12, 2001, pp. 2265-2272.