

POTENCIALIDADES DEL USO DEL ASERRÍN DE MADERA DE PINO COMO BIOSORBENTE.

POTENTIAL USE OF PINE SAWDUST AS BIOSORBENT.

Isabel Cabrera Estrada*; Iván L. Rodríguez Rico; Inés Alomá; Yania Correa Cortés
Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. UCLV.

*e-mail icabrera@uclv.edu.cu

Resumen:

Los múltiples usos del bagazo pueden limitar la disponibilidad de ese material para su empleo como biosorbente de bajo costo. Ante esta preocupación, se hace necesario ampliar el estudio de remoción de colorantes, con el empleo de otros biosorbentes que puedan sustituir al bagazo para dicho propósito. En este trabajo, el aserrín de madera de *Pinus caribaea* se aplica para la remoción de un colorante básico (azul de metileno) en disolución, como sistema modelo de efluentes líquidos conteniendo este tipo de especie contaminante, por lo cual se tiene por objetivo evaluar los parámetros cinéticos y termodinámicos que caracterizan el comportamiento del aserrín de madera de *Pinus caribaea* como biosorbente. El pH pcc para aserrín *Pinus caribaea* obtenido tiene un valor de 5,89 lo que indica un comportamiento ácido. El equilibrio del proceso para el colorante azul de metileno se ajusta más cercanamente al modelo de Langmuir, predominando el proceso de cobertura de monocapa. Para determinar la cinética de biosorción se usaron los modelos de pseudo-primer orden de Lagergren, pseudo-segundo orden. El modelo de pseudo segundo orden describe mejor el comportamiento del sistema.

Para estimar el efecto de la temperatura en la adsorción de azul de metileno en aserrín, se determinó la variación de energía libre, " $G_{t,p}$ "; la variación de entalpía, " H " y la variación de entropía " S ". El aumento de la temperatura ejerce una influencia negativa, ya que el proceso estudiado es exotérmico, según se corrobora al obtener valores de la variación de entalpía menores que cero.

Palabras claves: contaminación ambiental, biosorción, aserrín

Abstract:

The multiple uses of the bagasse can limit the readiness of that material for their employment as biosorbent of low cost. In the face of this concern, it becomes necessary to enlarge the removal study of coloring, with the employment of other biosorbents that can substitute to the bagasse for this purpose. In this work, the wooden sawdust of *Pinus caribaea* is applied for the removal of a basic coloring (methylene blue) in breakup, as model system of liquid effluents containing this type of polluting species, reason why one has for objective to evaluate the kinetic and thermodynamic parameters that characterize the behavior of the wooden sawdust of *Pinus caribaea* like biosorbente. The pH pcc for sawdust *Pinus* obtained caribaea has a value of 5,89 what indicates an acid behavior. The equilibrium data were found to be better represented by the Langmuir model, the monolayer saturation sorption is the predominant phenomenon.

To determine the biosorción kinetics the models of pseudo-first order of Lagergren, pseudo-second order they were used. The pattern of pseudo second order describes the behavior of the system better. To estimate the effect of temperature on the adsorption of methylene blue on sawdust, the free energy change (ΔG°), enthalpy change (ΔH°), and entropy change (ΔS°) were determined.

The increase of the temperature exercises a negative influence, is the studied process because the process is exothermic, as it is corroborated when obtaining values of the variation of enthalpy smaller than zero.

Keywords : environmental pollution, sawdust, biosorption

1 Introducción:

La industria textil convencional utiliza grandes cantidades de agua y productos químicos en sus procesos. La contaminación de los cursos de agua generada por efluentes industriales conteniendo colorantes representa un grave problema, si no es controlada debidamente. Los colorantes son moléculas altamente estables que resisten la degradación química, biológica y por exposición a la luz. En particular, los colorantes básicos, denominados así por su afinidad a materiales con carga neta negativa [1], además de interferir con la fotosíntesis y penetración de la luz en los cursos de agua, pueden ser tóxicos y mutagénicos, tanto para la vida acuática como humana [2].

Dentro de los métodos para la remoción de colorantes están procesos químicos, físicos y biológicos. Específicamente para el tratamiento de colorantes en las aguas residuales se usan métodos de adsorción, coagulación, neutralización, degradación fotocatalítica, filtración por membrana e intercambio iónico. Aunque muchos de estos tratamientos remueven colorantes con gran eficacia, los costos de estos métodos son altos.

El método más comúnmente usado en la remoción de colorantes es la adsorción con carbón activado [3]. Los carbones activados han probado ser adsorbentes efectivos en la remoción de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos en medios acuosos y gaseosos, y son ampliamente usados en el tratamiento de efluentes debido a sus elevadas áreas superficiales como consecuencia de presentar una estructura interna muy desarrollada [4]. La biosorción se ha convertido en una alternativa prometedora para reemplazar o complementar los procesos de remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales. Entre los contaminantes los tintes, fenoles y pesticidas, provocan gran preocupación debido a la toxicidad extrema y/o su persistencia en el ambiente. [5] El proceso de biosorción, se caracteriza por la retención de las sustancias, en la superficie del biosorbente, esta retención puede darse mediante la interacción de la sustancia a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie como carboxilos, hidroxilos, fosfatos, también ocurren procesos de difusión. El proceso de biosorción involucra una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (agua generalmente) que contienen las especies disueltas que van a ser sorbidas (colorantes, metales). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. En la biosorción ocurren mecanismos de cinética rápida, que no presentan alta dependencia en la temperatura y pueden estudiarse en detalle mediante la utilización de modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Para lograr que los procesos de adsorción de color sean económicamente factibles un aspecto fundamental es contar con un biosorbente de bajo costo. Se ha estudiado [6,7] la efectividad del bagazo de caña de azúcar para la remoción de metales pesados y colorantes de las corrientes de aguas residuales de plantas de galvanizado y textiles. Los múltiples usos del bagazo pueden limitar la disponibilidad de ese material para su empleo como biosorbente de bajo costo. Ante esta preocupación, se hace necesario ampliar el estudio de remoción de colorantes, con el empleo de otros biosorbentes que puedan sustituir al bagazo para dicho propósito.

En particular, el aserrín de pino es un residuo forestal de bajo valor económico, que puede emplearse como combustible, pero que generalmente no se utiliza con este propósito en la región central de Cuba. Su manejo y depósito inadecuado puede provocar incendios o contribuir a la proliferación de hongos perjudiciales.

En este trabajo, el aserrín de madera de *Pinus caribaea* se aplica para la remoción de un colorante básico (azul de metileno) en disolución, como sistema modelo de efluentes líquidos conteniendo este tipo de especie contaminante, por lo cual se tiene por objetivo evaluar los parámetros cinéticos y termodinámicos que caracterizan el comportamiento del aserrín de madera de *Pinus caribaea* como biosorbente.

2 Materiales y Métodos

2.1 Aserrín de madera de *Pinus caribaea*

El biosorbente empleado fue el residuo obtenido del procesamiento de madera de *Pinus caribaea*, planta cubana. El mismo tiene las características que aparecen en la tabla # 1.

Tabla # 1 Propiedades del biosorbente utilizado

| | |
|--|-----------|
| Diámetro de partícula, D_p (mm) | 0.315 |
| Densidad real, ρ_p (kg/m ³) | 844,309 |
| Densidad aparente, ρ_{ap} (kg/m ³) | 270,00 |
| Porosidad, ϵ | 0,698 |
| Superficie total, A_p (kg/m ²) | 97,952 |
| Superficie específica volumétrica, a_p (m ² /m ³) | 1,9710 E6 |
| pH (Punto de carga cero) | 5.89 |

2.2 El azul de metileno (cloruro de tetrametilitionina)

Las disoluciones se prepararon con azul de metileno, cuya estructura se muestra en la figura 1

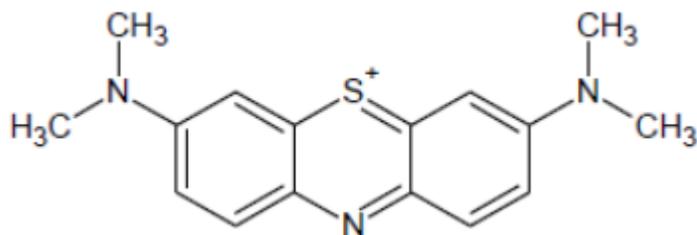


Figura 1. Estructura del azul de metileno

Se diluyó con agua destilada hasta las concentraciones necesarias. Se prepararon muestras cuyo volumen fue 100 mL.

2.3 Método experimental.

Para la realización de los experimentos se fijaron diferentes parámetros como lo son el diámetro de partícula igual a 0.315 mm debido a que al realizarse el análisis de tamizado se determinó que en este plato es en el que mayor cantidad del aserrín utilizado quedó retenido. Se considera para el trabajo un pH de 7.6 porque en la determinación del pH de carga cero se obtuvo un pH de 5.89, lo cual indica que a valores superiores puede adsorberse con más facilidad los colorantes catiónicos como el azul de metileno.

Se realiza un diseño de experimento del orden de 2³, las variables estudiadas fueron la masa de biosorbente (aserrín), la concentración de la disolución (disolución de azul de metileno) y la temperatura como se muestra en la tabla 2

Tabla 2 Variables experimentales

| | Valor máximo | Valor mínimo |
|---------------------------------------|--------------|--------------|
| Masa de biosorbente (g) | 3 | 1.5 |
| Concentración de la disolución (mg/L) | 30 | 15 |
| Temperatura (°C) | 50 | 30 |

Los datos obtenidos en los ensayos realizados en discontinuo, permiten calcular la cantidad de azul de metileno adsorbida. Se emplea la ecuación

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde q_e es la adsorción aparente de la biomasa en el equilibrio (mg g⁻¹)

V volume de la muestra (L),

C_0 concentración inicial de la disolución de azul de metileno (mg/L)

C_e concentración en el equilibrio de la disolución de azul de metileno (mg/L)

m masa de aserrín de pino (g)

2.3.1 Efecto del tiempo de contacto en la biosorción.

La temperatura fue controlada mediante un termostato, los experimentos se realizaron a 30 y 50 °C. La agitación fue de 310 rpm. Se realizaron lecturas de absorbancia en el equipo Espectrofotómetro Génesis a una longitud de ondas (λ) de 660 nm, Para una alta concentración de azul de metileno (30 mg/L) y diferentes concentraciones de biosorbente (1.5 g y 3 g de aserrín) y diferentes temperaturas (30p C y 50p C) se obtienen altos porcentos de remoción calculados a partir de la ecuación 2. Este procedimiento se ejecutó también para una baja concentración de azul de metileno.

$$\%R = \frac{Abs_0 - Abs_1}{Abs_0} \cdot 100 \quad (\text{Ec.2})$$

Las muestras fueron tomadas en intervalos de tiempo (cada 5 minutos inicialmente, luego cada 10 minutos).

2.3.2 Estudios de equilibrio

Los modelos interpretativos de la biosorción en solución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de las sustancias entre la fase líquida y la fase sólida. Las isothermas de sorción se definen como la relación matemática entre la masa del soluto retenido por unidad de masa del sorbente la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. Para obtener los datos necesarios se realizaron ensayos variando la concentración inicial de las disoluciones de azul de metileno y tomando un tiempo de contacto de 20 minutos entre el biosorbente y la disolución tratada. Se mantuvo la velocidad de agitación de 310 rpm, se ejecutaron ensayos a 30 y 50 °C.

3 Resultados y discusión

3.1 Efecto del tiempo de contacto en la biosorción.

Los resultados de los porcentos de remoción (%R) alcanzados, en función del tiempo se observan en las figuras 2 y 3.

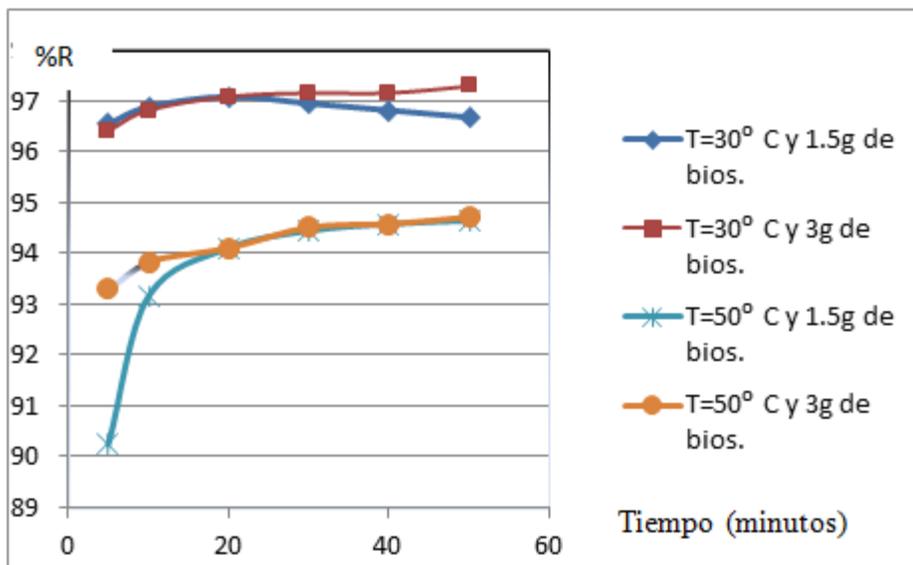


Figura 2 Comportamiento de la remoción de azul de metileno de disoluciones de concentración de 30 mg/L con el biosorbente aserrín de pino.

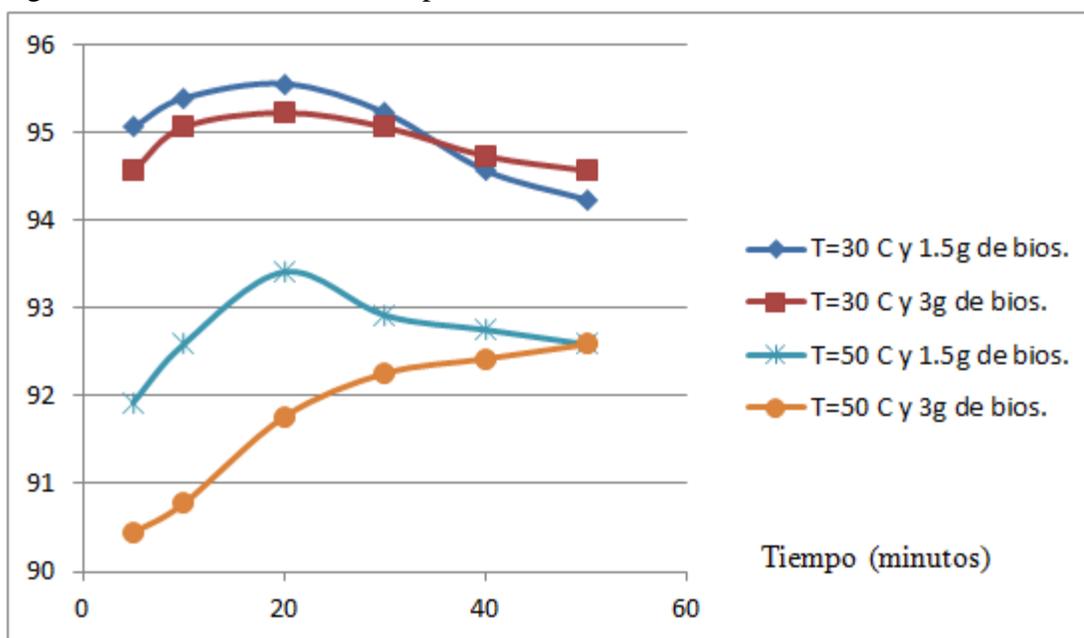


Figura 3 Comportamiento de la remoción de azul de metileno de disoluciones de concentración de 15 mg/L con el biosorbente aserrín de pino

Para ambos casos, de alta y baja concentración de azul de metileno, se observa como el aumento de la temperatura influye negativamente en la remoción, la concentración de biosorbente no ejerce una acción significativa en el porcentaje de remoción, estos datos fueron correlacionados con el empleo del Statgraphics los resultados de los análisis se expresan en el modelo que representa la influencia de las distintas variables sobre el porcentaje de remoción.

$$\% \text{ Remoción} = 97.1741 - 0.0540065 * \text{Conc bios} + 0.120716 * \text{Conc de AM} - 0.144661 * \text{Temperatura} + 0.019016 * \text{tiempo} \text{ (Ec. 3)}$$

Se destaca la influencia negativa del aumento de la temperatura en el porcentaje de remoción.

En el caso de que se realizan los experimentos a la temperatura de 50°C se observa que la sorción básicamente ocurre de dos formas una inicial rápida durante los primeros 20 minutos, seguido de una segunda etapa más lenta, la primera puede deberse a una primera biosorción en la superficie y la segunda puede ocurrir a nivel de los poros, comportamientos similares han sido reportados a nivel de la literatura [8,9].

Para determinar la cinética de biosorción se usaron los modelos de pseudo-primer orden de Lagergren, pseudo-segundo orden de Ho.

Ecuación de pseudo primer orden (Lagergren, 1898)

Es uno de los modelos más ampliamente utilizados y puede ser expresado como

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \text{ (Ec. 4)}$$

Donde q_e y q_t son la capacidad de sorción en el equilibrio y en el tiempo t

k_1 la constante de velocidad en min^{-1}

Ecuación de pseudo segundo orden

Es uno de los modelos más observado en los procesos de biosorción. El modelo de pseudo-segundo orden se basa en la capacidad de sorción en equilibrio que asume que la velocidad de sorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles y se expresa matemáticamente como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \text{ (Ec. 5)}$$

En donde

q_t es la cantidad de colorante adsorbido (mg/g)

t es el tiempo en (min),

q_e capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

K_2 es la constante de la ecuación (g/mg-min).

Los resultados se resumen en la tabla 3. La figura 4 muestra la correlación para el modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 3 Parámetros del modelo cinético para el sistema aserrín de pino-disolución de azul de metileno.

| Modelo | T °C | k | q | R ² |
|----------------------|------|-----------------------------|---------------------|----------------|
| Pseudo-primer orden | 30 | 0,1118 min^{-1} | 11,05 mg/g | 0,98 |
| Pseudo-segundo orden | 30 | 43,47 (g/mg-min) | 14,92 mg/g | 1,00 |

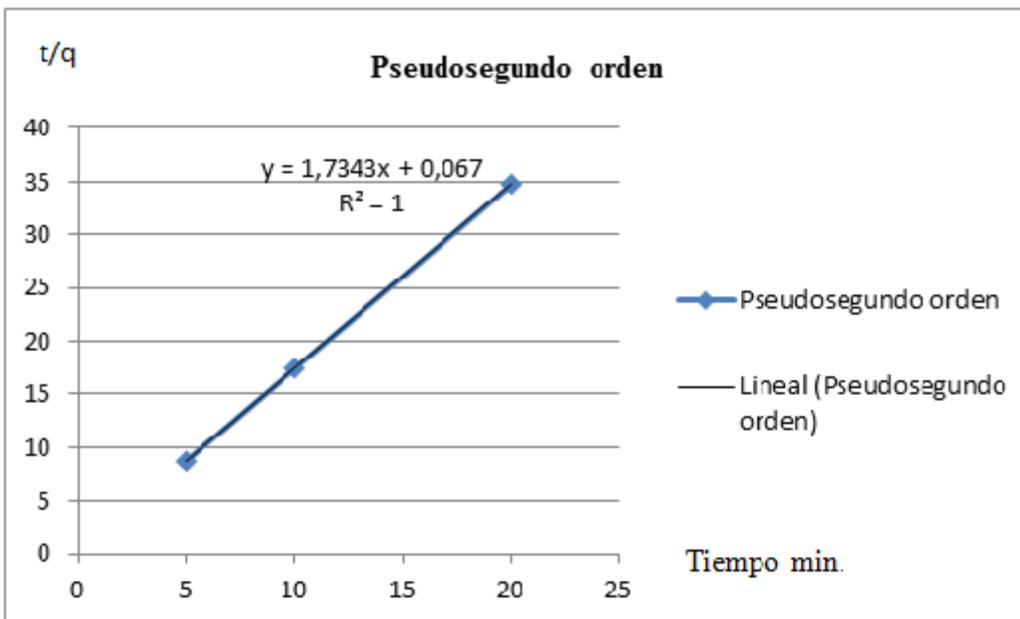


Figura 4. Determinación de los parámetros cinéticos para el ajuste de los datos obtenidos a $T=30$ p C y alta concentración de azul de metileno.

La cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de biosorción de la fase sólida. Es la que mejor reproduce los valores experimentales obtenidos.

3.2 Determinación de las constantes de los modelos de las isothermas de reacción para la adsorción de azul de metileno por el aserrín de pino.

El análisis de los procesos de equilibrio que ocurren en la biosorción posibilita un mejor entendimiento del fenómeno. Por ello se emplean diferentes modelos de isothermas para relacionar los datos experimentales obtenidos al estudiar un sistema donde ocurra biosorción. Las isothermas de adsorción facilitan la evaluación para la aplicación de los procesos de adsorción, ya que los modelos obtenidos son ecuaciones que representan resultados y pueden ser usados con fines de diseño. Las isothermas de adsorción están caracterizadas por ciertas constantes, cuyos valores expresan las propiedades de la superficie y puede ser usada para encontrar la capacidad adsorptiva de la biomasa. Los modelos de Freundlich y Langmuir son los aplicados en este artículo. La isoterma de Langmuir ha sido ampliamente utilizada para representar la adsorción de muchos contaminantes, tiene como base las siguientes suposiciones: La sorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del sorbente, únicamente una molécula del sorbato se sorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de sorción es el mismo para todos los sitios. Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 6}$$

q_e : cantidad de colorante retenido por unidad de masa de sorbente, mg/g

b : constante de Langmuir relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L/mg

q_m : máxima capacidad de sorción para una monocapa completa, mg/g

C_e : concentración de equilibrio de colorante en la fase líquida, mg/L

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 7}$$

K_f : constante de equilibrio de Freundlich, (mg/g) · (L/mg)

n : constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato

Linealizando las ecuación 3 y 4, pueden obtenerse las constantes específicas de las isothermas correspondientes

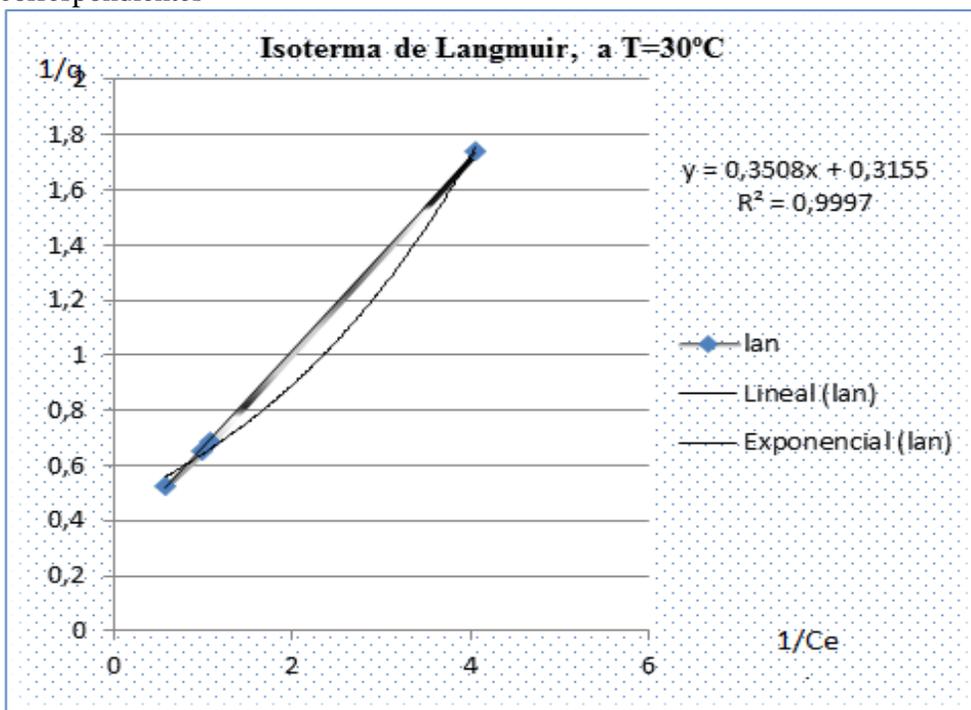


Figura 4 Isoterma de Langmuir para el sistema formado por aserrín de pino como biosorbente y disolución acuosa de azul de metileno, a 30° C.

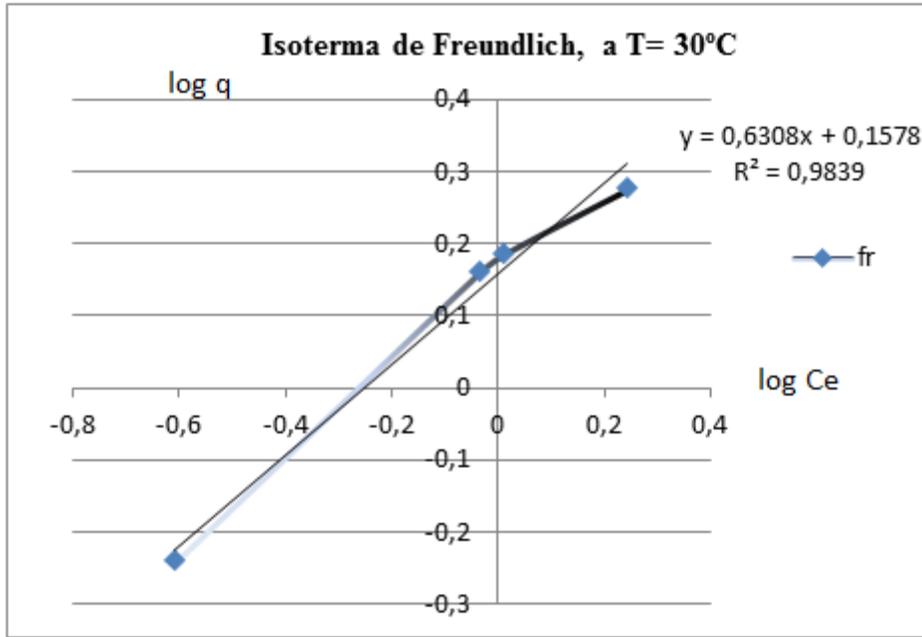


Tabla # 4 Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich a T = 30° C

| Freundlich | | | Langmuir | | |
|------------|------|-----|----------|-----|-----|
| Kf | n | SS* | q(mg/g) | b | SS* |
| 1,44 | 1,58 | 33 | 3,17 | 0,9 | 17 |

SS = (qe – qc)²/N, qe y qc son los valores experimentales y calculados de acuerdo al modelo, respectivamente, N es el número de puntos experimentales

.En el modelo de Freundlich, valores de n mayores que 1 indican que es aceptable el proceso de adsorción que tiene lugar. En el modelo de Langmuir un alto valor de b indica alta afinidad del biosorbente por el soluto.

3.3 Parámetros termodinámicos de la biosorción de azul de metileno en aserrín de pino

Para estimar el efecto de la temperatura en la adsorción de azul de metileno en aserrín, se determinó la constante de equilibrio (K_c); la variación de entalpía, “H y la variación de entropía “S. El proceso de adsorción se considera como un equilibrio heterogéneo. La constante aparente de equilibrio (K’_c) en la biosorción se define como:

$$K'c = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \text{ (Ec. 8)}$$

Tabla #5 Influencia de la temperatura en la constante de equilibrio para el sistema aserrín de pino y disolución de azul de metileno.

| Kc | ΔG (J) | T(K) |
|------------|---------------|------|
| 34.9512195 | - 8952.913178 | 303 |
| 34.9512195 | - 8952.913178 | 303 |
| 17.425 | - 7674.68353 | 323 |
| 17.6582278 | - 7710.388592 | 323 |

Tabla #6 Valores de la variación de entalpía y la variación de entropía a diferentes concentraciones de colorante en la disolución de azul de metileno.

| | ΔH° (J) | ΔS° (J/K) |
|--|------------------------|--------------------------|
| Alta Concentración de azul de metileno | -28048 | 63.01 |
| Baja concentración de azul de metileno | -15808 | 18.74 |

Los valores de la variación de energía libre menores que cero indican que la biosorción del azul de metileno por el aserrín de pino ocurre de forma espontánea en las condiciones estudiadas. Valores negativos de la variación de entalpía explican por qué el proceso no se ve favorecido con el aumento de la temperatura, los valores de la variación de entropía bajos indican que no ocurren cambios considerables en la variación de entropía.

4 Conclusiones:

- 1- El pH pcc para aserrín *Pinus caribaea* obtenido tiene un valor de 5, 89 lo que indica en términos generales un comportamiento ácido. No resulta necesario modificar el pH de las disoluciones de trabajo pues la sorción de cationes se ve favorecida a pH superiores a 4,5.
- 2-Se encontró que en la cinética de biosorción predomina un comportamiento según el modelo de pseudo-segundo orden ($R^2=1, 0$)
- 3- El equilibrio del proceso para el colorante azul de metileno se ajusta más cercanamente al modelo de Langmuir, predominando el proceso de cobertura de monocapa.
- 4- El aumento de la temperatura ejerce una influencia negativa, ya que el proceso estudiado es exotérmico, según se corrobora al obtener valores de la variación de entalpía menores que cero.

5 Bibliografía:

- [1] El Qada E.N., Allen S.J., Walker G.M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal* 135 (2008) 174–184.
- [2] Gong E., Jin Y, Chen J., Hu Y., Sun J Removal of basic dyes from aqueous solution by sorption on phosphoric acid modified rice straw. *Dyes and Pigments* 73 (2007), 332-337.
- [3] Robinson T. G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [4] Yin C. Y., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. (2007) Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 52, 403-415.
- [5] Aksu Z. (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review *Process Biochemistry* 40 (2005) 997–1026
- [6] Alomá, I., Evaluación de la operación de adsorción de metales pesados empleando columnas rellenas con bagazo de caña químicamente modificado y propuesta de escalado a nivel de planta piloto., Departamento de Ingeniería Química. 2010, Universidad Central Marta Abreu de las Villas: Santa Clara.
- [7] Ojeda, J Remoción de color en aguas residuales industriales por biosorción con residuos agrícolas e industriales. Departamento de Ingeniería Química. 2011, Universidad Central Marta Abreu de las villas: Santa Clara
- [8] Hykiri-Acma, H. y Yaman, S. (2007) Interpretation of biomass gasification yields regarding temperature intervals under nitrogen–steam atmosphere. *Fuel Processing Technology* 88, 417–425.
- [9] Runping Han, Weihua Zou (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials* 141,156-162