

Comunicación Corta

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA ADSORCIÓN DE IONES PLOMO (II)
EN SERRÍN DE CEDRO (CEDRELA ODORATA)**

**KINETIC STUDY OF LEAD (II) ADSORPTION IN SAWDUST OF CEDRA
(CEDRELA ODORATA)**

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

Ariel Pérez Leiva ¹ <https://orcid.org/0000-0003-1542-2444>

Mixary Enríquez García ¹ <https://orcid.org/0000-0002-0644-1160>

Ángel Mollineda Trujillo ² <https://orcid.org/0000-0002-5057-4411>

¹Departamento de 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.

²Centro 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: Junio 26, 2020; Revisado: Septiembre 22, 2020; Aceptado: Noviembre 12, 2020

RESUMEN

Introducción:

El serrín de cedro es un buen adsorbente de metales pesados y moléculas orgánicas. El plomo es un metal muy utilizado en la industria mecánica, pero es altamente contaminante.

Objetivo:

Evaluar la capacidad de biosorción, mediante un estudio cinético del serrín de cedro, tomando en consideración el tiempo de contacto entre el biosorbente y soluciones modelos de Pb²⁺.

Materiales y Métodos:

Se utiliza el serrín de cedro como material adsorbente. Se expone el modelo cinético que rige la adsorción de iones Pb²⁺ en serrín de cedro a las temperaturas de 298 y 333K. Se determina que el modelo de pseudoprimer orden responde a los requerimientos cinéticos para ambas temperaturas permitiendo obtener la energía de activación del proceso adsorptivo y difusivo. Se obtienen las variaciones de energía libre, entropía y entalpía en el marco de las temperaturas estudiadas.



Este es un artículo de acceso abierto bajo una Licencia *Creative Commons* Atribución-No Comercial 4.0 Internacional, lo que permite copiar, distribuir, exhibir y representar la obra y hacer obras derivadas para fines no comerciales.

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



Resultados y Discusión:

El modelo de pseudoprimer refleja el proceso adsorptivo para ambas temperaturas con una energía de activación de 5,07 kJ/mol que refleja un proceso físico de adsorción. Los valores de $\Delta H_{ads} = -19,40$ kJ/mol y $\Delta S_{ads} = -0,04$ kJ/(mol.K) refleja un proceso exotérmico, donde se disminuye la aleatoriedad del proceso. Los coeficientes de difusión corresponden a valores del orden de 10^{-9} m²/s.

Conclusiones:

La adsorción de iones Pb²⁺ en solución acuosa, obedece a un modelo de pseudoprimer orden. El proceso es espontáneo, exotérmico y baja aleatoriedad.

Palabras clave: adsorción Pb²⁺; cedro; cinética.

ABSTRACT

Introduction:

Cedar sawdust is a good adsorbent for heavy metals and organic molecules. Lead is a metal widely used in mechanical industry, but it is highly polluting.

Objective:

To evaluate biosorption capacity, through a kinetic study of cedar sawdust, taking into account contact time between the biosorbent and Pb²⁺ model solutions.

Materials and Methods:

Cedar sawdust is used as an adsorbent material. The kinetic model governing the adsorption of Pb²⁺ ions in cedar sawdust is exposed at 298 and 333K. It is determined that the pseudo-first order model responds to kinetic requirements for both temperatures, allowing activation energy of the adsorptive and diffusive process to be obtained. Free energy, entropy and enthalpy variations are obtained within temperatures framework studied.

Results and Discussion:

The pseudoprimer model reproduces the adsorptive process for both temperatures with an activation energy of 5.07 kJ/mol that reflects a physical adsorption process. The values of $\Delta H_{ads} = -19.40$ kJ/mol and $\Delta S_{ads} = -0.04$ kJ/(mol.K) reflects an exothermic process, where the process randomness is decreased. The diffusion coefficients correspond to values of 10^{-9} m²/s order.

Conclusions:

Pb²⁺ ions in aqueous solution adsorption obeys a pseudo-first order model. The process is spontaneous, exothermic and low random.

Keywords: adsorption Pb²⁺; cedar; kinetic.

1. INTRODUCCIÓN

Existen diversas fuentes de contaminación por plomo de aguas naturales, siendo la principal la descarga de efluentes industriales directamente a fuentes naturales sin ningún tratamiento previo. Este problema se debe tanto a los altos costos como a la baja eficiencia de muchos de los métodos empleados para la remoción de los metales pesados. En la actualidad se ha desarrollado una diversa gama de tecnologías que

apuntan a ser soluciones de bajo costo y ambientalmente amigables empleando bioadsorbentes (Prieto y col., 2019), (Prieto y col., 2020). El presente trabajo tiene por objetivo evaluar la capacidad de biosorción, mediante un estudio cinético de material procedente de residuos de cedro tomando en consideración el tiempo de contacto entre el biosorbente y soluciones modelos de Pb^{2+} .

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Características de plomo

El plomo es un elemento representativo de número atómico 82 y símbolo Pb, cuya notación espectral es $6p^2$. Su estado de oxidación más estable es 2+. Puede presentar el estado de oxidación 4+, el cual no es muy estable.

2.2. Contaminación con plomo

El plomo es un elemento muy contaminante con un índice de tecnofilia de 150 solo superado por el cadmio. El vertimiento incontrolado del plomo, sin un adecuado tratamiento de las industrias sidero-mecánica, mineo-metalúrgicas y química, es una fuente de contaminación ambiental severa (ATSDR, 2005).

2.3. Características físicas y químicas del serrín de cedro

En el artículo de (Prieto y col., 2020), se realiza un estudio cinético de la adsorción de iones Níquel (II) en serrín de Cedro (*Cedrela Odorata*). En el mismo se exponen detalladamente las características físicas y químicas del serrín de cedro, que, por tratarse del mismo material, los autores creen pertinente remitir a la lectura del mismo para esta caracterización.

2.4. Estudio cinético

Se prepara una disolución acuosa de 226 mg/L del ion Ni^{2+} . Se toman 200 mL y se le añaden 1 g de serrín de cedro. Posteriormente, se toman alícuotas de 2 mL en intervalos de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas a las temperaturas de 298 y 333 y se determina la concentración de iones Pb^{2+} mediante Espectroscopía de absorción Atómica (EAA) en un equipo Pye Unicam SP 9. Se realizan tres réplicas por cada punto cinético obtenido. A ese conjunto de puntos se le determinan algunos parámetros estadísticos que describen las características de las curvas cinéticas como media, mediana, desviación estándar del gráfico inclusiva, asimetría gráfica inclusiva y la curtosis (Ostle, 1974).

2.5. Modelos cinéticos y difusivos empleados

Los modelos cinéticos y difusivos considerados son los modelos de orden cero (OC) pseudoprimer orden (SPO), pseudosegundo orden (SSO), Elovich (ME), difusión intrapartícula (DPL), difusión en los poros según Bangham (MB), difusión en la película líquida (DPL). Además, se determina la energía de activación del sistema heterogéneo, la variación de entropía y entalpía "aparente" del complejo activado de adsorción (Fu y Wang, 2011), (Taha et al., 2016), (Prieto y col., 2019), (Prieto y col., 2020).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados del estudio cinético

A continuación se muestra la figura 1 donde se establece la dependencia de la concentración de iones Pb^{2+} (mg/L) vs. tiempo (min).

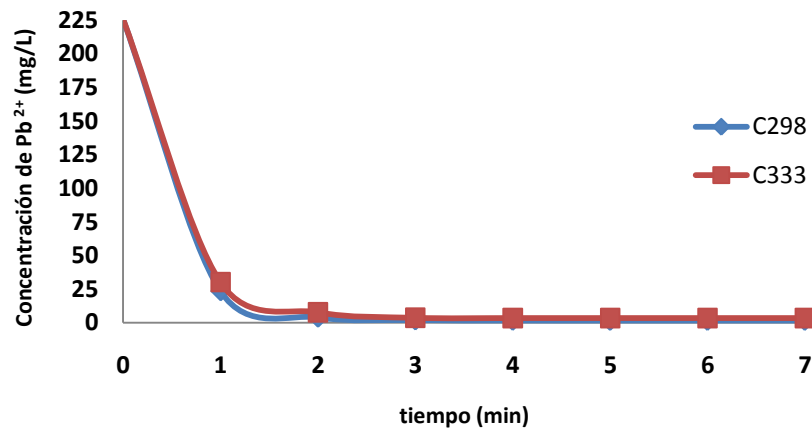


Figura 1. Dependencia de Concentración de iones Pb^{2+} (mg/L) vs. tiempo (min)

Se puede apreciar en el gráfico que las mejores condiciones para la adsorción son a 298 K y que disminuye a 333 K. A continuación en la tabla 1 se expresan los coeficientes de determinación para los modelos cinéticos y difusivos empleados.

Tabla 1. Coeficientes de determinación de los modelos cinéticos empleados

Temperatura (K)	OC	SPO	SSO	ME	DIP	DPL	MB	De
298	0,584	0,998	0,975	0,845	0,683	0,953	0,885	0,988
333	0,720	0,995	0,975	0,884	0,811	0,939	0,848	0,981

Donde:

OC: Orden cero, SPO: Seudoprimer orden, SO: Seudosegundo orden, ME: Mecanismo de Elovich, DIP: Difusión intrapartícula, DPL: Difusión en la película de líquido, MB: Mecanismo de Bangham, De: Difusividad efectiva

Se aprecia que el modelo cinético que mejor se ajusta es el de seudoprimer orden. Esto se puede considerar como si el ion Pb^{2+} interactuara con un punto del adsorbente. A partir de los valores de la constante "aparente" específica de velocidad de adsorción (k_{ads}) para las temperaturas de 298 y 333 K respectivamente: 2,0002 y 2,445 h^{-1} se puede establecer la dependencia $\ln k_{ads}$ vs $1/T$ y obtener el valor $E_a = 5,07$ kJ/mol. Este valor bajo de la energía de activación refleja un proceso de adsorción de naturaleza física. A partir de la ecuación 1 es posible obtener la variación de entalpía y entropía de adsorción.

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (1)$$

Donde:

K: constante de equilibrio (adimensional), ΔH_{ads} : Variación de entalpía (J/mol), ΔS_{ads} : Variación de entropía (J/(mol.K)), R: Constante universal de los gases (8,3144 J/(mol.K)), T: Temperatura (K).

Es preciso conocer la relación $K = q_e/C_e$ donde K es la constante de equilibrio, q_e la

capacidad de adsorción (mg/g) y C_e la concentración de equilibrio (mg/L) para cada temperatura, lo cual se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Constantes de equilibrio a diferentes temperaturas

<i>Temperatura (K)</i>	<i>q_e (mg/g)</i>	<i>C_e (mg/L)</i>	<i>K</i>
298	44,89	1,55	28,96
333	44,5	3,5	12,71

El empleo de la ecuación 1 permite obtener los valores:

$$\Delta H_{ads} = -19,40 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{ads} = -0,04 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$$

El proceso de adsorción trae aparejado una liberación de energía y a una disminución de la aleatoriedad del sistema adsorbente/adsorbato. Al establecer la relación 2:

$$\Delta G_{ads} = -R T \ln K \tag{2}$$

Donde:

R: Constante universal de los gases 8,314 J/(mol•K), T: Temperatura (K).

Se obtienen los valores mostrados en la tabla 3 para la variación de energía libre de adsorción.

Tabla 3. Valores de ΔG_{ads} a diferentes temperaturas

<i>Temperatura (K)</i>	<i>ΔG_{ads} (kJ/mol)</i>
298	-8,34
333	-7,04

A partir de los valores de variación de entalpía, entropía y energía libre de adsorción se puede afirmar que el proceso es posible a bajas temperaturas.

Otro aspecto a considerar es la determinación del coeficiente de difusión efectivo, como se muestra en la tabla 4, muy vinculado a la morfología de grano del bioadsorbente.

Tabla 4. Coeficientes de difusión a las temperaturas de estudio

<i>Temperatura (K)</i>	<i>D (m²/s)</i>
298	1,76•10 ⁻⁹
333	1,24 •10 ⁻⁹

Es apreciable como un aumento de temperatura provoca una disminución de la difusión en el grano. Lo anterior está relacionado con el aumento de la temperatura en el sistema heterogéneo que provoca dificultades en el traslado de los iones a través de la matriz sólida del adsorbente. La estructura del ion Pb^{2+} en solución acuosa es compleja, dado que el ion Pb^{2+} se hidroliza parcialmente, como por ejemplo en soluciones de perclorato se encuentran las especies $Pb(OH)^+$ y $[Pb_2(OH)_4]^{4+}$ (Cotton y Wilkinson, 1966).

A partir de la ecuación 3 es posible obtener el factor pre-exponencial D_0 :

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \tag{3}$$

Donde:

D: Coeficiente de difusión efectivo (m²/s), D_0 : Factor pre-exponencial (m²/s), Q: Energía de activación del proceso de difusión (kJ/mol), R: 8,314 J/(mol•K), T: Temperatura (K),

$$D_0 = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad Q = 0,0014 \text{ kJ/mol}$$

Lo anterior permite afirmar que se invierte aproximadamente un 28 % de la energía de activación en el proceso difusivo. Conociendo que la tortuosidad es 1,76 es posible obtener la difusividad teórica o coeficiente de difusión teórico para cada temperatura a través de la ecuación 4. Los resultados se muestran en la tabla 5.

$$D = D_T da/\Gamma \quad (4)$$

Donde:

D_T : Coeficiente de difusión teórico (m^2/s), da : densidad aparente por aprisionamiento (g/mL), Γ : Tortuosidad (adimensional).

Tabla 5. Coeficientes de difusión teóricos a las temperaturas de estudio

<i>Temperatura (K)</i>	<i>D (m²/s)</i>
298	$1,8 \cdot 10^{-8}$
333	$1,2 \cdot 10^{-8}$

Se aprecia como la difusión teórica es mayor que la efectiva a las temperaturas de trabajo.

4. CONCLUSIONES

- 1- A partir de los valores de k_{ads} para las temperaturas de 298 y 333 K se puede establecer la dependencia $\ln k_{ads}$ vs $1/T$ y obtener el valor $E_a = 5,07$ kJ/mol, refrendando un proceso de naturaleza física.
- 2- El proceso de adsorción de iones Pb^{2+} presenta valores negativos de variación de entropía, entalpía y energía libre, lo que condiciona que el mismo pueda ocurrir a bajas temperaturas.
- 3- El proceso difusivo consume el 28% de la energía de activación del proceso.

REFERENCIAS

- ATSDR., Resumen de Salud Pública, Plomo, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, Atlanta, GA, 2005.
- Cotton, F.A. & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry., Chapter 14, The Group IV Elements: Si, Ge, Sn, Pb, Edición Revolucionaria, Instituto del Libro, 1966, pp. 482-483.
- Fu, F., & Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review., Journal Environmental Management, Vol. 92, 2011, pp. 407–418.
- Ostle, B., Estadística Aplicada., Editorial Científico Técnica, La Habana, Cuba, 1974, pp. 63-84.
- 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, 2019, pp. 1-10.
- Prieto, J.O., Pérez, A., Curbelo, A.E., y Enríquez, M., Estudio cinético de la adsorción de iones Níquel (II) en serrín de cedro (Cedrela Odorata)., Centro Azúcar, Vol. 47, No. 4, 2020, pp. 57-68.
- Taha, A.A., Shreadah, M.A., Ahmed, A.M., & Heiba, H.F., Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite;

equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination., Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 4, No. 1, 2016, pp. 1166–1180.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no existen conflictos 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.
- Lic. Ariel Pérez Leiva. Desarrolló la búsqueda bibliográfica.
- Téc. Mixary Enríquez García. Desarrolló las corridas experimentales a nivel de laboratorio.
- Téc. Ángel Mollineda Trujillo. Obtuvo los valores de concentración de las disoluciones de Pb^{2+} mediante EAA.