

Artículo Original

ADSORCIÓN DE IONES PLOMO (II) EN CONDICIONES ISOTÉRMICAS UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS DE BAGAZO DE CAÑA, MARABÚ Y BAMBÚ

ADSORPTION OF LEAD (II) IONS IN ISOTHERMAL CONDITIONS USING ACTIVATED CARBON FROM SUGARCANE BAGASSE, MARABOU AND BAMBOO

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

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

Alfredo E. Curbelo Sánchez ² <https://orcid.org/0000-0002-9955-0437>

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

Ángel Mollineda Trujillo ³ <https://orcid.org/0000-0002-5057-4411>

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 Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

³ 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: Agosto 4, 2020; Revisado: Septiembre 9, 2020; Aceptado: Octubre 28, 2020

RESUMEN

Introducción:

Los carbones obtenidos por activación "química" de producción nacional pueden ser utilizados como adsorbentes de iones de elevado índice técnico.

Objetivo:

Obtener carbón activado con buenas propiedades adsorptivas a partir de bagazo de caña de azúcar, bambú y marabú, que permita la eliminación de iones Pb (II) de soluciones acuosas.

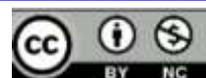
Materiales y Métodos:

Se preparan carbones activados con bagazo de caña de azúcar (BC), marabú (M) y bambú (B) para adsorber Pb (II). BC, M y B se carbonizan a 400°C por 1 hora, activados con ácidos fosfóricos y modificados con ácido nítrico con calentamiento posterior. Son aplicados los modelos cinéticos y difusivos de seudoprimer orden, seudosegundo orden, Elovich, difusión en la película de líquido, difusión intrapartícula,



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



modelo de Bangham y difusividad efectiva. Se determina el parámetro termodinámico variación de la energía libre.

Resultados y Discusión:

Para los tres productos el modelo cinético de pseudoprimer orden se ajusta al coeficiente de determinación aplicado. La constante aparente de velocidad de adsorción es mayor en el bagazo y menor en el bambú. La constante de equilibrio es mayor en el bambú y menor en el marabú. En cuanto al calor isostérico es mayor (modular) para el bagazo y menor para el marabú. La mayor capacidad de adsorción la posee el bambú 111,15 mg/g.

Conclusiones:

El carbón obtenido por activación "química" de bambú es el que presenta el mejor resultado como adsorbente, cuya capacidad de adsorción es de 111,15 mg/g.

Palabras clave: bagazo de caña; bambú; carbón activado; marabú; plomo.

ABSTRACT

Introduction:

Coals obtained by "chemical" activation of national production can be used as ion adsorbents with a high technical index.

Objective:

To obtain activated carbon with good adsorptive properties from sugarcane, bamboo and marabou bagasse, which allows the removal of Pb (II) ions from aqueous solutions.

Materials and Methods:

Activated coals with sugarcane bagasse (BC), marabou (M) and bamboo (B) are prepared to adsorb Pb (II). BC, M and B are carbonized at 400 °C for 1 hour, activated with phosphoric acids and modified with nitric acid with subsequent heating. The kinetic and diffusive models of pseudo first order, pseudo second order, Elovich, liquid film diffusion, intraparticle diffusion, Bangham model and effective diffusivity are applied. Thermodynamic parameters are determined as variation of free energy.

Results and Discussion:

For all three products, the pseudo-first order kinetic model adjusts to the applied determination coefficient. The apparent adsorption rate constant is highest in bagasse and lowest in bamboo. The equilibrium constant is the greatest in bamboo and the lowest in marabou. As for the isosteric heat, it is the highest (modular) for bagasse and the lowest for marabou. Marabou has the highest adsorption capacity of 111.15 mg/g.

Conclusions:

Carbon obtained by "chemical" activation of bamboo is the one that presents the best result as an adsorbent, whose adsorption capacity is 111.15 mg/g.

Keywords: sugarcane bagasse; bamboo; activated carbon; marabou; lead.

1. INTRODUCCIÓN

Los últimos años han permitido el desarrollo de métodos para la obtención de carbón dada la amplia gama de aplicaciones. La demanda ha llevado a buscar materias primas

de bajo costo y amplia disponibilidad, donde los materiales renovables juegan un papel importante García, (2004), (Prieto y col., 2020), (Sharma y Janveja, 2008). Ha sido poco estudiada la factibilidad de obtener carbones activados a partir de algunos recursos biomásicos de las regiones tropicales con amplia disponibilidad y mínima competencia con otros usos (Reinoso, 2002).

La contaminación por metales pesados puede deberse de manera natural al medio ambiente (litogénica) y por la actividad del hombre (antropogénica). Lo anterior conduce a dos índices de contaminación por metales según la Environment Protection Agency (EPA): Índice potencial de contaminación (IPC) e Índice de tecnofilidad (IT).

Las propiedades adsorbentes de los carbones pueden ser utilizadas para la eliminación de metales pesados potencialmente tóxicos como el plomo, el cual ocupa el primer lugar en el IPC y el segundo lugar en el IT.

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, bambú y marabú, recursos renovables de disponibilidad en el país, que permita la eliminación de iones Pb (II) de soluciones acuosas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La preparación del carbón parte de bagazo de caña de azúcar (BC), marabú (M) y bambú (B) previamente secados, molidos y tamizados para la obtención de una granulometría adecuada. Se utilizan procesos “químicos” con ácido fosfórico 0,1 mol/L y parámetros operacionales de 120 minutos a temperatura de 673 K. Con ácido nítrico 0,2 mol/L se activa para aumentar la superficie específica de los materiales. Los adsorbentes obtenidos son sometidos 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 (%), tortuosidad, factor de forma, humedad (%), material volátil (%), ceniza (%), carbón fijo (%) , índice de yodo, índice de azul de metileno, superficie específica respecto al azul de metileno y pH (Prieto y col., 2020).

Una vez caracterizada la fracción menor de 0,20 mm de diámetro se estudia la cinética de adsorción de iones Pb (II) al determinar sus concentraciones en disoluciones acuosas mediante la técnica de absorción atómica siendo utilizado el espectrofotómetro Perkin Elmer 372. Se aplican diferentes modelos cinéticos y difusivos: seudoprimer orden, seudosegundo orden, Elovich, difusión en la película de líquido, difusión intrapartícula, modelo de Bangham y difusividad efectiva, mediante las siguientes expresiones (Avon, 1997), (Azizan, 2004), (Chen y Wang, 2007), (Chun-I & Li-Hua, 2008), (Rivera-Utrilla y col., 2003), (Lavado y col., 2010), (Prieto y Lestayo, 2017).

▪ 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**

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

- **Modelo de difusión en la película de líquido**

$$\ln(1 - q_t / q_e) = -k_{DPL} t \quad (5)$$

- **Modelo de Bangham**

$$\log \log \left(\frac{c_o}{c_o - q_t R} \right) = \log \left(\frac{k_o R}{2,303 V} \right) + \alpha \log t \quad (6)$$

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 pseudo primer orden (min^{-1})

k_2 = constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg-min)

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

α = velocidad de sorción inicial (mg/g min)

β = constante de desorción (g/mg)

k_{DPL} = constante de velocidad de difusión en la película de líquido (s^{-1})

k_0 y α son constantes de la ecuación de Bangham. Los valores de α deben estar entre 0 y 1.

R : relación entre la masa del adsorbente y el volumen de la solución (g/L).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferentes fracciones se caracterizan y los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros físicos y químicos de las fracciones de carbones empleadas en la adsorción de iones Pb (II)

<i>Parámetros</i>	<i>BC</i>	<i>B</i>	<i>M</i>
Densidad aparente por aprisionamiento	0,33 g/mL	0,75	0,48
Densidad picnométrica	1,09 g/mL	1,34	0,72
Densidad aparente	0,28 g/mL	0,38	0,34
Porosidad total	74 %	71%	52,5%
Factor de forma	0,47	0,49	0,60
Compresibilidad	15	49	29,8
Tortuosidad	1,67	1,25	1,52
Humedad	6,5 %	8,9 %	9,2 %
Material volátil	31,3 %	42,9 %	29 %
Ceniza	50,2 %	10,6 %	12,6 %
Carbón fijo	12 %	37,6	49,18
pH	6	2,9	6,2
Índice de azul de metileno	15	18	16
Índice de yodo	834	1001	918
Superficie específica	202 m ² /g	305	223,5
Radio promedio de poro	535 nm	107 nm	297 nm

El carbón de bambú presenta la más alta densidad picnométrica, con alta porosidad, solo superada por el carbón de bagazo de caña de azúcar. Es destacable su compresibilidad, que es la más alta de todas. Presenta el mayor por ciento de material volátil. Es el más ácido de los carbones, al presentar pH de 2,9. Posee el más alto índice de yodo, índice de azul de metileno y superficie específica. Es necesario destacar dado el radio de poro que el carbón de bagazo de caña de azúcar corresponde a un material macroporoso, en cambio los carbones de bambú y marabú es mesoporoso.

A continuación se aprecia la dependencia de la concentración con el tiempo para los tres carbones a la temperatura de 298 K:

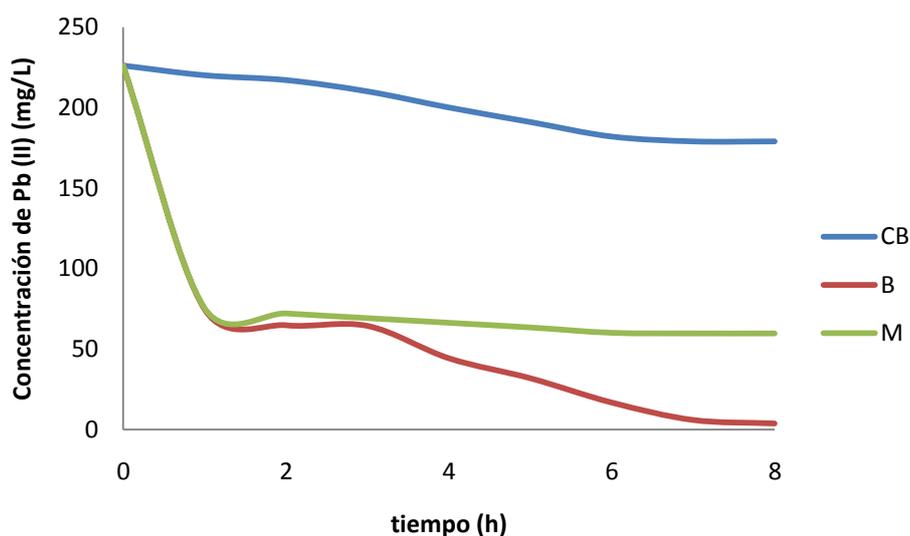


Figura 1. Concentración de Pb (II) con respecto al tiempo

En la figura 1 se aprecia como el mejor adsorbente es el carbón de bambú, cuya capacidad de adsorción es de 111,15 mg/g.

El estudio cinético y difusivo permite obtener los siguientes modelos evaluados por los coeficientes de determinación.

Tabla 2. Coeficientes de determinación de los modelos cinéticos de la adsorción de iones Pb (II) en los diferentes carbones activados

<i>Modelos</i>	<i>BC</i>	<i>B</i>	<i>M</i>
Seudoprimer orden	0,988	0,981	0,977
Seudosegundo orden	0,818	0,972	0,901
Elovich	0,88	0,951	0,841
Difusión intrapartícula	0,969	0,978	0,957
Difusión en la película de líquido	0,818	0,769	0,782
Modelo de Bangham	0,959	0,928	0,764

Como se aprecia hay dos aspectos importantes en la adsorción de iones Pb (II) en soluciones acuosas utilizando carbón obtenido por activación “química”. La adsorción de iones Pb (II) responde a una adsorción de tipo física de seudoprimer orden dado el alto coeficiente de determinación. Las constantes de velocidad “aparente” de seudoprimer orden son 0,361, 0,059 y 0,016 min⁻¹ para el carbón de bagazo de caña de

azúcar, marabú y bambú, respectivamente. El tiempo de vida media para los carbones anteriormente mencionados son 1,92, 11,75 y 43,32 minutos. Lo anterior permite afirmar que el proceso de adsorción de iones Pb (II) en solución acuosa desde el punto de vista de rapidez esta beneficiado para el carbón de caña de azúcar, no así para el carbón de bambú, que es el más lento de los tres carbones empleados. En cuanto a la capacidad de equilibrio de adsorción (q_e) muestran un valor de 9,48 meq/g, 0,85 meq/g y 44,52 meq/g, para carbón de bagazo de caña de azúcar, marabú y bambú, respectivamente. Lo anterior se infiere de los análisis reflejados en la Figura 2.

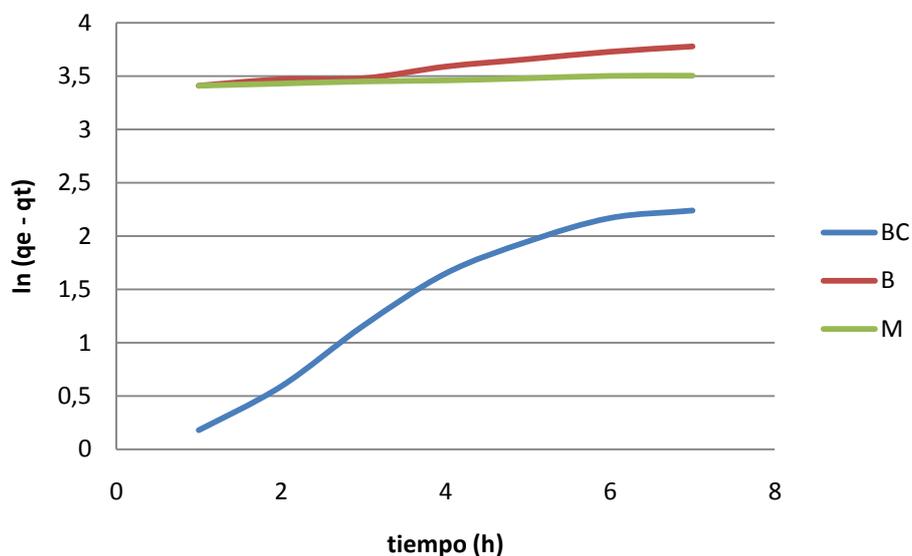


Figura 2. Dependencia $\ln (q_e - q_t)$ vs tiempo en los tres carbones bajo estudio

Al atender a las concentraciones de equilibrio (C_e) para cada carbón se tienen los valores de 179 mg/L, 59,7 mg/L y 3,69 mg/L para carbón de bagazo de caña de azúcar marabú y bambú, respectivamente.

Al establecer los valores de las constantes de equilibrio a partir de los valores de q_e y C_e se obtiene valores de la energía libre (ΔG) de +7,28 kJ/mol, -6,17 kJ/mol, y +10,52 kJ/mol para el proceso de adsorción para los carbones de bagazo de caña de azúcar, bambú y marabú, respectivamente. Lo anterior responde a los valores de las constantes de equilibrios de 0,053, 12,07 y 0,014 L/g, respectivamente. Si solo se considera al valor de esta variable de estado el proceso es espontaneo para el bambú.

En cuanto a los mecanismos difusivos se aprecia que la difusión intrapartícula juega un papel importante en los tres carbones, por lo que la aplicación del modelo rotacional conduce a los siguientes coeficientes de difusión, los cuales son para el carbón de bagazo de caña de azúcar, marabú y bambú los valores de $3,0 \cdot 10^{-10}$, $3,3 \cdot 10^{-11}$ y $2,8 \cdot 10^{-12}$ m²/s. Un análisis comparativo sobre los coeficientes de difusión efectivo sobre otro adsorbente como la ceniza de bagazo de caña de azúcar a la temperatura de 298 K, se obtiene el valor de $4,5 \cdot 10^{-18}$ m²/s, cuyo valor está condicionado por el pequeño tamaño de radio de poro del adsorbente.

4. CONCLUSIONES

1. El carbón obtenido de bambú presenta los mayores índices de azul de metileno y de iodo.
2. El carbón de bambú muestra la mayor capacidad de adsorción de equilibrio para los iones Pb (II), 111,15 mg/g, siendo la superficie específica (305 m²/g) el factor fundamental de este resultado.
3. El análisis estadístico a través de los coeficientes de determinación permite establecer una fisorción de los iones Pb (II) con orden de adsorción de pseudoprimer orden para los tres carbones utilizados. Para los carbones de bagazo de caña, bambú y marabú los valores son 0,988, 0,981 y 0,977, respectivamente.
4. La difusividad efectiva se presenta con menor valor en el carbón de bambú ($2,8 \cdot 10^{-12}$ m²/s), lo cual es atribuible al presentar el menor radio de poro.

REFERENCIAS

- Avon, J., 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.
- Azizan, S., Kinetic models of Sorption: a Theoretical Analysis., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 276, No. 276, 2004, pp. 47-52.
- Chen, C., & Wang, J., Influence of metal ionic characteristics on their biosotion capacity by *Saccharommyces cerevisiae*., *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 74, No. 4, 2007, pp. 911-917.
- 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.
- 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.
- Lavado, C., Sun, M., & Bendezú, S., Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con acido fosfórico., *Revista de la Sociedad Química del Perú*., Vol. 76, No. 2, 2010, pp. 165-178.
- Prieto, J.O., y Lestayo, J.A., Adsorción de colorantes en adsorbentes de base silícica., Editorial Académica Española, Madrid, 2017, pp. 61-68.
- Prieto, J.O., Gehan, N., Pérez, A., Martínez, E., & Enríquez, M., Adsorción de Cadmio desde soluciones acuosas en carbón activado de bagazo de Caña de Azúcar variedad Roxa., *Centro Azúcar*, Vol. 47, No. 1, 2020, pp. 90-99.
- Reinoso, R.F., El carbón activado en procesos de descontaminación., Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, España, 2002, pp. 20-24.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A., & Moreno-Castilla C., Bioadsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions., *Carbon*, No. 41, 2003, pp. 323-330.
- Sharma, B., & Janveja, B., A study on removal of Congo Red dye from the effluents of textile industry using rice husk carbon activated by steam., *Rasayan Journal of Chemistry*, Vol. 1, No. 4, 2008, pp. 936-942.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran que no existen conflictos de interés.

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES

- Dr.C. Julio Omar Prieto García. Conducción experimental de todo el trabajo, así como escritura y corrección del artículo.
- Lic. Ariel Pérez Leiva. Realizó la búsqueda bibliográfica.
- Dr.C. Alfredo E. Curbelo Sánchez. Participó en la búsqueda bibliográfica y discusión de resultados.
- Téc. Mixary Enríquez García. Trabajó en la obtención de los carbones.
- Téc. Ángel Mollineda Trujillo. Trabajó en la determinación de concentraciones.