

ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE IONES CD (II) MEDIANTE CARBÓN OBTENIDO A PARTIR DE BAMBÚ.

J.O. Prieto García¹, B. Bucki Wasserman², J.O. Prieto Entenza, M. Treto Suarez y A. Mollineda Trujillo

¹Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba.
Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - email: omarpg@uclv.edu.cu

²GESE, Facultad Regional del Neuquén, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huinca, 8318, Neuquén, Argentina.
Teléfono: (+54) 299 4963292 – Fax: (+54) 299 4960510 - Email: ingbucki@fibertel.com.ar

RESUMEN: Los carbones activados son utilizados en aplicaciones industriales, entre la cual se destaca la eliminación de contaminantes. En este trabajo, se estudia la preparación de carbones activados a partir del uso de bambú como precursor. La preparación se efectúa mediante procesos químicos con ácido fosfórico (1 y 0.6 mol/L) a diferentes temperaturas (800 y 600°C). Los adsorbentes obtenidos se evalúan mediante su capacidad de decoloración de soluciones de azul de metileno. El producto escogido se somete a una serie de ensayos químicos y físicos para su caracterización para ser utilizado como adsorbente de iones Cd²⁺. Desde el punto de vista cinético el proceso responde al mecanismo de Elovich donde su factor difusional es determinante. El modelo de Freundlich es satisfactorio para explicar la termodinámica del proceso de adsorción.

Palabras claves: carbón, activación química, adsorción, cadmio

INTRODUCCIÓN

Los últimos años han permitido el desarrollo de métodos para la obtención de carbón dada su 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 (Arriagada 1999; Bahrtón, 1998; Villegas et al. 2002). 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 en otros usos (Reinoso, 2002).

Las propiedades adsorbentes de los carbones pueden ser utilizadas para la eliminación de metales pesados potencialmente tóxicos como el cadmio.

Como consecuencia de lo planteado, el objetivo de este trabajo es la obtención de carbón activado con buenas propiedades de adsorción a partir de bambú, recurso renovable de disponibilidad en todo el continente americano, en especial en Centro y Sudamérica como así también en todo el sistema insular de Centroamérica, que permita la eliminación de iones Cd (II) en soluciones acuosas.

MATERIALES Y MÉTODOS

La preparación del carbón se lleva a cabo utilizando bambú previamente secado, molido y tamizado para la obtención de una granulometría adecuada mediante procesos químicos con ácido fosfórico (1 y 0.6 mol/L) a diferentes temperaturas (800 y 600°C). Los adsorbentes obtenidos se evalúan mediante su capacidad de decoloración de soluciones de azul de metileno. 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 (%) y pH.



Fotografías 1. a) Muestras de bambú estudiadas.

b) Muestras de carbón activado de bambú.

El análisis de los resultados de la caracterización del precursor así como la de los carbones activados obtenidos a partir del bambú permite la optimización de las condiciones operacionales a fin de obtener un producto con el máximo poder adsorbente mediante el auxilio del análisis estadístico correspondiente. En la Figura 2 se presenta una imagen de los productos sintetizados. Asimismo, en la Tabla 1 se presentan los resultados de los rendimientos, conversiones pH y densidades aparente durante al activación del bambú con vapor de agua. Puede apreciarse que como tendencia de la densidad aparente y el rendimiento disminuyen al aumentar el tiempo y la temperatura de carbonización.

Para la obtención de los carbones activados el material fue previamente secado, molido y tamizado, hasta obtener una granulometría adecuada (0.8 - 2mm). Se tomó una masa conocida del precursor y se impregnó con soluciones de diferentes concentraciones de ácido fosfórico (30 - 50% p/p) durante toda la noche. La carbonización del precursor impregnado se llevó a una velocidad de calentamiento de 5° C / min. en reactor de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, calefaccionado eléctricamente a diferentes temperaturas (300 - 800° C). Una vez alcanzada la temperatura deseada se continuó con el tratamiento térmico durante tiempos de carbonización de 60 ó 120 min. Se enfrió la muestra en el reactor y se lavó con agua caliente hasta obtener un pH entre 6.5 y 7; finalmente el producto se secó a 120° C. Para evaluar la influencia simultánea de las condiciones operacionales (temperatura, tiempo y concentración) sobre la preparación de carbones activados mediante activación química de recursos agrícolas de ácido fosfórico) y determinar con ello las expresiones matemáticas que describían el proceso estudiado, se empleó un diseño de experimentos 2³. (Villegas et al., 2001)

La caracterización química de las muestras, los productos sólidos de la pirólisis y carbones activados preparados a partir de ellas, se realizaron mediante análisis próximo y elemental según normas ASTM. Asimismo, se determinó la densidad aparente y el pH de cada uno de los productos preparados mediante técnicas tradicionales.

El método empleado para valorar el poder adsorbente fue la determinación de la curva cinética de la decoloración de una disolución standard de azul de metileno en contacto con el adsorbente evaluado mediante fotocolorimetría, con el auxilio de espectrofotómetro SPEKOL 11, a una longitud de onda de 660 µm. Para ello se pesó 0.1 g de carbón activado y se puso en contacto con una solución standard de azul de metileno al 0.00075%, previamente determinada su absorbancia. Para comparar la eficiencia de la adsorción de carbones activados obtenidos bajo diferentes condiciones, se realizó la comparación de las constantes de velocidad del proceso de adsorción, dicha velocidad de decoloración de una solución standard de azul de metileno es un indicador muy representativo, y puede expresarse como una reacción de primer orden según:

$$dx / dt = k'_{abs} * \alpha$$

donde:

dx / dt : es la velocidad del proceso de adsorción;

k'_{abs} : es la constante cinética aparente del proceso de adsorción;

α : es la concentración residual del adsorbato.

La caracterización se complementó con la determinación de los índices de azul de metileno y de yodo, los cuales dan una estimación bastante precisa del área superficial interna del carbón activado.

Una vez caracterizada la fracción se estudia la cinética de adsorción de iones Cd²⁺ mediante la técnica de absorción atómica empleando el espectrofotómetro Perkin Elmer 372 y se aplican diferentes modelos: seudo primer orden, seudosegundo orden, Elovich y modelo difusional, mediante las siguientes expresiones:

Modelo de seudo primer orden

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{1}$$

Modelo de seudo segundo orden

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \tag{2}$$

Modelo de Elovich

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \tag{3}$$

Modelo de difusión intrapartícula

$$q_t = k_d t^{1/2} \tag{4}$$

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 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 adsorción inicial (mg/g min)

β = constante de desorción (g/mg)

Para la realización del estudio termodinámico se prepararan 5 soluciones del adsorbato (30 mL) de diferentes concentraciones. Se ponen en contacto con 1.50 gramos del material utilizado como adsorbente y se agita (250 rpm) según el resultado del estudio cinético. Posteriormente se separaran por filtración y se determina la concentración de equilibrio. Se realiza un análisis estadístico a diferentes modelos termodinámicos de adsorción, tales como:

Modelos Termodinámicos:

- 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/cm³.

K: constante, cm³/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

C: la concentración de equilibrio del adsorbato

K: constante para el sistema adsorbato-adsorbente

n: constante

-Modelo de BET:

$$\frac{c_e}{q(c_0 - c_e)} = \frac{1}{q_m K} + K - \frac{1}{q_m K} * \frac{c_e}{c_0} \quad (7)$$

Donde

C_0 : la concentración molar inicial,

q: cantidad de sustancia absorbida por unidad de adsorbente,

q_m : cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente en la monocapa

C_e : concentración molar en equilibrio del soluto en solución,

K: constante relacionada con el calor de adsorción.

- Modelo de Dubinin- Raduskevich;

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

$$E = RT \ln [1 + 1/C_e] \quad (9)$$

Donde

R: 8.314 J/mol K

T: Temperatura absoluta

β : Coeficiente relativo a energía de adsorción

E: Potencial de Polanyi

Modelo Combinado:

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

donde

q cantidad de sustancia absorbida por unidad de adsorbente,

q_m cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente cuando se ha formado una monocapa,

C_f : Concentración final

b: constante

RESULTADOS Y DISCUSION

Las diferentes fracciones se someten a la decoloración de azul de metileno y se escoge la que mas adsorbió que corresponde a 21 g de azul de metileno/100 g de carbón, obtenida a la concentración de 1 mol/L de ácido fosfórico y 600°C de temperatura. Esta fracción presenta los siguientes parámetros físicos y químicos:

Parámetros	Resultados
Densidad aparente por aprisionamiento	0.636 g/mL
Densidad picnométrica	1.337 g/mL
Densidad aparente	0.424 g/mL
Porosidad	68.3 %
Compresibilidad	33.3 %
Factor de forma	0.50
Humedad	9.21 %
Material volátil	24.32 %
Ceniza	14.45 %
Carbón fijo	52.02 %
pH	5.1

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

El estudio cinético permite obtener los siguientes modelos evaluados por los coeficientes de regresión bilineal

Modelos	Ecuaciones	R ²
Seudoprimer orden	$Y=-0.415X+3.3914$	0.8240
Seudosegundo orden	$Y=-0.102X+1.102$	0.7824
Elovich	$Y=6.7801X-1.2862$	0.9017
Modelo difusional	$Y=7.8493X-8.3028$	0.9701

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

Como se aprecia hay dos factores importantes en la adsorción de iones Cd (II) en soluciones acuosas utilizando carbón obtenido por activación “química”, una adsorción de tipo química dado el alto coeficiente de correlación del modelo de Elovich con velocidad de sorción inicial de 1.29 mg/g.min y una difusión intrapartícula con una constante de velocidad de difusión intrapartícula de 7.85 mg/g min⁻¹.

Desde el punto de vista termodinámico se ofrecen las ecuaciones e índices de correlaciones lineales obtenidos.

Modelos	Ecuaciones	R ²
Modelo de Langmuir	$Y=55.983X+35.122$	0.9127
Modelo de Freundlich	$Y=-1.409X-1.1542$	0.9819
Modelo de Toth (n=2)	$Y=-2218.9X+560.88$	0.8077
Modelo de Dubinin-Radushkevich	$Y=1E-0.6X-3.4578$	0.9365
Modelo Combinado	$Y=-0.0137X+0.799$	0.9330
Modelo de BET	$Y=7305.5X-6460.8$	0.8410

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

El estudio termodinámico demuestra que el modelo de Freundlich se ajusta a los datos experimentales demostrando que hay una distribución logarítmica de los sitios de adsorción en el carbón para los iones Cd (II).

CONCLUSIONES

1-El bambú es un precursor adecuado para obtener carbones por vía química con moderadas capacidades de adsorción de iones Cd⁺² en soluciones acuosas.

2- Los carbones activados preparados mediante activación química en las condiciones de operación mostraron los mejores resultados con respecto a la adsorción de azul de metileno a la concentración de ácido fosfórico de 1 mol/L y 600°C de temperatura.

2- El análisis estadístico a través de los coeficientes de correlación bilineal permite establecer una adsorción química de los iones Cd⁺² acompañada de un proceso de difusión intrapartícula.

3- El estudio termodinámico demuestra que el modelo de Freundlich es adecuado para explicar la adsorción de los iones Cd⁺² desde soluciones acuosas al carbón obtenido de bambú por activación química.

BIBLIOGRAFIA

Arriaga R., García R., Saavedra G. carbones activados de origen lignocelulósico. Informe de investigaciones. Departamento de Física-química. Universidad de Concepción. Chile. 1999.

Bartho A. Preparation of activated carbon from Wood of Fast Growing Tree Species. Mc Sc Thesis. Royal Institute of Technology. Stockholm. Sweden. 1998

Villegas Aguilar, P.J., Medina Alvarez, B. F., de las Posas del Río, C.E., Bucki Wasserman, B. Preparación de carbones activados granulares mediante activación química de recursos agrícolas. Asades 2001, vol. 5, ISSN 0329 – 5184, Mendoza, Argentina, 2001

Reinoso R. F., Sabio M. M. el carbón activado en procesos de descontaminación. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante. España. 2002

Villegas Aguilar P. J., Medina Alvarez B.F. Production of granular activated coal by controlled gasification of some agricultural resources with steam water. Proceeding of the Sixth APICEU. University Technology Malaysia, Kuala Lumpur. Malaysia. 2002

ABSTRACT

The activated carbons are used in industrial applications, among which stresses the elimination of pollutants. In this paper, we study the preparation of activated carbons from the use of bamboo as a precursor. The preparation is carried out through chemicals processes with phosphoric acid (1 and 0.6 mol / L) at different temperatures (800 to 600 C). The adsorbents obtained were evaluated by their ability to bleaching of methylene blue solutions. The chosen product is subjected to a series of chemical and physical tests for its characterization for use as sorbent for Cd²⁺ ions. From the kinetic point of view the process responds to the Elovich mechanism where the diffusional factor is decisive. The Freundlich model is satisfactory to explain the thermodynamics of the adsorptive process.

Keywords: carbons or coals, “chemical” activation, adsorption, cadmium