

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS CINÉTICOS Y DIFUSIVOS EN LA ADSORCIÓN DE Cu (II) EN CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

RESEARCH OF KINETIC AND DIFFUSIVE MECHANISMS IN THE ADSORPTION OF Cu (II) IN SUGAR CANE BAGASSE ASH

Julio Omar Prieto García ^{1*}, Esneider Rodríguez Suárez ² y Ángel Mollineda Trujillo ³

¹ Departamento Licenciatura en Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuani km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

² Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Eduardo Mondlane. Avenida de Francia. Maputo, Mozambique.

³ Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP). Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas. Carretera a Camajuani km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Mayo 4, 2016; Revisado: Mayo 16, 2016; Aceptado: Junio 21, 2016

RESUMEN

Se realiza un estudio cinético y difusivo de la adsorción de iones Cu (II) en ceniza de bagazo de caña de azúcar. Los resultados demuestran que el modelo cinético de segundo orden ajusta de mejor manera los datos experimentales que el modelo cinético de primer orden y Elovich. El estudio de los mecanismos difusivos muestra que la difusión en la película líquida y en los microporos del adsorbente son los que prevalecen en el fenómeno de adsorción.

Palabras claves: mecanismos, difusión, ceniza

ABSTRACT

In this paper a kinetic and diffusive study regarding adsorption of ions Cu (II) on a sample of sugar cane bagasse ash is made. The results show that the second-order kinetic model better adjusts the experimental data than the Elovich and first-order kinetic model. The diffusive mechanism study shows that the diffusion in the liquid pellicle and in the micro-pores of the adsorbent prevail in the adsorption phenomenon.

Key words: mechanisms, diffusion, ash.

Copyright © 2016. 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

1. INTRODUCCIÓN

La velocidad global de adsorción en un adsorbente en solución acuosa debe considerar tres etapas que ocurren simultáneamente, las cuales son: la difusión en la película de líquido que rodea la partícula sólida, difusión intrapartícula y la adsorción en un sitio activo dentro de los poros. La difusión intrapartícula puede ocurrir por dos mecanismos, difusión en el volumen del poro y difusión superficial, aunque pueden ocurrir simultáneamente (Leyva-Ramos y Geankoplis, 1994).

Varios modelos han sido formulados para interpretar los procesos difusivos en diversos materiales. Estos modelos han sido desarrollados suponiendo que el transporte externo de masa, la difusión intrapartícula o la adsorción en un sitio activo o una combinación de ellos son las etapas controlantes de la velocidad global de adsorción. Por ejemplo, en los modelos cinéticos se considera que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del soluto sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente y se desprecia la difusión intrapartícula y el transporte externo de masa (Lagergren, 1898) (Srivastava et al., 2006).

A diferencia de los modelos cinéticos, los modelos difusionales toman en cuenta las tres etapas mencionadas anteriormente. Su limitación está en el uso de ecuaciones diferenciales parciales. Esto explica el uso de los modelos cinéticos. Por esta razón, la mayoría de los autores se han declinado por el uso de modelos cinéticos que sólo involucran la resolución de una ecuación diferencial ordinaria (Leyva-Ramos et al., 2010) (Spynskyy et al., 2006) (Azizian, 2004).

El problema a tratar en el presente trabajo es validar el mecanismo de adsorción de iones Cu (II) en solución acuosa en un adsorbente de base silícica como la ceniza de bagazo de caña de azúcar.

El objetivo de la investigación es determinar el modelo difusivo y cinético que explique la adsorción de los iones Cu (II) en soluciones modélicas acuosas en ceniza de bagazo de caña de azúcar variedad roxa N-19 mozambicana.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Metodología para el estudio de los mecanismos cinéticos y difusivos de la adsorción.

Se ponen en contacto 0,2 g ceniza de bagazo de caña de azúcar con 50 mL de una disolución acuosa de Cu^{2+} en solución acuosa con concentración conocida mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA). Se ponen en contacto la solución con la ceniza de bagazo de caña de azúcar y se determina el tiempo en que se obtiene la máxima adsorción. Se filtran y se determina la concentración final por EAA. Se evalúan los resultados por los modelos difusivos de adsorción.

2.2. Modelos cinéticos utilizados.

Seudo primer orden (SPO)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (2)$$

Seudo segundo orden (SSO)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4)$$

$$h_2 = q_e^2 k_2 \quad (5)$$

Modelo de Elovich (E)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (6)$$

Donde:

q_e : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g).

q_t : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g)

t : tiempo (min).

k_1 : constante de velocidad de adsorción de seudo primer orden (min^{-1}).

$t_{1/2}$: tiempo de vida medio (min).

h_2 : velocidad inicial de adsorción (mg/g min).

k_2 : constante de velocidad inicial de adsorción de seudo segundo orden (g /mg min).

α : constante de desorción (mg/g).

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

2.3. Modelos difusivos utilizados.

Difusión intrapartícula (DI)

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (7)$$

Difusión en los poros según la ecuación de Bangham.

$$\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{mk_o}{2.303V} \right) + \alpha \log t \quad (8)$$

Difusión en la película líquida (DPL)

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_{fq} t + C \quad (9)$$

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_d = constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg/g s^{1/2})

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

β = constante de desorción (mg/g)

C_e = concentración del soluto en el equilibrio (mg/L)

m = masa de adsorbente (g)

λ y k_o = constantes del sistema de Bangham

k_{fq} = constante de velocidad de difusión en la película del líquido (s⁻¹)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio cinético de la adsorción del $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Al evaluar los modelos cinéticos, como indica la Tabla 1, el que presenta mayor coeficiente de ajuste bilineal es el modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 1. Coeficientes de correlación de los modelos cinéticos de adsorción

<i>Modelos</i>	<i>R²</i>
SPO	0,9316
SSO	0,9995
E	0,9257

Los resultados de la evaluación de los modelos cinéticos demuestran que la adsorción de los iones $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ tiene naturaleza física, dado el mecanismo de pseudo segundo orden. El ion en cuestión es adsorbido en dos puntos del adsorbente, lo cual es favorecido por el efecto Jahn-Teller de distorsión de la estructura octaédrica del complejo acuoso. Según este efecto el ion se encuentra situado en el centro de un campo octaédrico de ligandos, en este caso moléculas de agua. La estructura electrónica es d^9 y por ello presenta una discontinuidad espacial en los orbitales degenerados e_g . Este octaedro se tiene que distorsionar y no permanecer en estado de equilibrio perfecto. Los orbitales e_g presenta un orbital lleno y el otro semilleno. Lo anterior implica que los dos orbitales situados sobre el eje Z están menos apantallados de la atracción del ion central que los cuatro ligandos del plano XY. Lo anterior implica que el octaedro se alarga según el eje Z, implicando desdoblamiento energético de dichos orbitales. Los orbitales e_g se desdoblan de tal forma que uno aumenta la energía y el otro la disminuye al cumplir la regla del centro de gravedad o desdoblamiento conservativo (Pérez-Marín y col., 1976). La constante de velocidad inicial de adsorción de pseudo segundo orden es 0,0023 g /mg min (k_2). El tiempo de vida media del proceso cinético es 21,63 min y la velocidad inicial de adsorción es 0,83 mg/g min. Es de destacar que el bajo coeficiente de correlación bilineal del mecanismo de Elovich responde a una interacción de tipo química poco relevante. Este modelo responde a la formación de enlaces entre el sorbato y la superficie con transferencia de electrones en la formación de dichos enlaces, posee alto calor de adsorción, altamente específica, se presenta en monocapa siendo un proceso irreversible (Rodrigues et al., 1989). Un estudio interesante que

refleja la no correspondencia al modelo de Elovich está referido a la adsorción del colorante Rojo 40 sobre tuza de maíz (Figueroa y col., 2015). El bajo valor del coeficiente de correlación bilineal para el mecanismo de pseudo primer grado responde a que es casi nula la probabilidad del ion de interactuar por un punto de la superficie del adsorbente.

3.2. Estudio difusivo de la adsorción del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Los resultados de la evaluación de los modelos difusivos se muestran en la Tabla 2, donde se percibe que el de difusión intrapartícula, unida a la difusión en los poros ocurren y determinan la adsorción de los iones $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, lo que responde positivamente con un elevado coeficiente de correlación bilineal.

Tabla 2. Coeficientes de correlación de los modelos difusivos de adsorción.

Modelos	R²
DI	0,9786
DPL	0,9139
D _{poros}	0,9780

El valor de la constante de velocidad de difusión intrapartícula $k = -1,665\text{mg/g min}^{1/2}$. Las constantes de Bangham $\alpha=0,4921$ y $k_0=0,0429$, que son iguales, a la pendiente y el intercepto de la recta obtenida de la ecuación (8), respectivamente. El modelo de Bangham responde a una difusión en los microporos de la ceniza de bagazo de caña de azúcar. O sea si el doble logaritmo puede modelar los datos experimentales significa que la que la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente es la fase que controla la velocidad de adsorción. Este modelo ha sido emplead en diferentes estudios de adsorción con variados adsorbentes de origen orgánico e inorgánico (Gómez y col., 2013).

4. CONCLUSIONES

1. El modelo de pseudo segundo orden denota la adsorción física del ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en el sistema heterogéneo de masa solución acuosa y ceniza de bagazo de caña de azúcar.
2. Según los coeficientes de correlación bilineal, los iones $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ muestran tendencia a una difusión en la película de líquido y una difusión en los poros de la ceniza de bagazo de caña de azúcar.

REFERENCIAS

- Azizian, S., Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis., Journal Colloid and Interface Science, Vol. 276, 2004, pp.47-52.
- Figueroa, D., Moreno, A., y Hormaza, A., Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz., Revista Ingenieras Universidad de Medellín, Vol. 1, No 26, 2015, pp. 105-120.

- Gómez Rengifo, V., Velásquez Jiménez, J., y Quintana Marín, G., Lignina como adsorbente de metales pesados: Revisión del estado del arte., *Revista Investigación Aplicada*, Vol. 7, No. 2, 2013, pp. 74-85.
- Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, Vol.24, No. 4, 1898, pp.1-39.
- Leyva-Ramos, R., and Geankoplis, C.J., Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion, *Canadian Journal Chemical Engineering*, Vol. 72, 1994, pp. 262-271.
- Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon., *Chemical Engineering Journal*, Vol.165, 2010, pp.133-136
- Pérez-Marín, L., Pereyra Simo, J., Area Arrondo, O., y López Alemán, J., *Química Inorgánica de compuestos complejos.*, Editorial Pueblo y Educación, 1976, pp. 71-73
- Rodrigues, A.E., Le Van, M.D., and Tondeur, D., *Adsorption: Science and Technology*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1989, pp. 539.
- Spynskyy, M., Myroslav, R. and Buszewski, B., Study of selection mechanism of heavy metal (Pb (II), Cu (II), Ni (II) and Cd (II)) adsorption in clinoptilolite., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 304, No. 1, 2006, pp. 21-28.
- Srivastava, V.C., Mall, I.D., Mishra, I.M., Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash., *Chemical Engineering Journal*, Vol.117, No.1, 2006, pp.79-91.