

## Estudio fisicoquímico de la adsorción de azul de metileno en aserrín de pino

Víctor Becerril Estrada, Kevin Villasana Herrera y Aurora Ramos Mejía\*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

\*E-mail: armej@unam.mx

Recibido 22 de febrero 2015, Aceptado 14 de mayo 2015

### Resumen

Los estudios de adsorción se realizaron en aserrín de pino y en un adsorbente convencional (carbón activado), con el fin de comparar su eficiencia de adsorción. En la primera parte del trabajo, los datos experimentales se trataron con los modelos de Langmuir y Freundlich, para determinar cuál es el proceso por el cual se forma la monocapa de colorante sobre el adsorbente. Posteriormente se utilizaron dos modelos cinéticos, el de Lagergren o pseudo primer orden, y el de pseudo segundo orden. Con esto se determinaron constantes de rapidez y pasos limitantes de velocidad de adsorción. Se continúa con el modelo de difusión intrapartícula, el cual describe el mecanismo de difusión en la adsorción de colorante en el adsorbente. Por último, para saber de qué manera afecta la temperatura al proceso de adsorción, se realizó un estudio termodinámico con el uso de la ecuación de Van't Hoff.

**Palabras clave:** adsorción, azul de metileno, contaminación, tratamiento, aserrín.

### Abstract

The adsorption studies were carried out in pine sawdust and a conventional adsorbent (activated charcoal), to compare the competitiveness of each material in the adsorption process. In first place, the experimental data were treated using Langmuir and Freundlich models, to determinate what is the process by which the dye monolayer on the adsorbent is formed. Two kinetic models were performed: Lagergren of pseudo first order, and pseudo second order. With this, the constants and limiting steps were determined. The mechanism of diffusion in the adsorption of dye on the adsorbent was described with the intraparticle diffusion model. Finally, to know how temperature affects the adsorption process, it was made a thermodynamic study using the Van't Hoff equation.

**Keywords:** Adsorption, methylene blue, contamination, treatment, sawdust.

### 1. Introducción

En la actualidad la sociedad desecha una amplia gama de contaminantes ambientales, desde los desechos domésticos hasta los comerciales e industriales, provocando que se afecten inevitablemente los recursos ambientales. Un ejemplo es la industria textil, cuyos efluentes son altamente peligrosos por el uso de colorantes sintéticos, sustancias alcalinas y aditivos [1]. Estos últimos, que pueden ser no tóxicos, tienen una gran persistencia en el ambiente y, junto con los colorantes, pueden llegar a suprimir los procesos fotosintéticos de diversos organismos [2,3].

A pesar de que en nuestro país se proponen tratamientos de coagulación, floculación, precipitación, filtración u oxidación [4], se carece de una clasificación y regulación estricta de dichos contaminantes [5]. Por otro lado, dichos métodos de eliminación no siempre son útiles debido a que se pueden generar productos secundarios altamente tóxicos por oxidaciones o reducciones parciales [6].

En este trabajo el principal interés es el proceso unitario de adsorción de colorantes. El proceso de adsorción es el resultado de la remoción de una especie en solución (llamada adsorbato) cuando entra en contacto con la superficie de un adsorbente [7,8]. Los métodos de

adsorción generalmente se hacen con carbón activado, adsorbente de gran eficiencia pero de alto costo. Es por ello que se propone el aserrín de pino como adsorbente, pues al tener una superficie porosa y ser de fácil acceso, contribuye a que el proceso sea de bajo costo. Se trabajó con azul de metileno (AM) como colorante, el cual es utilizado en la industria y tiene efectos negativos en la salud. Deforma los glóbulos rojos y modifica la hemoglobina, inhibiendo el transporte de oxígeno a los tejidos [9].

Se realizan estudios sobre el proceso de adsorción con modelos de isothermas, cinéticos y de difusión intrapartícula. Con base a los resultados sobre aserrín y carbón activado se establece la eficiencia del material propuesto para la adsorción de AM.

### 2. Parte experimental

Se agregó aserrín de pino en cantidades conocidas y de tamaño de partícula limitado por tamizado, a una disolución acuosa de AM. También se establecieron condiciones de agitación y temperatura controladas para hacer un seguimiento de la concentración del colorante en ciertos intervalos de tiempo. La concentración de AM se determinó por espectrofotometría, y las curvas de calibración se realizaron usando el espectrofotómetro Thermo Spectronic 200E (Shanghai, China).



Se utilizaron dos tamaños de partícula de aserrín, los cuales se denominarán como AP y AG en el texto. Los tamaños, que se determinaron por tamizado, son los siguientes:

$$\text{AP: } (0.02-0.36) \text{ cm}^2$$

$$\text{AG: } (0.64-1.69) \text{ cm}^2$$

#### Tratamiento de datos

El porcentaje de adsorción de AM fue calculado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) 100 \quad (1)$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  corresponde a la concentración inicial y final de AM en mg/L.

Una isoterma de adsorción es la relación general entre la cantidad de especies adsorbidas en la superficie del adsorbente como función de la concentración de dichas especies a una temperatura constante. Los modelos de Freundlich y Langmuir asumen la formación de una monocapa del colorante sobre el adsorbente cuando el proceso llega al equilibrio. Sin embargo Freundlich, a diferencia de Langmuir, asume que los sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción son distintos entre ellos, es decir, se tiene una superficie heterogénea.

De acuerdo al modelo de Langmuir, el límite de capacidad del adsorbente (una vez formada la monocapa) [10] se puede expresar matemáticamente de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Donde  $q_e$  es el coeficiente de adsorción de colorante por gramo de adsorbente [ $\text{mg g}^{-1}$ ], el cual generalmente crece al aumentar la concentración de la disolución.  $C_e$  es la concentración de la disolución al equilibrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $q_m$  es la cantidad necesaria de adsorbato por unidad de adsorbente para formar la monocapa en el sistema [ $\text{mg g}^{-1}$ ]. Por último,  $K_L$  [ $\text{L mg}^{-1}$ ] es una constante que relaciona la fuerza de interacción entre el adsorbato y la superficie.

De manera lineal es posible expresarla de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

Por otro lado, el modelo de Freundlich se rige por la siguiente ecuación empírica:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

Mientras que de manera lineal se expresa como:

$$\log q_e = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Donde  $K_F$  [ $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$ ] es la constante de adsorción, mientras que la constante  $n$  determina la heterogeneidad de la superficie de adsorción [6,10], la  $q_e$  se entiende igual que en el modelo anterior.

Para conocer el mecanismo cinético del proceso de adsorción, se tomaron los datos de concentración de disolución en función del tiempo. Los parámetros cinéticos se conocen a partir de los modelos de pseudo primer y segundo orden, diseñados para sistemas sólido-líquido [11,12]. Para el primer caso se asume que la rapidez de adsorción del soluto con el tiempo puede provocar cambios en la capacidad de adsorción del adsorbente. Matemáticamente se expresa de la siguiente manera:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Donde  $k_1$  [ $\text{s}^{-1}$ ] es la constante de rapidez en el equilibrio de una adsorción de primer orden. De manera lineal se puede expresar:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

En el modelo de pseudo segundo orden se asume que el paso limitante está determinado por las fuerzas de atracción entre el colorante y el adsorbente [6,13]. La expresión matemática es:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

En su forma lineal se expresa:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

Donde  $k_2$  es la constante de rapidez [ $\text{g mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] y  $q_e$  es la cantidad adsorbida en el adsorbente al equilibrio [ $\text{mg g}^{-1}$ ].

Para describir el mecanismo de difusión en la adsorción de AM en aserrín, se plantea el modelo de difusión intrapartícula, desarrollado por Weber y Morris [14,15]. De acuerdo a la relación planteada en la ecuación 10, el comportamiento puede ser lineal pasando por el origen, lo cual significa que todo el proceso es controlado únicamente por la difusión intrapartícula. Sin embargo, cuando se presentan varias zonas lineales, se pueden presentar distintas etapas, por ejemplo: el transporte de la partícula hacia la superficie externa del adsorbente; la difusión de partícula hacia las capas internas en adsorbentes porosos, la cual depende de la fuerza de interacción del adsorbato con la superficie del adsorbente;

y por último, la que corresponde a una disminución en la difusión intrapartícula, debido a la baja concentración del adsorbato en la disolución [14-17]. La expresión matemática es:

$$q_t = k_{in}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (10)$$

Donde  $q_t$  es la cantidad de AM adsorbido por unidad de masa de aserrín en función del tiempo [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $k_{in}$  (constante de difusión) es un parámetro de rapidez de difusión intrapartícula [ $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1/2}$ ],  $t$  es el tiempo transcurrido [s] y  $C$  es una constante ligada al grosor de la capa límite [ $\text{mg g}^{-1}$ ], es decir, a mayor valor de  $C$  mayor es la capacidad de adsorción de la capa límite (capa externa [13]).

Con la ecuación de Van't Hoff se determinaron los parámetros termodinámicos  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  del sistema [18]:

$$K_{id} = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{id} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H + T\Delta S \quad (13)$$

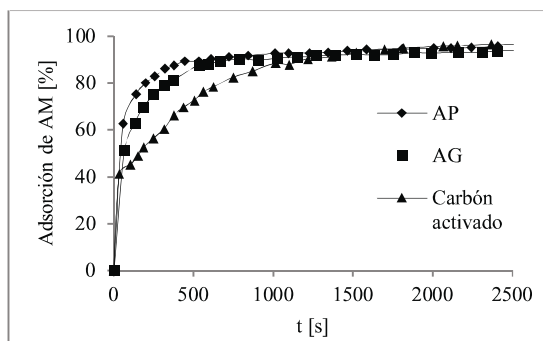
$$\ln K_{id} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Donde  $K_{id}$  es el coeficiente de distribución,  $T$  [K] la temperatura y  $R$  la constante universal de los gases.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Porcentaje de adsorción y tamaño de partícula de aserrín

En la Figura 1 se graficó el porcentaje de adsorción de la ecuación 1 con respecto al tiempo. Se observa que cuando se trabaja a menor tamaño de partícula de aserrín, el proceso de adsorción llega al equilibrio en un menor tiempo. Por otro lado, se tiene un porcentaje de adsorción de AM del 96.17 % con carbón activado, 93.77 % con AG, y un 95.43 % con AP. La cantidad de AM removida es muy alta, obteniéndose mayor eficiencia cuando la disolución se trata con AP. El porcentaje de adsorción es comparable al obtenido con carbón activado.



**Figura 1.** Gráfico del porcentaje de adsorción de AM respecto al tiempo, utilizando 2 g de AP y AG y 0.2 g de carbón activado. La concentración inicial de AM fue de 8 mg/L.

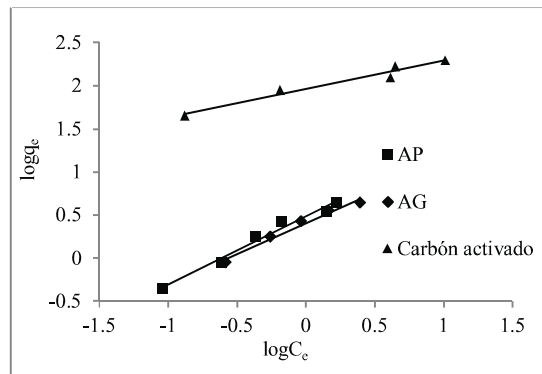
#### 3.2 Estudio de isotermas

De acuerdo a los coeficientes de correlación obtenidos, como se muestran en la Tabla 1, se observa que el modelo que mejor describe la adsorción del sistema estudiado es el de Freundlich.

Tabla 1. Coeficientes de correlación y parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para cada adsorbente.

Adsorbente	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$ [L mg <sup>-1</sup> ]	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$K_F$ [(mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup> ]	$n$	$R^2$
AG	0.44	8.65	0.958	2.543	1.39	<b>0.976</b>
AP	0.55	8.79	0.855	3.051	1.26	<b>0.979</b>
Carbón activado	0.93	207.31	0.947	91.717	3.01	<b>0.962</b>

Para obtener los parámetros de la Tabla 1 se expresaron las ecuaciones de manera lineal de cada modelo (ecuación 3 y 5). La  $K_F$  del modelo de Freundlich aumenta a medida que hay una mayor adsorción. De acuerdo a lo anterior y con base a los resultados obtenidos, el sistema con carbón activado es el más heterogéneo y favorable, siguiendo el del aserrín. Cualitativamente, en la Figura 2, se observa que la pendiente en la recta es menor cuanto mayor sea la heterogeneidad del adsorbente.



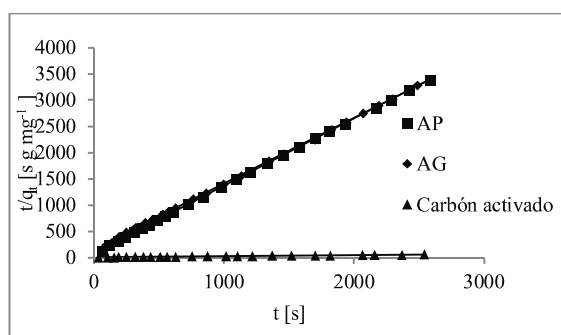
**Figura 2.** Representación lineal de la isoterma de Freundlich para AP, AG y carbón activado.

#### 3.3 Estudio cinético

De acuerdo a los coeficientes  $R^2$  de la Tabla 2, se observó que el mejor modelo para describir el sistema es el de pseudo segundo orden, tanto para el aserrín como para el carbón activado.

**Tabla 2.** Parámetros cinéticos de pseudo primer y segundo orden de la adsorción del colorante en 1 g de AP y AG y 0.02 g de carbón activado.

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	$k_1$ [s <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$k_2$ [g mg <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$R^2$
AG	0.000 2	0.403 2	0.96 8	0.010 8	0.796 4	<b>0.99</b> <b>9</b>
AP	0.002 3	0.275 9	0.93 3	0.021 1	0.775 4	<b>0.99</b> <b>9</b>
Carbón activado	0.002 3	35.03	0.97 1	0.000 1	46.42 8	<b>0.99</b> <b>8</b>

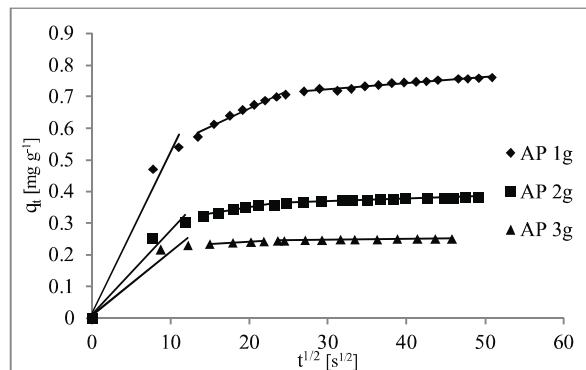


**Figura 3.** Forma lineal del modelo de pseudo segundo orden para AP, AG y carbón activado. La concentración inicial de AM fue de 8 mg/L.

En la misma tabla se observa que la constante de rapidez es menor con el carbón activado que con el aserrín, debido probablemente a que este último ocupa mayor espacio en la disolución, permitiéndole mayor contacto con el colorante. Por otro lado, a medida que se disminuye el tamaño de partícula del aserrín, la constante de rapidez aumenta, ya que los sitios para llevar a cabo la adsorción se encuentran con mayor disponibilidad. Esto confirma lo observado cualitativamente en la Figura 1. Por último, con el parámetro  $q_e$  se observa que el carbón activado adsorbe más colorante que el aserrín por unidad de masa, es decir, aunque el aserrín sea más eficaz, el carbón activado es más eficiente.

### 3.4 Difusión intrapartícula

En la Figura 4 se muestra la comparación de tres cantidades (en gramos) de AP al ser sometidas a la muestra de agua para adsorber AM. Las curvas se pueden interpretar por tres etapas. En la primera, se describe el proceso de adsorción en la superficie externa del aserrín. Como el cambio de concentración es mayor en esta zona, se asume que es un paso rápido. En la segunda etapa predomina la adsorción gradual debida a la difusión intrapartícula, mientras que en la tercera etapa se manifiesta que la difusión del colorante disminuye debido a la baja concentración que queda en la disolución.



**Figura 4.** Modelo de difusión intrapartícula para AP. La concentración inicial de AM fue de 8 mg/L.

Los parámetros obtenidos de dicho modelo se muestran en la Tabla 3. Para una etapa fija, al aumentar la cantidad de adsorbente, la constante de difusión disminuye, pues la concentración inicial del colorante es menor en relación al adsorbente. El proceso de difusión está ligado con los gradientes de concentración que se generan. Así mismo, para una cantidad fija de adsorbente, la constante ya mencionada varía en cada etapa, ya que conforme avanza el proceso, la cantidad de AM disminuye en la disolución, dificultando la difusión intrapartícula. Las  $C$  calculadas son mayores para la cantidad pequeña de adsorbente, pues se saturan más los sitios disponibles en la capa límite. Caso contrario, cuando se ocupa mayor cantidad no se llegan a utilizar todos los sitios disponibles y por ende no se favorece la difusión intrapartícula.

**Tabla 3.** Parámetros del modelo de difusión intrapartícula a diferentes cantidades de AP.

Etapa	Parámetro	AP		
		1 g	2 g	3 g
1	$k_1$ [mg g <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup> ]	0.0512	0.0266	0.0202
	$C_1$ [mg g <sup>-1</sup> ]	0.0170	0.0129	0.0094
	$R_1$	0.969	0.961	0.949
2	$k_2$ [mg g <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup> ]	0.0116	0.0044	0.0013
	$C_2$ [mg g <sup>-1</sup> ]	0.4307	0.2641	0.2152
	$R_2$	0.975	0.927	0.986
3	$k_3$ [mg g <sup>-1</sup> s <sup>1/2</sup> ]	0.0019	0.0008	0.0003
	$C_3$ [mg g <sup>-1</sup> ]	0.6656	0.3455	0.2384
	$R_3$	0.960	0.974	0.952

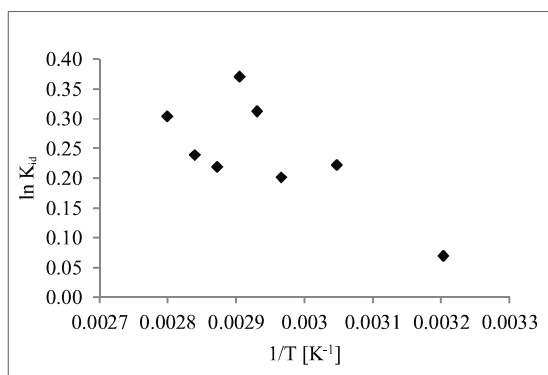
### 3.5 Estudio termodinámico

Al proponer que la temperatura es un factor que influye en la  $K_{id}$  (constante de distribución) de adsorción, se puede esperar que conforme se aumenta dicha variable, la adsorción se verá favorecida. Con la ecuación 14 (ecuación de Van't Hoff) se espera un comportamiento lineal con una pendiente negativa. Sin embargo, aunque el comportamiento obtenido sigue la tendencia esperada, no es suficiente para determinar una recta, como se observa en la Figura 5.

La poca linealidad se atribuye a que al tomar la muestra para determinar la concentración con respecto al tiempo, en el reactor la presión de vapor del disolvente influía directamente en cambios de la concentración, por consiguiente, era muy difícil trabajar a temperaturas muy altas, ya que era más factible perder disolvente y alterar la concentración considerablemente. Por otra parte, en la Tabla 4 se observa que en el intervalo de temperaturas trabajadas, el valor de la  $K_{td}$  se mantiene en el mismo orden de magnitud, el cual es alrededor de uno, además de que no presenta un crecimiento paulatino conforme se aumenta la temperatura. Es decir, en este intervalo no se afecta considerablemente el proceso de adsorción. Este comportamiento impide realizar una regresión lineal en la ecuación de Van't Hoff que permita calcular los parámetros propuestos.

**Tabla 4.** Valores de las constantes de distribución para cada temperatura, así como su  $q_e$  y  $C_e$

$T$ [°C]	$q_e$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$C_e$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$K_{td}$
39	0.712	0.665	1.072
55	0.758	0.607	1.249
64	0.786	0.642	1.223
68	0.817	0.598	1.366
71	0.841	0.580	1.449
75	0.766	0.616	1.244
79	0.759	0.598	1.269
84	0.816	0.602	1.355



**Figura 5.** Representación de la ecuación de Van't Hoff para el proceso de adsorción de AM en 2g AP. La concentración inicial de AM fue de 8 mg/L.

#### 4. Conclusiones

De acuerdo al modelo de Freundlich hay una formación de monocapa en los adsorbentes, además de que los sitios disponibles en la superficie son distintos entre ellos (superficie heterogénea).

El proceso sigue una cinética de pseudo segundo orden. Este proceso es más rápido con aserrín que con carbón

activado, debido al volumen que ocupa en la disolución y la porosidad de éste.

Se observó que hay difusión intrapartícula, es decir, además de adsorberse en la capa externa del aserrín, el colorante también lo hace en las capas internas. Este fenómeno se ve afectado por la concentración del colorante a lo largo del proceso de adsorción.

La temperatura es un factor que puede afectar la cinética del proceso de adsorción; sin embargo, no influye considerablemente en la cantidad de colorante adsorbido. Habría que considerar otras propiedades como pH, presión, control de concentración, disposición del adsorbente o la dinámica del sistema para observar cambios más notables.

#### 5. Agradecimientos

Proyecto PAPIME 200512

Dra. Aurora Ramos Mejía, responsable proyecto PAPIME

Laboratorio 112 de posgrado, Facultad de Química, UNAM

#### 6. Referencias

- Ebrahim, M.; Pirkarami, A. *Sep. and Purif. Tech.* **2013**, 118, 557-566.
- Moreno, A.; Figueroa, D.; Hormaza, A. *Rev. P+L.* **2012**, 7, 9-18.
- Soares, G.; Hrdina, R.; Pessoa, M.; Costa-Ferreira, M. *Proc. Biochem.* **2002**, 37, 581-587.
- Dirección General de Normas: Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. <http://www.economia-noms.gob.mx/> (Último acceso 18 de abril de 2014).
- Dirección General de Normas: Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. <http://www.economia-noms.gob.mx/> (Último acceso 18 de abril de 2014).
- Kumar, M. y Tamilarasan R. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, 1, 1108-1116.
- Ball, D. *Fisicoquímica*; Editorial Thomson: México, **2010**; 783-789.
- Laidler, K.; J. Meiser. 1997. *Fisicoquímica*; Editorial Continental: México, **1997**; 831-836
- Auerbach, S.; Bristol, D.; Peckham, J.; Travlos, G.; Hébert, C.; Chhabra, R. *Food Chem Toxicol.* **2010**, 48, 169-177.
- Dada, A.; Olalekan, A.; Olanfunso, A.; Dada, O. *J. App. Chem.* **2012**, 3, 38-45.
- Ho, Y. *Scientometrics.* **2004**, 59, 1, 171-177.
- Ho, Y. *J. Hazard Mater.* **2006**, 136, 681-689.
- Hidalgo, A. Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis de licenciatura, Universidad Michoacana de San Nicolás, México, Agosto de 2010.

14. Valderrama, C.; Gamisans, X.; Heras, X.; Farrán, A.; Cortina, J. J. *Hazard Material*. **2008**, 157, 386-396.
15. Murillo, Y.; Giraldo, L.; Moreno, J. *Rev. Colomb. Quím.* **2001**, 40, 1, 91-103.
16. Cheung, W.; Szeto, Y.; McKay, G. *Bioresource Technol.* **2007**, 98, 2897-2904.
17. Ofomaja, A. *Bioresource Technol.* **2010**, 101, 5868-5876.
18. Baybars, A.; Cengiz, Ö.; Mustafa, K. *Korean Chem. Soc.* **2012**, 33, 3184-3190.