



PRODUCTION OF ADSORBENT TO LEAVE OF TRASH OF CANE OF SUGAR FOR THE ELIMINATION OF COLORING IN WATERY PHASE

PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES EN FASE ACUOSA

Vargas M. J.*, F. Rozada**,
A. Morán**, A.I. García***

Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad de Pamplona, Tel: 5685303 (ext. 140)**Departamento de Ingeniería Química, INRENA-ESTIA, Universidad de León. Avda Portugal 41, 24007 León, España.

Abstract: Activated carbon prepared from cane sugar bagasse, has been used for the adsorption of methylene blue, Basic Blue 41 and Acid Red 266 from aqueous solution. The adsorption data fit well with the Langmuir and Freundlich isotherm models. The best results were achieved with carbons activated with ZnCl₂

Resumen: En este trabajo se realizaron pruebas de adsorción para tres colorantes diferentes: azul de metileno, Basic Blue 41 y Acid Red 266. Se utilizó como material adsorbente carbón activo preparado a partir de bagazo de caña de azúcar. Utilizando como activantes: ácido sulfúrico, ácido ortofosfórico y cloruro de zinc, con este último en dos relaciones diferentes. La pirolisis se realizó al material activado químicamente y además se preparó material sin activación previa para comparar los resultados. El carbón activo se utilizó en pruebas en discontinuo y bajo agitación con los tres colorantes mencionados. Se logra una mayor adsorción en general con todos los carbones activos frente al azul de metileno, excepto para el carbón activo fabricado a partir de bagazo de caña de azúcar activado con cloruro de zinc en relación 1-1, que adsorbe el Basic Blue 41 en gran cantidad; con este carbón activo se obtienen los mejores resultados tanto en las pruebas cinéticas como en las de adsorción.

Keywords: adsorption; Kinetics; Isotherms; Desorption

1. INTRODUCCIÓN

A diario se producen grandes cantidades de desperdicios, tanto en las ciudades como en las zonas rurales. Teniendo en cuenta que la mayor parte de estos residuos son de carácter orgánico, es decir, constituyen la denominada biomasa residual, se puede llegar a comprender el hecho de que las grandes cantidades de residuos que no se aprovechan y contaminan el ambiente puedan constituir un

enorme potencial para la producción de energía y otros tipos de aprovechamiento.

En líneas generales, si se considera de forma conjunta toda la actividad humana, se puede estimar aproximadamente que se producen unas dos toneladas de residuos de todo tipo por habitante y año, con un poder energético de unos 9.000 kW.h/año,





equivalente a unos 800 litros de gasolina. Por otro lado, y con respecto a las basuras urbanas, es de destacar que cerca de la mitad de su peso está constituido por materia orgánica, y su producción media por habitante y año oscila entre los 600 y los 800 kg, con un valor energético de unos 2.500 kW.h/año. Obsérvese que una familia media gasta al año sólo en electricidad unos 3.000 kW.h.

Las principales fuentes de biomasa son:

- Residuos forestales, procedentes de podas, limpiezas y cortas.
- Residuos agrícolas, integrados por restos de podas de cultivos leñosos, paja de cereales, zuros de maíz, restos de cultivos industriales, etc.
- Residuos de industrias agrícolas: residuos de aceituna, cascarilla de arroz, cáscara de frutos secos, restos de industrias envasadoras, etc.
- Residuos de industrias forestales: recortes de madera, serrines, etc.
- Cultivos energéticos, tanto leñosos como herbáceos.
- Productos biodegradables de procedencia agroganadera.
- Efluentes de la industria agroalimentaria.
- Lodos de depuración de aguas residuales.
- Emisiones de gas de vertederos controlados.

Se denomina residuo agrícola a la planta o a la porción de ella cultivada que es preciso separar para obtener el fruto o para facilitar el cultivo propio o posterior.

Existe una gran cantidad de residuos con potencial interés industrial y energético, que localmente pueden tener alguna utilidad, pero cuya eliminación constituye un problema en las labores de explotación agrícola. Esta categoría de residuos se produce principalmente en los siguientes cultivos: cereales y granos, originando pajas, frutales y viñedo, cuya poda anual es una fuente considerable de material combustible. Algunos cultivos industriales, como los textiles y

oleaginosas, que producen como residuo los tallos. En casi todos los países de Latinoamérica y el Caribe se cultiva caña de azúcar, y el azúcar de caña es la materia prima principal con la cual se produce azúcar y el área sembrada sobrepasa los 7 millones de Ha. La producción mundial de azúcar se estima en 130 millones de toneladas al año de las cuales un 73% provienen de la caña de azúcar y el restante de la remolacha. Durante el proceso de producción se generan un gran número de subproductos entre ellos el bagazo de caña.

El estudio de las posibilidades de utilización de cualquier residuo vegetal no solo con fines únicamente energéticos ha tomado auge en los últimos años.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La biomasa usada fue bagazo de caña de azúcar proveniente de las regiones costeras de las provincias de Málaga y Granada (España).

El bagazo de caña también llamado cascarilla o paja de caña se obtiene luego de retirar de los tallos las hojas y prensarlos haciéndolos pasar entre grandes rodillos. De esta manera se extrae el jugo de caña.

Humedad, cenizas y volátiles

Las determinaciones se llevaron a cabo según las Normas UNE 32-019-84, UNE 32-004-84 y UNE 32-001-81.

En este análisis se utilizó un horno mufla TERMOLYNE-48000.

La Tabla 1 muestra las propiedades del bagazo de caña de azúcar utilizado.

Tabla 1 Características composicionales del bagazo de caña de azúcar utilizado

Material	Cenizas %	Volátiles %	Humedad %
Bagazo	6.7	90.78	6.8





Producción de adsorbentes

Después de secarlo a 105°C el material fue activado químicamente. Se utilizaron como activantes: ácido sulfúrico, ácido ortofosfórico y cloruro de zinc, con este último en dos relaciones diferentes. Posteriormente los precursores se pirolizaron hasta la temperatura final de 450°C, con tiempo de residencia de 30 minutos y velocidad de calentamiento de 15°C/min (Figura 1). También se preparó material sin ningún activante para comparar los resultados. La nomenclatura para las activaciones realizadas de muestra en la Tabla 2.

El carbón activo se utilizó en pruebas en discontinuo y bajo agitación con los tres colorantes mencionados. Se usaron matraces con 0.5 g de carbón activo en agitación frente a 100 ml de solución de adsorbato. Se emplearon concentraciones iniciales (C_i) diferentes. La agitación se llevo a cabo a 700 rpm en baño termostatizado a 25°C. [3] y se mantuvo un tiempo suficiente como para alcanzar el equilibrio. Se estimaron por espectrofotometría las concentraciones residuales de adsorbato en disolución (C_e) y de este modo se calcularon las cantidades adsorbidas (q_e). Con el fin de modelizar el equilibrio de adsorción se ajustó los resultados a las isothermas de Freundlich y Langmuir.

Tabla 2 Activaciones realizadas y nomenclatura para el carbón activo obtenido

Agente Activante	Nomenclatura	Relación bagazo-agente activante (peso)
Acido sulfúrico	B _s	10 - 1
Acido ortofosfórico	B _o	10 - 2
Cloruro de zinc	B _{z1}	1-1
Cloruro de zinc	B _{z2}	10-1
Solo pirolizado	B _p	

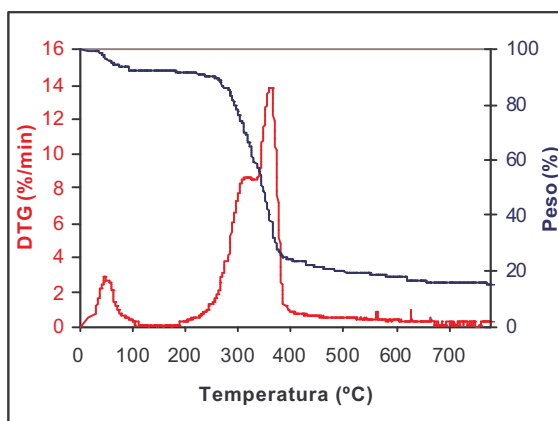


Figura 1 Evolución de peso y velocidad de pérdida de peso del bagazo de caña de azúcar en atmósfera inerte y sometido a una rampa de calentamiento de 15° C/min

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de las cinéticas de adsorción

Las pruebas cinéticas se realizan inicialmente para hallar el tiempo de equilibrio de adsorción (t_{eq}) de cada adsorbato por parte del adsorbente. Se utilizaron 0.5 g de adsorbente con una concentración de 100 mg/l de adsorbato y bajo agitación y en las condiciones predeterminadas (500 rpm y 25°C). Se realizó un seguimiento de la cantidad adsorbida en virtud del tiempo de contacto, y se tomó como tiempo de equilibrio aquel igual al tiempo en que la adsorción suponía el 99% de la máxima lograda.

En la Tabla 3 se resumen los tiempos de equilibrio obtenidos.

Tabla 3 Tiempos de equilibrio (min) para los diferentes carbones activos y los distintos adsorbatos obtenidos en las pruebas de adsorción

Adsorbato	Adsorbente		
	B _{z1}	B _s	B _p
Azul de metileno	90	450	45
Basic Blue 41	90	250	
Acid Red 266	60		





El tiempo de equilibrio más bajo se obtiene para el carbón BP, cuando se usa azul de metileno como adsorbato y al adsorbente en general con menor tiempo en alcanzar el equilibrio es el BZ1, siendo más rápidamente adsorbido el Acid Red 266. Estos tiempos varían dependiendo del tipo de material activante.

Estudio de los parámetros cinéticos

Los resultados obtenidos se ajustaron a modelos cinéticos de 1er y 2º orden y se calcularon las constantes de velocidad (K1 y K2) y las cantidades teóricas adsorbidas (qe cal). [4]. Los resultados obtenidos para el estudio cinético se muestran en las Tabla 4 y 5.

Tabla 4. Tabla resumen para las cinéticas de primer orden. Constantes cinéticas, qe calculadas y ajuste al modelo.

Adto	Ads	qe exp (mg/g)	K _{1, ad} (1/min)	qe calc (mg/g)	R ²
Acid Red	Bz1	21.48	98.1	16.61	0.95
Basic Blue	Bz1	49.69	90.04	52.54	0.99
	Bs	19.97	8.52	11.88	0.89
Azul de met	Bz1	102.23	43.29	62.38	0.93
	Bp	20.65	155.91	2.86	0.98
	Bs	17.44	6.21	11.88	0.99

Tabla 5 Tabla resumen para las cinéticas de segundo orden. Constantes cinéticas, qe calculadas y ajuste al modelo.

Adto	Ads	qe exp (mg/g)	K _{2, ad} *10 ³ (g/mg min)	qe calc (mg/g)	R ²
Acid Red	Bz1	21.48	11.18	22.93	0.99
Basic Blue	Bz1	49.69	2.67	55.25	0.99
	Bs	19.97	3.35	19.88	0.97
Azul de met	Bz1	102.23	1.35	109.89	0.99
	Bp	20.65	181.72	20.74	1.00
	Bs	17.44	1.49	18.51	0.98

De este análisis se concluye que los ajustes a las cinéticas de segundo orden son mejores que los de primer orden, aunque estos también son buenos. Esto se ve claramente con el cálculo del valor de qe al compararlo con su correspondiente qe experimental. Lo anterior indica que los resultados obtenidos se ajustan mejor a un modelo cinético de segundo orden,

lo que implica, según este modelo que la etapa limitante del proceso de adsorción es el mecanismo de unión y no la transferencia de masa desde la disolución a la superficie del adsorbato.

Pruebas de absorción y ajustes a isotermas

Después de realizar el estudio cinético, se determinó las cantidades adsorbidas. Se estudió cada especie partiendo de diferentes concentraciones iniciales y en contacto con una cantidad constante de carbón activo (0.5g).

Se logra una mayor adsorción en general con todos los carbones activos frente a el azul de metileno, excepto para el Bz1, que adsorbe el Basic Blue en gran cantidad, de manera que las concentraciones usadas en la pruebas de adsorción fueron mayores.

En las Tablas 6 y 7 se pueden ver los resultados de los ajustes a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Se puede observar que los ajustes a la isoterma de Langmuir son más adecuados que los ajustes de Freundlich.

Tabla 6 Resultados de los ajustes a las isotermas de Langmuir

Adto	Ads	Ajuste de Langmuir		
		K _L (l/mg)	R _L	R ²
Azul de met	Bz1	0.109	0.00906	0.998
	Bp	0.111	0.00885	0.997
	Bs	0.293	0.00339	1.000
	Bz2	0.451	0.00221	0.999
	Bo	0.269	0.00370	0.995
	Bz1	0.76	0.00131	0.999
Basic Blue 41	Bp	0.15	0.00665	0.994
	Bs	0.032	0.0300	0.998
	Bz2	0.011	0.0769	0.833
Acid Red 266	Bz1	0.137	0.00721	0.998
	Bp	0.018	0.0525	0.818
	Bs	0.0003	0.7448	0.6247
	Bz2	0.0059	0.1435	0.634





Los valores obtenidos para el parámetro RL se encuentran en todos los casos entre 0 y 1, lo cual indica que las isothermas obtenidas son favorables.

Trabajos realizados anteriormente en caracterización de carbones activos presentan también un ajuste adecuado para Langmuir (Calvo et al., 2001; Kadirvelu et al., 2002) y específicamente para material adsorbente preparado a partir de bagazo de caña de azúcar (Peternele et al., 1997).

De esta manera de acuerdo a la teoría, los materiales preparados a partir de bagazo de caña de azúcar presentan una adsorción máxima correspondiente a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente donde la energía de adsorción es constante en toda la superficie.

Tabla 7 Resultados de los ajustes a las isothermas de Freundlich

Adto	Ads	Ajuste de Freundlich		
		K_L (l/mg)	R_L	R^2
Azul de met	Bz1	88.06	5.56	0.919
	Bp	27.53	4.67	0.820
	Bs	22.19	17.21	0.989
	Bz2	32.91	7.66	0.716
	Bo	11.03	9.53	0.852
Basic Blue 41	Bz1	342.03	12.53	0.814
	Bp	41.97	7.09	0.779
	Bs	24.01	16.80	0.918
	Bz2	22.97	16.66	0.112
Acid Red 266	Bz1	36.58	4.21	0.966
	Bp	8.71	36.9	0.009
	Bs	419.55	0.857	0.9952
	Bz2	20.16	2.61	0.288

Como se puede observar en la figura 2 las mayores capacidades de adsorción se obtienen para los carbones activos Bz1 en contacto con cualquiera de los adsorbatos, y

el mayor valor se obtiene con el colorante Basic Blue 41 (526.3 mg/g). El carbón activo Bp arroja también resultados positivos aunque con el Acid Red 266 son bajos.

Esto se puede deber a que el carbón activo Bz1 tiene una gran afinidad con el colorante Basic Blue 41, ya que la adsorción ocurre rápidamente y esto se confirma con los resultados de los parámetros característicos obtenidos en las isothermas de adsorción, donde valores altos de la constante de Langmuir indican una fuerte unión entre el adsorbato y el adsorbente, y de hecho el valor más alto, 0.76 se obtiene para el Basic Blue 41 en contacto con Bz1.

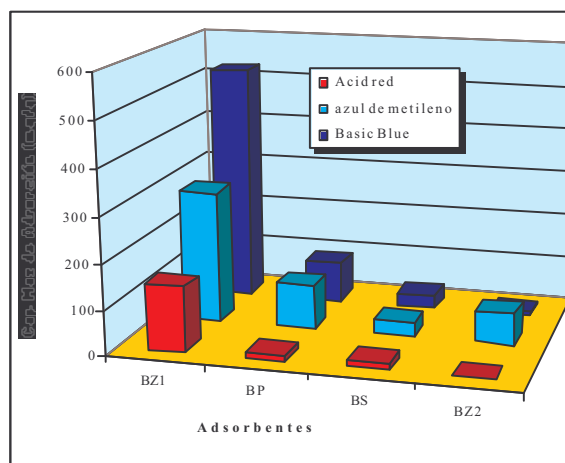


Figura 2 Capacidades de máximas de adsorción

5. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los ensayos realizados y el análisis previo de resultados se extraen las siguientes conclusiones:

· Las mayores capacidades de adsorción se obtienen para los carbones activos fabricados a partir de bagazo de caña de azúcar activados con cloruro de zinc en relación 1-1 en contacto con cualquiera de los adsorbatos, y el mayor valor se obtiene con el colorante Basic Blue 41 con una capacidad máxima de adsorción de 526.3 mg/g.





·El carbón activo preparado a partir de bagazo de caña de azúcar activado con cloruro de zinc en relación 1-1, obtiene los mejores resultados tanto en las pruebas cinéticas como en las de adsorción.

·El carbón activo fabricado a partir de bagazo de caña de azúcar solo pirolizado, muestra resultados positivos con el azul de metileno y el Basic Blue 41 pero no ocurre lo mismo para el Acid Red 266.

·El adsorbato que presentó una eliminación más rápida fue el Acid Red 266 en las pruebas de adsorción en discontinuo, pero se debe tener en cuenta que el Basic Blue 41

presento también un tiempo bajo.

·El comportamiento cinético se ajusta más a un modelo de segundo orden y los resultados de las pruebas de adsorción dejan ver que los ajustes al modelo de Langmuir son los más adecuados.

·A la vista de los resultados se puede concluir que el material adsorbente fabricado a partir de bagazo de caña de azúcar podría ser usado en la adsorción de contaminantes del agua, como es el caso del azul de metileno, el Basic Blue 41 y el Acid Red 266.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALVO, L.F.; OTERO, M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I.; (2001). Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments. *Bioresource technology*, vol 80 (2001), p 143-148.

KADIRVELU, K, NAMASIVAYAM, C., (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*. Vol 7. p 471-478

3. OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L.F.; L.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A.; (2003). Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. *Biochemical engineering journal*, 3678. 1-10.

PETERNELE, W.; WINKLER- HECHENLEITNER, A.; GÓMEZ E. (1999). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*. Vol 68. p 95-100.

ROZADA, F.; CALVO, L.F.; GARCÍA, A.I.; MARTIN-VILLACORTA, J.; OTERO, M.; (2003). Dye adsorption by sewage sludge- based activated carbons in batch and fixed - bed systems. *Bioresource Technology*. Vol . 87, p 221-230.

