

Influencia del pH y la temperatura en la adsorción de fenol en agua utilizando ceniza de bagazo de caña de azúcar

Y. Miguel-Gallo¹, I.L. Rodríguez Rico² y J.O. Prieto García²

¹Laboratorio de Ensayos Ambientales, Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cuba. ²Facultad de Química-Farmacología, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Cuba.

Temperature and pH influence in phenol adsorption from aqueous solution using sugarcane bagasse ash

Influència del pH i la temperatura sobre l'adsorció de fenol en aigua utilitzant cendra de bagàs de canya de sucre

RECEIVED: 1 OCTOBER 2015; REVISED: 5 JANUARY 2016; ACCEPTED: 11 JANUARY 2016

SUMMARY

The removal of the phenol from aqueous solution by adsorption with sugarcane bagasse ash was carried out at different temperatures in this study. The pH range where the maximum percent removal of phenol was reached is 6.85 – 7.09. For the adsorption study in batch systems, the ash was taken directly of the oven of a Sugar Factory, it was prepared and a small quantity was put in contact with aqueous phenol solutions having concentrations between 31.25 and 500 mg/L at pH=7. The experiments at different temperatures show a maximum average value of phenol removal of 62.8 % at 27 °C. The adsorption isotherm model of Langmuir fitted well the experimental data describing the best adsorption process and the higher value for the maximum monolayer adsorption capacity (Q^0) was 142.86 mg/g at 40 °C. All phenol concentrations in the aqueous phase were determined using UV-Visible spectrometry.

Keywords: Adsorption; sugarcane; bagasse ash; phenol; isotherm.

RESUMEN

La remoción del fenol en medio acuoso mediante adsorción con ceniza de bagazo de caña de azúcar, fue llevada a cabo a diferentes temperaturas en este estudio. El rango de pH donde ocurre el máximo por ciento de remoción de fenol es 6,85 - 7,09. Para el estudio de adsorción a batch la ceniza tomada directamente del horno de un Central Azucarero fue preparada y una pequeña cantidad de esta, se puso en contacto con soluciones acuosas de fenol, de concentraciones entre 31,25 y 500 mg/L, a pH 7. Los experimentos a diferentes temperaturas muestran un máximo valor promedio del por ciento de remoción de fenol de 62,8 % a 27

°C. La isoterma del modelo de Langmuir, fue la más apropiada para describir el proceso de adsorción y el mayor valor para la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (Q^0) fue de 142,86 mg/g a 40 °C. Todas las concentraciones de fenol en la fase acuosa fueron determinadas mediante espectrometría UV-Visible.

Palabras clave: Adsorción; caña de azúcar; ceniza de bagazo; fenol; isoterma.

RESUM

La remoció del fenol en un medi aquós mitjançant l'adsorció amb cendra de bagàs de canya de sucre, va ser portada a terme en aquest estudi a diferents temperatures. El rang de pH on te lloc el màxim percentatge de remoció de fenol és 6,85-7,09. Per a l'estudi d'adsorció a *batch* la cendra presa directament del forn d'una Central Sucreira va ser preparada i una petita quantitat d'aquesta, es va posar en contacte amb solucions aquoses de fenol, de concentracions entre 31,25 i 500 mg/L, a pH 7. Els experiments a diferents temperatures mostren un màxim valor mitjà del percentatge de remoció de fenol de 62,8% a 27°C. La isoterma del model de Langmuir, va ser la més apropiada per descriure el procés d'adsorció i el valor més alt per la capacitat màxima d'adsorció en la monocapa (Q^0) va ser de 142,86 mg /g a 40°C. Totes les concentracions de fenol en la fase aquosa van ser determinades mitjançant espectrometria UV-Visible.

Paraules clau: Adsorció; canya de sucre; cendra de bagàs; fenol; isoterma.

*Corresponding autor: yan@ceac.cu

INTRODUCCIÓN

La presencia de una gran diversidad de contaminantes orgánicos en el agua, ha motivado un creciente desarrollo en la investigación de métodos eficaces para su eliminación. Dentro de estos contaminantes se encuentran el fenol y sus derivados los cuales han sido catalogados como sustancias tóxicas por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y por Organización Mundial de la Salud (OMS). Existen en la actualidad métodos que permiten reducir la concentración de fenol, tales como tratamientos biológicos, la adsorción y la oxidación electroquímica; siendo las dos últimas las más empleadas¹.

La adsorción con carbón activado de origen vegetal, ha sido recomendado por la EPA como una de las mejores tecnologías disponibles en la remoción de contaminantes orgánicos²; sin embargo, el alto costo del material, ha motivado la búsqueda de otros recursos adecuados, económicos y disponibles, así como métodos más efectivos para su preparación³.

Las cenizas volantes, la turba, la cáscara de arroz, la madera, el aserrín, el bagazo y el ladrillo carbonizado son algunos de los nuevos adsorbentes usados para los contaminantes orgánicos⁴. La remoción de fenol ha sido estudiada por varios autores utilizando muchos de estos adsorbentes; obteniendo carbón activado preparado a partir de cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar⁵, o utilizando turba, ceniza de carbón mineral, suelo y bentonita⁶.

Las cenizas volantes se pueden considerar como aluminosilicatos y se pueden utilizar como estos⁷. Otra característica que facilita el poder adsorptivo de las mismas es el alto contenido de sílice, óxido de aluminio, óxido de calcio y óxido de hierro, que le permiten tener un comportamiento similar a los materiales zeolíticos, incluso el proceso de convertir la ceniza volante en zeolita cristalina o en geopolímeros amorfos ha sido recientemente un tema a considerar⁸ en diferentes estudios.

Existen varios factores que afectan el fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido, como los son: la naturaleza física del adsorbente (estructura porosa, contenido de cenizas, grupos funcionales), la naturaleza del adsorbato (pKa, grupos funcionales presentes, polaridad, peso molecular y tamaño de molécula) y por último, las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica y la concentración del adsorbato⁹.

En este estudio se ha empleado ceniza de la quema del bagazo de la caña de azúcar en un Central Azucarero de Cuba, con el objetivo de determinar, a través de un estudio en sistemas batch, la capacidad de adsorción de este material para remover el fenol del agua a diferentes temperaturas y determinando la influencia del pH de este proceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó cierta cantidad de ceniza de bagazo de la caña de azúcar directamente de la salida del horno del Central Azucarero, la cual fue tamizada por un tamiz de 1 mm, fracción que fue utilizada en el estudio y fue activada por calentamiento en estufa a 110 °C por 6 h, luego fue puesta a enfriar en desecadora.

Para la determinación analítica del fenol se utilizó el método B de la norma ASTM Designation: D 1783 – 01 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water¹⁰. Se preparó una curva de calibración para el fenol, obteniéndose un $R^2 = 0,999$ con buena linealidad para este estudio, todas las mediciones de fenol se realizaron utilizando un espectrofotómetro GENESYS 10S UV-VIS, Thermo Scientific.

Se preparó una solución de 50 mg/L de fenol y se tomaron tres alícuotas de 100 mL de esta concentración, se utilizó NaOH para llevar el pH a 11 de una de las soluciones y HCl para llevar las dos restantes a pH 2 y 5, luego fueron puestas en contacto con 2 g de ceniza, con agitación a 150 rpm, durante media hora. Cada 5 minutos se fue determinando la concentración de fenol y el pH. El pH fue medido con una sonda multiparamétrica modelo 340i WTW y se determinó su influencia con respecto a la remoción del fenol.

Los experimentos batch se desarrollaron a tres temperaturas 27; 40 y 60 °C, a partir de las siguientes concentraciones iniciales 500; 250; 125; 62,5; 31,25 mg/L, poniendo en contacto 50 mL de estas soluciones por 50 minutos con 0,2 g de ceniza, debido a que en el estudio cinético a los 30 minutos se alcanzaba el equilibrio de adsorción. De acuerdo con estudios previos de remoción de fenol usando carbón activado preparado a partir de bagazo de caña de azúcar, los cuales mostraron una remoción efectiva en un rango de pH de 6-7¹¹, en nuestro estudio se utilizó un pH de 7, también se ha utilizado este valor en otros estudios¹². La agitación se llevó a cabo a 150 rpm y las concentraciones de las soluciones después de los 50 minutos fueron determinadas por espectrofotometría por el método descrito anteriormente.

A partir de estos experimentos se determinó la capacidad de sorción de la ceniza, en condiciones estáticas para remover el fenol auxiliándonos de la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

Donde:

q_e : capacidad de sorción estática (mg/g)

C_0 : concentración inicial (mg/L)

C_e : concentración de equilibrio (mg/L)

V : volumen del sistema (L)

m : masa del sorbente (g)

Se determinó el % de remoción de fenol, mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Remoción} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Existen varias isothermas para identificar los mecanismos más apropiados de adsorción, los modelos de Langmuir y Freundlich son muy utilizados para describir estos mecanismos y fueron los utilizados en este estudio.

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir está basado en varias suposiciones y la adsorción está limitada a una adsorción en monocapa. Se asume que la energía de adsorción es la misma sobre toda la superficie, no hay interacciones entre las moléculas adyacentes en la superficie y las adsorbidas en sitios fijos y no migran sobre la superficie¹³.

El modelo está representado por la ecuación:

$$q_e = \frac{Q^0 K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Donde C_e es la concentración en equilibrio (mg/L), q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g) y Q^0 y K son parámetros que definen la capacidad máxima de adsorción en la monocapa y la afinidad entre el sorbente y el sorbato respectivamente.

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas y no está limitado a la adsorción en una monocapa¹¹.

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

Donde K_F y n son parámetros de Freundlich que definen la capacidad y la intensidad de la adsorción respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia del pH

El pH de la solución afecta la carga de la superficie de los adsorbentes, así como el grado de ionización y especiación de los diferentes contaminantes¹⁴, por esta razón se determinó su efecto en la remoción del fenol en el proceso de adsorción con ceniza de bagazo de caña de azúcar. En la Figura 1 se muestra como varía el pH en el tiempo a partir de las tres soluciones a pH iniciales de 2; 5 y 11 y como varía el % de remoción de fenol en el tiempo a partir de las soluciones citadas anteriormente, mostrando un máximo del % de remoción de fenol de 62,7 % a pH inicial 5, a los 20 minutos de iniciado el proceso de adsorción.

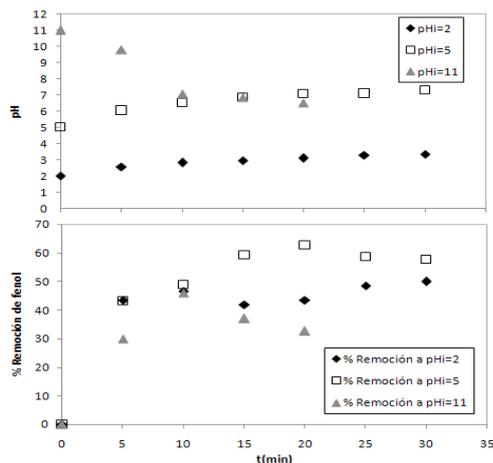


Figura 1. Variación del pH y del % de remoción de fenol en el tiempo.

Influencia de la temperatura

Se determinó el por ciento de remoción de fenol para cada solución a diferentes temperaturas, obteniendo el mayor valor promedio a 27 °C, estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Por ciento de remoción a diferentes temperaturas para cada solución utilizada.

C_0 (mg/L)	% Remoción de fenol		
	Temperatura		
	27 °C	40 °C	60 °C
500	66,8	27,5	48,5
250	82,8	23,0	46,9
125	67,2	24,9	20,8
62,5	45,6	26,3	18,6
31,25	51,7	23,9	17,5
Media	62,8	25,1	30,5

Isotermas de Adsorción

La isoterma de adsorción de fenol a diferentes temperaturas se muestra en la Figura 2, en la cual se observa que la cantidad adsorbida de soluto (q_e) alcanza el mayor valor de 83,48 mg/g a 27 °C y el menor valor de 34,40 mg/g a 40 °C, lo que demuestra una influencia no uniforme de la temperatura con respecto a la cantidad adsorbida de soluto, pueden estar poniéndose de manifiesto dos procesos, la adsorción que es un proceso exotérmico, el cual con un aumento en la temperatura provoca una disminución de la capacidad de sorción y el proceso de difusión el cual aumenta la capacidad de sorción con un aumento en la temperatura¹⁴.

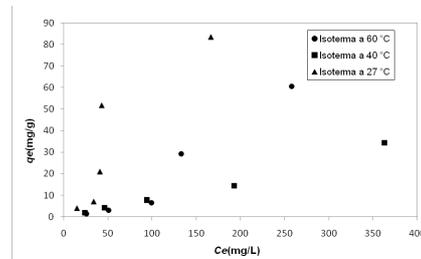


Figura 2. Isotermas de adsorción de fenol a diferentes temperaturas.

Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron aplicados, en las Figuras 3 y 4 se representan las isotermas de estos modelos respectivamente. Las isotermas a las tres temperaturas para la adsorción de fenol se ajustan mejor al modelo de Langmuir que al de Freundlich.

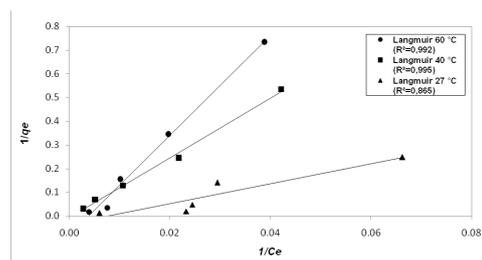


Figura 3. Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Langmuir.

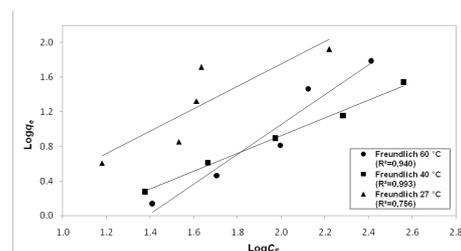


Figura 4. Ajuste de los datos experimentales al modelo de isoterma de Freundlich.

Para el modelo de Langmuir se obtuvo el mayor valor para la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (Q^0) de 142,86 mg/g y un coeficiente de correlación (R^2) de 0,995 a 40 °C, a la temperatura de 60 °C también el modelo se ajustó bastante bien con un R^2 de 0,992; pero la capacidad máxima de adsorción tuvo un valor menor de 12,5 mg/g y ninguno de los dos modelos se ajustaron a los valores experimentales a la temperatura de 27 °C. El mayor valor para el parámetro de Freundlich (K_f), que representa la capacidad de adsorción del adsorbente¹⁵, fue de 252,3 a 60 °C; pero la correlación a esta temperatura no es muy buena, sin embargo a 40 °C se obtiene un coeficiente de correlación de 0,995 dando un valor para K_f de 13,52; en la Tabla 2 se muestran estos resultados.

Tabla 2. Parámetros de los modelos de las isoterms de Langmuir y Freundlich para la remoción de fenol.

Modelos de Adsorción		Temperatura		
		27 °C	40 °C	60 °C
Langmuir	Q^0 (mg/g)	31,25	142,86	12,5
	K (L/mg)	0,0076	0,0006	0,0038
$q_e = \frac{Q^0 K C_e}{1 + K C_e}$	R^2	0,865	0,995	0,992
	Freundlich	K_f	7,64	13,52
$q_e = K_f C_e^{1/n}$	n	1,71	0,97	0,58
	R^2	0,756	0,993	0,940

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtiene el máximo valor de remoción de fenol de 62,7 % a pH inicial 5. En los experimentos de adsorción a 27; 40 y 60 °C se obtuvo una media de remoción de fenol con el mayor valor a 27 °C. Al aplicar los modelos de Langmuir y Freundlich se determinó que el fenómeno de adsorción de fenol con ceniza de bagazo de caña de azúcar, se ajusta mejor al modelo de Langmuir a las tres temperaturas estudiadas, obteniéndose un mayor factor de correlación (R^2), además se obtuvo el mayor valor para la capacidad máxima de adsorción en la monocapa (Q^0) a 40 °C. Este estudio utiliza como adsorbente un residuo sólido de la industria azucarera, lo cual podría ser una alternativa económica y medioambiental en la remoción de fenol presente en el agua.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC) por brindar los fondos, la infraestructura y materiales para la realización de esta investigación y también a la Facultad de Química-Farmacia de la Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas por el apoyo científico-técnico desarrollado en este trabajo.

REFERENCIAS

1. Dabrowski, A.; Podkscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*. **2005**, *58*, 1049–1070.

2. Fan, M.; Kumar, S.; Misra, A.K.; Mukherjee, S. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 133–142.
3. Delgadillo Gamboa, G.; Sun Kou, M. del R. Adsorción de fenol con carbones activados preparados a partir de pepas de níspero de palo por activación química. *Rev. Soc. Quím. Perú.* **2009**, *75*, 64–75.
4. Mahvi, A.H.; Maleki, A.; Eslami, A. Potential of Rice Husk and Rice Husk Ash for Phenol Removal in Aqueous Systems. *Am. J. Appl. Sci.* **2004**, *1*, 321–326.
5. Kalderis, D; Koutoulakis, D; Paraskeva, P; Diamadopoulos, E; Ota, E; Olivares del Valle, J; Fernández-Pereira, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 42–50.
6. Viraraghavan, T.; de Maria Alfaro, F. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. *J. Hazard. Mater.* **1998**, *57*, 59–70.
7. Landman, A.A. Aspects of solid-state chemistry of fly ash and ultramarine pigments. Chapter 1: Literature review of fly ash. **2003**.
8. Javadian H; Ghorbani F; Tayebi H; Asl S.H. Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arab. J. Chem.* **2015**, *8*, 837–849.
9. Moreno-Piraján, J.C.; Giraldo, L.; Gonzalez, J.F. Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isoterms y cinéticas de adsorción. *AFINIDAD*. **2011**, *554*, 290–295.
10. ASTM Designation: D 1783 – 01 Standard Test Methods for Phenolic Compounds in Water. **2001**.
11. Karunarathne, H.D.S.S.; Amarasinghe, B.M.W.P.K. Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse. *10th Eco-Energy Mater. Sci. Eng. Symp.* **2013**, *34*, 83–90.
12. Abdel-Ghani, N.T.; El-Chaghaby, G.A.; Helal, F.S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *J. Adv. Res.* **2015**, *6*, 405–415.
13. Coulson, J.M.; Richarson, J.F. in *Butterworth-Heinemann*. **2002**, *2*.
14. Mall, I.D.; Swamy, M.M.; Prasad, B.; Mishra, I.M.; Srivastava, V.C. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *272*, 89–104.
15. King, P.; Rakesh, N.; Beenalahari, S.; Prasanna Kumar, Y.; Prasad, V.S.R.K. Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 340–347.