

# REMOCIÓN DE CADMIO MEDIANTE ADSORBENTES CERÁMICOS EMPACADOS EN COLUMNAS DE LECHO FIJO

## REMOVAL OF CADMIUM THROUGH CERAMIC ADSORBENTS PACKED IN FIXED BED COLUMNS

Ponce-Lira, B.<sup>1\*</sup>; Hernández-Aguilar, S.N.<sup>1</sup>; Otazo Sánchez, E.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Politécnica de Francisco I. Madero. Departamento de Ingeniería en Agrotecnología. Carretera Tepatepec-San Juan Tepa km 2, Tepatepec, Francisco I. Madero, Hidalgo. C. P. 42660.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Pachuca, Hidalgo. C. P. 42184.

\*Autor de correspondencia: bponce@upfim.edu.mx

### RESUMEN

Se evaluó la remoción de iones de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) a partir de una disolución acuosa sobre cantera Blanco Cancún y Tezontle rojo, utilizando una fracción  $>2000 \mu\text{m}$ , a  $23^\circ\text{C}$  bajo condiciones dinámicas en un lecho empacado. Se investigó el porcentaje de extracción de cadmio mediante cinéticas de adsorción, y con ello se calculó la capacidad de adsorción total y el tiempo de vida útil de la columna de sorción. Se utilizó un flujo volumétrico de  $0.3 \text{ ml s}^{-1}$  y una concentración inicial de  $861.75 \text{ mg L}^{-1}$ , a un pH de 7.5. La cantera Blanco Cancún reporta un porcentaje máximo de extracción (%E) de 99.59 al primer minuto de contacto, en comparación con el tezontle que reporta %E=83.78 al mismo tiempo. Sin embargo, la capacidad de adsorción total fue de 3.60 mg y 6.62 mg respectivamente. El tiempo de vida útil de la columna sugiere usar al tezontle como adsorbente.

**Palabras clave:** Cadmio, cerámicos, cinéticas, columnas de sorción.

### ABSTRACT

The removal of cadmium ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ) was evaluated from an aqueous solution on White Cancun and Red Tezontle quarry, using a fraction  $>2000 \mu\text{m}$ , at  $23^\circ\text{C}$  under dynamic conditions in a packed bed. The percentage of cadmium extraction was studied through adsorption kinetics, and with this the total adsorption capacity and the shelf life of the sorption column were calculated. A volumetric flow rate of  $0.3 \text{ ml s}^{-1}$  and an initial concentration of  $861.75 \text{ mg L}^{-1}$  were used, and an initial concentration of  $83.2 \text{ mg L}^{-1}$ , at pH of 7.5. The White Cancun quarry reports a maximum extraction percentage (% E) of 99.59 at the first minute of contact, compared to the tezontle that reports %E=83.78 at the same time. However, the total adsorption capacity was 3.60 mg and 6.62 mg, respectively. The period of service life of the column suggests using tezontle as adsorbent.

**Keywords:** Cadmium, ceramics, kinetics, sorption columns.

**Agroproductividad:** Vol. 11, Núm. 4, abril. 2018. pp: 124-128.

**Recibido:** marzo, 2018. **Aceptado:** abril, 2018.



## INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas del siglo XXI ha sido la contaminación ambiental por metales pesados generada a partir de residuos industriales que son liberados al ambiente y que por consecuencia se acumulan en distintas partes de plantas comestibles, animales, microorganismos, suelo, agua y el propio ser humano.

Puesto que las concentraciones de metales pesados como plomo (Pb), cadmio (Cd), arsénico (As), mercurio (Hg), cobre (Cu) y níquel (Ni) en el agua, han excedido los límites permitidos, la situación se ha convertido en el mayor problema de contaminación en todo el mundo (Ghasemi *et al.*, 2014).

Debido a esto, es necesario remover dichos metales antes de ingresar al ambiente, por lo que hoy en día existen diversos procesos para el tratamiento de aguas como precipitación química, intercambio iónico, filtración por membranas, filtración electroquímica, etc. Se han empleado metodologías para la adsorción de contaminantes y metales pesados utilizando materiales de origen biológico como bacterias y hongos, entre otros materiales como cascaras de fruta, algas y residuos naturales. Sin embargo, el tratamiento biológico de las aguas a pesar de ser ampliamente aplicado, constituye un tratamiento lento y limitado debido a la presencia de contaminantes no biodegradables y toxicidad de los microorganismos (Anjum *et al.*, 2016), además de que es necesario que el material deba ser modificado químicamente, lo cual implica elevados costos para su utilización.

En los últimos años, se han investigado métodos más eficientes. Por ello, se han desarrollado y buscado nuevos adsorbentes como alternativas eficientes y económicas para el tratamiento de residuos de procesos industriales y agrícolas (Fen y Guo, 2012). Entre los materiales más utilizados se encuentran el carbón activado y las zeolitas, empleadas principalmente para la remoción de metales como Cd, Pb, hierro (Fe) y cromo (Cr), entre otros (Kirbiyik *et al.*, 2016; Akhigbe *et al.*, 2016). Sin embargo, la funcionalidad de algunos materiales y su potencialidad de absorción dependerá de la activación química que se aplique debido a las características específicas del adsorbente (Nayak *et al.*, 2017), además de limitar su reutilización.

Aunado a lo anterior, surge la necesidad de buscar alternativas para la remoción de metales pesados principalmente en agua, a través de la utilización de materiales

viables de bajo costo y con alta capacidad de adsorción y/o recuperación. De ahí que el objetivo de esta investigación es evaluar en la cantera Blanco Cancún y Tezontle rojo, el porcentaje de extracción de cadmio mediante cinéticas de adsorción, y con ello, calcular la capacidad de adsorción total y el tiempo de vida útil de la columna de sorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestreo y preparación del mineral (cerámico)

Se realizó un muestreo aleatorio de Tezontle en el "Cerro de la Cruz", ubicado en el municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo, México, ubicado a 117° 13' 33" longitud oeste y 20° 08' 57" latitud norte, a 2,060 m de altitud. La cantera se muestreo al azar en forma "zig-zag" en una de las minas de cantera en el municipio de Huichapan, Hidalgo, México, ubicado a 99° 39' 33" longitud oeste y 20° 22' 41" latitud norte, a 2,109 msnm. Se tomaron 14 muestras de cada mineral, aproximadamente de 5 kg cada una para obtener una muestra compuesta por el método de cuarteo.

Las muestras fueron molidas y tamizadas a diferentes granulometrías. El tamaño promedio de partícula utilizado para los ensayos fue de  $>2000 \mu\text{m}$ . Las muestras fueron previamente lavadas con agua desionizada y secadas a temperatura ambiente.

### Columna de lecho fijo para las cinéticas de adsorción de cadmio

La columna de lecho fijo de flujo ascendente se construyó manualmente en el laboratorio utilizando un cilindro de diámetro 3.8 cm y 11.35 cm de longitud. La columna fue empacada con 120 g de cada material cerámico pre-hidratado. Las cinéticas de sorción se efectuaron con el apoyo de una bomba peristáltica de precisión de velocidad de 6 a 600 rpm Masterflex. Se utilizó azul de bromotimol para determinar los tiempos de residencia experimental.

Para evaluar el proceso de remoción de cadmio se realizó un muestreo periódico cada minuto por 1 hora; en ensayos por triplicado se determinaron las concentraciones de Cd en el efluente mediante el Absorción Atómica con llama (AAS) a una  $\lambda=326 \text{ nm}$ , en un equipo marca Sens AA GBC Scientific Equipment Dual.

### Estimación de parámetros hidrodinámicos

El cálculo del tiempo de residencia ( $\theta$ ) promedio teórico es realizado mediante el uso de la ecuación 1.

$$\theta = V/Q \quad \text{ec. (1)}$$

Donde:  $V$  es el volumen interno (ml) ocupado por la columna y  $Q$  es el flujo volumétrico ( $\text{ml s}^{-1}$ ) de entrada por la columna.

La determinación experimental de la función del tiempo de residencia real promedio, se llevó a cabo mediante el método de Simpson compuesto (Canchoa, 2009).

Una vez efectuadas las cinéticas de sorción se calculó el porcentaje de extracción %E, para el tiempo de saturación total se calculó para %E=0 y se despejó  $t$  en cada ecuación. Finalmente se estimó la capacidad de adsorción total de la columna  $Q_T$ , (Rentería Villalobos *et al.* 2014, Penedo Medina *et al.* 2015).

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Tiempos de residencia teóricos y experimentales para la columna de adsorción

Los tiempos de residencia teórico y experimental fueron calculados por las ecuaciones 1 y 2 respectivamente presentadas en el capítulo de Materiales y Métodos. Los datos obtenidos permiten estimar el tiempo necesario de contacto entre la solución y material al interior de las columnas.

Para el tezontle y la cantera Blanco Cancún el tiempo de residencia teórico resultó de 4.3 min ante el flujo experimental de  $0.3 \text{ ml s}^{-1}$ . Este valor representa un tiempo aproximado de contacto entre los minerales de estudio la solución de  $\text{Cd}^{2+}$  a inyectar en la columna. Sin embargo, en muchos casos es completamente diferente, debido a diversos factores como son: las caídas de presión de la columna, espacios muertos y turbulencias que influyen en el tiempo de recorrido de la solución al interior de la columna.

Los tiempos de residencia experimentales resultaron mayores al tiempo de residencia teórico, tal como se muestra en la Figura 1. Para la cantera Blanco se obtiene un tiempo de contacto real de 11.41 min; en cambio, para el tezontle se reporta un tiempo de residencia de 8.3 min, llegando al equilibrio en este tiempo.

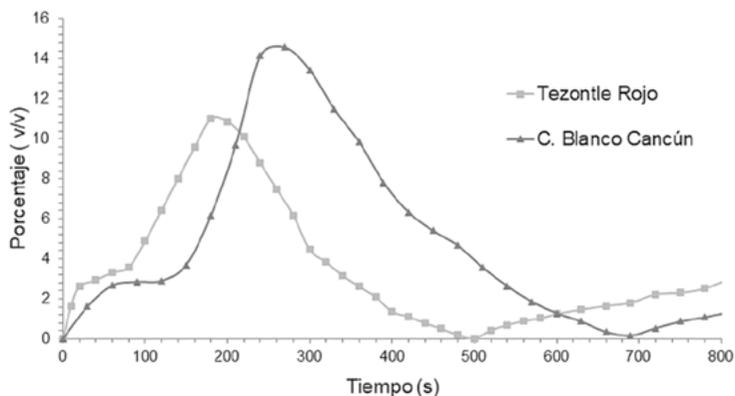
Es pertinente inyectar la solución por la boquilla de manera ascendente, debido a que se mantiene una concentración más homogénea en todo el

empaquete de la columna; y el tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución es mayor. Dichos tiempos de residencia reales son mayores a los calculados teóricamente debido a las interacciones que ocurren entre el trazador y el empaque. Los flujos ascendentes van en contra de la gravedad y además cada empaque impone una resistencia a la entrada del flujo hacia la columna y es por eso que, como se observa en la gráfica (Figura 1), el flujo requiere de mayor tiempo para poder recorrer el empaque.

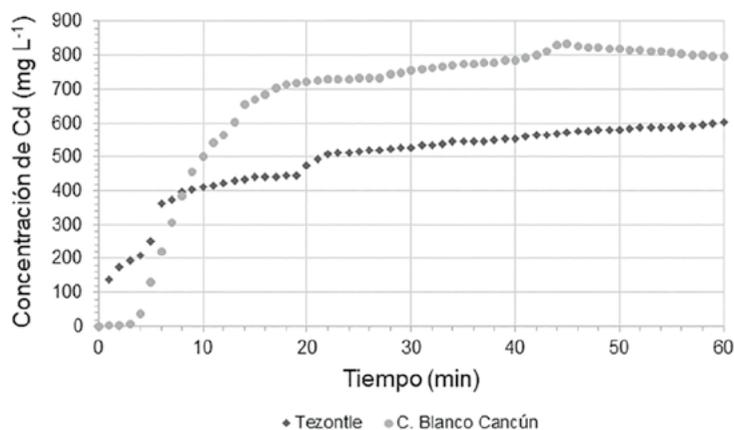
### Modelamiento termodinámico de las cinéticas de adsorción y porcentaje de extracción de cadmio

Las determinaciones experimentales para la extracción de cadmio por los materiales cerámicos se presentan en la Figura 2. Los valores demuestran que la cantera Blanco Cancún tiene mayor homogeneización al interior de la columna, al llegar al equilibrio con mayor concentración de cadmio ( $722 \text{ mg L}^{-1}$ ) a los 20 min, en cambio; la gráfica de tezontle evidencia tener menos estabilidad al interior de la columna, por lo que el sistema de sorción podría verse afectado por espacios muertos, turbulencias internas y caídas de presión. Estudios previos han reportado el uso de tezontle como material adsorbente (Yáñez-Ocampo *et al.*, 2011, Alamillo López y Morales Luckie, 2013) sin embargo, para el presente estudio, el tezontle llega al equilibrio con una concentración final de  $409.69 \text{ mg L}^{-1}$  a los 10 min.

La cantera Blanco Cancún tarda en llegar al equilibrio, sin embargo, es notorio que casi adsorbe el 100% de la concentración inicial inyectada ( $861.75 \text{ mg L}^{-1}$ ). La Figura 3 compara el porcentaje de extracción de cadmio con la masa retenida en el empaque; el tezontle reporta un elevado %E ( $\geq 50\%$ ) en los primeros 20 min. Cabe señalar que conforme el tiempo transcurre, la cantidad



**Figura 1.** Tiempo de residencia real promedio de la columna de adsorción, a partir de la inyección de azul de bromotimol.



**Figura 2.** Cinéticas de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  a un flujo de  $0.3 \text{ ml s}^{-1}$  a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

de masa retenida en el empaque es mayor ( $4.65 \text{ mg h}^{-1}$  de Cd), lo cual es lógico debido a que el material llegará a un punto de saturación; por otra parte, la masa retenida en la cantera Blanco Cancún no supera los  $2 \text{ mg h}^{-1}$  de Cd, ya que aunque el proceso de sorción sea más rápido, al llegar a los 10 min el porcentaje de extracción es menor al 50%, lo cual le coloca en desventaja ante el tezontle.

La información anterior sugiere efectuar estudios posteriores sobre las propiedades físico-químicas de cada uno

**Cuadro 1.** Tiempo de vida útil ( $t$ ) y capacidad de adsorción total ( $Q_T$ ) para cada cerámico.

Tipo de cerámico	$t$ (min)	$Q_T$ (mg)
Tezontle rojo	115.42	6.62
Cantera Blanco Cancún	51.38	3.60

$Q_T$  es la capacidad de adsorción total y  $t$  es el tiempo de vida útil de la columna. A un flujo de  $0.3 \text{ ml s}^{-1}$ ; calculado desde una concentración inicial de  $861.75 \text{ mg L}^{-1}$  a pH de 7.5.

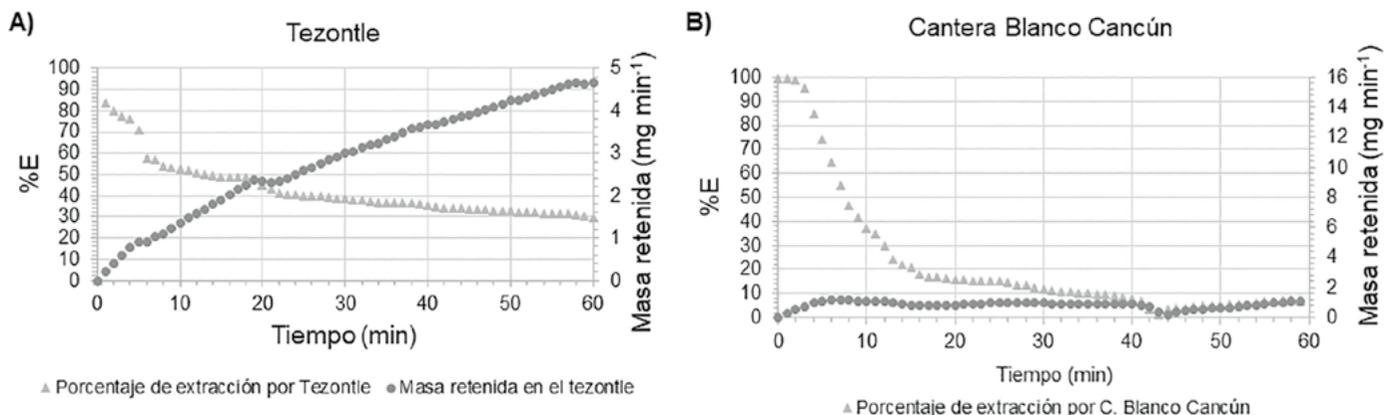
de los minerales evaluados, para poder comprender el proceso de sorción y el comportamiento de cada sorbente ante el analito evaluado.

### El tiempo de vida útil y capacidad de adsorción total de la columna de adsorción

El tiempo de vida útil es el tiempo que tarda en saturarse los sitios activos de cada cerámico. Éste depende de la concentración final que se requiera en el efluente. Fue así como el tiempo de saturación se calculó para obtener una concentración final de  $\text{Cd}^{2+} = 0 \text{ mg L}^{-1}$ .

En el Cuadro 1 se muestra el tiempo de vida útil de la columna de adsorción bajo las condiciones experimentales descritas anteriormente así como la capacidad de adsorción útil para cada mineral.

El tiempo de vida útil de la columna de adsorción con el tezontle es mayor al obtenido con la cantera Blanco Cancún. Sin embargo, se debe considerar que las concentraciones experimentales son demasiado altas, ya que a mayores concentraciones del metal, la columna se satura más rápidamente. Las propiedades físico-químicas del tezontle favorecen el proceso de adsorción de cadmio debido a su alta capacidad de adsorción total, esto explica porque dicho mineral es comúnmente utilizado en hidroponía o como sustratos (Díaz *et al.*, 2013; Flores-Morales, 2014; Cruz-Crespo *et al.*, 2016; Pozo *et al.*, 2014), pese a las últimas investigaciones en las que se le ha dado otro tipo de uso como lo ha sido una matriz adsorbente (Rosales Landeros y Barrera Díaz, 2014; Alamillo López y Morales Luckie, 2013; Muñoz *et al.*, 2013; Amábilis-Sosa *et al.*, 2015).



**Figura 3.** Porcentaje de extracción de  $\text{Cd}^{2+}$  y masa retenida en el empaque de tezontle (A) y Porcentaje de extracción de  $\text{Cd}^{2+}$  y masa retenida en el empaque de la cantera Blanco Cancún (B).



En la literatura existen abundantes reportes sobre el uso de la cantera para construcción (Chávez *et al.*, 2015), y muy pocos reportes sobre el uso de la misma como material adsorbente (Simón *et al.*, 2015a; Simón *et al.*, 2015b). Lo anterior deja un área de oportunidad a futuras investigaciones, por ello, se reitera la invitación a posteriores estudios y evaluaciones que permitan relacionar las propiedades físico-químicas de cada mineral con el fenómeno de adsorción.

## CONCLUSIONES

Se propone el uso de tezontle rojo como material adsorbente para la remoción de cadmio. Por otra parte, es conveniente evaluar el uso de columnas de lecho fijo en serie, o bien la recirculación del efluente de tal manera que permita tener un sistema de mayor duración. Conviene resaltar que los materiales seleccionados en el presente proyecto han sido utilizados en su forma natural lo que los hace ser económicamente factibles.

Así mismo, se invita a la comunidad universitaria, científicos y al público en general a evaluar nuevos materiales para su posterior aplicación a la depuración de efluentes que contengan metales.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección General de Educación Superior Universitaria, PRODEP por el apoyo financiero al proyecto con folio UPFIM-PTC-038. Así mismo a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por las facilidades para el fortalecimiento de dicho proyecto.

## LITERATURA CITADA

Akhigbe L., Ouki S., Saroj D. 2016. Disinfection and removal performance for *Escherichia coli* and heavy metals by silver-modified zeolite in a fixed bed column. *Chem. Engin. J.* 295: 92-98.

Alamillo López V.M., Morales Luckie R.A. 2013. Remoción de colorantes orgánicos azul índigo y tartrazina, en solución acuosa, empleando nanopartículas de hierro aportadas en piedra volcánica de óxido de hierro (Tezontle). Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México. 55 p.

Amábilis-Sosa L.E., Siebe C., Moeller-Chávez G., Durán-Domínguez-Bazúa M.D. 2015. Remoción de mercurio, cromo y plomo por humedales artificiales inoculados con cepas tolerantes. *Tecnol. Cienc. Agua* 6: 21-34.

Anjum M., Miandad R., Waqas M., Gehany F., Barakat M. 2016. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arab. J. Chem.* doi: 10.1016/j.arabjc.2016.10.004

Canchoa, A. 2009. Métodos de integración numérica para particiones no uniformes del intervalo de integración. *Anal. Cientif.* 2009. 52-65.

Chávez J.R.B., Mendiola L.G.L., Narayanasamy R., Coca F.J.O., López A.S. 2015. Revisión sobre el uso de residuos de mármol, para elaborar materiales para la construcción. *Rev. Arquitect. Ingen.* 9: 1-12.

Cruz-Crespo E., Sumaya-Martínez M. T., Can-Chulim Á., Pineda-Pineda J., Bugarín-Montoya R., Aguilar-Benítez G. 2016. Quality,

bioactive compounds, and antioxidant activity of serrano chili peppers cultivated in volcanic rock-vermicompost and nutrient solutions. *Cien. Invest. Agr.* 42: 375-384.

Díaz E.R., Pérez E.S., Macías R.R., Eguiarte D.R.G., Munguía S.M. 2013. Reúso del tezontle: efecto en sus características físicas y en la producción de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill). *Terra Latin.* 31: 275-284.

Feng N.C., Guo, X.Y. 2012. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 22: 1224-1231.

Flores-Morales, D.S. 2014. Mezcla de suelo y tezontle con compost y bocashi como fuente nutrimental para la producción casera de hortalizas de porte bajo. Tesis de Maestría en Ciencias. Colegio de Postgraduados. Momtencillo, Estado de México. 70 p.

Ghasemi M., Naushad M., Ghasemi N., Khosravi-Fard Y. 2014. A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20: 454-461.

Kirbiyik Ç., Pütün A.E., Pütün E. 2016. Comparative studies on adsorptive removal of heavy metal ions by biosorbent, bio-char and activated carbon obtained from low cost agro-residue. *Water Sci. Technol.* 73: 423-436.

Muñoz Á., Alcántara D., Pat F.N., Sandoval I., Cremades I. 2013. Determinación del valor de sorción de azul de metileno para "fillers" mediante espectrofotometría visible. [http://www.amaac.org.mx/archivos/eventos/8cma\\_2013/agregados01.pdf](http://www.amaac.org.mx/archivos/eventos/8cma_2013/agregados01.pdf)

Nayak A., Bhushan B., Gupta V., Sharma P. 2017. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: effect of activation conditions. *J. Colloid Interface Sci.* 493: 228-240.

Penedo Medina, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. 2015. Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35, 110-124.

Pozo J., García I.M., Requena J., La Malfa T., Martínez-Carrasco J.E.A., Gavilán M.U. 2014. Roca volcánica, un nuevo sustrato alternativo sostenible para los cultivos sin suelo en España. *Vida Rural* 15-10-2014: 14-21.

Rentería Villalobos, M., Ramírez Marfil, L., Aguilar Palma, N. Rubio Arias, H., Pinedo Álvarez, C. & Sánchez Ve´rin, C. V. 2014. 2014. Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y Ciencia*, 22.

Rosales Landeros C., Barrera Díaz C. E. 2014. Estudio de la remoción de Cr (VI) presente en soluciones acuosas empleando un Silicato Natural y Modificado. Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México. 89 p.

Simón M., Campillo F., García I., del Moral F. 2015a. Inmovilización de arsénico por lodo de mármol y biochar. VII Simposio Nacional sobre Control de la Degradación y Restauración de suelos. Bilbao, España. 23 l 26 de junio de 2015.

Simón M., García I., González V., Sánchez J., Salvador M. 2015b. Efecto del tamaño de los fragmentos del mármol en la fijación de contaminantes. VII Simposio Nacional sobre Control de la Degradación y Restauración de suelos. Bilbao, España. 23 l 26 de junio de 2015.

Yáñez-Ocampo G., Sánchez-Salinas E., Ortiz-Hernández, M.L. 2011. Removal of methyl parathion and tetrachlorvinphos by a bacterial consortium immobilized on tezontle-packed up-flow reactor. *Biodegradation* 22: 1203-1213.