

*Adsorción simple y competitiva de iones metálicos zinc y cadmio sobre carbón activado a partir de semillas *Mucuna deeringiana**

Ana García¹; Andrés Méndez¹; Miguel Sánchez¹; Diego Blanco¹;
Juan Carlos Moreno-Piraján²; Liliana Giraldo³.

¹Departamento de química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 73 No. 11 – 95, Bogotá, Colombia. ²Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Carrera 1 No. 18 A10, Bogotá, Colombia, ³Facultad de Ciencias, Departamento Químico, Universidad Nacional-sede Bogotá, Carrera 30 No 45-03, Ciudad Universitaria, Bogotá-Colombia.

*Simple and competitive adsorption of zinc and cadmium metal ions on activated carbon from *Mucuna deeringiana* seeds*

*Adsorció simple i competitiva d'ions metàl·lics zinc i cadmi sobre carbó activat a partir de llavors *Mucuna deeringiana**

Recibido: 16 de enero de 2012; revisado: 12 de febrero de 2013; aceptado: 19 de febrero de 2013

RESUMEN

Se sintetizaron carbones activados utilizando como precursor lignocelulósico semillas de *Mucuna deeringiana*. Se empleó la activación física con una mezcla de nitrógeno y vapor de agua a diferentes temperaturas. Los carbones se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, entre ellas, la determinación de sitios activos, el punto de carga cero, la adsorción física de nitrógeno a 77 K, la calorimetría de inmersión y el índice de yodo. De acuerdo con los resultados de estos ensayos se obtuvieron sólidos mesoporosos con áreas superficiales hasta de 630 m²g⁻¹, volúmenes de microporo (DR) hasta de 0,24 cm³g⁻¹, con presencia de ciclos de histéresis H3 y H4. Las muestras obtenidas fueron empleadas en la adsorción simple y competitiva de iones zinc y cadmio en solución acuosa. Las isoterma se construyeron a pH y temperatura controlada, teniendo en cuenta los diagramas de especiación de ambos metales. Se realizaron los correspondientes ajustes de las isotermas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke.

Palabras clave: activación física, cadmio, carbón activado, isoterma de adsorción, precursor lignocelulósico, zinc.

SUMMARY

Activated carbons were synthesized using lignocellulosic precursor *deeringiana Mucuna* seeds. Physical activation was employed with a mixture of nitrogen and water vapor at different temperatures. The carbons were characterized using different techniques, including the determination of active sites, the point of zero charge, the physical adsorption of nitrogen at 77 K, immersion calorimetry and iodine. According to the results of these trials were obtained mesoporous solids with surface areas up to 630 m²g⁻¹, mi-

cropore volume (DR) to 0,24 cm³g⁻¹, with the presence of hysteresis loops H3 and H4. The samples were used in simple and competitive adsorption of zinc and cadmium ions in aqueous solution. The isotherms were constructed controlled pH and temperature, taking into account the speciation diagrams of both metals. Were made corresponding adjustments to the model isotherms of Langmuir, Freundlich, and Prausnitz - Radke.

Keywords: physical activation, cadmium, activated carbon, adsorption isotherm, lignocellulosic precursor, zinc.

RESUM

Es van sintetitzar carbons activats utilitzant com a precursor lignocel·lulòsic llavors de *Mucuna deeringiana*. Es va utilitzar l'activació física amb una barreja de nitrogen i vapor d'aigua a diferents temperatures. Els carbons es van caracteritzar utilitzant diferents tècniques, entre elles, la determinació de llocs actius, el punt de càrrega zero, l'adsorció física de nitrogen a 77 K, la calorimetria d'immersió i l'índex de iode. D'acord amb els resultats d'aquests assajos es van obtenir sòlids mesoporosos amb àrees superficiales fins a 630 m²g⁻¹, volums de microporo (DR) fins a 0,24 cm³g⁻¹, amb presència de cicles d'histèresi H3 i H4. Les mostres obtingudes van ser emprades en l'adsorció simple i competitiva de ions zinc i cadmi en solució aquosa. Les isotermes es van construir a pH i temperatura controlada, tenint en compte els diagrames d'especiació dels dos metalls. Es van realitzar els corresponents ajustos de les isotermes als models de Langmuir, Freundlich i Prausnitz - Radke.

Paraules clau: activació física, cadmi, carbó activat, isoterma d'adsorció, precursor lignocelulósic, zinc

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son iones metálicos provenientes de la corteza terrestre considerados tóxicos para la fauna y la flora acuática a pesar que se encuentren presentes en bajas concentraciones. Algunos de estos no se pueden degradar o destruir, por lo que se pueden acumular en organismos, causándoles diversos problemas de salud [1]. El cadmio es un elemento muy tóxico que se acumula en el cuerpo humano causando náuseas, calambres musculares, problemas crónicos de pulmón y deformaciones en la estructura ósea. Se encuentra de forma natural en el subsuelo y por consiguiente en el medio acuático [2].

En los últimos años, se ha encontrado que la concentración de cadmio en el ambiente ha aumentado debido a la contaminación generada por las industrias que se dedican a fabricar baterías y acumuladores, cables eléctricos, celdas fotoeléctricas, colorantes a base de cadmio, equipos nucleares, joyería, soldadura y zinc [3].

Por otro lado, el zinc es considerado un elemento esencial para la salud humana, pero en concentraciones elevadas causa problemas de úlcera, irritación de la piel, náuseas, anemia, arterioesclerosis y desórdenes respiratorios [4].

Son numerosas las investigaciones que han tenido como propósito la remoción de contaminantes en aguas por medio de materiales como el carbón activado, zeolitas, monolitos de carbón, etc. [5]. El carbón activado es el adsorbente más utilizado para remover solutos orgánicos e inorgánicos en soluciones acuosas gracias a la elevada área superficial, porosidad y química superficial que desarrolla [6, 7, 8].

En la actualidad la obtención de carbones activados sintetizados a partir de material lignocelulósico es ampliamente utilizado en la industria, debido a su bajo costo y la abundancia de estos materiales en la naturaleza. Este tipo de precursores son muy importantes, puesto que permiten la obtención de carbones activados con variedad de tamaños y distribuciones de poro, modificando las condiciones de preparación tales como temperatura y tiempo de activación [9].

El objetivo principal de este trabajo es verificar la viabilidad del uso de precursores lignocelulósicos en la síntesis de materiales carbonosos, así como estudiar las propiedades texturales de los carbones obtenidos a partir de dicho material y observar la factibilidad en la adsorción simple y competitiva de iones zinc y cadmio determinando las isothermas de adsorción simple y competitiva, ajustando los datos experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke.

MATERIALES Y METODOS

La metodología experimental aplicada en el desarrollo de la investigación se basó en 4 etapas: 1) Obtención y caracterización del material precursor; 2) carbonización y activación del material precursor; 3) caracterización química y textural, determinación de sitios activos, punto de carga cero (PCC), adsorción física de nitrógeno a 77 K y determinación de entalpías de inmersión; 4) aplicación experimental: adsorción de iones zinc y cadmio.

Obtención y caracterización del material precursor

Se empleó como precursor semillas de *Mucuna Deeringiana*, una leguminosa silvestre de la subfamilia *Faboideae* y

de la tribu *Phaseoleae*; con un alto contenido de factores antinutricionales como: L-Dopa, fenoles, taninos, inhibidores de proteasas, entre otros [10]. Se realizó un análisis próximo y termogravimétrico al material precursor utilizando los procedimientos sugeridos por las normas ASTM 2867, 5832 y 2866 con revisión del año 2009, 2008 y 2004 respectivamente.

Carbonización

La carbonización se realizó en un horno horizontal marca Carbolite de atmósfera controlada con nitrógeno, con el fin de reducir la materia orgánica presente en las muestras [9], utilizando una celda de acero inoxidable con una capacidad aproximada de 150 gramos de material lignocelulósico; este proceso se realizó con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de residencia de 2 horas y un flujo de nitrógeno de $150 - 160\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

Activación

Se sometió el carbonizado a un proceso de gasificación con una mezcla de nitrógeno/vapor de agua durante dos horas a temperatura constante. Las temperaturas de activación variaron entre 600 y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, con base en reportes de literatura [11, 12, 13]. La mezcla de gases que se usó para la activación física se obtuvo utilizando un flujo de nitrógeno de $100\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y un flujo de vapor de agua de $666\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, suministrado por una bomba peristáltica calibrada.

Determinación de sitios activos y punto de carga cero (PCC)

Los sitios activos del carbón activado se determinaron por el método de titulación ácido - base propuesto por Boehm [14]. Los sitios ácidos se neutralizaron con una solución patrón de NaOH $0,1\text{ M}$ y los sitios básicos con una solución patrón de HCl $0,1\text{ M}$. El punto de carga cero (PCC) del carbón activado se determinó por un procedimiento muy similar al reportado por Babic y col. [15]. El PCC del carbón activado se determinó graficando el pH de la solución contra la masa de carbón.

Caracterización

La porosidad de los carbones activados se evaluó por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo semiautomático Autosorb 3B de la empresa Quantachrome. Previamente las muestras se sometieron a desgasificación a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas y un nivel de vacío de $0,05\text{ atm}$. A partir de la isoterma de adsorción obtenida, se evaluó el área superficial aparente de las muestras usando el modelo BET, y el volumen de microporo se calculó por el modelo DR. La calorimetría de inmersión se realizó en un calorímetro de conducción de calor tipo Tian de construcción local. Los líquidos de mojado que se usaron para la caracterización calorimétrica fueron agua destilada, ácido clorhídrico $0,1\text{ M}$ e hidróxido de sodio $0,1\text{ M}$.

El índice de yodo se determinó utilizando la norma ASTM 4607 con revisión del 2006. El índice yodo calculado es expresado en miligramos de yodo adsorbido por gramo de carbón activado.

Adsorción simple y competitiva de Zn^{2+} y Cd^{2+}

Los carbones sintetizados en este trabajo fueron utilizados para realizar el estudio de la adsorción de iones de zinc y cadmio individualmente y luego en una misma solu-

ción, con el fin de representar una situación real. Se construyeron las curvas de calibración dentro del rango bajo estudio para poder obtener las isothermas desde solución acuosa para los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} . Para la adsorción competitiva, se prepararon soluciones independientes de zinc y cadmio las cuales se mezclaron formando una solución que contenía una relación 1:1 de los dos metales.

Para determinar la cantidad adsorbida de los metales por el carbón activado, se realizó la lectura de las muestras preparadas para cada isoterma desde solución con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, ANALYST 300, utilizando lámparas de zinc y cadmio que operan con una mezcla de aire/acetileno. Las longitudes de onda a las que se realizaron lecturas para zinc y cadmio fueron 214 nm y 229 nm respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La nomenclatura que se utilizó para nombrar las muestras de carbón activado obtenidas en este trabajo es la siguiente: VA600, VA700, VA800, y VA900, en donde VA hace referencia al agente activante utilizado, vapor de agua y los siguientes tres números corresponden a la temperatura de activación en °C para cada muestra. De acuerdo con las temperaturas y el tiempo de activación empleados, se obtuvieron los porcentajes de Burn off que se muestran a continuación: (Tabla 1)

El porcentaje de quemado para las muestras aumenta con la temperatura de activación desde 14,34 % hasta 45,93 %, obteniendo los porcentajes más altos para las muestras carbonosas VA800 y VA900.

En la determinación del índice de yodo reportado en la tabla 1, se observa un aumento en la adsorción de yodo respecto al grado de activación de los carbones, sin embargo estos valores de índice de yodo son bajos debido a que la activación con vapor de agua desarrolla fundamentalmente la mesoporosidad y macroporosidad. Es de resaltar un comportamiento particular para la muestra VA800 debido a que posee el valor más alto tanto para el índice de yodo, como para el área superficial B.E.T.

Como se evidencia en la tabla 1, el contenido de grupos básicos totales de los carbones activados es concordante con el valor de pH en el punto de carga cero obtenido para cada una de las muestras, lo cual se justifica porque en todos los casos, el contenido de grupos básicos totales es superior al contenido de grupos ácidos totales. Esta característica le confiere al carbón activado un carácter básico, razón por la cual, las muestras tienen valores de pH entre 10 y 11. Los grupos ácidos totales de los carbones activados aumentan conforme se aumenta la temperatura de activación para las muestras VA600, VA700 y VA800. Para la muestra VA900, se observa una leve disminución del contenido de grupos ácidos totales en relación a la muestra VA800.

En general, se puede observar que los grupos básicos totales no presentan un cambio significativo como lo hacen los grupos ácidos totales. Por ejemplo para la muestra VA800, la basicidad total es 3 veces mayor con respecto a la acidez total, por lo tanto este carbón activado es de carácter básico con un $pH_{PCC} = 10,94$. Como lo indica el pH_{PCC} , las muestras obtenidas presentan estos valores de pH debido a que el gas activante utilizado es vapor de agua.

La determinación de las características texturales de los carbones activados se llevó a cabo por medio de las respectivas isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, las cuales se muestran para dos de las muestras en la figura 1.

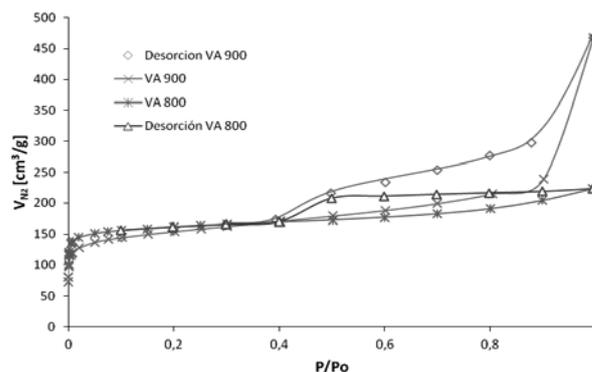


Figura 1. Isothermas de N_2 a 77 K para las muestras VA900 y VA800.

Éstas isothermas son de tipo IV y se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis. La isoterma de la muestra VA900 °C presenta un ciclo de histéresis tipo H3, que se caracteriza por poseer una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, lo cual produce la desorción a presiones intermedias [16]. Este ciclo de histéresis se puede asociar a poros con geometrías capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas y de poros capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos estrechos. Por otro lado, La isoterma de la muestra VA800 presenta una histéresis tipo H4 en donde las ramas son paralelas y casi horizontales; este tipo de histéresis suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura [16].

La parte inicial de las isothermas es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. El punto de cierre de los ciclos de histéresis se encuentra en un rango de presiones relativas comprendido entre 0,42 y 0,50, hecho que se interpreta según la ecuación de kelvin para un sistema amplio de poros comprendido entre 1,7 y 2,0 nm, encontrándose en el rango cercano a los mesoporos, y confirmando la propiedad de la mezcla activante como generadora de poros de gran tamaño [16, 17].

Se observa también adsorción a presiones relativas bajas, característica de sólidos microporosos; aplanándose alrededor de un valor de presión relativa de 0,05 originando un

Tabla 1. Características de las muestras de carbón activado granular

Muestra	% Burn off	Número de yodo ($mg\ g^{-1}$)	Acidez Total ($\mu mol.\ g^{-1}$)	Basicidad Total ($\mu mol.\ g^{-1}$)	pH_{PCC}
VA600	14,34	61,6	47,9	338,5	11,31
VA700	19,41	188,6	85,6	383,8	10,75
VA800	43,85	561,7	122,3	370,8	10,94
VA900	45,93	502,4	115,1	374,3	10,39

pequeño empinamiento que indica una buena distribución de tamaño de microporos. La parte siguiente de la isoterma no es completamente lineal, fenómeno que indica la continuación del proceso de adsorción a presiones relativas altas debido a la presencia de mesoporosidad generada por la mezcla activante y el flujo usado durante el proceso de activación [18, 19].

Los porcentajes de quemado o % burn-off muestran que las mayores pérdidas de peso están relacionadas con el desarrollo de área superficial. Se observa además que a mayores temperaturas, el desarrollo de área superficial es también mayor y no depende directamente del % burn-off, y este hecho se puede evidenciar comparando el % burn-off y el área BET de las muestras VA800 y VA900 reportadas en la tabla 2.

Tabla 2. Volumen de microporos, área BET y número de yodo

Muestra	Volumen de microporo (cm ³ g ⁻¹)	Area BET(m ² g ⁻¹)	numero de yodo (mg.g ⁻¹)
VA800	0,243	630	534
VA900	0,214	578	487

Los resultados del índice de yodo son congruentes con el área BET calculada. Así, el número de yodo más alto corresponde a la muestra que tuvo mayor área BET. Ambos valores están estrechamente vinculados debido a que se relacionan con el acceso de diferentes moléculas a los microporos. Como es de esperar un comportamiento similar para las muestras VA600 y VA700, solo se tuvieron en cuenta los datos obtenidos para las muestras VA800 y VA900.

Respecto a las calorimetrías de inmersión, en la Figura 2 se muestra un termograma típico obtenido en una medida calorimétrica. El primer pico corresponde al calor generado por la inmersión del sólido poroso en el respectivo líquido de inmersión, el segundo corresponde al pico de calibración eléctrica, aplicando un trabajo eléctrico conocido durante un tiempo determinado. Por una relación entre las áreas bajo los picos, fue posible determinar el valor de la entalpía de inmersión de los carbones activados.

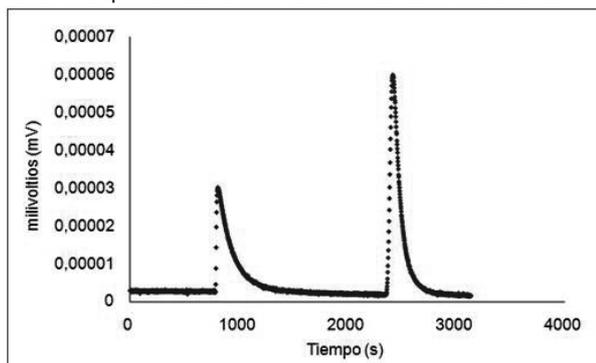


Figura 2. Termograma obtenido para la inmersión de la muestra VA900 en HCl.

Los datos obtenidos en este trabajo para la inmersión de las muestras de carbón activado en los diferentes líquidos calorimétricos (agua, NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M), se muestran en la Tabla 2. ΔH_{IBXP} corresponde a la entalpía experimental de inmersión determinada microcalorimétricamente, expresada en J. g⁻¹.

Tabla 2. Entalpías de inmersión experimentales.

Muestra	$-\Delta H_{\text{IBXP}} \text{ H}_2\text{O}$ (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{IBXP}} \text{ HCl}$ (J g ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{IBXP}} \text{ NaOH}$ (J g ⁻¹)
VA600	11,9	12,7	-
VA700	10,9	17,3	10,1
VA800	18,0	88,6	17,5
VA900	11,3	42,8	-

El aumento en las entalpías de inmersión está relacionado con el aumento del volumen de microporos en las muestras, independientemente de las condiciones de activación. Esto permite evidenciar que los valores de la entalpía de inmersión depende del volumen de microporos cuando se pone en contacto el sólido poroso con líquidos de mojado apropiados. De otra parte se observa que los valores entálpicos aumentan cuando los carbones activados son sumergidos en soluciones de HCl y comparados con las entalpías obtenidas con NaOH y H₂O; esto está asociado al proceso de neutralización entre el ácido y los grupos funcionales de cada uno de los carbones ensayados. Al realizar la caracterización de los carbones activados, de acuerdo con las propiedades que estos presentan, se construyeron isotermas de adsorción simple de zinc y cadmio empleando como adsorbentes las muestras de carbón VA700, VA800 y VA900. En las figuras 3 y 4 se muestran las isotermas desde solución acuosa para el estudio de adsorción simple de cada uno de estos metales.

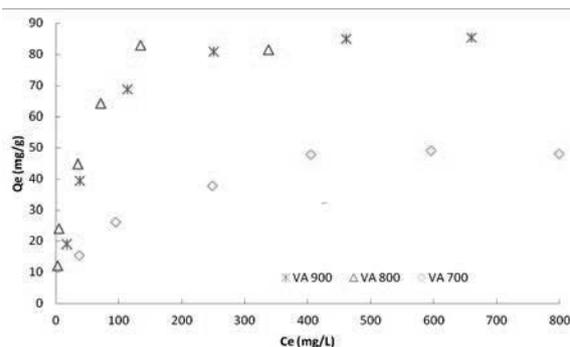


Figura 3. Isotermas de adsorción simple desde solución acuosa de Zn²⁺.

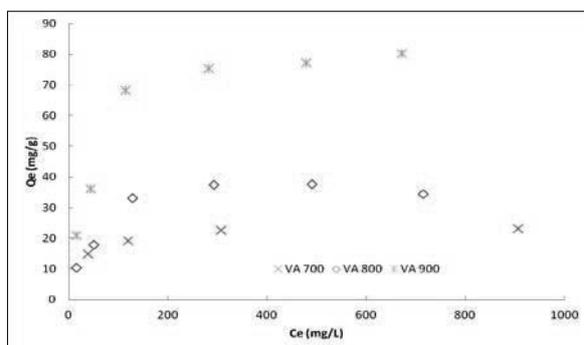


Figura 4. Isotermas de adsorción simple desde solución acuosa de Cd²⁺.

Como se observa en las figuras 3 y 4, la adsorción de zinc y cadmio sobre el carbón activado tiene comportamientos similares debido al carácter anfotérico e hidrófobo de los carbones activados, el cual le atribuye la capacidad de adsorber especies en solución acuosa. Cabe aclarar que las isotermas se construyeron a pH y temperatura contro-

lada, de acuerdo a los diagramas de especiación de ambos metales y ensayos de adsorción preliminares en donde se varió el pH de diferentes soluciones para encontrar aquel en donde la adsorción de los metales fuera mayor. Los puntos de las isotermas desde solución se prepararon a un pH de 6,0 debido a que ambos iones metálicos en solución acuosa, están presentes a pH inferior a 7,0. Se trabajó a una temperatura de 25 °C para garantizar la presencia de los iones Zn²⁺ y Cd²⁺, teniendo en cuenta que si disminuye la temperatura también lo hace la concentración de los iones.

Se realizaron los correspondientes ajustes de las isotermas a los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke mediante las expresiones 1, 2 y 3 para cada una de las muestras, en adsorción simple de zinc y cadmio como se muestran en las tablas 3, 4 y 5.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{ob}} + \left(\frac{1}{Q_o}\right) C_e \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \ln k f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$\ln \left(\frac{k * C_e}{Q_e} - 1 \right) = \ln \left(\frac{k}{f} \right) + n * \ln C_e \quad (3)$$

En la expresión 1, C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en mg.L⁻¹, Q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbato en mg.g⁻¹, Q_o y b son las constantes relacionadas con la capacidad de adsorción y velocidad de adsorción, respectivamente. Al graficar C_e/Q_e en función de C_e, se obtiene una línea recta con pendiente 1/Q_o, la cual depende de la temperatura y representa la adsorptividad, es decir, la facilidad con la cual el adsorbato es adsorbido [20].

En la expresión 2, ln C_e es el logaritmo natural de la concentración de equilibrio del adsorbato en mg.L⁻¹, ln Q_e es el logaritmo natural de la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbato en mg.g⁻¹, 1/n es la pendiente y ln k_f correspondiente al intercepto. Al graficar ln Q_e en función de ln C_e, se obtiene una línea recta con pendiente 1/n [20].

En la expresión 3, C_e y Q_e tienen el mismo significado que en el modelo de Langmuir y Freundlich, el significado de k y f equivale al de Q_o y b, respectivamente, en tanto que n, constituye un factor empírico de correlación [21].

Las constantes de las isotermas que se ajustaron al modelo Prausnitz - Radke se evaluaron por el método de mínimos cuadrados mediante el método de optimización de Rosenbrok y quasi-Newton [8]. Se considero para todos los casos que las isotermas que mejor se ajustaron a los datos experimentales son aquellas que presentan un coeficiente de correlación cercano a 1.

Tabla 3. Ajuste lineal del estudio de adsorción simple, modelo de Langmuir.

Muestra	Adsorción	Pendiente	Intercepto	R ²
VA900	Zn ²⁺	0,0107	0,5413	0,9980
VA800	Zn ²⁺	0,0106	0,2675	0,9670
VA700	Zn ²⁺	0,0181	1,7489	0,9944
VA900	Cd ²⁺	0,0117	0,5375	0,9983
VA800	Cd ²⁺	0,0238	1,1727	0,9951
VA700	Cd ²⁺	0,0421	0,9777	0,9998

Tabla 4. Ajuste lineal del estudio de adsorción simple, modelo de Freundlich.

Muestra	Adsorción	Pendiente	Intercepto	R ²
VA900	Zn ²⁺	0,3938	2,0940	0,8743
VA800	Zn ²⁺	0,4026	2,3102	0,9314
VA700	Zn ²⁺	0,4253	1,2579	0,9804
VA900	Cd ²⁺	0,3560	2,2279	0,8944
VA800	Cd ²⁺	0,3960	1,3409	0,9272
VA700	Cd ²⁺	0,1451	2,2152	0,8898

Tabla 5. Ajuste lineal estudio de adsorción simple modelo de Prausnitz - Radke.

Muestra	Adsorción	Pendiente	Intercepto	R ²
VA900	Zn ²⁺	0,7450	0,4290	0,9810
VA800	Zn ²⁺	0,7040	0,8220	0,9880
VA700	Zn ²⁺	0,6160	3,5160	0,9810
VA900	Cd ²⁺	0,6480	1,1730	0,9900
VA800	Cd ²⁺	0,6600	12,360	0,9810
VA700	Cd ²⁺	0,8610	0,5920	0,9960

Los coeficientes de correlación muestran que los modelos de Langmuir y Prausnitz - Radke se ajustan mejor que el modelo de Freundlich en todas las muestras. Las capacidades de adsorción de zinc y cadmio para cada muestra de carbón permiten evidenciar que cuanto mayor sea el área superficial de este, mayor será la capacidad de adsorción, aunque es importante señalar que la muestra VA800 tiene un comportamiento particular dado que presenta la mayor área superficial pero no presenta una gran adsorción de iones cadmio. Con el estudio de adsorción simple se puede concluir que los carbones activados que se obtuvieron, independientemente de la temperatura de activación y debido al carácter básico que presentan, favorecen la adsorción de zinc y de cadmio aunque lo único que varía es la capacidad de adsorción de cada uno de ellos.

Por otro lado, como la superficie del carbón activado se encuentra cargada negativamente tal como lo arrojó el pH en el punto de carga cero, la adsorción de zinc y de cadmio ocurre por atracción electrostática y no por interacciones químicas [22].

Atendiendo a las propiedades texturales de los carbones activados, se realizó el estudio de adsorción competitiva con la muestra VA800 a pH controlado de 6,0 como se muestra en la figura 5. Las isotermas muestran un comportamiento similar al del estudio de adsorción simple, dado que en este caso se adsorbe más fácilmente los iones zinc.

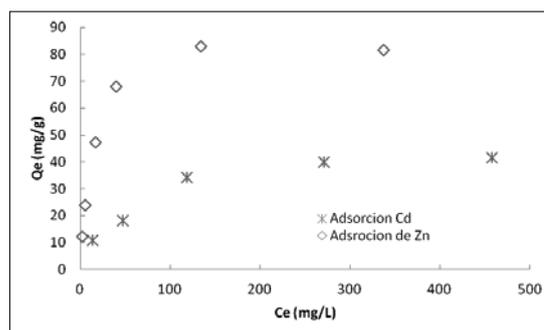


Figura 6. Isoterma de adsorción competitiva desde solución acuosa para Zn²⁺ y Cd²⁺ sobre VA800.

Cuando se realizan estudios de adsorción competitiva, es de esperarse que la adsorción de alguno de los metales disminuya debido a que el soluto cambia químicamente y su concentración puede cambiar en la solución. La concentración de una molécula es función del pH en la solución, y por lo tanto una molécula no disociada y el ion asociado pueden ser adsorbidos. A esto también puede sumarse el efecto del ion común ya que para preparar las soluciones de zinc y cadmio se utilizaron los correspondientes cloruros [23].

De igual forma, en el estudio de adsorción competitiva se determinaron los parámetros de ajuste de las isotermas a los modelos Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke como se muestra en la tabla 6, reflejando nuevamente que los mejores ajustes de las isotermas corresponden a los modelos de Langmuir y Prausnitz - Radke.

Tabla 6. Ajuste lineal estudio de adsorción competitiva modelo Langmuir, Freundlich y Prausnitz - Radke.

Modelo	Adsorción	Pendiente	Intercepto	R ²
Langmuir	Zn	0,0097	1,9996	0,9530
	Cd	0,0415	2,0937	0,9615
Freundlich	Zn	0,7187	0,1364	0,8610
	Cd	0,2269	1,6947	0,8135
Prausnitz - Radke	Zn	0,7730	3,4890	0,9800
	Cd	0,4860	1,2010	0,8800

Las isotermas de Langmuir y Prausnitz - Radke representan satisfactoriamente los datos de equilibrio de adsorción de zinc y cadmio, debido a que tienen un comportamiento lineal a diferencia de la isoterma de Freundlich que tiene un comportamiento curvilíneo. La isoterma Prausnitz - Radke es un modelo matemático que tiene 3 constantes de ajuste, mientras que Langmuir y Freundlich solo tienen dos, por esta razón algunas veces la isoterma Prausnitz - Radke ajustó mucho mejor los datos experimentales que las demás isotermas. Una de las ventajas de utilizar este modelo es que no está basado sobre un modelo de compuesto en particular, sino sobre fundamentos termodinámicos y, en consecuencia los modelos en compuestos puros pueden ser utilizados conjuntamente con éste, entre ellos: Langmuir y Freundlich.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron carbones activados a partir de semillas de *Mucuna deeringiana*, el cual es un material que no ha sido utilizado antes en la síntesis de materiales adsorbentes y no tiene un valor energético adecuado para ser usado en el consumo humano y animal, por lo que se le aportó un valor agregado a éste material.

Los carbones activados que se sintetizaron mediante activación física, presentaron áreas superficiales hasta de 630 m²g⁻¹, volúmenes de microporo (DR) hasta de 0,24 cm³g⁻¹, con presencia de ciclos de histéresis H3 y H4, debido a la presencia de poros con diferente geometría.

La activación con vapor de agua, permite la formación de microporos, mesoporos y macroporos, predominando los mesoporos; esto se puede constatar con las isotermas de adsorción de N₂, y el volumen de microporos determinado por el método Dubinin-Radushkevich.

Las entalpías de inmersión en solución ácida, fueron mayores para las muestras activadas a 800 y 900 °C, mien-

tras que en solución básica y agua, estos valores no presentan un cambio significativo. Las entalpías de inmersión se encuentran relacionadas con el pH de la superficie del carbón y los sitios ácidos y básicos del mismo.

El estudio de adsorción simple que se realizó a un pH de 6,0 permite evidenciar en las muestras VA700, VA800 Y VA900, que la adsorción de los iones zinc y cadmio es favorable en los carbones que fueron activados a altas temperaturas y que presentan mayor área superficial.

Debido a las características que presentan las muestras de carbón activado empleadas en el estudio de adsorción simple y competitiva, los modelos que mejor se ajustan a las isotermas de adsorción son el modelo de Langmuir y Prausnitz - Radke, presentando para la mayoría de los casos un coeficiente de correlación de 0,9.

En el estudio de adsorción competitiva se encontró que se adsorben más fácilmente los iones zinc a pH de 6,0 y temperatura de 25 °C, sin embargo, es importante tener en cuenta algunos interferentes que pueden presentarse durante el proceso de adsorción tales como el control del pH durante la adsorción y el efecto del ion común según las sales precursoras de las soluciones de zinc y cadmio. Se recomienda tener un mayor control sobre las variables de pH y temperatura y agitación en todos los instantes de tiempo en el proceso de adsorción competitiva de los iones metálicos.

Se recomienda realizar más ensayos de adsorción competitiva con pH diferente a 6,0 para constatar que en dicho proceso prime la adsorción cadmio sobre el zinc.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio de cooperación entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo entre los departamentos de química de las dos universidades. Adicionalmente los autores agradecen al Proyecto Semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes (Colombia) por su financiación parcial para llevar esta investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. Boffetta, P.; Nyberg, F. Br Med Bull. **68**, 71-94 (2003).
2. Ramirez, A. Anales de la facultad de medicina. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Toxicología del cadmio conceptos actuales para evaluar la exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos. **63** (1), 51-64 (2002). ISSN 1025 - 5583.
3. Galvao, A.C.; Corey, G. Serie Vigilancia 4 (Cadmio). Organización Mundial de la Salud, México. (1987).
4. Rodriguez F. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. Revista Química Universidad de los Andes. **1**, 54 - 63 (2004).
5. Villavicencio, C.; Molina, A.; Fernández, L. Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V., **24** (3), 95-107 (2009).
6. Rodríguez, F.; Molina, M.; El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. p 37, Ed.; CYTED; Madrid, (2004).
7. Banat, F.; Al-Asheh, S.; Fathy, Al-Makhadmeh, L. Process Biochemistry. **39**, p 193-202 (2003).

-
8. Leyva, R.; Velázquez, L.; Mendoza, J.; Guerrero, R.; Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Journal of the Mexican Chemical society.*, **46**, 159 – 166 (2002).
 9. Vargas, J.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de *Mucuna sp.* *Revista colombiana de química* **37** (1), 67 - 77 (2008).
 10. Chaparro, S.; Aristizabal I.; Gil J. Reducción de factores antinutricionales de la semilla de vitabosa (*Mucuna deeringiana*) mediante procesos fisicoquímicos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía – Medellín.* (2009).
 11. Rodríguez F.; Molina Sabio M. *Carbón.* **30** (7), 1111-1118 (1992).
 12. Yang T.; Chong Lua A. *Journal of Colloid and Interface Science.* **267**, 408-417 (2003).
 13. San Miguel G.; Fowler G.D.; Sollars C.J. *Carbon.* **41**, 1009-1016 (2003).
 14. Boehm, H. P. *Advances in Catalysis.* **16**, 179 – 274 (1966).
 15. Babic, B. M.; Milojevic, S. M.; Polovina, M. J.; Kaludjevic, B. V. *Carbon.* **37**, 477-481 (1999).
 16. Martínez, J. Adsorción física de gases y vapores por carbones., Ed.; Espagrafic, Alicante (1990).
 17. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. In *Science of carbón materials*; Ed.; Universidad de Alicante; España, 571-593 (2000).
 18. Fukuyama. H., Terai. S. *Catalysis Today.* **130**, 382-388 (2008).
 19. Valente-Nabars, J.M.; Nunes, P.; Carrot, P.J. M.; Ribeiro-Carrot, M.; Macias-García, A.; Díaz-Díez, M.A.; *Fuel Processing Technology.* **89**, 262-268 (2008).
 20. Giraldo, L.; García, V.; Moreno, J. C. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de ingeniería.* **27**, 7 – 16 (2008). Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. ISSN 0121 – 4993.
 21. Basso M. C.; Cukierman A. L. biosorción de especies metálicas a partir de aguas contaminadas empleando recursos lignocelulósicos. **8** (1) (2004). Impreso en la Argentina. ISSN 0329-5184.
 22. Moreno, J. C.; Giraldo, L. Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones., Ed.; Uniandes; Bogotá (2007).
 23. Gobaldon, C.; Marzal, P.; Ferrer, J; Seca, A.; *Water Research.* **30**, 3050 - 3060 (1996).