

# *Estudio cinético de la adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (Zea mays)*

Rafael A. Fonseca<sup>2</sup>, Liliana Giraldo<sup>1</sup>, Juan Carlos Moreno-Piraján<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. <sup>2</sup> Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia.

*Kinetic study of the adsorption of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution on activated carbons derived from corn residues tuza (Zea mays)*

*Estudi cinètic de l'adsorció de Ni<sup>2+</sup> en solució aquosa sobre carbons activats obtinguts de residus de tuza de blat de moro (Zea mays)*

*Recibido: 3 de enero de 2013; revisado: 27 de enero de 2014; aceptado: 28 de enero de 2014*

## RESUMEN

Se preparan carbones activados a partir de tuza de maíz por activación térmica con CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de activación 2, 4 y 8 horas y se emplean en la adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa, comparando la capacidad de adsorción con la que se obtiene para el material natural que presenta propiedades adsorbentes.

Los materiales carbonosos se caracterizan texturalmente por la adsorción de N<sub>2</sub> y se obtienen valores de área superficial entre 327 y 1120 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, con una distribución de poro entre microporos y mesoporos, que favorece la adsorción del ion Ni<sup>2+</sup>.

Se realiza la adsorción del ion metálico desde solución acuosa a un pH de 5 y los resultados experimentales de la adsorción se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir, se presenta un mejor ajuste para el segundo modelo, con valores para la capacidad máxima de adsorción entre 32,88 y 43,65 mgg<sup>-1</sup>.

Se determinó la adsorción del Ni<sup>2+</sup> sobre los carbones activados desde solución acuosa, en función del tiempo, y se ajustaron los resultados de la adsorción para el estudio de la cinética por los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden; se observa que los datos cinéticos experimentales tienen mayor correlación con el modelo de pseudo segundo orden.

Se determinan entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones con diferentes concentraciones de Ni<sup>2+</sup> y se obtienen resultados entre 11 y 39 Jg<sup>-1</sup>, que indican la variación de la entalpía con la presencia del ion metálico en la solución.

**Palabras clave:** tuza de maíz; níquel; carbón activado; isothermas de adsorción; entalpías de inmersión

## SUMMARY

Activated carbon from corn cob were prepared by thermal activation with CO<sub>2</sub> at different activation times 2, 4 and 8 hours and used in the Ni<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solution and comparing the adsorption capacity with that obtained for the natural material that have adsorbent properties.

The carbonaceous materials were texturally characterized by N<sub>2</sub> adsorption and surface area values obtained are between 327 and 1120 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, a pore distribution between micropores and mesopores, which favors the Ni<sup>2+</sup> ion adsorption.

The metal ion adsorption from aqueous solution was realized at pH 5 and experimental results of the adsorption were compared to Freundlich and Langmuir models, obtaining a better correlation for the second model, with values for the adsorption capacity between 32.88 and 43.65 mgg<sup>-1</sup>.

The Ni<sup>2+</sup> adsorption on activated carbon from aqueous solution in function of time was determined, and the adsorption results for the kinetic study were adjusted to pseudo first and pseudo-second order models, it is noted that the kinetic data experimental have higher correlation with the pseudo second order model.

Immersion enthalpies were determined to the activated carbons in solutions with different Ni<sup>2+</sup> concentration and were obtained values between 11 and 39 Jg<sup>-1</sup> which indicate the enthalpy variation with the presence of the metal ion in solution.

**Key words:** Corncob, níquel, activated carbon, adsorption isotherms, immersion enthalpy

## RESUM

Es preparen carbons activats a partir de tuza de blat de moro per activació tèrmica amb  $\text{CO}_2$  en diferents temps d'activació 2, 4 i 8 hores i s'empren en l'adsorció de  $\text{Ni}^{2+}$  en solució aquosa, comparant la capacitat d'adsorció amb la qual s'obté pel material natural que presenta propietats adsorbents. Els materials carbonosos es caracteritzen des de el punt de vista de la seva textura per l'adsorció de  $\text{N}_2$  i s'obtenen valors d'àrea superficial entre 327 i 1120  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , amb una distribució de porus entre microporus i mesoporus, que afavoreix l'adsorció de l'ió  $\text{Ni}^{2+}$ . Es realitza l'adsorció de l'ió metàl·lic en solució aquosa a un pH de 5 i els resultats experimentals de l'adsorció s'ajusten als models de Freundlich i Langmuir, es presenta un millor ajust per al segon model, amb valors per a la capacitat màxima d'adsorció entre 32,88 i 43,65  $\text{mgg}^{-1}$ . Es va determinar l'adsorció del  $\text{Ni}^{2+}$  sobre els carbons activats en solució aquosa, en funció del temps, i es van ajustar els resultats de l'adsorció per a l'estudi de la cinètica pels models de pseudo primer i pseudo segon ordre; s'observa que les dades cinètiques experimentals tenen més correlació amb el model de pseudo segon ordre. Es determinen entalpies d'immersió dels carbons activats en solucions amb diferents concentracions de  $\text{Ni}^{2+}$  i s'obtenen resultats entre 11 i 39  $\text{Jg}^{-1}$ , que indiquen la variació de l'entalpia amb la presència de l'ió metàl·lic en la solució.

**Mots clau:** Tuza de blat de moro; níquel; carbó activat; isoterms d'adsorció; entalpies d'immersió

## INTRODUCCIÓN

La contaminación en las fuentes de agua se establece por la presencia de compuestos que no estarían presentes de forma normal sin la intervención del hombre, o por un aumento o descenso en el contenido de las sustancias existentes por la acción humana. Entre los componentes químicos potencialmente más tóxicos se encuentran los metales pesados y entre estos el Ni, que se estudia en este trabajo, es un metal ferromagnético lustroso blanco, en la naturaleza se encuentra en cinco formas isotópicas: 58 (67,8%), 60 (26,2%), 61 (1,2%), 62 (3,7%) y 64 (1,2%), generalmente se presenta en forma divalente y en solución acuosa se pueden encontrar complejos hidroxilados como  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ , cuya presencia depende del pH de la solución <sup>(1-3)</sup>.

La adsorción de diferentes contaminantes disueltos en solución acuosa sobre sólidos porosos es una técnica que se ha posicionado en la actualidad como una buena alternativa en los procesos de descontaminación de efluentes, por esto el estudio del proceso y de los materiales adsorbentes y sus características es amplio <sup>(4-8)</sup>.

Los subproductos y residuos agrícolas se producen en grandes cantidades, y representan un serio problema en su disposición final, lo que generan un alto impacto medio ambiental por lo anterior una alternativa para generar un valor agregado en este tipo de desechos es su uso en la preparación de carbones activados de origen vegetal <sup>(7,8)</sup>. La preparación industrial de carbones activados usa como precursores dichos subproductos agrícolas que son materiales lignocelulósicos; el estudio de las variables de

preparación de los carbones activados como velocidad de calentamiento, flujo de gas, temperatura y tiempo de tratamiento, en los procesos de carbonización y activación puede permitir una mejora en el rendimiento del proceso de activación y obtener el carbón activado adecuado al proceso en el que éste se requiere <sup>(9)</sup>.

El maíz, *Zea mays*, es uno de los cultivos con mayor producción en el mundo, generando residuos agrícolas como tuza de maíz, hoja y bagazo de maíz, los cuales son incinerados en una gran proporción; la tuza de maíz es por tanto un subproducto agrícola renovable, ampliamente disponible y de bajo costo, para el cual se han reportado capacidades de adsorción de metales pesados tanto para el material nativo como para el modificado, que señalan su uso alternativo como potencial adsorbente <sup>(10-14)</sup>.

El estudio de la cinética de adsorción en aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo por la cual se lleva a cabo el proceso de adsorción <sup>(15)</sup>. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuada.

Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes líquidos, proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo se relaciona con el área de la superficie disponible al líquido, sino también a la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, permitiendo conocer el valor de la entalpía como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido <sup>(16,17)</sup>.

En este trabajo se preparan muestras de carbones activados obtenidos a partir de tuza de maíz por activación térmica con  $\text{CO}_2$  a diferentes tiempos de activación; el sólido original (material crudo) y los carbones activados se caracterizan por adsorción de nitrógeno para obtener los valores de área superficial y volumen de poros. Los carbones activados se usan en la adsorción de  $\text{Ni}^{2+}$  desde solución acuosa, los datos experimentales se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir y los resultados de la adsorción en función del tiempo se analizan por medio de los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Se determinan también las entalpias de inmersión de los carbones activados en soluciones de diferente concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  para conocer la intensidad de la interacción energética de la superficie de los sólidos con la solución.

## MATERIALES Y METODOS

### Análisis Termogravimétrico TGA

Se determinaron las curvas TGA-DTA para evaluar el contenido de volátiles ligeros del material de partida y la temperatura a la cual se produce el rompimiento y la descomposición de las diferentes moléculas <sup>(18)</sup>. Para realizar el análisis termogravimétrico de la tuza de maíz, se tomó una muestra de 20 mg del sólido sobre la que se hace pasar un flujo de nitrógeno de 100  $\text{mLmin}^{-1}$ , a una velocidad de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y se llevó hasta una temperatura final de 1000  $^{\circ}\text{C}$ . El análisis se realizó en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC.

### Análisis proximal

Con respecto al análisis próximo de la tuza de maíz, la determinación de humedad del sólido se realiza de acuerdo con la norma ASTM 2867 revisión 2004. La determinación

del contenido de materia volátil de las muestras se realiza de acuerdo con la norma ASTM 5832 revisión 2003. El contenido total de cenizas se determina de acuerdo con la norma ASTM 2866 revisión 2004. El contenido de carbono fijo se determina por diferencia respecto a los otros ensayos del análisis próximo.

#### Preparación de los carbones activados

La tuza de maíz se muele hasta un tamaño de partícula de 3 mm, luego se seca a una temperatura de 110 °C durante 6 horas, esta muestra se denomina TM0. La tuza molida se carboniza en un horno tubular de acero inoxidable con un calentamiento progresivo de 5 °Cmin<sup>-1</sup> hasta 450 °C durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Diferentes porciones del carbonizado se activan con CO<sub>2</sub> a temperatura de 850 °C por dos, cuatro y ocho horas, para obtener tres carbones activados con diferentes características texturales que se denominan TM2, TM4 y TM8 respectivamente.

#### Determinación de la Acidez Total

El parámetro de acidez total fue evaluado por el método de Boehm <sup>(19)</sup>, para esto se pesaron 100 mg de cada muestra y se adicionaron a 50 mL de una solución 0,1 M de NaOH. Las mezclas se mantuvieron a una temperatura de 25 °C y agitación constantes durante 5 días, al finalizar este tiempo de equilibrio se toman tres alícuotas de 10 mL cada una de la solución sobrenadante y se titulan con una solución de HCl previamente estandarizada.

#### Determinación de isotermas de adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa

Los datos de las isotermas de adsorción del ion Ni<sup>2+</sup> se obtienen al poner en contacto 100 mg de cada carbón activado y muestra cruda con un volumen de 25 mL de soluciones del ion metálico de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 20 a 500 mgL<sup>-1</sup>, con ajuste de pH a un valor de 5, en un recipiente de vidrio con capacidad de 50 mL con tapa esmerilada a 25 °C por 96 horas. La concentración de los iones en equilibrio se determina en un equipo de absorción atómica Analyst 300-Perking Elmer, previa curva de calibración <sup>(20)</sup>.

#### Determinación de la cinética de adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa

Con el propósito de investigar los mecanismos que controla el proceso de adsorción, tales como la transferencia de masa y la interacción química, se hace necesario establecer el modelo cinético adecuado, que se ajusta a los resultados obtenidos para la adsorción del Ni<sup>2+</sup> sobre los carbones activados. Para evaluar la cinética de adsorción se puso en contacto una muestra de 100 mg de cada uno de los carbones activados con 250 mL de una solución de Ni<sup>2+</sup> de 450 mgL<sup>-1</sup>, y se realizó un seguimiento del cambio de concentración a diferentes intervalos de tiempo durante aproximadamente 6 h.. La concentración de los iones Ni<sup>2+</sup> en equilibrio se determina en un equipo de absorción atómica Analyst 300-Perking Elmer, previa curva de calibración

#### Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en soluciones de Ni<sup>2+</sup>, entre 10 y 100 mgL<sup>-1</sup>, se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable <sup>(21)</sup>. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL de la solución, que se ha

mantenido en un termostato a 25 °C; se pesa una muestra del carbón activado del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampolleta de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 25 °C, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampolleta de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tuza de maíz es un precursor adecuado para la preparación de carbones activados, ya que posee un alto contenido de materia volátil, de 75,6 %, y un contenido de carbono de alrededor de 8,5 %, el cual aumenta con los procesos de carbonización y activación; un y bajo contenido de cenizas de 3,5 %. Estos resultados aseguran una descomposición y reorganización del material una vez se someta a tratamientos térmicos para obtener carbones activados.

En la Figura 1 se presenta la curva obtenida en la determinación del análisis termogravimétrico, TGA, del material precursor.

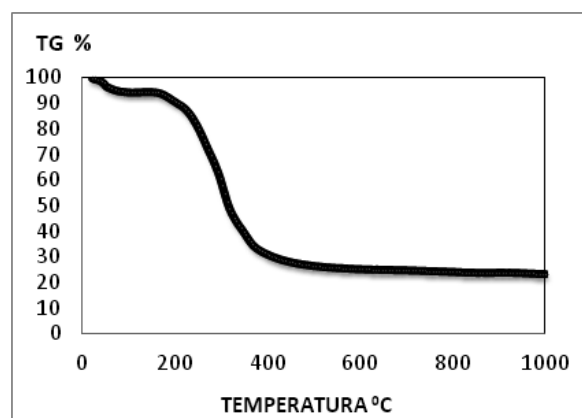
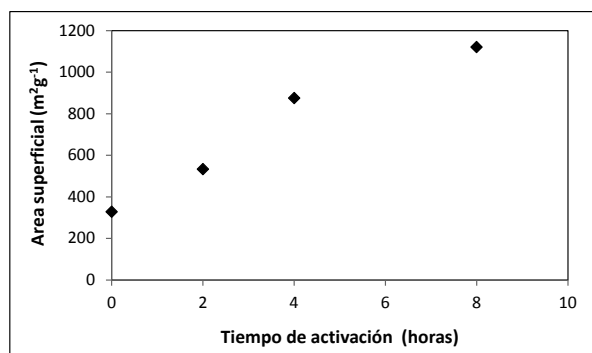


Figura 1. Curva del análisis termogravimétrico, TGA, de la tuza de maíz

En la curva TGA se observa que no hay cambio significativo en el peso del material hasta 200 °C excepto por pérdida de humedad adsorbida; a medida que aumenta la temperatura se produce la liberación de especies adsorbidas en la tuza de maíz, que produce una pérdida de peso de alrededor de 10 %, seguido por la descomposición de la hemicelulosa, entre 200 y 260 °C y la celulosa, entre 240 y 350 °C; se observa que se produce un cambio fuerte en el peso entre 200 y 430 °C, que corresponde a un cambio típico de materiales lignocelulósicos, y finalmente se descompone la lignina a temperaturas cercanas hasta los 500 °C. Con la información anterior se escogen las temperaturas para realizar la carbonización y activación del precursor y obtener los carbones activados.

Los materiales carbonosos que se caracterizan por medio de la determinación de isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C son: TM0, que es el material natural, y los carbones activados TM2, TM4 y TM8, que muestran con respecto al precursor un aumento en la adsorción de N<sub>2</sub> que

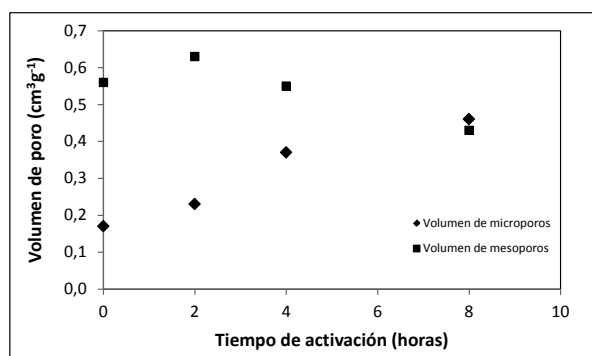
evidencia el efecto de la activación con CO<sub>2</sub> a 850 °C y del tiempo de activación. En la Figura 2 se presenta la relación entre el tiempo de activación y los valores obtenidos para el área superficial de los carbones activados, obtenidos por el modelo de BET.



**Figura 2.** Área superficial de los carbones activados en función del tiempo de activación

Los resultados obtenidos muestran que el precursor (tuza natural) presenta un valor de área superficial de 327 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, que lo hace un material con una capacidad moderada de adsorción de manera natural, sin haberlo sometido a ningún tratamiento. Cuando se carboniza y posteriormente se activa el material con CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos se observa un aumento en los valores de área superficial y del volumen de poros, que lleva a la obtención de una muestra con el valor más alto de 1120 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, que corresponde a la muestra que se activa durante 8 horas.

En la Figura 3 se muestran los valores del volumen de microporo y del volumen de mesoporo de los carbones activados en función del tiempo de activación.

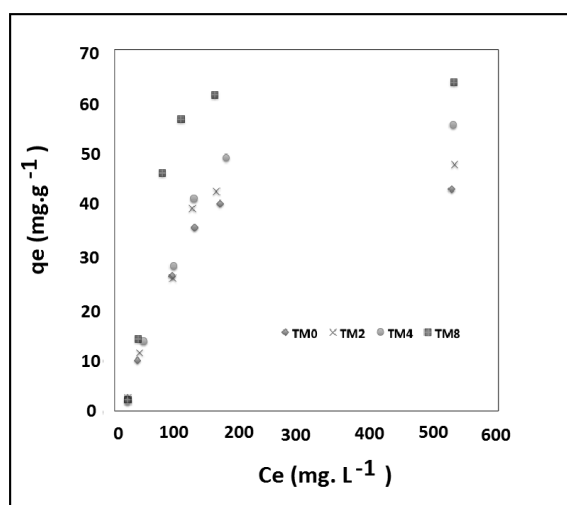


**Figura 3.** Volumen de microporo y mesoporo de los carbones activados en función del tiempo de activación

La Figura 3 muestra un resultado interesante de los carbones activados obtenidos, ya que presentan tanto microporos como mesoporos, el material original muestra un contenido de los dos tipos de poros y al someterlo a activación el contenido de microporos aumenta hasta un valor de 0,46 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> cuando la activación se realiza durante 8 horas. En cuanto al volumen de mesoporos su valor se mantiene hasta las cuatro horas de activación y disminuye para el mayor tiempo de activación, dado que se aumenta la producción de microporos y estos últimos son los sitios que sirven de comunicación para que se lleve a cabo la adsorción del Ni<sup>2+</sup> sobre los microporos; estos resultados son comparables con los obtenidos por Rodríguez-Reinoso en la preparación de carbones activados a partir de cáscara de almendra (22)

La química superficial de los carbones activados es otro factor importante en el proceso de adsorción desde solución acuosa, por esta razón se determina la acidez total de los sólidos cuyos valores se encuentran entre 1,36 y 1,47 mmol·g<sup>-1</sup> que indican que los carbones activados son de carácter ácido, lo cual favorece la adsorción de los iones Ni<sup>2+</sup>; comportamiento que se compara con un trabajo de Moreno-Castilla (23) en el que se oxidan carbones activados.

Una vez se caracterizan los carbones activados, se emplean en la adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa, los ensayos se llevan a cabo a pH 5 de la solución porque de acuerdo al diagrama de especiación del níquel (24) a este pH la especie predominante es el Ni<sup>2+</sup> y es dicha especie la que se busca adsorber



**Figura 4.** Isotermas de adsorción de Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa. pH 5,0, y 25 °C.

Las isotermas de adsorción del Ni<sup>2+</sup> desde solución acuosa sobre las muestras carbonosas se presenta en la Figura 4, se observa que la adsorción es mayor para el carbón activado TM8 y menor para la tuza de maíz natural; es decir que el tiempo de activación modifica el sólido y favorece la adsorción del ion Ni<sup>2+</sup>. Un resultado interesante se muestra en la adsorción que presenta el precursor de alrededor de 33 mg·g<sup>-1</sup> y que los carbones activados presentan valores del ion adsorbido mayores alrededor de 44 mg·g<sup>-1</sup> para TM8.

Los datos experimentales que se obtienen de las isotermas de adsorción para las soluciones acuosas de Ni<sup>2+</sup> sobre las muestras de carbón activado, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, en las que se utilizan las expresiones matemáticas siguientes:

#### Modelo de Langmuir

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Donde Q<sub>e</sub> es la cantidad de Ni<sup>2+</sup> adsorbido en condiciones de equilibrio en mg·g<sup>-1</sup>, C<sub>e</sub> la concentración en equilibrio en mg·L<sup>-1</sup>, Q<sub>m</sub> es la máxima capacidad de adsorción en la monocapa y K<sub>L</sub> es una constante de adsorción en el equilibrio.

### Modelo de Freundlich

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Donde  $K_F$  es una constante de la adsorción en equilibrio y  $n$  es una constante característica asociada grado de favorabilidad de la adsorción <sup>(25)</sup>.

En la Tabla 3 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de ajuste de los modelos se calculan por el método de mínimos cuadrados

**Tabla 3.** Parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$Q_m$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L·g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_F$ (L·g <sup>-1</sup> )	N	R <sup>2</sup>
TM0	32,88	0,027	0,9994	6,09	1,895	0,9754
TM2	38,22	0,033	0,9987	10,9	1,994	0,9743
TM4	40,76	0,067	0,9988	21,0	2,541	0,9643
TM8	43,65	0,232	0,9985	38,8	2,946	0,9678

Al comparar los coeficientes de correlación, R<sup>2</sup>, de los dos modelos aplicados a los datos de adsorción se observa que el modelo que presenta el mayor ajuste es el de Langmuir; también se observa que las cantidades de capacidad máxima de adsorción,  $Q_m$ , aumentan con el aumento del tiempo de activación de los carbones activados con un valor de 43,65 mg·g<sup>-1</sup>, para el carbón activado TM8, lo cual se confirma con los valores obtenidos de la constante del mismo modelo,  $K_L$  y el parámetro  $n$  del modelo de Freundlich que indica que la adsorción se favorece en dicho carbón activado.

El modelo cinético de pseudo primer orden se ha utilizado ampliamente para predecir la cinética de adsorción. El modelo dado por Lagergren se define como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (3)$$

Donde  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min<sup>-1</sup>);  $q$  y  $q_e$  son las cantidades adsorbidas a un tiempo  $t$  y en el equilibrio respectivamente,  $t$  es el tiempo. La ecuación de pseudo segundo orden se basa en la adsorción de equilibrio se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

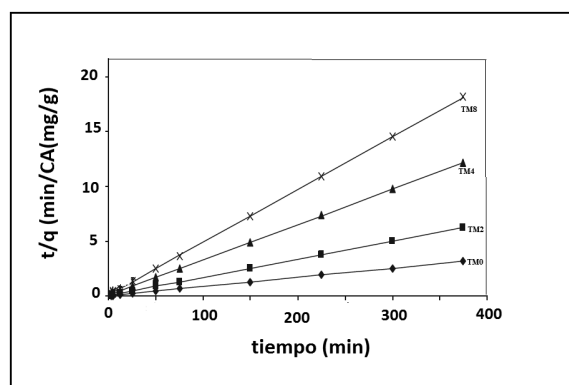
En la que  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

Los parámetros calculados de la cinética de pseudo primer-orden, así como el modelo de pseudo-segundo orden se muestran en la Tabla 2 utilizando aquí los materiales TM2, TM4, TM8 y el material natural TM0. Los valores obtenidos de  $q_e$  y coeficiente de correlación correspondiente (R<sup>2</sup>) a partir de la ecuación de pseudo primer-orden no mostraron ser los apropiados para ilustrar la relación cinética de adsorción de Ni<sup>2+</sup> sobre los carbones activados provenientes de la tuza de maíz.

**Tabla 2.** Parámetros de la cinética de adsorción de Ni<sup>2+</sup> sobre los carbones activados a 25 °C. C<sub>0</sub> (450 mgL<sup>-1</sup>)

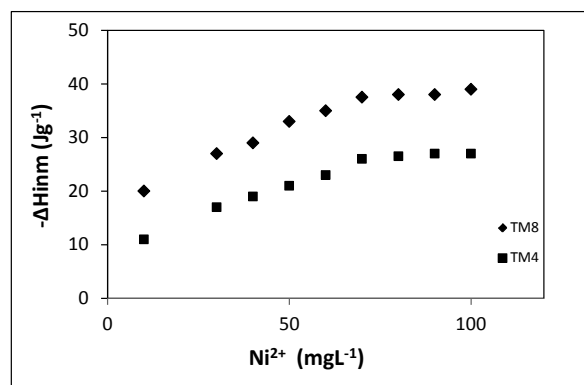
Muestra	Modelo de pseudo primer orden			Modelo de pseudo segundo orden		
	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$K_f$ x10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$q_e$ (mg·g <sup>-1</sup> )	Ks (mg·g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TM0	27,87	0,86	0,82	30,76	0,0012	0,99
TM2	32,96	0,92	0,80	36,25	0,0015	0,99
TM4	36,76	0,94	0,87	38,54	0,0015	0,99
TM8	38,97	1,02	0,86	42,97	0,0017	0,99

De otra parte, los valores calculados de  $q_e$  para la cinética de pseudo segundo-orden se ajustan de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 2. Los valores calculados de R<sup>2</sup> fueron de 0,99. Por lo tanto, los datos cinéticos de adsorción experimentales se correlacionaron bien para una cinética de pseudo segundo-orden



**Figura 5.** Cinética de pseudo segundo-orden de Ni<sup>2+</sup> sobre los carbones activados preparados a partir de tuza de maíz

En la Figura 5 se presentan las líneas obtenidas para la cinética de adsorción al ajustar los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden, para las cuales se observan valores de coeficientes de correlación más altos.



**Figura 6.** Entalpía de inmersión de los carbones activados TM4 y TM8 en función de la concentración de Ni<sup>2+</sup>.

Para los carbones activados que presentan las máximas adsorciones del ión metálicos se determinan las entalpías de inmersión en soluciones acuosas de diferente concentración del ion Ni<sup>2+</sup>, muestras TM4 y TM8, y soluciones acuosas del ion en un rango de concentración de 10 a 100 mgL<sup>-1</sup>.

En la Figura 6 se presentan los valores de la entalpía de inmersión en función de la concentración de Ni<sup>2+</sup>; como

se observa para concentraciones superiores a  $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , los valores de la entalpía de inmersión se mantienen constantes; este resultado es interesante porque muestra que al aumentar la concentración los valores de la entalpía de inmersión no aumentan, indicando que las interacciones entre el líquido y el sólido no se modifican y la forma de la curva se hace semejante a la que presentan las isothermas de adsorción en fase acuosa, entendiendo la saturación de adsorción de los carbones sobre el adsorbato.

## CONCLUSIONES

Se preparan carbones activados por activación a diferentes tiempos con  $\text{CO}_2$  a partir de tuza de maíz, se realiza la caracterización física y de acidez de los carbones activados que se emplean en la adsorción de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  desde solución acuosa.

La adsorción de iones  $\text{Ni}^{2+}$  desde solución acuosa sobre carbón activado es dependiente del área superficial de los carbones activados que se encuentra entre 327 y  $1120 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y la acidez de los carbones, la adsorción del ion metálico se favorece para valores de pH entre 5 y 6

La determinación de acidez, con valores entre  $1,47$  y  $1,36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , indica que los carbones activados poseen grupos que interactúan con el  $\text{Ni}^{2+}$  de la solución.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción del ion  $\text{Ni}^{2+}$  en solución se ajustan al modelo de Langmuir, para describir el proceso de adsorción, con valores para la capacidad máxima de adsorción entre  $32,88$  y  $43,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . El proceso cinético de adsorción de  $\text{Ni}^{2+}$  sobre carbones activados de tuza de maíz se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden.

De igual manera las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones, con valores entre  $11$  y  $39 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , muestran variación con respecto a la concentración del ion metálico, la calorimetría de inmersión mostro ser una técnica versátil para realizar el seguimiento e interpretación del proceso de adsorción adsorbato-adsorbente

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades.

## BIBLIOGRAFÍA

- Moreno, J.C.; Giraldo, L. Adsorción de Cr(VI) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral y residuos lignocelulósicos. *Afinidad. Revista de Química Teórica y Aplicada*, **63**, 1-6 (2006)
- Loa, S.F.; Wangb, S.Y.; Tsai, M.J.; Lin, L.D. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chem. Eng. Research and Design*, **90**, 1397-1406 (2012)
- M. Bernhard, E.E. Brinckman, P.J. Sadler, The importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Springer, New York, USA, 1986.
- Leyva, R. Importancia y Aplicaciones de la Adsorción En Fase Líquida. En: Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones. Ediciones Uniandes. Bogotá. 2007
- Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C.  $\text{CO}_2$  Adsorption on Activated Carbon Honeycomb-Monoliths: A Comparison of Langmuir and Tóth Models. *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 8388-8397 (2012)
- Molina-Sabio, M.; Martínez-Escandell, M.; Rios, R.; Rodríguez-Reinoso, F. Carbonización de materiales lignocelulósicos para obtener espuma de carbono. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 19-20.
- (7) Chang, C.F.; Chang, C.Y.; Tsai, W.T. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by  $\text{CO}_2$  and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 45-49 (2000)
- Marco-Lozar, J.P.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Aumento del rendimiento del proceso de activación de precursores lignocelulósicos por modificación de la etapa de carbonización. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 157-158.
- Rodríguez-Reinoso, F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. En: Introduction to carbon technologies. Universidad de Alicante (Publicaciones). Alicante 1997
- Tsai, W.T.; Chang, C.Y.; Wang, S.Y.; Chang, C.F.; Chien, S.F.; Sun, H.F. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with  $\text{CO}_2$ . *Bioresource Technology*, **78**, 203-208 (2001)
- Vaughan, T.; Seo, C.W.; Marshall, W.E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, **78**, 133-139 (2001)
- Marshall, W.E.; Wartelle, L.H.; Boler, D.E.; Toles, C.A. Metal Ion Adsorption by Soybean Hulls Modified with Citric Acid: A Comparative Study. *Environmental Technology*, **21**, 601-607 (2000)
- Bagheri, N.; Abedi, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon. *Chem. Eng. Res. Design*, **89**, 2038-2043 (2011)
- Buasria, A.; Chaityuta, N.; Tapanga, K.; Jaroensina, S.; Panphroma, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn(II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. *APCBEE Procedia*, **3**, 60-64 (2012)
- Argun, M. E.; Dursun, S.; Ozdemir, C.; Karatas, M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 77-85 (2007)
- Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpies of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 547-552 (2009)
- Stoekli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097-1100 (1997)
- Tsai, W. T.; Chang, C. Y.; Lee, S. L.; Wang, S. Y. Thermogravimetric Analysis of Corn Cob Impregnated with Zinc Chloride for Preparation of Activated Carbon. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 351-357 (2001)

- 
19. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **32**, 759-769 (1994)
  20. Rodríguez-Estupinan, P.; Moreno-Pirajan, J. C.; Giraldo, L. Oxidación de la superficie de carbón activado mediante  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ : efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*, **40**, 1-18 (2012)
  21. Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R.; Moreno, J.C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *J. Therm. Anal. Cal.*, **92**, 899-904 (2008)
  22. Rodríguez-Reinoso, F. Production and applications of activated carbons. Editores: Schüth F, Sing KSW, Weitkamp J. Handbook of Porous Solids, Vol. 3, Weinheim, Wiley VCH, 2002
  23. Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M.V.; Carrasco-Marín, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, **38**, 1995-2001 (2000)
  24. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chem. Engineering and Processing*, **48**, 370-379 (2009)
  25. Leyva-Ramos, R.; Fuentes-Rubio, L.; Guerrero-Coronado, M.; Mendoza-Barron, J. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **62**, 64-67 (1995)