

ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE AMONIACO EN CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

J. O. Prieto-García, Rafael Quintana-Puchol, Joan Rodríguez-Díaz, Luis E. Arteaga- Pérez, 
Ángel Mollineda-Trujillo

Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

● Resumen

En el presente estudio se expone la adsorción de amoniaco en ceniza de bagazo de caña de azúcar. Las isotermas analizadas corresponden a los modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Combinado, BET, Dubinin-Raduskevich. La adsorción se ajusta al modelo de Dubinin-Raduskevich con parámetros de coeficiente de afinidad b igual $1 \cdot 10^{11}$, energía característica del sistema en términos de energía de adsorción 6,17 kJ/mol y capacidad máxima de adsorción de 19,9 mg/g.

Palabras clave: adsorción, ceniza, caña de azúcar, amoniaco, termodinámica.

● Abstract

Present study deals with the adsorption of ammonia by bagasse fly ash. Equilibrium isotherms for the adsorption of ammonia on bagasse fly ash were analyzed by Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Compound, BET, Dubinin-Raduskevich isotherm models using linear regression technique. Dubinin-Raduskevich isotherm was found to best represent the data for ammonia adsorption on bagasse fly ash. The corresponding affinity coefficient b was $1 \cdot 10^{11}$. The value of characteristic energy of the system was 6,17 kJ/mol. The limiting amounts of ammonia adsorbed by the solid correspond to a monolayer was 19,9 mg/g.

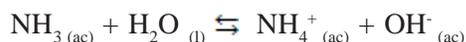
Keyword: adsorption, ash, sugar, ammonia, thermodynamics.

● Introducción

El agua es una de las sustancias más importantes de nuestro planeta, corresponde aproximadamente el 70 % de la superficie de la tierra. Es esencial para la vida del hombre, y por ello es imperativo contar con fuentes de agua seguras.

El amoniaco presente en el ambiente se debe a procesos naturales, ciclo de nitrógeno, a la actividad industrial y agrícola del hombre. El amoniaco se evapora en la atmósfera desde la superficie de la tierra en cantidades de 10^8 /años /1/.

Al disolverse el amoniaco en agua, se establece el siguiente equilibrio químico:



La forma no ionizada o NH_3 libre es la más tóxica al tener una mayor capacidad de difusión y penetración

a través de las membranas celulares de los organismos vivos, y a pesar de ser la forma iónica menos tóxica la concentración puede ser crítica en aguas naturales, donde la concentración es 1 o 2 órdenes mayor que la de NH_3 /2/. Las aguas superficiales también, reciben NH_3 de otras fuentes como son la descomposición de los vegetales y los desperdicios de los animales /3/.

Se han usado diversos procesos para transformar el amoniaco en compuestos compatibles, generalmente se intenta su transformación a nitrógeno y agua. Los procesos biológicos utilizan biocatalizadores para realizar este proceso /4/.

En el presente trabajo se estudia una variante para disminuir las concentraciones de esta sustancia en las aguas. La misma consiste en remover estas moléculas con ceniza de bagazo de caña de azúcar.

Experimental

Materiales y métodos

La ceniza de bagazo de caña de azúcar empleada, obtenidas en condiciones térmicas prefijadas, presenta una serie de características que se exponen a continuación:

TABLA 1. PARÁMETROS FÍSICOS DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA EMPLEADA

Parámetros	Valores de los parámetros
Densidad aparente	0,21 g/mm ³
Densidad aparente por aprisionamiento	0,26 g/mm ³
Densidad real	0,55 g/mm ³
Porosidad	61,49 %
Compresibilidad	18,15 %
Velocidad de flujo	0
Esfericidad	0,45
Superficie específica	11,792 m ² /g
Volumen de poro	1,23· 10 ⁻⁹ m ³ /g
Tortuosidad	1,79
Radio de poro	2,09·10 ⁻⁹ m

El análisis de difracción de rayos X muestra como fases la presencia de cristobalita, acompañada de un silicato de potasio y calcio de muy baja cristalinidad.

El análisis térmico diferencial muestra un pico endotérmico ancho a 550 °C que corresponde a la pérdida de agua estructural, adsorbida y absorbida. El análisis infrarrojo cualitativo muestra una banda en 795 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones simétricas Si-O-Si y una banda en 1 089 cm⁻¹ que responde a las vibraciones antisimétricas de los enlaces Si-O-Si en 1 630,20 cm⁻¹. Se aprecia una banda en 3 447,69 cm⁻¹ correspondiente al H₂O.

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CENIZA

Elemento	Óxidos (%)
Ca	13,67
Mg	0,64
Na	0,22
K	0,092
Al	0,090
Si	79,03
Pérdidas por ignición	6,26

La determinación de la concentración de amoníaco se realiza mediante una valoración ácido-base. Dichos valores se cotejan en medidas de absorbancia mediante un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV) (Termo-Electrón Modelo GENESIS EE.UU.). La medida para el amoníaco en solución acuosa se realiza a una longitud de onda de 215 nm.

Primeramente, a partir de una disolución de amoníaco en agua de concentración de 2,091 mol/L, puesta en contacto con 1,50 g de ceniza de bagazo de caña de azúcar, se logra una adsorción de 1,204 mol/L en una hora de contacto con agitación de 250 rpm a 25 °C de temperatura, lo cual permite establecer la capacidad de adsorción de dicho material.

Posteriormente, se ponen en contacto soluciones de diferente concentraciones con 1,50 g del material utilizado como adsorbente; se agitan (250 rpm) durante 1 h; luego se separan por filtración y se determina la concentración de equilibrio. Se aplica análisis estadístico a diferentes modelos termodinámicos de adsorción, tales como:

Modelo de Freundlich /5/

$$\ln q_t = m \ln C_t + \ln b \quad (1)$$

q_e : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

Modelo de Langmuir-Freundlich /6/

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{L-F} b C_t^n} + \frac{1}{b} \quad (2)$$

C_e : concentración de equilibrio de la disolución (mg/L)

C_t : concentración de soluto en solución en el tiempo (mg/L)

Modelo de Dubinin-Raduskevich /6/

$$\ln q_t = \ln q_e - \beta E^2 \quad (3)$$

m: constante

b: constante

$$E = RT \ln [1 + (1/C_t)] \quad (4)$$

K: constante de adsorción

Modelo de Toth /7/

$$q_t = \frac{q_e^n C_t}{\left[\left(\frac{1}{K_T} \right) + C_t^n \right]^{\frac{1}{n}}} \quad (5)$$

n: constante cuyo valor varía (1,5; 1,6; 1,7; 1,8)

E: potencial de Polanyi

β : coeficiente relativo a la energía de adsorción.

Modelo de Brunauer, Emmett, Teller /7/

$$\frac{C_e}{q_t(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{(K_B - 1)}{q_m K_B} * \frac{C_e}{C_o} \quad (6)$$

● Resultados y discusión

Modelo Combinado /7/

$$q_t = \frac{b q_e C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + b C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (7)$$

A partir de la disolución de amoníaco en agua de concentración de 2,091 mol/L, puesta en contacto con 1,50 g de ceniza de bagazo de caña de azúcar, se logra un por ciento de adsorción de 42,42, dadas las condiciones experimentales propuestas. Una vez establecida la capacidad de adsorción del material, se procede a la aplicación del estudio termodinámico.

Modelo de Langmuir /6, 8/

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_L b_L C_t} = \frac{1}{b} \quad (8)$$

donde:

q_t : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g)

En la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis estadístico para los modelos termodinámicos.

TABLA 3. MODELOS TERMODINÁMICOS EMPLEADOS

Modelos	R
Langmuir	0,946 1
Freundlich	0,986 8
Langmuir-Freundlich n = 1,5	0,990 1
Langmuir-Freundlich n = 1,8	0,990 8
Combinado n = 1,5	0,964 1
Combinado n = 1,8	0,969 8
BET	0,986 9
Dubinin-Raduskevich	0,996 4

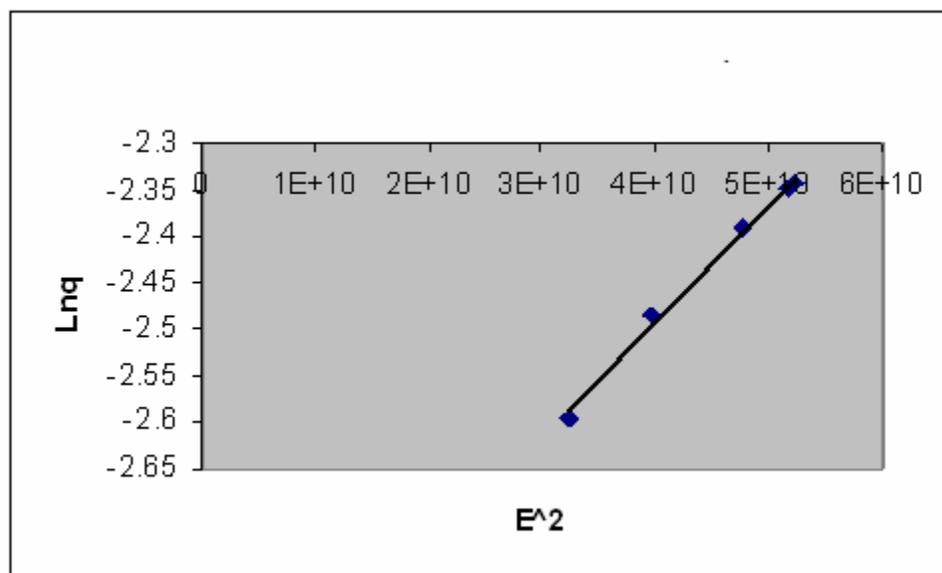


Gráfico 1. Modelo de isoterma de Dubinin-Raduskevich.

En el análisis termodinámico se aprecia que la adsorción de amoníaco con dióxido de silicio se ajusta al modelo de Dubinin-Raduskevich. A partir del mismo, se obtiene que la capacidad máxima de adsorción q_c es igual a 19,9 mg/g y el coeficiente de afinidad β es $1 \cdot 10^{-11}$.

Un valor de este coeficiente tan bajo está condicionado a las soluciones diluidas utilizadas de amoníaco en agua, cuyo coeficiente de difusión en las condiciones experimentales es de $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ /9/.

A partir de este análisis, es posible obtener la energía característica del sistema al establecer la dependencia $\ln(q)$ vs $[\ln(C/C_0)]^2/10$ cuyo valor es 6,17 kJ/mol.

En términos comparativos con trabajos realizados con amoníaco en estado gaseoso en zeolitas /11/ los valores obtenidos son bajos, lo cual refleja la acción del agua en el proceso de adsorción y las características químicoestructurales de los adsorbentes.



Conclusiones

1. *La ceniza de bagazo de caña de azúcar es un buen adsorbente de amoníaco en solución acuosa, al presentar 42,42 % de adsorción, consecuencia de la alta porosidad y tortuosidad.*

2. *Desde el punto de vista termodinámico, la adsorción de amoníaco en ceniza de bagazo de*

caña corresponde al modelo Dubinin-Raduskevich, dado el coeficiente de correlación bilineal de 0,996 4. El sistema presenta una energía característica de 6,17 kJ/mol.



Bibliografía

1. US. *Environmental Protection Agency*. Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia, EPA'822/R-99-014, 1999.
2. *Ammonia Environmental Health Criteria* 54. World Health Organization Geneva, 1986, pag. 11.
3. DANGCONG, P.; N. BERNET; J. P. DEGEDENES; R. MOLETTA. *WATER ENVIRON*, 2000. Res. 72, 195-200.
4. F. CREELMAN, R. A. "A Scanning Electron Microscope Method for Automated, Quantitative Analysis of Mineral Matter in Coal." *Int. J. Coal Geol.* 30(3): 1996, p. 249-269.
5. DUBININ, M. M. *Proceeding International Symposium on Pure Structure and Properties of Materials*. Ed. S. Modry, Prague, 1973, 4,627.
6. IGWE, J. C. "ABioseparation Process for Removing Heavy Metals from Waste Using Biosorbents". *African Journal of Biotechnology*. 5(12): 2006, p.1167-1179.
7. CHUN-I, Lin, Li-Hua WANG. Rate equations and isotherms for two adsorption models. *Journal Institute of Chinese Institute of Chemical Engineers* (39): 2008, p. 579-585.
8. PAVLOV, K. F.; P. G. ROMANKOV; A. A. NOSKOV. Problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos de tecnología química. Editorial MIR. Moscú: 1981, p. 300.
9. STOECKLI, F. "Dubinin's Theory and its Contribution to Adsorption Science". *Russian Chemical Bulletin International Edition*. 50 (12): 2001, p. 2265-2272.
10. ROQUE-MALHERBE, R. Adsorción física de gases. Monografía. Dirección de Química. CENIC. Ediciones ENPES. 1987, p. 98.