

# CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE PLOMO CON INTERCAMBIADORES CATIONICOS DE CARBÓN XANTADO

## ADSORPTION CAPACITY OF LEAD WITH CATIONICS EXCHANGERS OF XANTED COAL

Fredy Colpas Castillo<sup>1</sup>, Arnulfo Tarón Dunoyer<sup>2</sup>, Yelitza Vasquez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ingeniero Químico, M.Sc., Profesor investigador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, Grupo de investigación Carboquímica. Universidad de Cartagena, Campus de San Pablo, Cartagena-Bolívar, Colombia, e-mail: fcolpasc1@unicartagena.edu.co; <sup>2</sup>Químico Farmacéutico, M.Sc., Profesor investigador, Facultad de Ingenierías, Grupo de GIBAE. Universidad de Cartagena, Av. del Consulado Calle 30 # 48-152, Cartagena-Bolívar, Colombia, e-mail: atarond@unicartagena.edu.co; <sup>3</sup>Químico Puro, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, Grupo de investigación Carboquímica. Universidad de Cartagena, e-mail: yelitzavasquez2792@gmail.com

Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 20(2): 425-433, Julio-Diciembre 2017

### RESUMEN

En este estudio, se describe la adsorción de plomo ( $Pb^{2+}$ ) en soluciones acuosas, a partir de carbón modificado, mediante tratamiento con  $CS_2$  y NaOH, empleando una relación 16,6:1 NaOH/Carbón p/p y 4,08:1  $CS_2$ /carbón p/p. Se realizaron pruebas de pH, cinéticas e isothermas de adsorción, para evaluar la capacidad de adsorción del carbón xantado y carbón no xantado. Los grupos azufre en el carbón xantado fueron identificados por espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (FTIR) y comparados con los espectros del carbón no xantado. Los resultados muestran que la mejor remoción de plomo en la solución con una concentración de 100mg de  $Pb^{2+}$ /L y dosis de 50mg de adsorbente/10mL, respectivamente, fue a un valor de pH 5,0, logrando un porcentaje de adsorción de 98%. Los estudios cinéticos indican que el proceso de adsorción puede alcanzar el equilibrio alrededor de 120min, siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden, para ambos materiales. El estudio de las isothermas indica que el carbón se ajusta mejor a una isoterma de tipo Langmuir y cuando se somete a la xantación, se ajusta a una isoterma de tipo Freundlich.

Palabras clave: Carbón, isoterma Langmuir, xantatos, efluentes industriales.

### SUMMARY

This study describes the adsorption of lead ( $Pb^{2+}$ ) in aqueous solutions of modified coal by treatment with  $CS_2$  and NaOH, using a ratio of 16,6:1 NaOH/coal (w/w) and 4,08  $CS_2$ /coal (w/w). Different tests such as acidity, kinetic and

adsorption isotherms were carried out in order to assess the adsorption capacity of xanted and non-xanted coal. The sulfur groups presented in the xanted coal were identified by infrared spectroscopy (FTIR) and they were compared with non-xanted coal spectrum. The results show that the best lead removal in the solution (with a concentration of 100mg  $Pb^{2+}$ /L and 50mg of adsorbent) was obtained at pH 5.0 for both coal (xanted and non-xanted) with an adsorption percentage of 98%. The kinetic studies indicate that the adsorption process can reach the equilibrium in about 120 minutes, following a pseudo-second order kinetics for both materials. The isotherms study indicates that the coal fits best to a Langmuir-type isotherm, however when the coal is xanted, it fits best to a Freundlich-type isotherm.

Key words: Coal, Langmuir isotherm, xanthates, industrial effluents.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua con plomo y otros metales pesados ha puesto en peligro la salud de seres humanos y animales, pues al no degradarse, los metales se pueden acumular en los tejidos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos, por su efecto tóxico y cancerígeno (Wan & Hanafiah, 2008). Actualmente, existen diferentes focos de contaminación por plomo en los cuerpos de agua de la bahía de Cartagena, a consecuencia de la actividad industrial que se lleva a cabo en la zona de mamonal, en especial, en las empresas del sector petroquímico, donde se hace necesario implementar sistemas de tratamiento adecuados. A fin de remover estos metales pesados de las aguas

residuales, se han utilizado diversos métodos convencionales; sin embargo, estos métodos no son económicos ni eficaces, cuando la concentración de los metales se encuentra en un intervalo de concentración de 1 a 100mgL<sup>-1</sup> (Torres *et al.* 2013).

Las unidades de intercambio iónico son sistemas de tratamiento de aguas residuales adecuados para la remoción de metales pesados, los cuales, utilizan un lecho relleno de material sólido, con propiedades de intercambio iónico, para la remoción de contaminantes. El material sólido, generalmente utilizado, consiste en una resina polimérica de origen sintético importada y fabricada en Estados Unidos.

La obtención de resinas de intercambio iónico a partir de recurso natural no renovable y abundante, como es el caso del carbón mineral, es una alternativa importante para el desarrollo de la investigación encaminada a la obtención de nuevo material de intercambio iónico, dada la importancia de su aplicación y de su valor comercial.

El carbón es un mineral que presenta en su composición química radicales carboxílicos y fenólicos, los cuales, lo hacen un sustrato ideal para la síntesis de xantatos, por su alto contenido de grupos funcionales hidroxilo, aumentando drásticamente la capacidad de intercambio de iones, por medio de la incorporación de grupos xantatos o sulfonación a la matriz carbonosa. Así lo demuestra el trabajo realizado por Orjuela *et al.* (2000), que obtuvo intercambiadores catiónicos de acidez fuerte, a partir de la sulfonación de cuatro carbones colombianos. Los grupos azufre, se caracterizan por tener una alta afinidad por metales pesados, pero una baja afinidad por metales ligeros. Los xantatos, se forman por reacción de un sustrato orgánico que contiene grupos hidroxilos con disulfuro de carbono, en condiciones básicas (Liang *et al.* 2009). Los carbones de medio rango presentan, en su estructura, un porcentaje importante de oxígeno, que lo hace ser importante para la incorporación de grupos xantatos, en la matriz carbonosa.

En estado natural, los carbones de bajo rango, como los lignitos y los sub-bituminosos, presentan alguna capacidad de intercambio, debido a la presencia de radicales carboxílicos y fenólicos, que son poco estables, de carácter débil, con facilidad de ionización y posterior desactivación en soluciones iónicas

La retención de metales pesados, a partir de la incorporación de grupos xantatos en materiales carbonosos ha sido materia de interés, destacando las investigaciones adelantadas por Haenel (1992), donde utilizó la xantación para aumentar el contenido de grupos funcionales, para la formación de complejos de metales en el carbón, a través de los electrones libre enlazantes del disulfuro de carbono CS<sub>2</sub> (Khalir *et al.*

2012). En otro estudio, se prepararon resinas de intercambio iónico, a partir de xantación de residuos maderosos, obteniendo resultados importantes en la remoción de plomo en soluciones acuosas; sus resultados reflejaron el aumento en la remoción de plomo, entre el material xantado y sin xantizar (Nuñez *et al.* 2017). En esta investigación, se propone un proceso para el aprovechamiento de residuos agroindustriales, útiles en la obtención de resinas de intercambio iónico, a partir de residuos maderosos, de actividades forestales. Se prepara un adsorbente, a partir de la incorporación de grupos xantatos a la superficie del carbón y la evaluación de su factibilidad, para adsorber Pb<sup>2+</sup> de soluciones acuosas, mediante estudios de adsorción, estudios cinéticos y de valores de pH, favorables para la adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación, se utilizó un diseño experimental de tipo factorial, a un solo nivel, para un solo tipo de carbón, ensayando tres valores de pH y realizando todas las experiencias por triplicado. La concentración de Pb<sup>2+</sup> se determinó por espectrometría de absorción atómica de llama, en un equipo ICE 3000 Thermo Scientific, con corrección Zeeman. Las soluciones fueron preparadas aplicando una solución amortiguadora de acetato de sodio/ácido acético, ajustando la fuerza iónica con NaCl. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

**Xantación del material adsorbente:** Para realizar la xantación, se utilizó carbón sub-bituminoso de características térmicas favorables, bajo nivel de azufre, de cenizas y con bajas emisiones de óxidos de nitrógeno, procedente de la mina El Descanso, ubicada en el corregimiento de la Loma, del departamento del Cesar (Colombia).

Primeramente, el mineral fue sumergido en una solución de acetona de grado reactivo durante de siete días, para lograr su hinchamiento y transcurrido este periodo, se lavó varias veces con agua destilada, hasta obtener valores constantes en la conductividad del agua de lavado y se secó a 70°C, por 24h. Posteriormente, se molió en un molino de bolas, para reducir su tamaño de partículas; se tamizó, para seleccionar un tamaño de partícula de 0,225mm; posteriormente, se lavó con HCl 0,1N y, por último, con agua destilada, hasta pH neutro; luego, se secó a 70°C por 24h, para eliminar sustancias de color y posibles contaminantes. El producto obtenido se denominó C.

A continuación, se tomaron 25g de carbón hinchado y del mismo tamaño de partícula y se introdujeron en un recipiente de polietileno de 2L, agitado mecánicamente. Se adicionaron 424mL de una solución 4M de NaOH, empleando una relación 16.6:1 NaOH/carbón p/p, agitando por tres horas; luego, 102mL de CS<sub>2</sub> puro, con una relación 4,08:1 CS<sub>2</sub>/

carbón p/p, agitando por cuatro horas; se dejó la mezcla en reposo por 16 horas y, posteriormente, se realizó un filtrado; se lavó varias veces con agua desionizada y se secó, a una temperatura de 70°C, de acuerdo con la metodología de Saswati & Vinod (2006). Este producto se denominó CS.

**Experimentos de adsorción:** El efecto del pH sobre la adsorción de  $Pb^{2+}$  se examinó a partir de la mezcla de 50mg de CS y C, con 10mL de solución de 100ppm de  $Pb^{2+}$ , en un beaker de 100mL, a 25°C. Los análisis, se realizaron a valores de pH, comprendidos entre 3,0 y 5,0 ajustando mediante la adición de solución 0,1M, de  $HNO_3$  y 0,1M, de NaOH. Después de tres horas de agitación, las soluciones se filtraron y se determinó la concentración del filtrado. Para el estudio cinético de  $Pb^{2+}$ , se mezclaron 500mg de adsorbente, con 100mL de solución, a una concentración de 100ppm de  $Pb^{2+}$ , en un Erlenmeyer de 250mL, a un valor de pH =5,0 durante 2,2h, a 25°C. Posteriormente, se extrajeron muestras a diferentes intervalos de tiempo y se sometieron a un proceso de filtración, para luego determinar su concentración. Los experimentos de adsorción para  $Pb^{2+}$  fueron realizados en un beaker de 100mL, mezclando 50mg de adsorbente, con 10mL de solución de  $Pb^{2+}$  de 25, 50, 100, 200 o 400ppm, a un pH=5, durante dos horas, a 25°C. La cantidad de metal adsorbido se determinó usando la ecuación 1 (Nuñez *et al.* 2017):

$$q_e = \frac{C_0 V_0 - C_e V_0}{m} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde: Cantidad de metal adsorbido;  $C_0$  es la concentración inicial de  $Pb^{2+}$  en  $mgL^{-1}$ ;  $V_0$  el volumen inicial de la solución en L;  $C_e$ , la concentración en el equilibrio de  $Pb^{2+}$  en  $mgL^{-1}$  y m es la masa del adsorbente.

**Caracterización de los adsorbentes:** Los espectros infrarrojos de C y CS, se obtuvieron mezclando y macerando 1mg de muestra con 100mg de KBr, comprimiendo, para obtener una pastilla, que se analizó en un equipo de FTIR

(SHIMADZU-8400), en el rango de  $4000-400cm^{-1}$ , para identificar los grupos funcionales que intervienen en la adsorción de metales pesados.

**Análisis estadísticos:** Los datos, se analizaron mediante ANOVA (una vía), para determinar diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ) entre las muestras. Se utilizó el software SPSS (versión 17.0 para Windows). Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis próximo y último del carbón mineral, se realizó según las normas ASTM; estos resultados se aprecian en la tabla 1. De acuerdo con los resultados del análisis próximo y último se puede afirmar, que el carbón procedente de la mina El Descanso es de tipo subbituminoso, cuya macroestructura presenta grupos funcionales y compuestos alifáticos, que actúan como fase móvil, que lo hacen importante para darle funcionabilidad a la matriz carbonosa, mediante la reacción de xantación, que permite la incorporación de los grupos xantatos.

**Efecto del pH:** En la figura 1, se observa que el pH es un factor que afecta la adsorción de metales pesados en solución acuosa. El porcentaje de plomo adsorbido se determinó mediante la ecuación 2:

$$Q = (C_i - C_f) * V / m \quad (\text{Ec 2})$$

Donde: Q es la capacidad de adsorción (mg de metal/g de adsorbente); V es el volumen de la solución (mL);  $C_i$  es la concentración inicial de metal en solución (mg/L);  $C_f$  es la concentración en el equilibrio de la solución (mg/L) y m es la cantidad de adsorbente seco.

A valor de pH bajo se observa una pobre adsorción de  $Pb^{2+}$ , como resultado de la fuerte repulsión electrostática de los

Tabla 1. Análisis próximo y elemental del carbón sin xantar.

Análisis próximo del carbón sin xantar (%)		Análisis elemental del carbón sin xantar (%)	
Humedad	8,10±0,006	Azufre	0,230±0,011
Material volátil	35,1±0,260	Carbono	58,30±0,620
Cenizas	3,40±0,025	Nitrógeno	1,410±0,070
Carbón fijo	53,4±0,260	Hidrógeno	3,680±0,090
Poder calorífico	1,50 ±0,025	Oxígeno	36,31±0,602

Los valores representan la media de tres determinaciones.

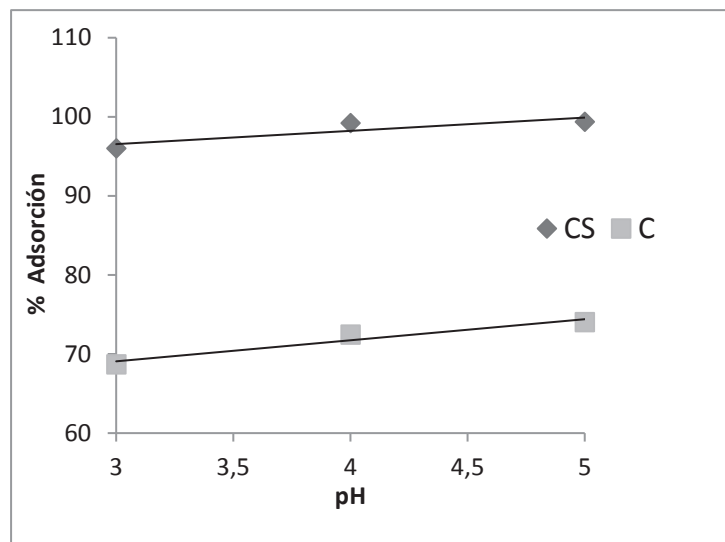


Figura 1. Efecto del pH en la adsorción de Pb<sup>2+</sup> con C y CS.

iones H<sup>+</sup> en la superficie del carbón con los iones metálicos, los cuales, impiden que estos interactúen con el adsorbente (Saswati & Vinod, 2006). Al aumentar el pH del medio, la fuerza de repulsión se hace débil, favoreciendo la difusión de los iones de Pb<sup>2+</sup> hacia la superficie del adsorbente, donde aumenta la adsorción (Jiang *et al.* 2009). De la figura 1, se infiere que la máxima adsorción de C y CS se obtiene a pH= 5,0, con porcentajes de 74 y 99% de soluciones de 100ppm de Pb<sup>2+</sup> y dosis de 50mg de adsorbente/10mL, respectivamente. La principal ventaja de CS sobre C es que la adsorción de Pb<sup>2+</sup> es mayor para CS a todos los valores de pH. Lo anterior concuerda con lo reportado por Torres *et al.* (2013), al evaluar la adsorción de Pb<sup>2+</sup> en cáscara de pimienta y cáscara de pimienta xantada; observaron que a pH bajos la adsorción de la cáscara de pimienta es pobre, como resultado de la fuerte repulsión electrostática, mientras que la adsorción de Pb<sup>2+</sup> es grande para la cáscara de pimienta xantada, en todos los intervalos de pH; resultados similares fueron obtenidos por Taty-Costodes *et al.* (2003), Liang *et al.* (2009) y Liang *et al.* (2011).

**Cinética de adsorción:** Una de las propiedades más importantes de los adsorbentes es la rapidez con la que el adsorbato es retenido y alcanza el equilibrio. El modelo matemático que describe la cantidad de Pb<sup>2+</sup> adsorbido de la solución por el adsorbente, en un intervalo de tiempo, están dadas por la ecuación 3 (Núñez *et al.* 2017):

$$\left(\frac{\text{mg Pb}^{2+}}{\text{g}}\right)_n = \frac{[(CV)_{n-1} - (CV)_n]}{g} + \left(\frac{\text{mg Pb}^{2+}}{\text{g}}\right)_{n-1} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde: C es la concentración remanente de Pb<sup>2+</sup> en mgL<sup>-1</sup> en un tiempo t; V es el volumen de la solución remanente

en un tiempo t en L y n es el número de datos que han sido tomados.

La gráfica de Pb<sup>2+</sup> adsorbido como función del tiempo, permite identificar el momento en que se alcanza el equilibrio y la correspondiente capacidad de adsorción q<sub>e</sub> (Silgado *et al.* 2014). Para evaluar la tasa de adsorción Pb<sup>2+</sup> en C y CS, se consideraron dos modelos cinéticos (pseudo primer y pseudo segundo orden).

El modelo cinético de pseudo-primer orden fue propuesto por Lagergren y se expresa mediante la ecuación 3 (Núñez *et al.* 2017), donde: q<sub>e</sub> y q<sub>t</sub> son las capacidades de adsorción (mgg<sup>-1</sup>) en el equilibrio y en el tiempo t, respectivamente, y k<sub>1</sub> es la constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden (min<sup>-1</sup>). Los valores de k<sub>1</sub> se obtienen a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de log (q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) Vs t:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Ec 4})$$

El modelo cinético de pseudo-segundo orden está dado por la ecuación 5, donde: q<sub>e</sub> y q<sub>t</sub> se definen como en el modelo de pseudo-primer orden y k<sub>2</sub> es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden (gmg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>) (Torres *et al.* 2013). Los valores de k<sub>2</sub> y q<sub>e</sub> se pueden obtener a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de t/q<sub>t</sub> Vs t (Núñez *et al.* 2017; Silgado *et al.* 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec 5})$$

Este modelo también supone que la velocidad de adsorción inicial h<sub>0</sub> (mgg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) es proporcional al cuadrado del nú-

mero de sitios restantes de superficie libre y viene definida, como se expresa por la ecuación 6 (Núñez *et al.* 2017):

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (\text{Ec } 6)$$

Donde:  $q_e$  y  $k_2$  son la capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Los resultados obtenidos para el  $q_e$  de cada modelo, las respectivas constantes cinéticas y el coeficiente de regresión  $R^2$ , se describen en la tabla 2.

Se observa que para el modelo cinético de pseudo-primer orden, los valores teóricos de  $q_e$  para C y CS difieren respecto a los  $q_e$  experimentales, esto se evidencia en el coeficiente de regresión de 0,919 y 0,901, para C y CS, respectivamente. En cuanto al modelo de pseudo-segundo orden, los valores de  $q_e$  experimental concuerdan con los  $q_e$  teóricos para ambos adsorbentes, con un coeficiente de regresión de 1, para C y CS; por lo tanto, el mecanismo de adsorción de los iones de  $\text{Pb}^{2+}$  en C y CS están representados por el modelo cinético de pseudo-segundo orden, de acuerdo con lo repor-

Tabla 2. Parámetros cinéticos para C y CS. Parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en C y CS.

Modelo cinético								
Adsorbente	Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden			
	$q_e$ ( $\text{exp}$ )	$q_e$ modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ modelo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$H_0$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
C	16,752	15,98	0,031	0,919	17,311	0,018	1	5,980
CS	19,816	19,70	0,056	0,901	19,594	0,036	1	14,18
Isotermas de adsorción								
Adsorbente	Langmuir				Freundlich			
	$q_m$ , $\text{mg g}^{-1}$	B $\text{Lmg}^{-1}$	$R^2$	RL	$K_F, \text{L g}^{-1}$	N	$R^2$	
C	10,44	0,416	0,971	0,035	1.042	0,394	0,914	
CS	60,10	0,025	0,530	0,320	96,39	0,680	0,981	

tado por Torres *et al.* (2013), Liang *et al.* (2011) y Liang *et al.* (2009), quienes evaluaron la adsorción de plomo en cáscara de pimienta y de naranja; esto indica que la adsorción química es el mecanismo de control de la velocidad. En cuanto a la velocidad inicial,  $H_0$  es mayor para el carbón xantado, lo que confirma que la xantación aumenta la afinidad del bioadsorbente hacia los metales.

**Isotermas de adsorción:** Se evaluaron utilizando el modelo de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación 6, donde:  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_m$  es la cantidad de metal o contaminante necesario para formar una monocapa en la superficie ( $\text{mg g}^{-1}$ ) y expresa la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, mientras que  $b$  es la constante de Langmuir ( $\text{Lmg}^{-1}$ ) (Núñez *et al.* 2017; Silgado *et al.* 2014; Šćiban *et al.* 2006):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Ec. } 7)$$

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir, se pueden expresar en términos de una dimensión constante, conocido como el factor de separación RL, que está dado por la ecuación 8:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Ec. } 8)$$

Donde:  $b$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial de sorbato en la solución, descritas anteriormente. El factor de separación RL indica la forma de la isoterma, si la adsorción es favorable o no, de acuerdo con los siguientes criterios: si  $RL > 1$ , es desfavorable;  $RL = 1$ , lineal;  $0 < RL < 1$ , favorable y  $RL = 0$ , la adsorción es irreversible (Núñez *et al.* 2017; Memon *et al.* 2007). A diferencia de la isoterma de Langmuir, que supone una superficie homogénea, la isoterma de Freundlich considera una superficie heterogénea. La isoterma de Freundlich, se utiliza a presiones bajas y está

representada por la ecuación 9, donde:  $q_e$  es la cantidad de material adsorbido por una cantidad específica de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  es la concentración de equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) en la fase líquida;  $K_F$  es la constante de Freundlich y  $n$  el factor de heterogeneidad, el cual, depende de la sustancia (Núñez *et al.* 2017; Liang *et al.* 2009):

$$\text{Log } q_e = \text{log } KF + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (\text{Ec. 9})$$

Las figuras 2a y 2b ilustran los resultados obtenidos para C y CS.

Las isothermas de la figura 2a muestran que la capacidad de adsorción en el equilibrio  $C_e$  incrementa, como una función de la concentración  $q_e$  en la solución, mientras que la figura 2b confirma que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$ , mediante C y CS es favorable, pues el valor de RL para todas las concentraciones de metal, se encuentran en el intervalo de 0 – 1. Según Kumar *et al.* (2000) esto quiere decir que la adsorción es más favorable a concentraciones más altas.

En la tabla 2, se observan los parámetros cinéticos para C y CS y los parámetros isotérmicos de Langmuir y Freundlich, para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en C y CS, los cuales, se determinaron por ajuste de mínimos cuadrados. Para determinar cuál de los dos modelos de isothermas se ajusta mejor a la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$ , se evaluaron los coeficientes de correlación, una medida que permite conocer cómo se ajustan los valores pronosticados con los valores experimentales (Pillai *et al.*

2013; Varga *et al.* 2013; Putra *et al.* 2014). Los resultados presentan coeficientes de correlación con respecto a la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en C,  $n$  de 0,971 y 0,914, respectivamente, para un nivel de significancia del 0,05, indicando que el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir, en comparación con el modelo Freundlich.

La adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  se da sobre una superficie de adsorbente homogénea, que forma una monocapa, donde cada sitio de adsorción puede adherir una sola molécula de adsorbato y tienen la misma energía de adsorción. Para el CS, se observa que los coeficientes de correlación fueron de 0,53 y 0,981, para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente, indicando que la adsorción sigue la isoterma de Freundlich; esto significa, que la remoción de  $\text{Pb}^{2+}$  ocurre, debido a la distribución de energía de los sitios activos para adsorción y la ausencia de monocapas. Lo anterior concuerda con lo investigado por Liang *et al.* (2009), quienes estudiaron la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en cáscara de naranja y en cáscara de naranja xantada y concluyeron que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en la cáscara de naranja sigue una isoterma de tipo Freundlich, pero una vez xantada, sigue una isoterma tipo Langmuir. Por otra parte, Torres *et al.* (2013) establecieron que la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$ , a partir de cáscara de pimienta xantada y no tratada, sigue una isoterma de tipo Freundlich, lo que quiere decir que el tipo de isoterma de adsorción depende de la naturaleza del bioadsorbente utilizado (Bsoul *et al.* 2014).

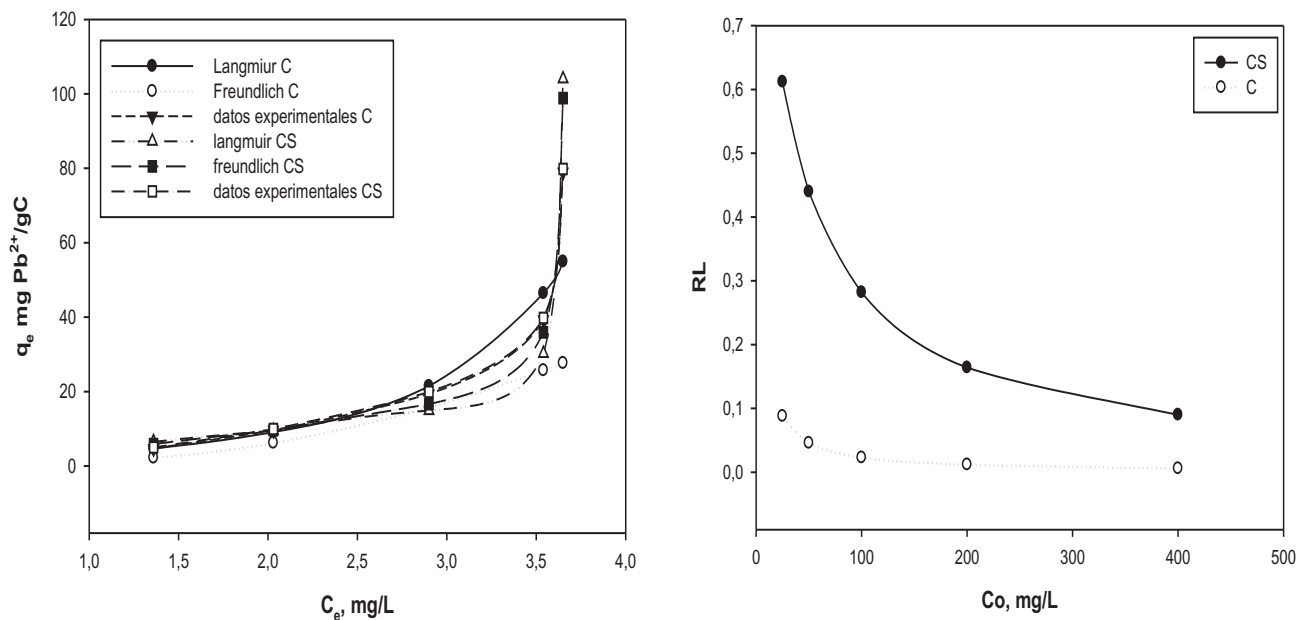


Figura 2. A) Isotherma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en C y CS; B) Factor de separación en la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en C y CS.

**Espectroscopia infrarroja:** Los espectros FTIR de C y CS se muestran en las figuras 3 y 4. En el espectro de C, los picos anchos e intensos de absorción alrededor de  $3442\text{cm}^{-1}$ , corresponden a vibraciones de tensión del enlace O-H, tales como alcoholes y fenoles, presentes en el carbón. Los picos a  $2920$  y  $2851\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a la tensión del enlace C-H de los grupos alcanos, debida a los grupos  $-\text{OCH}_3$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , presentes en la estructura del carbón, como la lignina (Liang *et al.* 2011). El pico observado a  $1696\text{cm}^{-1}$  es el resultado de la vibración de tensión del enlace C=O, debido a los grupos carbonilo de la lignina. Los picos que aparecen a  $1648$ ,  $1616$ ,  $1560$ ,  $1542$ ,  $1510$ ,  $1456$ ,  $1431$  y  $1423\text{cm}^{-1}$ , se deben a vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los grupos aromáticos de la lignina. Los picos a  $1313$ ,  $1338$ ,  $1190$ ,  $1167$  y  $1114\text{cm}^{-1}$ , se asignan a la torsión o deformación O-H y vibraciones de tensión de C-O, de alcoholes pri-

marios y secundarios. Algunos cambios se observaron en el espectro de CS con respecto al de C.

La presencia de los grupos xantatos en el CS, se identifican por la aparición de nuevos picos, a  $610$  y  $1033,88\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los enlaces C-S y C=S; concuerda con lo reportado por Pillai *et al.* (2013), quien identificó la incorporación de grupos azufre por la aparición de picos, a  $538$ ,  $1020$  y  $1151,5\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones C-S, C=S y S-C-S. Por otro lado, Panda *et al.* (2008) identificaron la presencia grupos xantatos en cáscara de *Lathyrus mativus* por los picos aparecidos, a  $661,5$ ,  $1080,5$ ,  $1163$  y  $1200$  a  $1250\text{cm}^{-1}$ . Mustafa *et al.* (2004) sostienen que las bandas de absorción característicos de los grupos xantatos, se encuentran en la región de  $800\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  (Núñez *et al.* 2016).

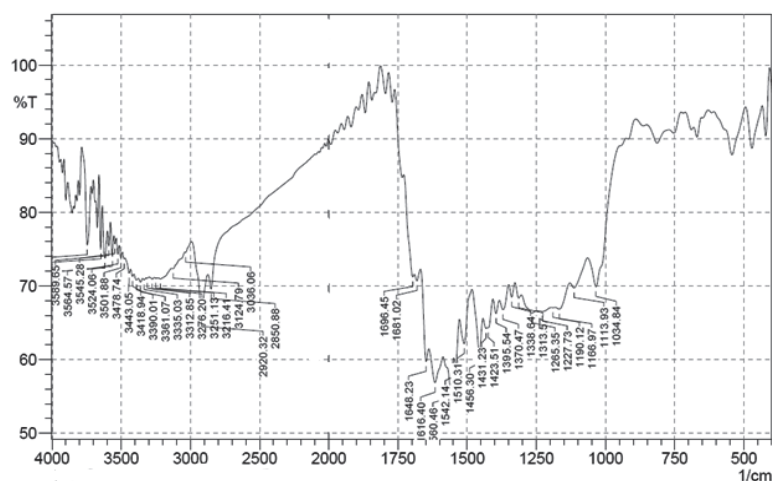


Figura 3. Espectro FTIR de C.

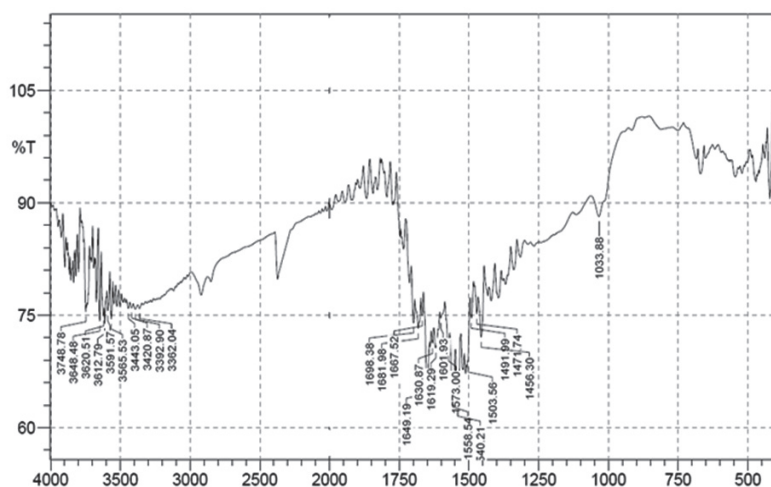


Figura 4. Espectro FTIR de CS.

El carbón xantado presenta un gran potencial como un adsorbente eficiente y útil para la adsorción de  $Pb^{2+}$ , pues su capacidad de adsorción es de 60mg  $Pb^{2+}$  por gramos de adsorbente, ajustándose la adsorción a la isoterma de Freundlich, mientras que el carbón sin xantar, se ajusta a la isoterma de Langmuir. El pH del medio es un factor que afecta la adsorción de  $Pb^{2+}$  en solución acuosa, siendo el pH=5,0 el punto donde se observó la mayor remoción, con porcentajes de adsorción de 74 y 99%, para el carbón y carbón xantado, respectivamente.

El análisis cinético mostró que el equilibrio de adsorción es alcanzado en, aproximadamente, 120min, siguiendo una cinética de pseudo-segundo orden, para ambos materiales. Los cambios observados en los espectros infrarrojos muestran que, efectivamente, se realizó la incorporación de los grupos xantatos en la estructura química del carbón.

**Agradecimientos:** A todos los miembros de los grupos de investigación Carboquímica y GIBAE de la Universidad de Cartagena. **Conflicto de intereses:** El manuscrito fue preparado y revisado con la participación de todos los autores, quienes declaramos que no existe conflicto de intereses que ponga en riesgo la validez de los resultados presentados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. BSOUL, A.; ZEATOUN, L.; ABDELHAY, A.; CHIHA, M. 2014. Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials. *Desalination Water Treat.* (United Kingdom). 52:5876-5882.
2. HAENEL, M. 1992. Recent progress in coal structure research. *Fuel.* (Netherlands). 71:1211-1223.
3. JIANG, Y.; PANG, H.; LIAO, B. 2009. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse. *J. Hazard. Mater.* (Netherlands). 164:1-9.
4. KHALIR, W.; HANAFIAH, M.; SOAD, S.; NGAH, W.; MAJID, Z. 2012. Batch column and thermodynamic of Pb (II) adsorption on xanthated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder. *J. Applied Sciences.* (Pakistan). 12:1142-1147.
5. KUMAR, A.; RAO, N.N.; KACIL, S.N. 2000. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal - preparation, characterization and application. *Bioresource Technol.* (Netherlands). 71:133-142.
6. LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. 2009. Application of orange peel xanthate for the adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* (Netherlands). 170: 425-429.
7. LIANG, S.; GUO, X.; TIAN, Q. 2011. Adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination.* (Netherlands). 275:212-216.
8. MEMON, S.Q.; SHAH, N.W.; KHUHWAR, M.Y.; BHANGER, M.I. 2007. Sawdust-A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J. Hazard. Mater.* 139(1):116-121.
9. MUSTAFA, S.; HAMID, A.; NAEEM, A. 2004. Xanthate adsorption studies on chalcopyrite ore. *Int. J. of Min. Process.* (Netherlands). 74:317-325.
10. NIÑEZ, J.; COLPAS, F.; TARÓN, A. 2017. Aprovechamiento de residuos maderosos para la obtención de resinas de intercambio iónico. *Rev. Temas Agrarios.* (Colombia). 22(1):53-60.
11. NIÑEZ, J.; COLPAS, F.; FERNANDEZ, R. 2016. Xantação de resíduos de sawdust para adsorção de íons de chumbo a partir de soluções aquosas. *Periódico Tche Química.* (Brasil). 14(27):131-138.
12. ORJUELA, A.; CIVETTA, N.; RIVERA, J.; BOYACÁ, A.; DÍAZ, J. 2000. Preparación de intercambiadores catiónicos a partir de carbón. *Rev Col. de Química.* 29(2):53-59.
13. PANDA, G.K.; DAS, S.K.; GUHA, A.K. 2008. Niquely biosorption of cadmium in the shell functionalized *Lathyrus sativus*. *Colloid Surf.* (Netherlands). 62:173-179.
14. PILLAI, S.; ELDHO ABRAHAM, D.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; JACOB, L.; KOSHY, M. 2013. Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicol. Environm. Safety.* (United States). 98:352-360.
15. PUTRA, W.; KAMARI, A.; YUSOFF, S.; ISHAK, C.; MOHAMMED, A. 2014. Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected waste materials: adsorption and characterisation studies. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* (China). 4(1):25-35.
16. SASWATI, C.; VINOD, T. 2006. Role of various parameters in synthesis of insoluble agrobased xanthates for removal of copper from wastewater. *Bioresour. Technol.* (Netherlands). 97:2407-2413.



17. SILGADO, K.J.; MARRUGO, G.D.; PUELLO, J. 2014. Adsorption of chromium (VI) by activated carbon produced from oil palm endocarp. *Chem. Eng. Trans.* (Italy). 37:721-726.
18. ŠČIBAN, M.; KLAŠNJA, M.; ŠKRBIĆ, B. 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 136: 266-271.
19. TATY-COSTODES, V.C.; FAIDUET, H.; PORTE, C.; DELACROIX, A. 2003. Elimination of Cd (II) and Pb (II) ions starting from aqueous solutions by adsorption on sawdust. *J. Hazard. Mater.* 105:21-142.
20. TORRES, T.; ROA, G.; FAL, C.; BARRERA, C.; UREÑA, F.; PAVÓN, T.H. 2013. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. *Fuel.* (Netherlands). 110:4-11.
21. VARGA, M.; TAKÁCS, M.; ZÁRAY, G.; VARGA, I. 2013. Comparative study of sorption kinetics and equilibrium of chromium (VI) on charcoals prepared from different low-cost materials. *Microchem J.* (Netherlands). 107:25-30.
22. WAN NGAH, W.; HANAFIAH, M. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresour. Technol.* (Netherlands). 99:3935-3948.
- Recibido: Mayo 17 de 2017  
Aceptado: Octubre 2 de 2017

## Cómo citar:

Colpas Castillo, F.; Tarón Dunoyer, A.; Vásquez, Y. 2017. Capacidad de adsorción de plomo con intercambiadores catiónicos de carbón xantado. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 20(2): 425-433.