

Estudio cinético de la adsorción de Cromo VI usando materiales residuales de bajo costo

Kinetic study of Chromium VI adsorption using low-cost waste material

Beatriz Eugenia Rubio Campos¹, Andrés González García², Brenda Marlene Ibarra Rivera³, Luis Ángel Pérez Sandoval⁴, Natchelli Silva Ramos¹, Juanita del Carmen Sánchez González⁵

¹ Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.

² Escuela de Nivel Medio Superior Centro Histórico, Colegio de Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato.

³ Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

⁴ Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

⁵ Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.
be.rubiocampos@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se presenta la cinética de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café, a diferentes concentraciones iniciales del ion metálico, para un tamaño partícula de 0.25 mm, pH 2 y velocidad de agitación de 280 nm, constantes. Soluciones de 0.5 L de Cr(VI) se pusieron en contacto con 2.5 de residuo de café y se agitaron por un periodo de 48 h. Los datos experimentales fueron evaluados aplicando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden no lineal empleando la función *Solver* del software Microsoft Office Excel, ajustándose al modelo de pseudo-segundo orden con factores de correlación entre 0.8 – 0.99. El modelo muestra que la etapa limitante en el proceso de adsorción es la quimisorción. Un análisis por FTIR del residuo de café, antes y después de la adsorción, indicaron la presencia de los grupos funcionales: carbonilo, -OH, banda de estiramiento de OH en agua y pico de flexión CH-OH, apreciándose desplazamiento de estos picos cuando el material adsorbe iones Cr(VI).

Palabras clave: Cromo VI, adsorción; modelo cinético; residuo de café, FTIR.

Introducción

La contaminación de aguas residuales se ha convertido en un problema ambiental importante, lo que exige el desarrollo de técnicas de tratamiento innovadoras y eficaces para minimizar los efectos perjudiciales sobre los ecosistemas y la salud humana. Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más preocupantes presentes en las aguas residuales. Estos contaminantes inorgánicos son particularmente peligrosos debido a su persistencia, toxicidad y tendencia a acumularse en ambientes acuáticos.

El cromo es un metal pesado que se encuentra comúnmente en las aguas residuales debido a actividades industriales como galvanoplastia, el acabado de metales, la producción textil y la fabricación de fertilizantes. Este metal presenta dos estados de oxidación Cr(III) y Cr(VI), formas más estables y frecuentes en el medio ambiente [1]. El Cr(III) es un oligoelemento esencial en la nutrición humano, por lo que no es notablemente tóxico. En cambio, el Cr(VI) se encuentra en el agua en forma de oxianiones como el cromato (CrO_4^{2-}), cromato de hidrógeno (HCrO_4^-) y el dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), que son altamente tóxicos, cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos.

Existen técnicas tradicionales y no convencionales para la remoción de Cr(VI) de aguas residuales como: precipitación química, ósmosis inversa, electrodiálisis, intercambio iónico, adsorción y bioadsorción [2, 3]. Sin embargo, el método de tratamiento para eliminar este contaminante depende de una serie de variables, costos de operación, efectividad e impacto ambiental.

La tecnología de adsorción se ha empleado ampliamente para la eliminación de cromo de aguas residuales y con el tiempo ha demostrado que es una de las técnicas más prometedoras, debido a su simplicidad, alta eficiencia y la selectividad que ofrece los grupos funcionales presentes en la superficie del material adsorbente. Además, los materiales pueden modificarse estructuralmente para actuar sobre contaminantes específicos, permitir su recuperación y múltiples ciclos de reutilización.

Debido al alto costo de los adsorbentes comerciales empleados para la purificación de aguas residuales, se han realizado estudios con el propósito de desarrollar materiales simples, seguros y rentables como alternativas para competir con el carbón activado comercial [4, 5]. Una de las alternativas exploradas ha sido el uso de subproductos agroindustriales generados por la agroindustria.

La eficiencia y las aplicaciones industriales de varios materiales adsorbentes en la eliminación de metales pesados, así como otros contaminantes de los sistemas de agua, requieren una consideración cuidadosa del diseño del proceso, el control operativo y la cinética de adsorción. Esto se debe a que la cinética de adsorción es esencial para proporcionar conocimiento sobre los mecanismos de adsorción de los metales pesados, lo que es esencial para la viabilidad del proceso [6]. Los datos experimentales del tiempo de reacción se emplean para identificar el paso limitante de la velocidad durante el proceso de adsorción [7]. Se podrían aplicar numerosas ecuaciones cinéticas de adsorción para analizar los datos obtenidos para cada material durante la remoción por adsorción de especies de metales pesados de medios acuosos para describir los mecanismos de adsorción y el paso de control de la velocidad.

En general, la adsorción en adsorbentes porosos se modela normalmente utilizando modelos cinéticos de adsorción. En el modelado cinético, se presume que la tasa de adsorción de las especies de adsorbato en el sitio activo del material adsorbente es el paso que controla la velocidad, y esta tasa podría explicarse mediante los tres modelos más comunes, incluidos los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo-orden y de Elovich. Sin embargo, ni la reacción de pseudo-primer orden ni la reacción de pseudo-segundo orden dilucidan la difusión de las moléculas de adsorbato en el material adsorbente. Por lo tanto, es imposible sacar conclusiones sobre los mecanismos de adsorción sin tener en cuenta el modelo de difusión intrapartícula [8].

Estudios previos realizados sobre el equilibrio de adsorción, indicaron que es posible remover iones cromo hexavalente de soluciones acuosas utilizando residuo de café a pH 2 y con un tamaño de partícula de 0.25 mm, ya que este material posee sitios activos con carga positiva que permite la interacción con los iones del metal con carga negativa mediante atracciones electrostáticas [9].

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo fue determinar el mecanismo controlante en la velocidad de adsorción de los iones metálicos en el adsorbente mediante pruebas experimentales. A partir de estos, se ajustan a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden mediante la función *Solver* de Microsoft Office Excel que permitan describir con precisión el comportamiento del sistema de adsorción, proporcionando información fundamental para su posible aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas.

Modelos cinéticos de adsorción

Pseudo-primer orden

Este modelo fue propuesto por primera vez por Lagergren (1898). Supone que la adsorción de metales en la superficie del adsorbente es reversible en el equilibrio. Por lo tanto, este modelo describe la fisisorción de varios adsorbatos sobre la superficie del adsorbente para la cual, la difusión es el paso que controla la velocidad [10]. La forma diferencial del modelo se describe en la ecuación (1)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando la ecuación (1) para las condiciones $q(t) = 0$ a $t = 0$ y $q(t) = q(t)$ a $t = t$

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

k_1 : Constante de velocidad de Pseudo-primer orden

t : Tiempo de reacción

q_t : Capacidad de eliminación a un tiempo determinado

Pseudo-segundo orden

Este modelo también supone que, durante la remoción por adsorción de adsorbatos en medios acuosos, los electrones se comparten entre los adsorbatos y los grupos funcionales del adsorbente. El intercambio de estos electrones entre las moléculas de adsorbato y los grupos funcionales conduce a la formación de un enlace químico, en el que la adsorción química es el paso limitante de la velocidad [11], la ecuación diferencial (3) describe este modelo y en su forma integrada se muestra en la ecuación (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + (k_2 q_e t)} \quad (4)$$

k_2 : Constante de velocidad de Pseudo-segundo orden

Elovich

El modelo de Elovich supone un enlace químico entre las especies del adsorbato en los sistemas de agua y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente [11].

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (5)$$

α : Velocidad inicial de adsorción

β : Constante de desorción

Difusión intrapartícula

El mecanismo de adsorción de especies de adsorbato en la superficie del adsorbente se explica mediante el modelo de difusión intrapartícula. El paso de control de velocidad es la difusión intrapartícula, si la gráfica entre q_t y $t^{1/2}$ es una línea recta. Además, para que la difusión intrapartícula sea la única limitante, la gráfica deberá pasar de forma transversal al origen [10].

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (6)$$

k_{id} : Constante de difusión intrapartícula

C : Constante

Metodología

Preparación del adsorbente

El material se obtuvo de la recolección de residuos de café de una casa habitación de la ciudad de Guanajuato. Este residuo se lavó con agua destilada para retirar impurezas y disminuir el color en el filtrado. Se dejó secar en un horno a 60°C durante 24 horas y posteriormente se hizo pasar a través de tamices de diferentes tamaños, hasta obtener un tamaño de partícula de 0.25 mm, que es el tamaño donde se obtiene la mayor capacidad de adsorción del ion metálico [9].

Experimentos de cinética de adsorción

- Se prepararon 500 mL de soluciones de Cr(VI) de 10, 50 y 100 mg/L y se vertieron en vasos de precipitados de 2 L. El pH de cada solución se ajustó a, añadiendo gotas de HCl 0.1N y NaOH 0.1N. Se adicionaron 2.5 g del adsorbente con tamaño de partícula 0.25 mm y cada mezcla se agitó durante 48 horas

a temperatura ambiente, utilizando un agitador magnético CORNING PC-420D a 280 rpm, (Figura 1). El pH de cada solución fue medido con un pH-metro Orion 4STAR.

- Se tomaron alícuotas de 5 mL para los periodos de tiempo: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos, así como para 24 y 48 horas, las cuales fueron filtradas para separar las trazas del adsorbente.



Figura 1. Cinética de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café para concentraciones iniciales del ion metálico: 10, 50 y 100 mg/L.

- Las muestras fueron analizadas para determinar la concentración de iones Cr(VI) usando un Espectrofotómetro UV-Visible Recording Spectrophotometer Shimadzu a una longitud de onda de 540 nm, (calibración del aparato).
- La masa del ion metálico adsorbido se calculó por medio de un balance que se representa matemáticamente por medio de la ecuación:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (7)$$

Donde:

V = Volumen de la solución en contacto con el adsorbente (L)

C_i = concentración inicial de soluto en solución (mg/L)

m = masa de adsorbente (g)

C_e = concentración final del soluto en la solución (mg/L)

Modelos cinéticos

Diferentes modelos pueden ser apropiados para diferentes escenarios, y es esencial validar el modelo elegido con datos experimentales para garantizar su precisión y confiabilidad. Además, es importante considerar que la cinética de adsorción puede verse influenciada por diversos factores, como la temperatura, el pH, la concentración y las propiedades del adsorbente y contaminante. Estos modelos se basan en el supuesto de que la adsorción sigue una ecuación de velocidad o mecanismo cinético determinado. Para esta investigación, los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden en su forma integrada fueron aplicados para evaluar los datos experimentales obtenidos para el metal, ecuaciones (2) y (4). El conjunto de parámetros para los modelos fue determinado por regresión no lineal, aplicando la función *Solver* del software Microsoft Office Excel.

Para validar modelos aplicados y determinar el ajuste de los datos experimentales se emplearon los parámetros estadísticos: coeficiente de determinación (R^2) y la suma de cuadrados de estimación de errores (SSE).

Resultados y discusión

Cinética de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio. En la Figura 2 se presenta la cinética de adsorción de Cr(VI) sobre el residuo de café, donde se graficaron los valores de cantidad adsorbida q_t (expresados en mg/g) en función del tiempo a tres concentraciones iniciales distintas del ion metálico. Esto permitió determinar que el tiempo de equilibrio para cada concentración que corresponde a 180 minutos, el cual se establece en el momento en que la variación de la concentración de la solución es menor al 0.2%.

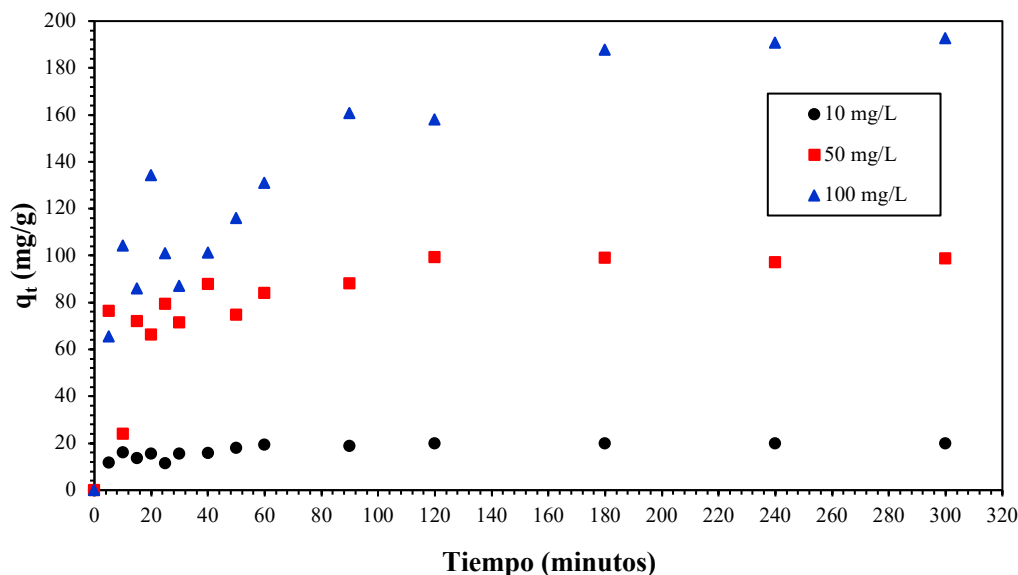
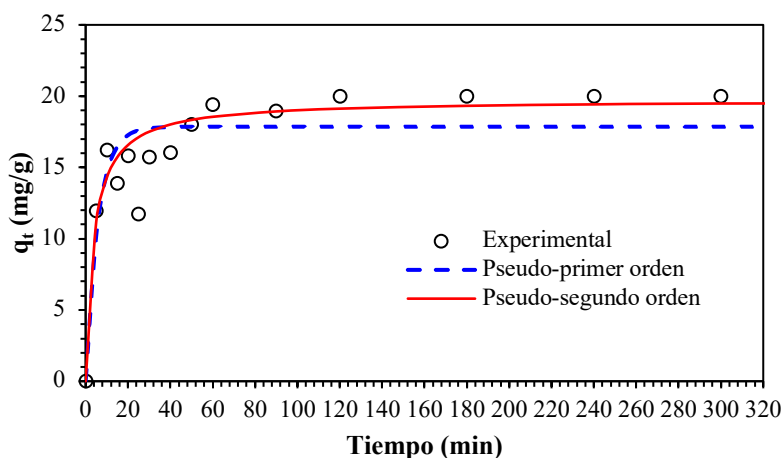


Figura 2. Variación de la capacidad de adsorción con respecto al tiempo a diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI).

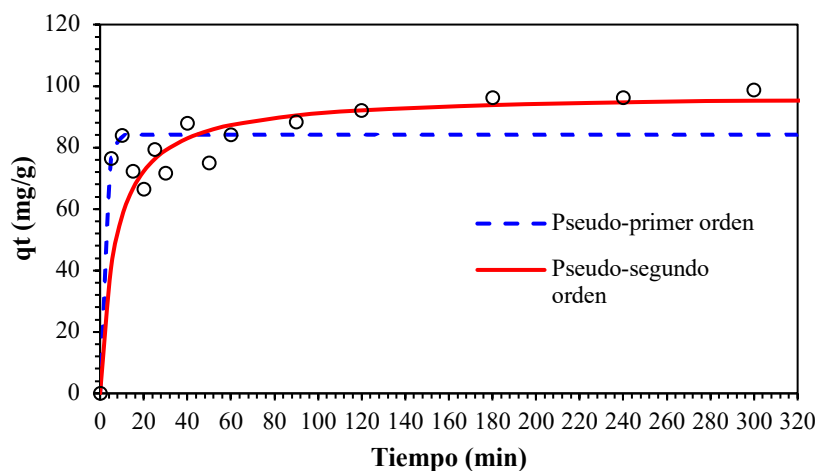
Las cinéticas de adsorción de Cr(VI) sobre el adsorbente para cada concentración inicial (valores experimentales) y su ajuste a los modelos cinéticos establecidos, se presentan en la Figura 3 a), 3 b) y 3c), que fueron calculados a partir de la función Solver de Microsoft Office 365 Excel.

Los parámetros de q_e y k_1 para el modelo de pseudo-primer orden y los parámetros de q_e y k_2 para el modelo de pseudo-segundo orden se muestran en la Tabla 1, los cuales fueron usados para comprobar el ajuste de cada modelo a los datos experimentales. En la evaluación de los modelos cinéticos para las tres concentraciones iniciales, se observa que en la mayoría de los casos los valores de R^2 son mayores para el modelo de pseudo-segundo orden, por lo tanto, este modelo es el que mejor describe la cinética de adsorción para todos los parámetros evaluados. En estos casos, el paso controlante es la adsorción química y no la transferencia de masa.

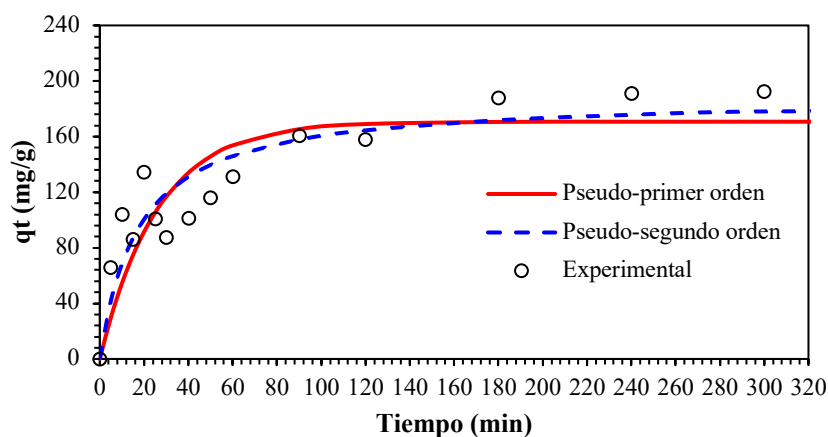
Los resultados muestran que el valor de k_2 disminuye a medida que incrementa la concentración del ion metálico, indicando que la velocidad de adsorción se ve afectada por la concentración inicial del adsorbato. Asimismo, se presentan los porcentajes de remoción de Cr(VI) para cada una de las concentraciones iniciales, correspondientes a 99.92, 96.33 y 94.00% para las concentraciones de 10, 50 y 100 mg/L, respectivamente, lo cual representa al material adsorbente como una alternativa sostenible y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo hexavalente.



a)



b)



c)

Figura 3. Datos experimentales vs modelo de Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden de Cr(VI) a) a) Concentración inicial=10 ppm, b) Concentración inicial=50 ppm y c) Concentración inicial=100 ppm a tamaño de partícula de adsorbente de 0.25 mm, velocidad de agitación de 280 rpm y temperatura ambiente, 25°C.

Tabla 1. Porcentaje de adsorción y parámetros de los modelos cinéticos del Cr(VI).

Concentración inicial (mg/L)	Porcentaje de adsorción	Modelo pseudo-primero orden			Modelo pseudo-segundo orden		
		R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
10.0	99.92	0.8118	17.856	0.1704	0.9400	19.7308	1.3271x10 ⁻²
50.0	96.33	0.9834	84.168	0.4723	0.9994	97.4324	1.4725x10 ⁻³
100.0	94.00	0.8030	170.731	0.0383	0.8088	188.3631	3.0403x10 ⁻⁴

Análisis por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier FTIR

Los grupos funcionales para el residuo de café se muestran en la Tabla 2. El pico alrededor de 3300 cm⁻¹ corresponde a la banda de estiramiento del OH en agua [12]. El pico a 1744 cm⁻¹ se atribuye al estiramiento de los grupos carbonilo [13]. El pico OH se observa alrededor de 2360 cm⁻¹. El pico de flexión CH-OH se observa a 1455 cm⁻¹ [14].

Se puede observar que cuando el material adsorbe Cr(VI), se aprecian desplazamientos en estos picos. Como resultado, los enlaces hidrógeno son los responsables de la adsorción del ion metálico.

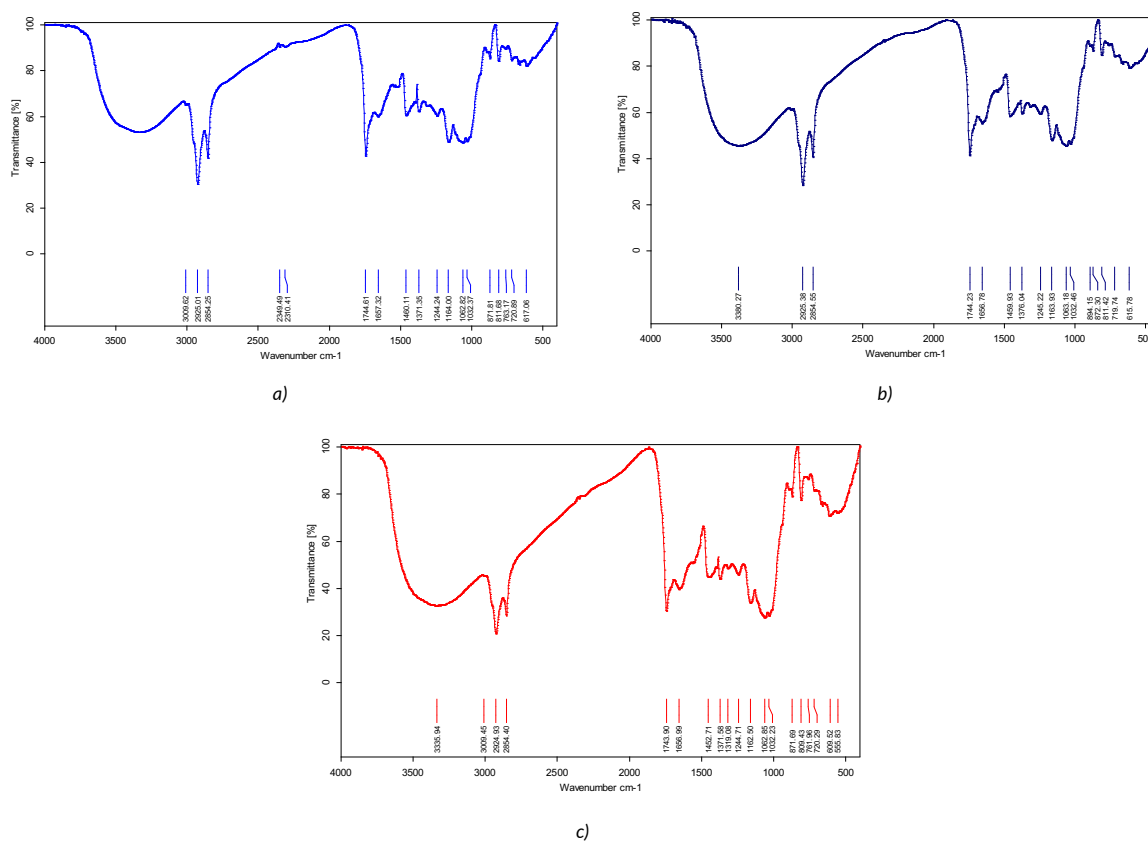


Figura 4. Espectros FTIR para el residuo de café. a) antes de la adsorción, b) después de la adsorción a una concentración inicial de 50 mg/L Cr(VI) y c) después de la adsorción a una concentración inicial de 100 mg/L Cr(VI).

Tabla 2. Grupos funcionales en el residuo de café por medio de análisis de FTIR.

Grupo funcional	Antes de la adsorción	Después de la adsorción	Después de la adsorción
–OH en molécula de agua	3331.08	3380.27	3335.94
–CH	2925.01	2925.38	2924.93
–OH	2349.49	2349.01	2349.02
C=O	1744.51	1744.23	1743.90
C=N y C=C	1657.32	1656.78	1656.99
CH–OH	1460.11	1459.93	1452.71
C–N	1371.35	1376.04	1371.58
C–O	1244.24	1245.22	1244.77
C–O–C	1164.01	1163.93	1162.95

Conclusiones

La cinética de adsorción de Cr(VI) sobre residuo de café se evaluó mediante la aplicación de los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden en sus formas integradas. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden no lineal, lo que indica que la etapa limitante de la velocidad de adsorción de Cr(VI) en el adsorbente es la quimisorción.

La aplicación de regresión no lineal para estandarizar datos experimentales es un enfoque útil al tratar relaciones complejas que no pueden ser capturadas adecuadamente por modelos lineales mediante la función *Solver* de Microsoft Office Excel. Permite a los usuarios ajustar a una función matemática no lineal a datos experimentales, estimar parámetros y estandarizar los datos dentro del proceso de modelado para comprender mejor el proceso.

El análisis por FTIR del adsorbente, antes y después del proceso de adsorción, muestra la participación de grupos funcionales del material. Por lo tanto, el proceso de adsorción está determinado principalmente por la combinación de fuerzas electrostáticas, la formación de complejos superficiales mediante quimisorción.

Finalmente, los resultados resaltan el prometedor potencial que posee el residuo de café sin modificación química y su uso en el tratamiento de aguas residuales para la eliminación de iones tóxicos de Cr(VI).

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo brindado para la realización de esta investigación a la Dra. Rebeca Yasmín Pérez del Laboratorio de Servicios de Espectroscopía, Cromatografía y Calorimetría, y M.C. Iris Violeta Hernández Cervantes del Laboratorio de Espectrometría de Absorción Atómica y Análisis Químicos; ambas de la División de Ciencias Naturales y Exactas del Departamento de Química, así como al excelente equipo MAPLE Research Group por su excelente colaboración.

Dedicatoria muy especial a la Dra. Tracy J. Dietz, al Dr. Thomas Barton, Dr. Salvador Hernández Castro y Q.F.B. Martha Oliva Gallaga Ortega por su apoyo incondicional en cada etapa de este trabajo y por estar presentes siempre en la vida de las personas que lideran esta investigación.

Bibliografía/Referencias

- [1] Hojabri, S., Rajic, L., Zhao, Y., & Alshawabkeh, A. N. (2024). Simulation of hexavalent chromium removal by electrocoagulation using iron anode in flow-through reactor. *J. Hazard. Mater.*, 476, 135195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135195>
- [2] Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review. *Chemosphere*, 262, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>
- [3] Bayuo, J., Rwiza, M. J., Sillanpää, M., & Mtei, K. M. (2023). Removal of heavy metals from binary and multicomponent adsorption systems using various adsorbents-a systematic review. *RSC Adv*, 13(19), 13052–13093. <https://doi.org/10.1039/d3ra01660a>
- [4] Bayuo, J. (2021). Decontamination of cadmium(II) from synthetic wastewater onto shea fruit shell biomass. *Appl Water Sci*, 11(5), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01416-2>
- [5] Liu, X., Xu, X., Dong, X., & Park, J. (2020). Competitive adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions onto activated carbon and agricultural waste materials. *Pol J Environ Stud*, 29(1), 749–761. <https://doi.org/10.15244/pjoes/104455>
- [6] Nazerdeylami, S., & Zare-Dorabei, R. (2019). Simultaneous adsorption of Hg(II), Cd(II) and Cu(II) ions from aqueous solution with mesoporous silica/DZ and conditions optimise with experimental design: Kinetic and isothermal studies. *Micro Nano Lett*, 14(8), 823–827. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5775>
- [7] Rahman, M. M., Karmaker, S. C., Pal, A., Eljamal, O., & Saha, B. B. (2021). Statistical techniques for the optimization of cesium removal from aqueous solutions onto iron-based nanoparticle-zeolite composites. *Environ Sci Pollut Res*, 28(10), 12918–12931. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11258-1>
- [8] Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review. *Chemosphere*, 262, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>
- [9] Rubio Campos, N. Y., Pérez Rodríguez, R. Y., Hernández Barrera, L., Rodríguez Díaz, V. L., Novelo Esquivel, T. A., Nieto Escoto, S., & Zavala Lugo, F. J. (2024). Estudio termodinámico para la remoción de metales pesados empleando materiales de origen agroindustrial. *Jóvenes en la Ciencia*, 28. <https://doi.org/10.15174/jc.2024.4442>
- [10] Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. A. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environ Technol Rev*, 9(1), 85–110. <https://doi.org/10.1080/-21622515.2020.1831619>
- [11] Memon, A. Q., Ahmed, S., Bhatti, Z. A., Maitlo, G., Shah, A. K., Mazari, S. A., Muhammad, A., Jatoi, A. S., & Kandhro, G. A. (2021). Experimental investigations of arsenic adsorption from contaminated water using chemically activated hematite (Fe₂O₃) iron ore. *Environ Sci Pollut Res*, 28(10), 12898–12908. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11208-x>
- [12] Saxene, M., Sharma, N., & Saxene, R. (2020). Highly efficient and rapid removal of toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surface and Interfaces*, 21(100639), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639>
- [13] Dinçer, A., & Aydemir, T. (2021). Adsorptive Removal of Tartrazine Dye by Poly(N-vinylimidazoleethylene glycol dimethacrylate) And Poly(2-hydroxyethyl methacrylateethylene glycol dimethacrylate) Polymers. *Celal Bayar University Journal of Science*, 17(4), 397–404. <http://dx.doi.org/10.18466/cbayarfbe.869963>
- [14] Kusmono, I. A. (2019). Water sorption, antimicrobial activity, and thermal and mechanical properties of chitosan/clay/glycerol nanocomposite films. *Heliyon*, 5(e02342), 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02342>