

Evaluación del subproducto “bio-char” de gasificación de pino como potencial adsorbente de azul de metileno

Evaluation of byproduct “char” from pine gasification as a potential methylene blue adsorbent

Presentación: 26 y 27 de octubre de 2022

Rocío Gallará

Grupo de Cálculo, investigación, desarrollo y ensayo en máquinas eléctricas, CIDEME (UTN-FRSRco). San Francisco, Córdoba
rgallara20@gmail.com

Valeria I. Ortmann

Grupo de Cálculo, investigación, desarrollo y ensayo en máquinas eléctricas, CIDEME (UTN-FRSRco). San Francisco, Córdoba
viortmann5@gmail.com

Agustina Balangione,

Grupo de Cálculo, investigación, desarrollo y ensayo en máquinas eléctricas, CIDEME (UTN-FRSRco). San Francisco, Córdoba
agubalangione98@gmail.com

Lina García

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera”, INCAPE (UNL-CONICET), Santa Fe, Argentina
linavgarciap@gmail.com

Mariana Bernard

Grupo de Cálculo, investigación, desarrollo y ensayo en máquinas eléctricas, CIDEME (UTN-FRSRco). San Francisco, Córdoba
mbernard@sanfrancisco.utn.edu.ar

M. Eugenia Taverna

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL - CONICET), 3000 Santa Fe, Argentina
mariaeugeniataverna@gmail.com

Resumen

En este trabajo, se obtuvieron residuos carbonosos de procesos de gasificación de biomasa, comúnmente conocidos como bio-char, a fin de ser evaluados como potenciales adsorbentes de azul de metileno, un contaminante muy común presente en los cursos de agua proveniente de industrias textiles. A tales efectos, se llevó adelante un trabajo teórico-experimental donde se evaluó la capacidad de adsorción empleando tres tipos de bio-char. La parte experimental consistió en llevar adelante estudios de equilibrio y cinética del contaminante. Para la parte teórica, se empleó el modelo de Langmuir que describe el proceso de equilibrio de adsorción, mientras que dos modelos de pseudo primer orden y segundo orden fueron empleados para evaluar los parámetros de cinética. Los resultados muestran que los tres bio-char son potenciales adsorbentes de azul de metileno, aunque el bio-char 3 presentó un leve incremento en su capacidad adsorbente, mostrando un q_{\max} de 14,61 mg/g.

Palabras clave: gasificación, bio-char, azul de metileno, modelo de Langmuir

Abstract

In this work carbon residues commonly known as bio-char were obtained from biomass gasification processes, in order to be evaluated as potential adsorbents of methylene blue, a very common contaminant of watercourses from textile industries. For this purpose, a theoretical-experimental work was carried out, where the adsorption capacity was evaluated using three types of bio-char. The experimental part consisted of carrying out equilibrium and kinetic studies of the contaminant. For the theoretical part, the Langmuir model that describes the adsorption equilibrium process was used, while two pseudo first order and second order models were used to evaluate the kinetic parameters. The results show that the three bio-chars are potential methylene blue adsorbents, although bio-char 3 showed a slight increase in its capacity as adsorbent, showing a q_{\max} of 14.61 mg/g.

Keywords: gasification, bio-char, methylene blue, Langmuir model

Introducción

La gasificación es un proceso termoquímico que aprovecha biomasa para obtener gas de síntesis (syngas), el cual puede ser utilizado tanto para la generación de energía térmica como eléctrica, incluyendo la combinación de ambos procesos (mediante sistemas de cogeneración). Este proceso surge como alternativa a aquellos que obtienen energía a partir de fuentes no renovables. Entre las biomásas que pueden emplearse se dispone de residuos agroforestales como los madereros, desechos frutales y diferentes residuos de poda (García et al., 2022).

Existen numerosos trabajos que estudian la gasificación de madera proveniente de pino capaces de generar syngas de buena calidad. Sin embargo, en estas tecnologías es inevitable la formación de subproductos tales como alquitranes y bio-char debido a la complejidad estructural de la biomasa. La estructura química de los tejidos vegetales (tallos, hojas, cáscaras, semillas, raíces, etc.) presenta cavidades y poros que permiten el atrapamiento de moléculas pequeñas, como metales, hasta moléculas complejas como colorantes. La adsorción con materiales de estructura porosa y grupos superficiales se ha visto como una tecnología eficaz para la remoción de trazas de contaminantes en soluciones acuosas (Valladares Cisneros et al., 2017). El bio-char se considera el residuo carbonoso de la gasificación de biomasa. Está formado principalmente por carbono y cenizas, pero también suele contener hidrógeno, oxígeno y una pequeña cantidad de nitrógeno y azufre. Es sabido que este material puede adsorber sustancias por su estructura porosa y sus grupos funcionales superficiales.

El azul de metileno es uno de los contaminantes más comunes que son descargados en cursos de agua, y a muy elevadas concentraciones puede causar aumento de la frecuencia cardíaca, vómitos, cianosis o ictericia (Arrieta et al., 2017). Por lo tanto, es extremadamente importante encontrar alternativas de bajo costo para la remoción de este contaminante de los efluentes industriales antes de descargarlo al medio ambiente. Por otro lado, este compuesto puede utilizarse como molécula modelo, ya que su comportamiento puede extenderse a compuestos que contienen el grupo azo como los fertilizantes y plaguicidas (Ramos Garzón y Blanco Pinzón, 2017).

En este trabajo se evaluaron tres bio-char como adsorbente de azul de metileno, obtenidos de gasificación de aserrín de madera blanda proveniente de *Pinus elliottii*, en un equipo a escala banco de lecho fluidizado con diferentes condiciones experimentales: temperatura de gasificación y relación equivalente (ER); siendo esta última la relación entre el oxígeno alimentado y el estequiométrico necesario para una combustión completa. En este aspecto, se analizaron soluciones con concentraciones específicas de azul de metileno y se estudiaron las

condiciones de equilibrio y cinética de remoción. Además, se utilizaron los modelos de Langmuir; y pseudo primer y segundo orden para estudiar teóricamente los resultados de equilibrio, y cinética, respectivamente.

Desarrollo

Materiales

Se utilizaron muestras de bio-char obtenido por gasificación de aserrín proveniente de madera blanda de *Pinus elliottii*. La gasificación se realizó en un gasificador a escala banco autotérmico de lecho fluidizado (García et al., 2022) utilizando diversas condiciones de gasificación, mediante la cual se obtuvieron tres tipos de bio-char, que se describen a continuación:

Bio-Char 1: se obtuvo por gasificación a 700 °C, con aporte de vapor de agua y ER=0,45.

Bio-Char 2: se obtuvo por gasificación a 750 °C, sin aporte de vapor de agua y ER=0,45.

Bio-Char 3: se obtuvo por gasificación a 650 °C, sin aporte de vapor de agua y ER=0,35.

Los bio-char analizados presentaron un contenido de C, H, O, N de 64,18; 3,18; 24,38 y 0,59%, respectivamente. Las propiedades texturales de los bio-char resultaron similares a las reportadas en literatura (García et al., 2022).

Estudios de equilibrio y cinética de adsorción de azul de metileno

Se realizaron estudios de adsorción de azul de metileno sobre bio-char en equilibrio y se evaluó además la cinética de adsorción de azul de metileno. Para la realización de los estudios de equilibrio se preparó una solución madre de 1000 ppm. Con esta solución y sus respectivas diluciones se armó la curva de calibrado mediante espectroscopía UV-vis (Spectrum SP-1103), midiendo absorbancia a 660 nm. De la solución madre de 1000 ppm se prepararon diluciones de 50 mL en erlenmeyers con concentraciones de 25 y 50 ppm, a las que se le colocaron 50 mg de bio-char. Los erlenmeyer se mantuvieron con agitación magnética durante 24 h. Pasado este período se retiraron las muestras del agitador y se centrifugaron en una centrifuga de mesa (Cavour), a 1500 rpm durante 5 min para evitar que queden partículas de bio-char en suspensión. Para la medición, las muestras se diluyeron de manera que los valores de absorbancia estén dentro del rango de linealidad de la ley de Lambert-Beer.

Para el ensayo de cinética, se pesaron 100 mg de cada bio-char y se introdujeron en sendos recipientes con 100 mL de solución de azul de metileno cuya concentración fue de 10 ppm. Cada uno de ellos se sometió a agitación magnética y se sacaron muestras a los 0, 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120 y 180 min. Las muestras extraídas se centrifugaron, se diluyeron y se les midió la absorbancia a 660 nm.

El balance de masa empleado en los estudios de adsorción corresponde a la siguiente expresión:

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{W} \quad (1)$$

donde $q(t)$ es cantidad de azul de metileno adsorbida al cabo de un tiempo por unidad de masa de bio-char; C_0 es igual a la concentración de azul de metileno inicial y $C(t)$ es la concentración hallada a un tiempo t ; V es el volumen de líquido en mL; y W es la masa de bio-char en mg.

Cuando el tiempo es 24 h, $q(t)=q_e$; es decir, corresponde a la cantidad de azul de metileno adsorbida en el equilibrio.

Estudio teórico

A fin de obtener parámetros de equilibrio, se empleó el modelo de Langmuir cuya ecuación se muestra a continuación:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

donde q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción de azul de metileno; y K_L es la constante de equilibrio de Langmuir.

Para el estudio cinético, se emplearon los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (ecuaciones 3 y 4).

$$q(t) = q_{ec} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3)$$

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

donde q_e fue definido anteriormente, k_1 y k_2 son las constantes cinéticas del modelo, y t el tiempo experimental expresado en minutos.

Para el ajuste de los diferentes modelos, se empleó el algoritmo del gradiente generalizado reducido (GRG), que es útil para resolver problemas de optimización no lineales.

Resultados y discusión

Los bio-char empleados poseen características fisicoquímicas similares. Para todos ellos, la única diferencia radica en las condiciones experimentales a las cuales fueron obtenidos.

En relación con la remoción de azul de metileno, se ha reportado que no existen diferencias en la capacidad de adsorción de materiales a diferentes temperaturas y pH experimentales (García et al., 2018). En este trabajo, se estudió el efecto de la adsorción a temperatura ambiente y sin ningún tipo de ajuste de pH.

Las curvas de equilibrio para las dos concentraciones estudiadas (25 y 50 ppm) se presentan en la figura 1.

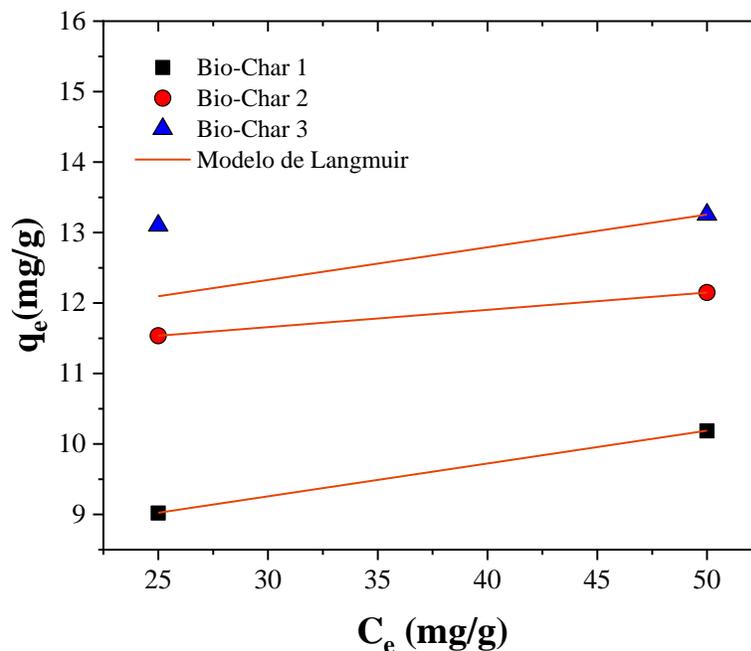


Figura 1. Isotermas de equilibrio de adsorción para los tres bio-char. La línea llena representa el ajuste del modelo de Langmuir.

Los datos ajustados por el modelo de Langmuir se muestran en la Tabla 1. Los datos experimentales son adecuadamente representados por el modelo propuesto ya que se pudieron cotejar coeficientes de correlación cercanos a 1.

Al comparar los tres bio-char, se puede observar que el bio-char 3 tiene una leve mejora de las propiedades de adsorción, debido a su mayor q_{max} . Aparentemente, la mejora en la capacidad de adsorción queda determinada por un proceso de gasificación que emplea una menor temperatura de gasificación sin aporte de vapor de agua, y una menor relación de ER. Esto sugiere que bajo estas condiciones se produce una modificación de la estructura del bio-char cambiando su morfología y el contenido de grupos activos superficiales.

En la Figura 2a se muestran los resultados de cinética para los tres materiales estudiados. En la Figura 2b, se presenta para el bio-char 1 el ajuste del modelo de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden. En la tabla 2 se representan los parámetros ajustados por los modelos cinéticos. En todos los casos, ambos modelos ajustan de manera correcta los valores experimentales. Sin embargo, para el modelo de pseudo-segundo orden se observan coeficientes de correlación superiores.

Tabla 1. Parámetros ajustados mediante el modelo de Langmuir

| | q_{max} (mg/g) | KL (L/mg) | R^2 |
|-------------------|------------------|-----------|-------|
| Bio-Char 1 | 10,93 | 0,38 | 0,99 |
| Bio-Char 2 | 12,69 | 0,72 | 0,99 |
| Bio-Char 3 | 14,61 | 0,38 | 0,95 |

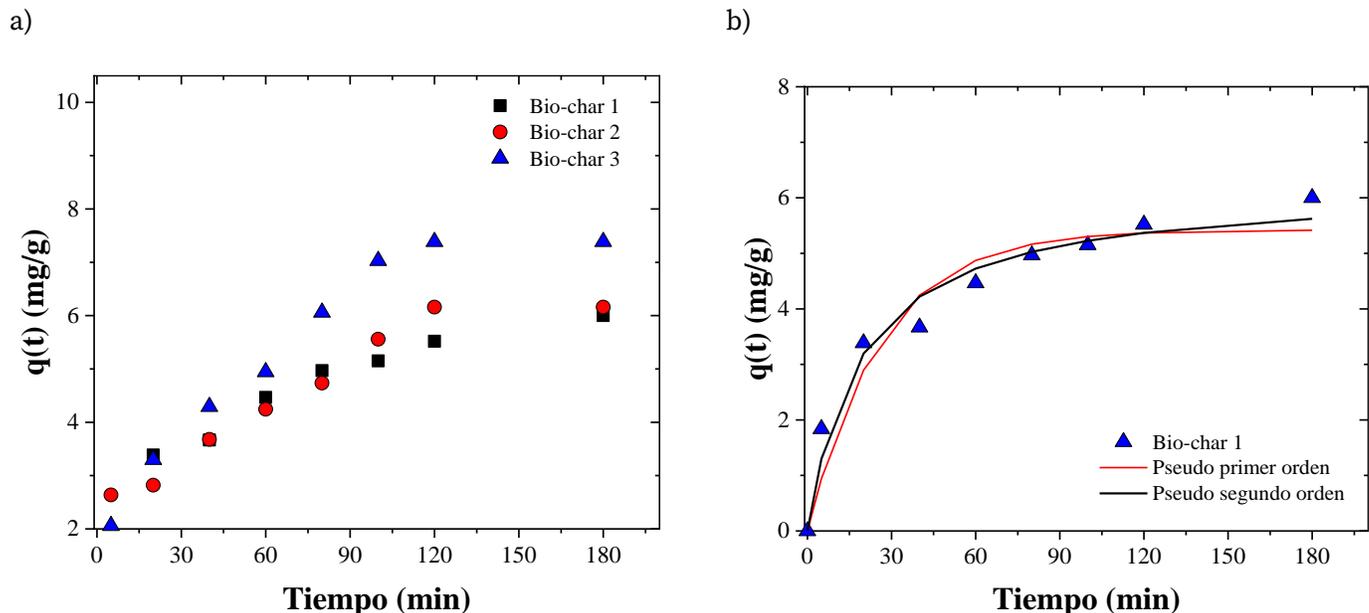


Figura 2. Curvas cinéticas con datos experimentales de adsorción de azul de metileno para los tres bio-char (a) y representación de ajuste de los dos modelos cinéticos para los datos experimentales del bio-char 3 (b).

La cantidad de azul de metileno adsorbida en el equilibrio guarda relación con los valores hallados anteriormente en los experimentos de equilibrio. Sin embargo, son menores a los mostrados, ya que en ellos la concentración inicial

de azul de metileno fue de 10 ppm. De manera similar a los resultados de equilibrio, el bio-char 3, exhibe un mayor q_e comparado con los otros dos bio-char.

Tabla 2. Parámetros de ajuste para los modelos cinéticos de adsorción de azul de metileno para los tres bio-char.

| | Modelo de pseudo primer orden | | | Modelo de pseudo segundo orden | | |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------|-------|--------------------------------|------------------------------|-------|
| | q_e (mg/g) | $k_1 \times 10^3$ (1/min) | R^2 | q_e (mg/g) | $k_2 \times 10^3$ (g/mg/min) | R^2 |
| Bio-Char 1 | 5,42 | 40,0 | 0,94 | 6,21 | 8,0 | 0,97 |
| Bio-Char 2 | 5,94 | 20,0 | 0,89 | 6,73 | 7,5 | 0,91 |
| Bio-Char 3 | 7,52 | 20,0 | 0,96 | 9,12 | 3,0 | 0,97 |

Conclusiones

Se evaluaron tres bio-char provenientes de gasificación como potenciales adsorbentes de azul de metileno. Los tres residuos carbonosos mostraron capacidad de adsorción sin ningún tipo de modificación. Los resultados sugieren que el bio-char 3 exhibe un leve incremento de las propiedades de adsorción. En trabajos futuros, se espera poder realizar el estudio con residuos provenientes de otras biomásas y extender la caracterización de los carbones, a fin de profundizar los parámetros que intervienen en la relación estructura-capacidad de adsorción.

Agradecimientos

Se agradece a la UTN por el financiamiento recibido (PID ENPPBSF0008448).

Referencias

- García, L., Córdoba, M., Dosso, L., Vera, C., Busto, M., & Badano, J. (2022). Catalytic Steam Reforming of Biomass Tar Model Compounds with Low Cost Catalysts: Effect of Operation Conditions. *Topics in Catalysis*, 1-12
- Valladares-Cisneros, M. G., Valerio-Cárdenas, C., de la Cruz-Burelo, P., & Melgoza-Alemán, R. M. (2017). Adsorbentes não convencionais, alternativas sustentáveis para o tratamento de águas residuais. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73.
- Albis-Arrieta, A., Llanos-Reales, H., Galeano-Gil, J., & García-Moreno, D. (2018). Adsorption of methylene blue using cassava peels (*Manihot esculenta*) modified with oxalic acid. *Revista ION*, 31(2), 99-110.
- Ramos Garzón, F. S., & Blanco Pinzón, B. A. (2017). Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua.
- García, J. R., Sedran, U., Zaini, M. A. A., & Zakaria, Z. A. (2018). Preparation, characterization, and dye removal study of activated carbon prepared from palm kernel shell. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), 5076-5085.