

ADSORCIÓN DE NI(II) EN CARBÓN ACTIVADO DE CASCARILLA DE CAFÉ

Germán Quintana M., Jorge Velásquez J.[†], Carolina Gómez P., Yina Echavarría V.

Universidad Pontificia Bolivariana. Facultad de Ingeniería Química. Grupo de Investigación Pulpa y Papel. Cq. 1 #70-01, Bl. 11, Medellín, Colombia.

Recibido 15 Abril 2008; aceptado 30 Mayo 2008

Disponible en línea: 27 Junio 2008

Resumen: Se obtiene carbón activado a partir de cascarilla de café sometida a *steam explosion* para incrementar su contenido de lignina. La severidad del pretratamiento oscila entre 3,24 y 5,2. El carbón fue elaborado mediante activación química con H₃PO₄ durante 48 horas y un tiempo de carbonización de 3 h. El máximo índice de yodo fue 1005. El pretratamiento favorece la formación de mesoporos. El análisis BET establece que el área superficial es 1263 m²/g. El carbón activado presentó una mayor capacidad de remoción de Ni(II) seguido de la cascarilla sin pretratamiento y la cascarilla pretratada. *Copyright © 2007 UPB.*

Abstract: Activated carbon is obtained from steam explosion pretreated coffee endocarp to increase the lignin content. The pretreatment severity oscillates between 3,24 and 5,2. Activated carbon was made by chemical activation with H₃PO₄ during 48 hours and 3 h for carbonization time. The maximum iodine index was 1005. The pretreatment favors the formation of mesopores. BET analysis establishes that the superficial area is 1263 m²/g. The activated carbon presented a greater capacity of removal of Ni (II) followed of the endocarp and the pretreated endocarp.

Keywords: Coffee endocarp, Activated carbon, Steam explosion, Metal adsorption

1. INTRODUCCIÓN

La adsorción de iones metálicos en materiales lignocelulósicos, así como en el carbón activado obtenido a partir de ellos, se perfila como una buena alternativa a los tratamientos biológicos y químicos tradicionales para la remoción de metales; en los últimos años se han realizados ensayos al respecto, en torres empacadas y tanques agitados, encontrándose que iones de metales como Pb, Cu, Zn, Cr, Fe, Ni y Cd, entre otros, han sido removidos con eficiencias entre el 50 y el 100%, de manera que los materiales

adsorbentes empleados se comportaron por lo menos igual, y muchas veces mejor, que los carbones activados comerciales ([Basso et al., 2000](#); [Basso et al., 2001](#); [Basso et al., 2002](#); [Dupont y Guillon, 2003](#); [Villegas et al., 2003](#); [Tokimoto et al., 2005](#)).

La cascarilla de café ([Nabais et al., 2008a](#); [Nabais et al., 2008b](#)) y otros residuos así como el mismo fruto se han utilizado recientemente para producir carbón activado; en los estudios realizados se ha utilizado la pulpa ([Ladino et al., 2005](#); [Boonamnvayvitaya et al., 2005](#)) y el café molido

[†] Autor correspondiente. Tel. (+574) 4159020 ext 9584, fax 4118779.
E-mail: jorge.velasquezj@upb.edu.co (J.A. Velásquez).

([Hirata et al., 2002](#); [Namane et al., 2005](#)). Los métodos de producción de carbón activado usados para esos precursores se basan en la activación con H_3PO_4 ([Namane et al., 2005](#)), $ZnCl$ ([Boonamnvyvitaya et al., 2005](#); [Namane et al., 2005](#)), CO_2 ([Nabais et al., 2008a](#); [Nabais et al., 2008b](#)), KOH ([Nabais et al., 2008a](#)), vapor ([Nabais et al., 2008b](#)) y microondas ([Hirata et al., 2002](#)).

El uso del pretratamiento con vapor (*steam explosion*) a la materia prima antes de someterla a una activación se ha estudiado para la producción de carbón activado a partir de madera y residuos agrícolas ([Jagtoyen et al., 1995a](#); [Jagtoyen et al., 1995b](#); [Velásquez et al., 2007](#)). Este pretratamiento consiste en la exposición de las fibras a una alta presión de vapor (1,5-3,0 MPa) por un corto periodo de tiempo (1-10 minutos), seguida por una expansión súbita del material a presión atmosférica ([Velásquez et al., 2003](#)). Este proceso tiene por fin eliminar hemicelulosas para lograr un aumento porcentual del contenido de lignina del material. La severidad del tratamiento con vapor tuvo un efecto significativo sobre el índice de yodo y la formación de mesoporos ([Jagtoyen et al., 1995a](#); [Jagtoyen et al., 1995b](#); [Velásquez et al., 2007](#)).

El presente trabajo examina la factibilidad de remover Ni(II) usando carbón activado a partir de la cascarilla de café pretratada mediante *steam explosion*.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Materiales. Cascarilla de Café proviene de trilladoras de la ciudad de Medellín. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica.

2.2. Métodos

Caracterización de la cascarilla. La composición química de la cascarilla se realiza cuantificando la cantidad de extraíbles acuosos, extraíbles orgánicos, holocelulosa y lignina Klason. Los métodos usados para los extractivos acuosos y orgánicos están descritos en las normas ASTM D1110-84 y ASTM D1107-84, respectivamente. A la cascarilla pretratada solo se determina lignina Klason pues se presume que durante el contacto con el vapor se eliminan los extraíbles.

La lignina Klason se cuantifica tomando aproximadamente 2 g de cascarilla libre de extractivos y poniéndolos en contacto con 10 ml de ácido sulfúrico 72% y agitación constante, en un baño de termóstato a $45^\circ C \pm 0.5^\circ C$ durante 7 minutos. La reacción se interrumpe con la adición de 50 ml de agua destilada. La muestra se trasfiere de forma cuantitativa a un erlenmeyer adicionando otros 225 ml de agua destilada. Para completar la hidrólisis de los oligómeros restantes, el erlenmeyer se tapa con papel aluminio y se lleva a una autoclave a $121^\circ C$ durante 30 minutos. La suspensión resultante se enfría a temperatura ambiente y luego se filtra en un embudo y papel de filtración rápida. La lignina insoluble se lava con 1,5 L de agua destilada para la eliminación del ácido residual y posteriormente se seca hasta peso constante, siendo este valor correspondiente a la lignina insoluble en ácido.

Pretratamiento con vapor de la cascarilla. La cascarilla se pone en contacto con vapor a alta presión seguido de una expansión súbita en un reactor discontinuo. La temperatura máxima del pretratamiento es de 469,15 K y se estudia el efecto de la severidad del pretratamiento variándola entre 3,24 y 5,2.

Obtención del carbón activado. El carbón fue elaborado a partir de la cascarilla pretratada, mediante activación con ácido fosfórico durante 48 horas y un tiempo de carbonización de 3 h. Todos los materiales fueron pesados, molidos y tamizados. El diámetro de partícula se encuentra en el rango de 100 a 200 μm para la caracterización de las muestras y/o para futuros experimentos. El efecto sobre la capacidad de adsorción se evalúa por medio del índice de yodo la adsorción de yodo y azul de metileno. El carbón activado de mejores índices se caracteriza mediante un análisis BET.

Preparación de soluciones metálicas. La solución madre del ión de 1000 mg/L de Ni (II) fue preparada con agua destilada usando Nitrato de Níquel. Los reactivos empleados eran de grado reactivo analítico. Los estándares de diferentes concentraciones de Ni (II) hasta 100 mg/L fueron obtenidos diluyendo la solución madre en agua destilada.

Ensayos de adsorción de metales. Las pruebas de adsorción de iones de Ni (II) de las muestras lignocelulósicas, se colocaron en contacto con las cantidades pesadas de cada muestra (0,02-1 g)

con 100 mL de las soluciones del metal cuya concentración inicial era de 20 de mg/L.

Se agitaron continuamente las suspensiones transferidas a los erlenmeyer previamente tapados a temperatura constante (28°C) por 7 h. Se verifico de experimentos preliminares, que este tiempo del contacto era suficiente para asegurar el equilibrio de todos los sistemas investigados. Después, las suspensiones se filtraron y las concentraciones de metal en equilibrio se encontraron en los filtrados. Las concentraciones del ión Ni (II) fueron determinadas por absorción atómica como se especificó anteriormente, siguiendo la norma ASTM D1886-65. Los blancos fueron utilizados para el control de absorción del metal por el corcho para evitar interferencias en el análisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la cascarilla:

La Tabla 1 presenta los resultados de la caracterización de la cascarilla de café. Los extractivos del material representan los compuestos de bajo peso molecular solubles en diferentes tipos de solventes sumando cerca de un 4% de la masa. Dado la baja cantidad de extraíbles y alto porcentaje de lignina Klason, se concluye que la cascarilla de café es una excelente opción a ser uno de los precursores de carbón activado de alta calidad debido a que a medida que se incrementa el contenido de lignina se aumenta la capacidad de remoción de metales (Basso et al., 2005).

Tabla 1. Composición química de la cascarilla

Componente	Valor (%)
Extraíbles orgánicos	3,95 ± 0,41
Extraíbles acuosos	0,37 ± 0,001
Lignina Klason	24,45 ± 1,80
Holocelulosa	71,23 ± 1,85

3.2. Efecto del pretratamiento sobre el contenido de lignina Klason:

La severidad y el contenido de lignina tienen una relación proporcional que aumenta con el tiempo, ver Fig. 1, sin embargo, las severidades entre el rango de 4,3 a 5,2 no presentan una gran variación, por lo tanto se evita llegar a estos puntos de mayor tiempo obteniendo un porcentaje de igual rango; la gráfica muestra un gran cambio

entre las severidades de 4 a 4,3, en este rango se debe encontrar el carbón activado de mayor superficie activa por el contenido de lignina. Ver Fig. 1.

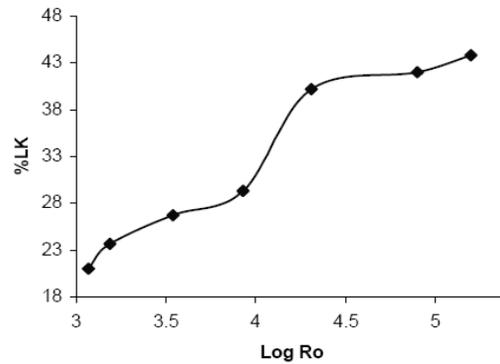


Fig. 1. Incremento del contenido de lignina Klason por efecto del steam explosion.

Como medidas de la calidad de los asorbentes se utiliza el índice de yodo, el cual se relaciona con la habilidad para adsorber sustancias de tamaño molecular pequeño tales como olores y sabores y el índice de azul de metileno, que es un indicador de la capacidad del carbón para adsorber partículas tales como colores.

Se puede apreciar que la mayoría de los carbones obtenidos tomaron valores mayores a 700 en índice de yodo, excepto para un punto de inflexión en 3,77; ver Fig. 2. Según la norma Colombiana NTC 4273 la capacidad de adsorción por el número de yodo no debe ser menor de 500.

Para el índice de azul de metileno se observa un comportamiento creciente y los valores óptimos oscilan entre valores de severidad de 4,03 a 4,94 pues el pretratamiento con vapor incrementa la cantidad de mesoporos (Jagtoyen et al., 1995a; Jagtoyen et al., 1995b). Ver Fig. 2.

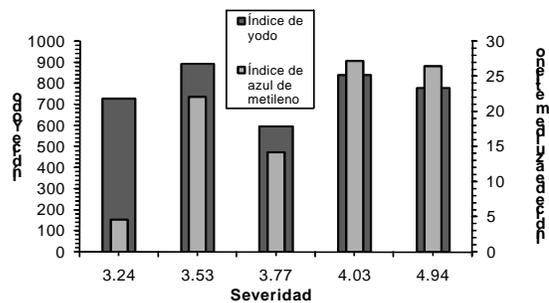


Fig. 2. Efecto del steam explosion en la capacidad de adsorción del cascarilla.

Los valores máximos de ambos índices coinciden con los máximos valores de lignina Klason.

La activación química que se le realiza a la cascarilla sin explotar da mejores resultados obteniendo un índice de yodo de 1005. Debido a que el fin de los carbones es la adsorción de metales se producirán los carbones sin pretratamiento para facilitar la formación de microporos.

3.3. Caracterización del carbón activado obtenido:

El análisis de área superficial BET correspondiente a la muestra de carbón activado a partir de la cascarilla de café muestra que el área superficial alcanzada es de $1263 \text{ m}^2/\text{g}$ con un volumen promedio de poro de $0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$. El área superficial aparente alcanza es mayor a las obtenidas en la producción de carbón activado a partir de la cascarilla de café mediante activación vapor, KOH y CO_2 ; en estos procesos los valores están entre 355 y $630 \text{ m}^2/\text{g}$ para la activación con vapor (Nabais et al., 2008b) y entre 245 y $893 \text{ m}^2/\text{g}$ para la activación con KOH (Nabais et al., 2008a); solo en la activación con CO_2 se reportan valores similares con áreas entre 426 y $1287 \text{ m}^2/\text{g}$ (Nabais et al., 2008b).

El diámetro de poro en mayor proporción (71%) corresponde al rango comprendido entre $10\text{-}20 \text{ \AA}$, el cual pertenece a los microporos; le siguen en menor proporción los mesoporos (21%), Ver Fig. 3.

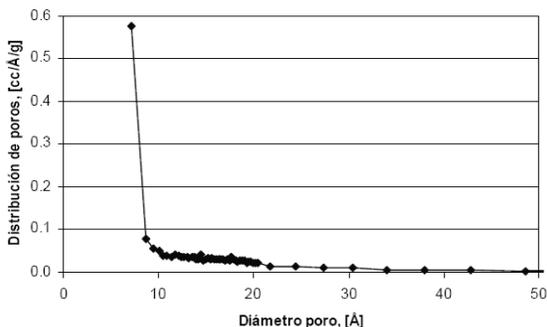


Fig. 3. Distribución de poros del carbón activado.

El carbón obtenido es aplicable para aguas residuales que contengan compuestos orgánicos a remover, no es muy recomendable utilizarlo para

remover color debido a su menor contenido de mesoporos.

3.4. Curvas de adsorción:

Para estudiar el efecto del pretratamiento se estudió la remoción de Ni(II) en la cascarilla de café, la cascarilla pretratada a severidad 4 y el carbón activado obtenido. Para una concentración inicial iones de Ni(II) de 20 mg/L , el carbón activado obtuvo el mayor porcentaje de remoción y la cascarilla pretratada fue la peor desempeño.

La dosis óptima encontrada fue de 5 g/L para el carbón activado y de 2 g/L para la cascarilla de café y la cáscara pretratada. Ver Fig. 4.

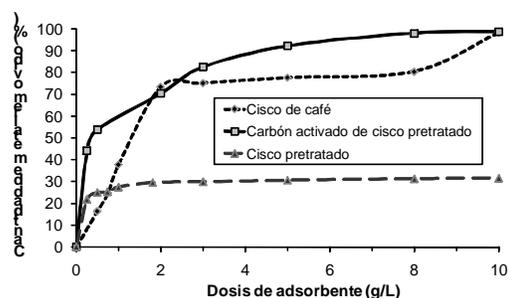


Fig. 4. Curvas de dosis para los adsorbentes obtenidos.

Las isotermas para Ni(II) de los adsorbentes muestran un comportamiento tipo Langmuir, ver Fig. 5, 6 y 7.

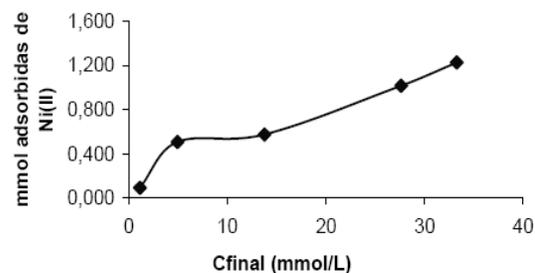


Fig. 5. Isotherma de adsorción para Ni(II) en cascarilla de café.

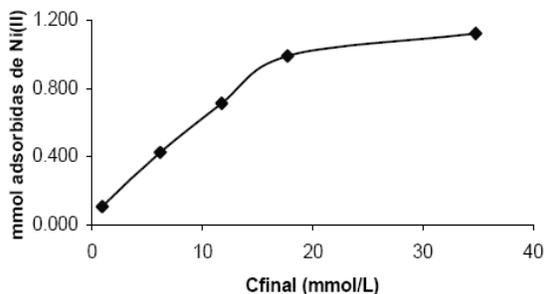


Fig. 6. Isotherma de adsorción para Ni(II) en cascarilla de café pretratada por *steam explosión*.

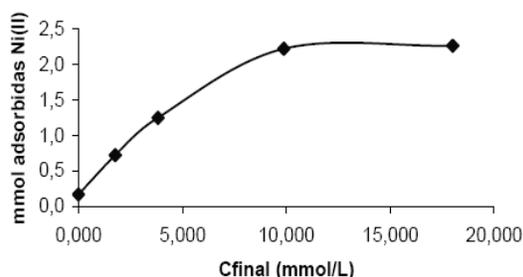


Fig. 7. Isotherma de adsorción para Ni(II) en carbón activado a partir de cascarilla de café.

La mejor opción sigue siendo el carbón activado seguido de la cascarilla y la cascarilla explotada por su gran capacidad de adsorción de iones de Ni(II). La capacidad de adsorción del carbón con cerca de 2,5 mmol Ni(II)/g duplica la de cascarilla sin pretratamiento.

La menor capacidad de remoción de la cascarilla pretratada con vapor se debe a que son los grupos de densidad electrónica alta los responsables de la adsorción de metales (Bailey et al., 1999) y durante el *steam explosión* sufren una disminución por efecto de las reacciones de condensación de la lignina con los residuos de azúcares en la autohidrólisis (Ramos, 2003).

4. CONCLUSIONES

La cascarilla como material lignocelulósico presenta la propiedad de remover un 80% de Ni(II), este material después de ser sometido a un pretratamiento con vapor, disminuye la remoción a un 30% mostrando que no es necesario someter

el material al pretratamiento. Es posible la utilización de los carbones activados obtenidos para la adsorción de Ni(II) como sustancia contaminante logrando una remoción del 98% aplicable en aguas residuales.

Los presentes resultados indican que el carbón activado obtenido a partir de la cascarilla de café activada con ácido fosfórico tiene un gran potencial como adsorbente, presenta características físicas y de adsorción mejores que las obtenidas con este mismo residuo por otros medios de activación.

REFERENCIAS

- Bailey, S., T. Olin, R. Bricka y D. Dean (1999). A review of potentially low-cost sorbents for Heavy metals. *Wat. Res.*, **33**: 2469-2479.
- Basso, M., E. Cerrella y A. L. Cukierman (2000). Remoción de cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña. *Avances en energías renovables y medio ambiente*. **4**: 09.01-09.06.
- Basso, M., E. Cerrella y A. L. Cukierman (2001). Tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados mediante carbones activados obtenidos de un precursor renovable. *Avances en energías renovables y medio ambiente*, **5**: 09.01-09.06.
- Basso, M., E. Cerrella y A. L. Cukierman (2002). Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosources for Removal of Cadmium (II) and Nickel(II) Ions from Dilute Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**: 180-189.
- Basso, M., E. Cerrella y A. L. Cukierman (2005). Cadmium uptake by lignocellulosic materials: effect of lignin content. *Separ. Sci. Technol.*, **39**: 1163 -1175.
- Boonamnvyvitaya, V., S. Sae-Ung y W. Tanthapanichakoon (2005). Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Sep. Purif. Technol.*, **42**: 159-168.
- Dupont, L. y E. Guillon (2003). Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 4235-4241.
- Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kayayama, M., Tamuro, T., Tanada, S., 2002. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee

- grounds by microwave treatment. *J. Colloid Interface Sci.*, **254**: 17–22.
- Jagtøyen, M., F. Derbyshire, R. Wright y W. Glasser (1995a). Activated carbons by H₃PO₄ activation of hardwoods: effect of precursor pretreatment 1995. En: *Proceedings conference of american carbon society*, 394-395.
- Jagtøyen, M., F. Derbyshm, R. Wright y W. Glasse (1995b). Activated carbons from steam exploded wood. En: *Proceedings symposium on materials and chemicals from fossil fuels and biomass chemistry*, 288-293.
- Ladino, Y., L. Giraldo y J. Moreno (2005). Calorimetric study of the immersion heats of lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions of Colombian coffee husk. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **81**: 435–440.
- Nabais, J., P. Carrott, M. Carrott, V. Luz y A. Ortiz (2008a). Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. *Bioresour. Technol.*, doi:10.1016/j.biortech.2007.12.068.
- Nabais, J., P. Nunes, P. Carrott, M. Carrott, A. Macías y M. Díaz-Díez (2008b). Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Process. Technol.*, **89**: 262-268.
- Namane, A., A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra y A. Hellal (2005). Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *J. Hazard. Mater.*, **B119**: 189-194.
- Ramos, L. (2003). The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Quim. Nova*, **26**: 863-871.
- Tokimoto, T., N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa, S. Tanada (2005). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *J. Colloid Interface Sci.*, **281**: 56–61.
- Velásquez, J., L. Mejía, F. Carrasquilla, R. López, B. Garcés (2007). Obtención de carbón activado a partir de cáscara de coco pretratada con vapor. *Revista Investigaciones Aplicadas*, **1**: 1-5
- Villegas, P., J. Prieto, A. Pérez de Armas, B. Bucki y A. Mollineda (2003). Eliminación de metales pesados con carbones activados obtenidos mediante activación con vapor de agua del Marabú (*Leptoptilus Crumeniferus*). *Avances en energías renovables y medio ambiente*, **7**: 01.13-01.16.

SOBRE LOS AUTORES

Germán Quintana M.

Profesor Asociado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Sistemas Energéticos, graduado de la Universidad de Pontificia Bolivariana. Candidato a Doctorado en Ingeniería, de la Universidad Pontificia Bolivariana. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Tecnología de partículas.

Jorge Velásquez J.

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Ingeniero Químico de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Ciencias Forestales, graduado de la Universidad de Guadalajara. Doctor en Ingeniería Química de la Universitat Rovira i Virgili. Áreas de interés investigativo: Pulpa y Papel, Simulación de procesos químicos.

Carolina Gómez P.

Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.

Yina Echavarría V.

Ingeniera Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.