

Aplicación de la metodología de superficie de respuesta para optimización de parámetros de adsorción de Pb (II) por carbón activado de bagazo de caña

Application of the response surface methodology for optimization of Pb (II) adsorption parameters by activated carbon from sugarcane bagasse

García Yregoi Manuel ¹, García Rosales Eber Manuel ², Ríos Hurtado Jorge Carlos ¹, Rosales Sosa Ma. Gloria ¹, Rosales Sosa Blanca Idalia ¹, Reyes Guzmán Claudia V.¹

¹ Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57, km 5, C. P. 25710, Monclova, Coahuila, México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Saltillo, Coahuila, México

Autor de correspondencia: García Yregoi Manuel
manuel_garcia@uadec.edu.mx

Resumen

Se determinaron los parámetros óptimos de adsorción de Pb (II) de un carbón activado obtenido a partir del bagazo de caña (CAB). Se evaluó el efecto de estos parámetros sobre la variable (%) de remoción mediante la metodología de superficie de respuesta (MRS) a través de un diseño 3^2 .

Las pruebas de adsorción de Pb con carbón activado utilizaron 20 mL de una solución de 100 ppm de plomo (II) con 200 gr de (CAB). Los tiempos fueron (3, 6 y 24) horas, en cada intervalo de tiempo se usaron pH de (3, 7 y 10). Estableciéndose que las condiciones óptimas del proceso fueron pH=4.99764, tiempo=20.75854 horas y dosis de adsorbente de 200 g/L. Bajo estas condiciones la remoción de Pb (II) fue del 77.5137 %. Los resultados indican que (CAB) es eficaz para la remoción de Pb (II), por lo que podría ser útil para el tratamiento de residuos industriales.

Palabras claves: Pb (II), superficie de respuesta (MRS), carbón activado.

Abstract

Optimum Pb (II) adsorption parameters of activated carbon obtained from sugarcane bagasse (CAB) were determined. The effect of these parameters on the elimination variable (%) was evaluated using the response surface methodology (RSM) through a 3^2 design.

The Pb adsorption tests with activated carbon used 20 mL of a 100 ppm lead (II) solution with 200 g of (CAB). The times were (3, 6 and 24) hours. In each time interval, pH of (3, 7 and 10) were used. The investigation found that the optimal process conditions were pH=4.99764, time=20.75854 hours and an adsorbent dose of 200 g/L. Under these conditions, the removal of Pb (II) was 77.5137%. The results indicate that (CAB) is effective for removing Pb (II), so it could be helpful for treating industrial waste.

Keywords: Pb (II), Response surface (RSM), activated carbon.

1. Introducción

En la actualidad, existe una gran preocupación a nivel mundial, debido al considerable incremento en los índices de contaminación de efluentes industriales por parte de metales pesados tales como Cd, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn (Cartaya y col., 2008; Akar y col., 2009).

El desarrollo industrial ha causado serios problemas de contaminación que tiene efectos negativos tanto en el medioambiente, como en la sociedad. Los contaminantes son descargados muchas veces a concentraciones por encima de los valores permisibles por legislaciones nacionales e internacionales, siendo los recursos hídricos, los de mayor riesgo por su alta velocidad de propagación de industrias como: la galvanoplastia, el curtido del cuero, la minería, el acabado de metales e industrias textiles generan una carga de contaminación considerable que, con frecuencia, se descarga directamente al sistema hídrico sin adecuado tratamiento previo (Reyes, 2016).

En los últimos años se ha incrementado el control de la contaminación causada por la presencia de metales pesados en el agua, en especial, iones metálicos como el Pb (II). Este es un metal pesado muy utilizado por su resistencia a la corrosión, ductilidad, maleabilidad y facilidad para formar aleaciones, por lo que lo hace altamente disponible en el ambiente, especialmente en cuerpos de agua, y por su alta toxicidad para el ser humano y diversos microorganismos, su remoción adquiere un especial interés. En México de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 el límite permisible de Pb es de 0.01 mg/l (Ramírez y Enríquez, 2015).

Para contrarrestar la contaminación de los afluentes se puede utilizar carbón activado. Para su producción se requiere fundamentalmente la elección del precursor en función de su disponibilidad, precio y pureza, sin embargo, el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser considerados (Velázquez y col., 2015). Es por esta razón que los carbones

activados comerciales son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como: madera, huesos, cascara de semillas de frutos, como también, carbón mineral, breas, turba y coque (Donaciano y col., 2007).

El carbono activado es básicamente insípido, amorfo, es un material sólido negro que se parece al polvo o al carbón granular (Yahya y ZanariahNghah, 2015). Existe actualmente una demanda mundial muy alta solo en 2015 alrededor de 12,804,000 toneladas de carbón activado fueron consumidas (Nandiyanto, 2018).

En cuanto a la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), fue introducida por Box y Wilson en 1951 y desarrollada por Box y Hunter en 1987 (Montgomery 2001). Esta metodología es una colección de técnicas estadísticas de regresión, permitiendo al investigador analizar el efecto que tiene al variar los niveles de factores cuantitativos y observar cómo se comporta la variable respuesta. La naturaleza secuencial de la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), inicia cuando existe una característica de interés a ser medida y continúa con la generación de ideas para determinar el conjunto de factores o variables controlables significativas que determinan su comportamiento. Los factores que se sospecha que determinan el comportamiento de la variable de respuesta, son analizados en diseños de experimentos iterativos y a través del análisis de varianza se determinan cuáles son significantes. Antes de entrar en el análisis de la superficie de respuesta se considera importante profundizar en los diseños de experimentos clásicos.

En este trabajo se preparó carbón activado del bagazo de caña de azúcar con ácido fosfórico al 15%, seguido de un proceso de calcinación. Por otro lado, se preparó una solución de 100 ppm de Pb. La solución preparada se trató con carbón activado para adsorber el Pb, variando el tiempo y el PH. Para medir la adsorción se utilizó la tituladora Easy Plus Easy pH de Mettler Toledo. Se aplicó la metodología de

superficie de respuesta (MSR), a los datos obtenidos de las variables involucradas, para determinar los parámetros óptimos en el proceso de adsorción de Pb con CAB.

2. Metodología

2.1 Síntesis de carbón activado.

El bagazo de la caña de azúcar para la preparación del carbón activado provenía de San Luis Potosí. Se secaron exponiéndolas al sol durante una semana. Posteriormente fue molido y tamizado hasta obtener una granulometría adecuada. Para su síntesis se utilizó activación química con ácido fosfórico (H_3PO_4) (85% de pureza, 15% agua desionizada) y seguido de un proceso de carbonización a 500 °C durante 3 horas.

2.2 Adsorción de plomo (II)

Se utilizó una tituladora Easy Plus Easy pH de Mettler Toledo, para realizar las pruebas de adsorción. Preparando una solución de 100 ppm de plomo (II) diluida en 100 mL de agua destilada. Para preparar las pruebas se mezclaron 20 mL de plomo (II) con 200 gr de CAB. Los tiempos fueron 3, 6 y 24 horas, en cada intervalo de tiempo se utilizaron pH 3, pH 7 y pH 10.

2.3 Metodología de Superficie de Respuesta (MSR)

Las variables bajo estudio fueron el pH de la solución (3, 6, 10) y tiempo (3, 12, 24) horas. Tres niveles para cada factor fueron codificados como -1 para nivel bajo, 0 para nivel medio y +1 para nivel alto (Tabla 1).

Tabla 1. Niveles de los tratamientos y valores codificados para % de remoción Pb (II)

Factores originales	Factores codificados	Niveles		
		-1	0	1
pH	<i>A</i>	3	6	10
Tiempo (has)	<i>B</i>	3	6	24
% Remoción ppm	Respuesta	-----	-----	-----

La correlación entre las variables independientes y la variable respuesta (% de remoción de Pb) fue expresada en función de los términos de un polinomio de segundo orden (ec. 1).

La representación matemática de los modelos de MSR puede ser de diversas maneras, un modelo de segundo orden como el que se muestra en la ecuación 1 fue el utilizado en este trabajo.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e. \quad (ec. 1)$$

Donde e representa el ruido o error observado en la respuesta estimada y , β_0 coeficiente de intersección, β_i término lineal, β_{ii} término cuadrado, β_{ij} término de interacción y x_i o x_j representan los factores o variables independientes.

Utilizar factoriales 3^k requiere un número de combinaciones de tratamientos, pues si se tienen $k = 2$ factores se necesitarían 9 combinaciones o tratamientos, como se muestra en la Tabla 2, los cuales están en orden aleatorio (Montgomery, 2001), a dos réplicas registrando la respuesta % remoción (%RPb). El análisis estadístico y optimización de los datos se llevó a cabo con la ayuda del software Minitab 19®.

3. Resultados y Discusión

Con la combinación de los niveles de los factores indicados en la Tabla 1, se realizó la matriz de experimentos (Tabla 2). A partir del diseño 3^2 se obtuvieron 9 tratamientos entre las combinaciones de los factores independientes codificadas y originales con respecto al porcentaje de remoción. En las respuestas para porcentaje de remoción se observan diferencias significativas entre los tratamientos ($\alpha < 0.05$). Según la MSR, las mejores condiciones para remoción de Pb se dan a pH de 3 y tiempo de 24 horas, donde se observa que la remoción del Pb es en promedio del 70% (Tabla 2).

Tabla 2. Matriz de tratamientos experimentales y resultados del % Pb (II) removido

Tratamiento	Factores codificados		Factores originales		% Pb (II) removido	
	A	B	pH	Tiempo(hrs)	Replica 1	Replica 2
1	-1	-1	3	3	54.88	53.8
2	-1	0	3	6	60.12	59.95
3	-1	1	3	24	70.25	69.65
4	0	-1	7	3	57.41	57.36
5	0	0	7	6	61.83	61.53
6	0	1	7	24	69.55	68.95
7	1	-1	10	3	21.08	20.88
8	1	0	10	6	24.39	23.89
9	1	1	10	24	30.16	29.85

3.1 Análisis estadístico y optimización

Al procesar los datos de la matriz de experimentos en el software Minitab 19 y asumiendo un nivel de significancia $\alpha=0,05$; se obtienen los datos mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados del análisis de varianza y regresión múltiple para el % remoción de Pb (II)

Fuente	Grados Libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	Valor F	Valor p
Modelo	5	5971.84	1194.37	2714.23	0.000
Lineal	2	4252.11	2126.06	4831.52	0.000
pH	1	3823.85	3823.85	8689.79	0.000
T(hrs)	1	464.56	464.56	1055.71	0.000
Cuadrático	2	1945.54	972.77	2210.65	0.000
pH*pH	1	1926.08	1926.08	4377.07	0.000
T(hrs)*T(hrs)	1	19.46	19.46	44.22	0.000
Inter. de 2 factores	1	13.01	13.01	29.57	0.000
pH*T(hrs)	1	13.01	13.01	29.57	0.000
Error	12	5.28	0.44		
Falta de ajuste	3	2.69	0.90	3.12	0.081
Error puro	9	2.59	0.29		
Total	17	5977.12			

La información proporcionada indica que el modelo cuadrático con interacciones (ec. 2), es el adecuado. El modelo obtenido representa el rendimiento es decir la capacidad de adsorción (ppm) del (CAB).

$$\text{Resp.} = 9.33 + 19.003 \text{ pH} + 1.994 \text{ T} - 1.8348 \text{ pH} \cdot \text{pH} - 0.04418 \text{ T} \cdot \text{T} - 0.03197 \text{ pH} \cdot \text{T}$$

(ec.2)

El modelo cuadrático (ec. 2), para determinar los efectos de los factores principales y de sus interacciones sobre la eficiencia de remoción de Pb (II) son estadísticamente significativos, pues del análisis de datos obtenemos el coeficiente de determinación $R^2 = 99.91\%$ lo que indica que la calidad del modelo y su capacidad de predicción son bastante aceptables, mientras que el R^2 ajustado de 99.87 % se utiliza cuando existen diferentes números de variables independientes (Tabla 4).

Tabla 4. Resumen del modelo

S	R²	R² (ajustado)	R² (pred)
0.663354	99.91%	99.87%	99.80%

Dicho valor deberá estar por encima del 70 %, valor sugerido como mínimo para fines de optimización (Gutiérrez y De la Vara, 2008). El grado de significancia de los factores principales y sus interacciones se verifican en el diagrama de Pareto (Figura 1).

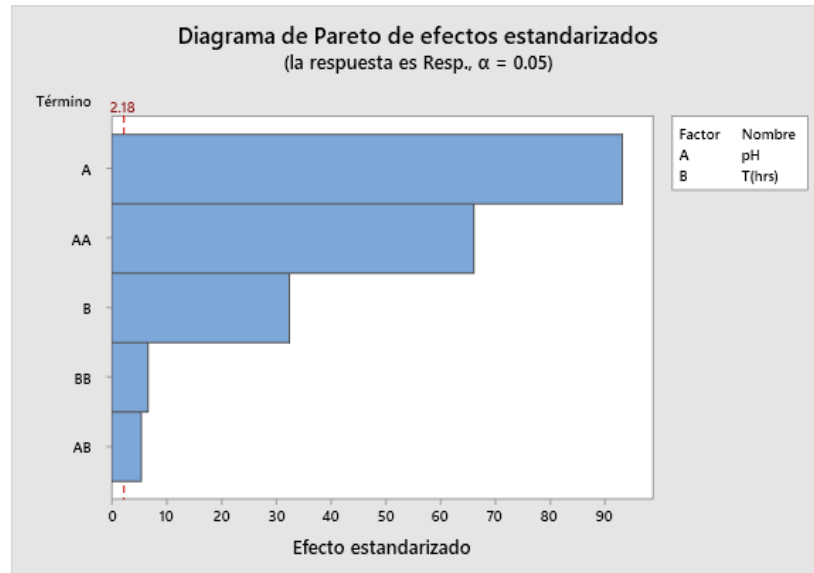


Figura 1. Diagrama de Pareto con factores e interacciones significativos (CAB)
 Fuente: Elaboración propia

En el diagrama de Pareto se observa el orden de significancia de los factores, el cual es como sigue: pH = A y su interacción doble AA, seguido del Tiempo= B e interacción doble BB, por último, la interacción pH*T es decir AB, de acuerdo con los resultados mostrados no hubo necesidad de eliminar factores para la mejora del modelo polinomial de ajuste.

Al graficar el modelo de regresión cuadrática (ec. 2), se obtienen las superficies de respuesta y contorno, en ellas podemos observar la capacidad de adsorción (Figura 2 a) y b)).

En la Figura 2 a), se observa que el punto máximo se ubica a un pH de 5 y a un tiempo de 20 horas aproximadamente, lo que indica que a estas condiciones de operación, se obtiene una máxima adsorción de Pb (II) por parte del carbón activado obtenido a partir del precursor de bagazo de caña (CAB). Estas condiciones también son observables en el gráfico de contorno, Figura 2 b), en el observamos que a un pH entre 5 y 7 se obtienen rendimientos mayores a 70 %.

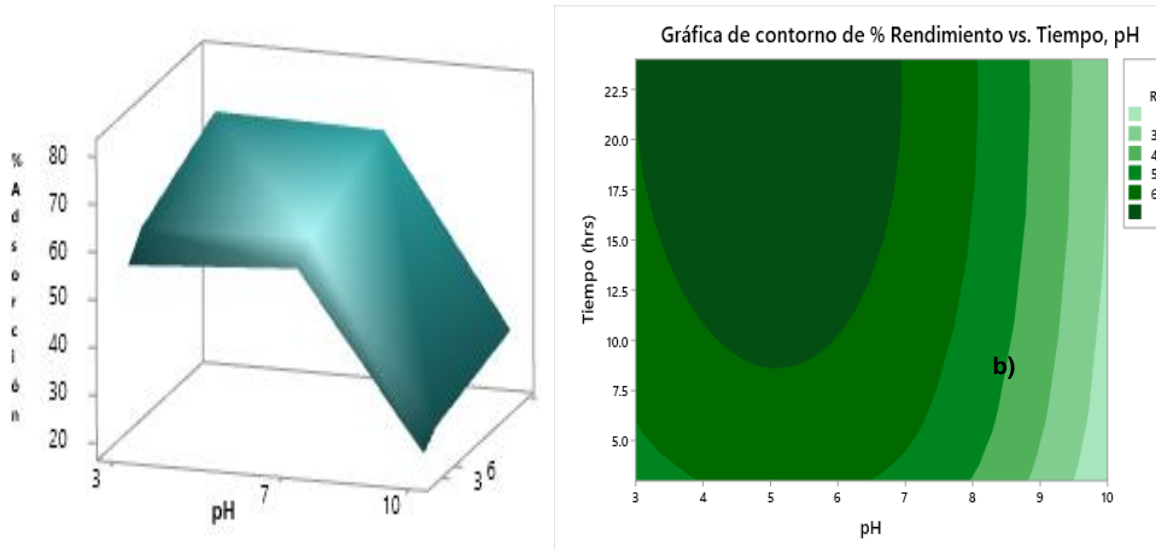


Figura 2. a) Superficie de respuesta del modelo

b) Grafica de contorno del modelo

Fuente: Elaboración propia

Al observar la influencia de los factores principales en estudio tiempo y pH sobre la variable respuesta, % remoción, se observa que la combinación de factores y niveles alcanzan promedios de 50%, así mismo se aprecia que a un pH entre 5 y 7 y a tiempos por encima de 20 horas, se alcanzan porcentajes mayores a 70, lo que indica que a estas condiciones de operación favorece el incremento de adsorción (Figura 3).

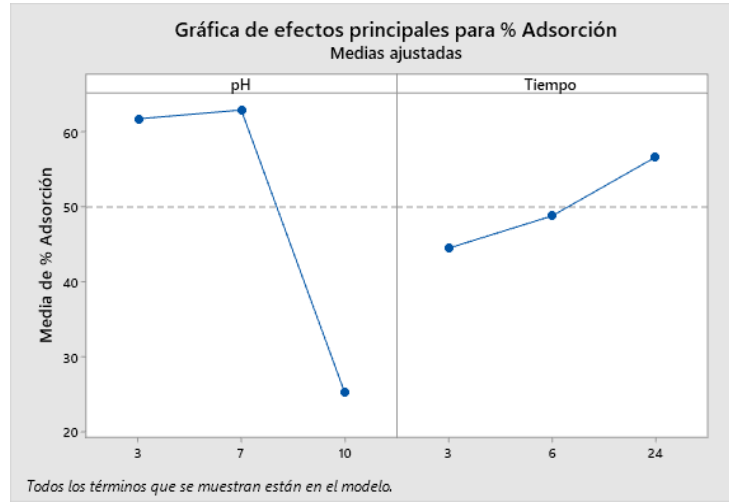


Figura 3. Grafica de efectos principales para la capacidad de adsorción del (CAB)
Fuente: Elaboración propia

La figura 4 muestra el grado de interacción que existe entre pH y Tiempo, aunque no existe una interacción fuerte, podemos comprobar lo que ya hemos mencionado con anterioridad que a un pH entre 5 y 7 y a un tiempo mayor a 20 horas se alcanzan mayores porcentajes de adsorción.

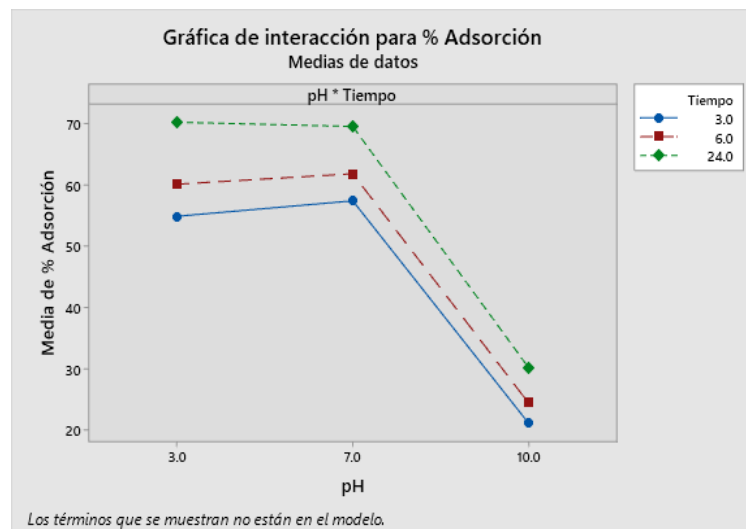


Figura 4. Gráficos de interacción de factores del (CAB)
Fuente: Elaboración propia

Después de realizar el análisis de regresión del modelo de segundo orden para ajustar una superficie de respuesta que permitiera establecer el pH mínimo y Tiempo para obtener los valores óptimos, el análisis de varianza nos proporciona el modelo lineal o cuadrático que más se ajusta a los datos experimentales, en este estudio el modelo cuadrático es el que mejor predice (ec. 3).

$$Resp = 9.33 + 19.003 pH + 1.994 T - 1.8348 pH^2 - 0.04418 T^2 - 0.03197 pH * T \quad (ec. 3)$$

Este modelo cuadrático es utilizado para definir las condiciones óptimas de operación.

3.2 Obtención de los parámetros óptimos

Con los parámetros del modelo conocidos, se pueden obtener las derivadas parciales de la expresión anterior y construir el sistema de ecuaciones que permitirá conocer el punto óptimo de la variable de respuesta “y” (ec. 4).

$$\hat{y} = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (ec. 4)$$

Para obtener B^{-1} y b se deriva parcialmente e iguala a 0 por lo queda lo siguiente:

$$B = \begin{bmatrix} -3.6696 & -0.03197 \\ -0.03197 & -0.08836 \end{bmatrix}^{-1}, \quad b = \begin{bmatrix} -19.003 \\ -1.994 \end{bmatrix}$$

Sustituyendo en la ecuación (4) y operando matricialmente queda:

$$\hat{y} = -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} -3.6696 & -0.03197 \\ -0.03197 & -0.08836 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} -19.003 \\ -1.994 \end{bmatrix}; \quad \text{cuando } \begin{bmatrix} pH \\ T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4.99764 \\ 20.75854 \end{bmatrix}$$

Por tanto, evaluando los valores mínimos para obtener el máximo % de remoción, sustituimos estos valores en la ecuación (3), obteniendo:

$$\text{Resp} = 9.33 + 19.003 \cdot (4.997) + 1.994 \cdot (20.758) - 1.8348 \cdot (4.997) \cdot (20.758) - 0.04418 \cdot (20.758)^2 - 0.03197 \cdot (4.997)^2 = 77.5113$$

(ec.5)

Con lo cual queda de manifiesto las observaciones realizadas en el gráfico de efectos principales, así como los de superficie de respuesta y contorno.

4. Conclusiones

Se evaluó el efecto del pH y tiempo, sobre el porcentaje de remoción de Pb (II), donde se aplicó la MSR, obteniéndose un modelo polinomial cuadrático de respuesta. Los factores tiempo, pH, así como sus interacciones tuvieron efectos significativos en la variable respuesta. Los valores en los que se presenta el máximo % de remoción son, pH = 4.997 y tiempo de 20.7585 horas para obtener un 77.51 % de remoción. Por lo que podemos afirmar que el carbón activado de bagazo de caña (CAB) se utilizó exitosamente como adsorbente de Pb (II) en soluciones acuosas (20 mgL⁻¹).

Bibliografía

- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Kavas E., Incirkus, G. (2009) Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye. *Journal of Hazardous Materials*. 171(1-3):865-71.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.085>
- Cartaya, O., Reynaldo, I., Peniche, C. (2008). Cinética de adsorción de iones cobre (II) por una mezcla de oligogalacturónidos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 9(5) :473-479.
- Donaciano, L., González, A., Gordon, M., Martin, N. (2007) Obtención de carbón activado a partir de la cascara de coco. *Revista UAM*. 64:39–40.
- Gutiérrez, H., De la Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. (Cuarta edición) México.: Ed. McGraw Hill Interamericana. 545 Pp.
- Montgomery, D. (2001). Design and analysis of experiments. *John Wiley & Sons. Inc, New York*.1997:200-1.

Nandiyanto, A. (2018). Cost analysis and economic evaluation for the fabrication of activated carbon and silica particles from rice straw waste. *Journal of Engineering Science and Technology*. 13(6): 1523-1539.

Ramírez, J., Enríquez, M. (2015) Remoción de Pb (II) usando lignina obtenida a partir del procesamiento del pseudotallo de plátano”. *Acta Agronómica*, 64 (3): 209-213. ISSN: 2323-0118.

Reyes, Y. (2016) “Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria”. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16(2): 66-77. ISSN: 2422-4324.

Velázquez, A., Bolaños, E., Pliego, Y. (2010). Optimización de la producción de carbón activado a partir de bambú. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 9(3):359–360.

Yahya, M., ZanariahNgah, C., (2015), Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46: 218-235.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>