

Evaluación de adsorción de Pb (II) en biocarbones obtenidos a partir de cuesco de la palma de aceite y su aplicación para remediación de aguas contaminadas

Adsorción de Pb (II) en biocarbones de cuesco de palma de aceite

Luis Gabriel Torres Rodríguez^{1*}, Adriana Mireya Zamudio Sánchez²

¹Universidad Jorge Tadeo Lozano, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Departamento de Ciencias Biológicas y Ambientales, Carrera 4 No. 22-61, Bogotá D.C., Colombia, Correo electrónico: luisg.torresr@utadeo.edu.co

²Universidad Jorge Tadeo Lozano, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Centro de Bio-Sistemas, Autopista Norte Km 10 vía Bogotá - Briceño, Chia, Cundinamarca, Colombia.

Resumen

Con el fin de explorar el aprovechamiento del cuesco de palma de aceite como material adsorbente para remediación de aguas contaminadas con metales pesados, se evaluó la capacidad de adsorción de Pb (II) en dos tipos de biocarbones obtenidos por medio de un tratamiento térmico del cuesco de palma a 450°C (B-450) y otro de oxidación con aire a 350°C (B-350-Oxd.). Mediante caracterización de los biocarbones a través de análisis proximal, elemental CHNO/S, SEM, isothermas BET y FTIR, se encontró un desarrollo estructural de microporosidad con un área superficial específica de 126.2 m²/g para el biocarbón B-450 y de 148.9 m²/g para el biocarbón B-350-Oxd y se identificaron grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo y carbonilo que en conjunto les confieren una alta capacidad de adsorción. Las condiciones óptimas de adsorción de Pb (II) se hallaron a pH 4 y se estableció que el proceso de adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones se ajusta al modelo cinético de pseudo segundo orden y al modelo de Langmuir, gracias al cual se estableció que las capacidades de adsorción de Pb (II) de los biocarbones B-450 y B-350-Oxd. fueron de 0.29 mg/g y 0.38 mg/g, respectivamente. El biocarbón B-350-Oxd. evidenció una eficacia promedio del 69.2 % en la remoción de Pb (II) en aguas

contaminadas, demostrando que el cuesco de palma de aceite tiene un potencial de uso como precursor para la producción de biocarbones con fines ambientales para la remediación de aguas contaminadas con Plomo.

Palabras clave: Biocarbón, cuesco de palma, adsorción de Plomo, remediación de aguas, contaminación con Plomo.

Abstract

In order to explore the use of the oil palm kernel as an adsorbent material for remediation of water contaminated with heavy metals; the capacity of adsorbing Pb(II) of two biochars obtained by a thermal treatment of palm kernel at 450 ° C (B-450), and another one by oxidation in air at 350 ° C (B-350-Oxd.) was evaluated. Through the characterizations of the biochars by proximate and elemental (CHNO/S) analyses, SEM, nitrogen adsorption isotherms and FTIR, it was observed that they develop a structural microporosity. Biochars B-450 and B-350-Oxd and exhibit surface areas of 126.2 and 148.9 m²/g, respectively. Additionally, functional groups such as hydroxyl, carboxyl and carbonyl were also identified in them. All these characteristics confer the biochars high adsorption capacity. The optimal conditions for adsorbing Pb(II) were found to be at a pH value of 4, and it was established that the adsorption of Pb(II) on biochar fits a pseudo-second order kinetic model, as well as the Langmuir model. It allowed determining that the adsorption capacities of Pb (II) on the biochars B-450 and B-350-Oxd were de 0.29 and 0.38 mg/g, respectively. Biochar B-350-Oxd presented an average efficiency of 69.2% in the removal of Pb(II) from contaminated water, probing that the oil palm kernel has a potential application as a precursor for producing biochars for environmental purposes, such as the remediation of contaminated water with Lead .

Keywords: Biochar, palm kernel, adsorption of lead, water remediation, lead contamination.

1. Introducción

La degradación del medio ambiente por contaminación de diversas sustancias producidas por la actividad humana está ocasionando un impacto negativo en el suelo, el agua y el aire; recursos naturales indispensables para la vida. El informe de la UNESCO (2009) sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, indica que la contaminación del agua crece a nivel mundial; en países en vías de desarrollo, el 80% de las aguas residuales son descargadas sobre las fuentes naturales sin previo tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras, afectando así la calidad del agua para consumo humano y uso agrícola. En el estudio más reciente de calidad de agua en Colombia realizado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales - IDEAM (2015), se determinó el Índice de Calidad de Agua (ICA) en 108 subzonas hidrográficas (35% a nivel nacional). Según ese estudio, la carga contaminante del agua se debe principalmente a vertimientos municipales debidos a la actividad económica asentada, como la ganadería, agricultura y minería entre otros; y a vertimientos domésticos e industriales de las grandes ciudades, en los cuales se encontró que la carga contaminante del sector doméstico duplica a la del industrial.

Dentro de esta carga contaminante se encuentran los metales pesados, considerados como unos de los contaminantes más nocivos para el medio ambiente y la salud. Generalmente cuando se habla de metales pesados, se asocia a elementos de la serie de transición de la tabla periódica con una densidad superior de 6 g/cm^3 , en este grupo hay elementos que están considerados como no esenciales y potencialmente tóxicos, como el Cadmio, Plomo, Arsénico, Mercurio y Cromo principalmente. Entre los metales pesados más nocivos se encuentra el Plomo con una densidad de 11.4 g/cm^3 , el cual en una concentración mayor a $50 \text{ }\mu\text{g/L}$ en sangre puede causar efectos neurotóxicos, cardiovasculares, renales y efectos prenatales según Nordberg et al. (2015). Dado el riesgo de contaminación del agua con Plomo y otros metales, se han establecido normas para la regulación de uso del agua, por tal motivo en Colombia el Ministerio de Agricultura creó el decreto 1694 de 1984 donde se reglamenta en cuanto a

usos del agua y residuos sólidos. Allí se establece que en el agua para consumo humano y doméstico la concentración admisible de Plomo es de 0.05 mg/L, para uso pecuario es de 0.10 mg/L y para uso agrícola es de 5.00 mg/L. Recientemente, un estudio de calidad de agua de Colombia del IDEAM (2015) alertó sobre la contaminación de Plomo en el río Bogotá, concretamente en las corrientes en los municipios del Colegio y Tocaima, las cuales presentaron un nivel crítico en concentración de Plomo en sedimentos (mayor o igual a 12.3 mg/kg) .

Por lo anterior, autores como Wang et al. (2010), plantean como alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, varias técnicas como: precipitación química, electrólisis, intercambio iónico, separación por membrana, coagulación, ósmosis inversa y adsorción. Esta última se destaca por ser la más sencilla y eficaz, ya que aprovecha las propiedades del carbón activado como: porosidad altamente desarrollada, gran área superficial, baja densidad, alta resistencia química y relativamente alta resistencia mecánica. Un inconveniente con el carbón activado es su alto costo de producción, por este motivo se han realizado investigaciones (Ahmad et al., 2014; Tan et al., 2015) con el fin de desarrollar carbones de bajo costo de origen vegetal denominados “biocarbones”, los cuales poseen una estructura porosa similar al carbón activado, pero requieren menor energía en su producción y provienen de desechos agrícolas (biomasa o materiales lignocelulíticos) como por ejemplo cáscaras de coco, de palma de aceite, nuez, avellanas u otros disponibles en los cultivos de la región. La interacción de los biocarbones con los metales pesados involucran posibles mecanismos de biosorción que incluyen atracción electrostática, intercambio de iones, adsorción física, formación de complejos superficiales y/o precipitación (Tan et al., 2015).

Factores como la disponibilidad y el bajo costo de procesamiento son importantes a la hora de evaluar el uso el potencial de un material vegetal como adsorbente; dentro de los posibles materiales vegetales que cumplen con esos factores se encuentra el hueso de la palma de aceite, el cual corresponde a la cáscara de la almendra y hace parte del material vegetal residual obtenido después del proceso de

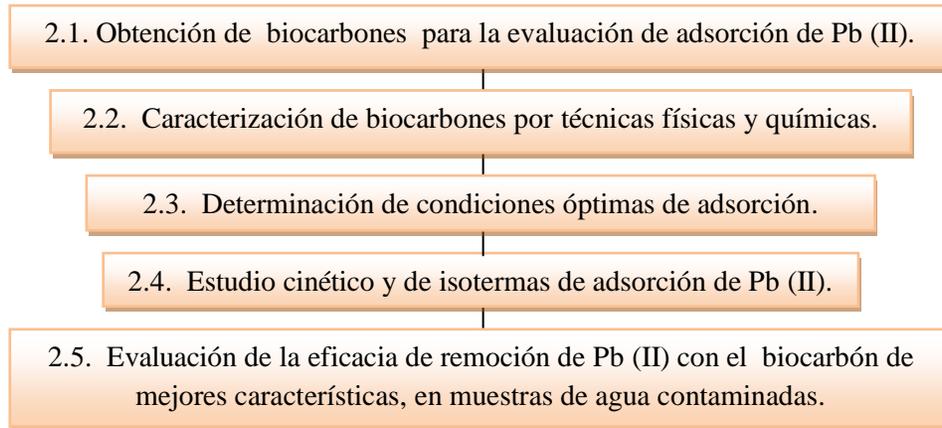
extracción de aceite de palma. Según el anuario estadístico la Federación Colombiana de Productores Palma de Aceite FEDEPALMA (2016), en Colombia el cultivo de palma africana (*Elaeis guineensis*) en el año 2015, abarcó un área sembrada de 377.662 ha, con una producción de aceite de palma crudo de 1'272.523 toneladas, ocupando el quinto lugar a nivel mundial y el primer lugar a nivel de América Latina. Un estudio de Garcia et al. (2010), reportaron que el cultivo de palma representado en racimo de fruta fresca, produjo 6'059.633 toneladas/año y puede generar durante su procesamiento entre el 70 % y el 74 % (4'362.936 toneladas/año) de material vegetal residual, el cual, el cuesco representa entre el 5 % y el 7 % (363.578 toneladas/año), lo que pone de presente que hay una gran cantidad de biomasa disponible de bajo costo que permite formular una alternativa de aprovechamiento como posible precursor para fabricación de biocarbones.

Diversas investigaciones (Lua et al., 1998 ; Acevedo et al., 2015) han demostrado que los carbones activados producidos con cuesco de palma presentan altas áreas superficiales; Por su parte Guo et al. (2003) realizaron una activación sobre este material con ácido fosfórico, aumentado la capacidad de adsorción y Mohd et al. (2004) encontraron un mayor volumen de poros con el cuesco de palma comparado con la fibra de coco. Finalmente investigadores como Issabayeva et al. (2006) e Issabayeva et al. (2008) estudiaron la eliminación de plomo y cobre de soluciones acuosas en carbón activado de cuesco de palma.

Con base en lo anterior, el presente trabajo propone evaluar la capacidad de adsorción de Plomo (II) en dos tipos de biocarbón obtenidos a partir de cuesco de palma de aceite y explorar su aplicabilidad para la remediación de aguas contaminadas y así generar un valor agregado al lograr un aprovechamiento más eficiente y ambientalmente sostenible de ese residuo agroindustrial.

2. Materiales y métodos

Para el desarrollo de este trabajo se estableció la secuencia de actividades que se esquematizan a continuación:



2.1. Muestras de Biocarbón

Para esta evaluación se emplearon dos (2) tipos de muestras que fueron suministradas por el Programa de Procesamiento – Biorefinerías y Sostenibilidad Ambiental del Centro de Investigación de la Palma de Aceite (CENIPALMA), como parte de un trabajo interno en su fase inicial de evaluación de tratamientos de activación para la obtención de biocarbones denominado: “Fabricación de biocarbones para la remoción de Nitrógeno y Fósforo”. La muestra de cuesco utilizada para la fabricación de los biocarbones, fue recolectada en la planta de beneficio de palma de aceite de Unipalma ubicado en municipio Cumaral del departamento del Meta. El proceso de fabricación de los biocarbones inició con el secado del cuesco a 105°C durante 12 horas, luego fue molido y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula entre 1.00 mm y 2.00 mm y finalmente se realizaron dos tratamientos, uno de carbonización (pirólisis) a una temperatura de 450°C y otro de carbonización a una temperatura de 350°C, seguido este último por un proceso de activación con aire de acuerdo con las siguientes condiciones:

- **Biocarbón C-450 (B-450):** se realizó un proceso de carbonización del cuesco a 450°C bajo un flujo de nitrógeno de 200 mL/min y se mantuvo a esta temperatura por 30 min.
- **Biocarbón C-350 Oxidado (B-350-Oxd.):** se realizó un proceso una carbonización del cuesco a 350°C bajo un flujo de nitrógeno de 150 mL/min, se mantuvo a esta temperatura por 30 min, luego descendió la temperatura a 250°C y se realizó una activación del material por medio de una oxidación parcial con aire industrial con un flujo de 150 mL/min por 30 min.

Posteriormente, los biocarbones fueron lavados con una solución de HCl 0.2 M, se mantuvieron bajo agitación por 1 h, se realizaron lavados con agua desionizada hasta que el pH de agua de lavado se mantuviera constante y por último fueron secados a 105 °C, molidos y tamizados en tamiz estándar ASTM E-11, No. 60 y 35 para obtener un tamaño de partícula final entre 0.25 mm y 0.50 mm.

Los ensayos analíticos planteados para cada muestra se realizaron por triplicado y se aplicó una estadística descriptiva para el análisis de los resultados.

2.2. Caracterización de las muestras de Biocarbón

El estudio inició con el análisis próximo de los biocarbones teniendo como referencia la normas descritas en la American Society for Testing and Materials (ASTM), se determinaron los siguientes parámetros: contenido de humedad (ASTM D2867 – 09), materia volátil (ASTM D3175 – 11), cenizas (ASTM D1506 – 15) y carbono fijo como resultado de la diferencia del 100% los porcentajes obtenidos de humedad, materia volátil y cenizas, para cada una de las muestras.

El contenido de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno y Azufre para cada biocarbón se obtuvo utilizando un Analizador Elemental CHNO / S Thermo Flash 2000, el contenido de Oxígeno se calculó por diferencia.

El pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}) para cada biocarbón se determinó por medio del procedimiento descrito por (Giraldo y Moreno, 2008): se calentaron 100 mL de agua desionizada en un erlenmeyer

cubierto con algodón hasta punto de ebullición durante 20 min, con el fin de eliminar posibles trazas de dióxido de carbono (CO₂), el agua fue enfriada y utilizada rápidamente. Posteriormente en un erlenmeyer se pesó 0.5 g de muestra y se adicionaron 20 mL de agua desionizada y descarbonatada. Los erlenmeyer se sellaron con algodón y se agitaron continuamente con un agitador orbital Heidolph Titramax 1000, por 48 h a 25°C, después de transcurrido ese tiempo se midió el pH, el cual corresponde al punto de carga cero (pH_{pzc}), se utilizó un potenciómetro Mettler Toledo SevenEasy pH.

Para visualizar y determinar la morfología superficial y estructura de los biocarbones se utilizó un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-6490LV. Las isothermas adsorción de N₂ a 77 °K, de cada biocarbón se realizaron por medio de un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System IQ2 (Quantachrome Corporation USA), parámetros texturales como la superficie específica (S_{BET}) se calculó a partir de las isothermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen total de poro (V_t) se calculó a partir del máximo volumen de nitrógeno adsorbido a la máxima presión relativa (0,99) y el diámetro de poro promedio se calculó a partir de la ecuación $D_p = 4V_t / S_{BET}$ de acuerdo a lo descrito por Wang et al. (2010). La técnica empleada para identificar los grupos funcionales de la superficie fue la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), se utilizó el método de la pastilla de KBr usando un equipo Nicolet iS10 Spectrometer, marca Thermo Fisher Scientific, los espectros FTIR se tomaron en un rango de longitud de onda de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

2.3. Condiciones óptimas de adsorción

Para determinar las condiciones óptimas de adsorción de cada biocarbón se evaluaron cuatro factores: 1) cantidad de adsorbente (biocarbón); 2) concentración de adsorbato (solución de Plomo (II)); 3) tiempo de agitación y 4) pH óptimo de adsorción. La optimización se realizó en forma secuencial, de tal manera que cada ensayo iniciado se ajustaba con base los resultados obtenidos en el ensayo anterior. Para la preparación de las soluciones de Pb (II) se utilizó solución patrón trazable de 1000 mg/L de Pb (II) en forma de Pb(NO₃)₂, marca Panreac.

El porcentaje de remoción se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Donde C_0 y C_e (mg/L) corresponden a la concentración inicial de Pb (II) y en un tiempo t (min) o en el equilibrio respectivamente.

2.3.1. Cantidad de adsorbente y concentración de adsorbato: En frascos de 250 mL se pesaron 0.10, 0.50 y 1.00 g de cada biocarbón y se adicionaron 100 mL de solución de Pb (II) de concentración de 1.00, 5.00 y 10.00 mg/L a cada frasco manteniendo el peso fijo y variando las concentraciones de Pb (II) establecidas, se dejó en contacto 2 h agitando a 200 rpm y temperatura ambiente, finalmente se filtraron las muestras y cuantificó el Pb (II) remanente en la solución, por medio de la técnica Absorción Atómica, utilizando un equipo Agilent 200 Series AA 280FSAA, previamente ajustado y aplicando un método estandarizado e implementado para cuantificar Pb (II) en un rango lineal de 0.10 mg/L a 5.00 mg/L con un coeficiente de correlación promedio de 0.9992.

2.3.2. Tiempo de agitación: Se pesó 1.00 g de cada adsorbente en frascos de 250 mL y se adicionaron 100 mL de solución de Pb (II) de concentración de 1.00 mg/L, y se dejó en contacto 1, 2, 3 y 4 h agitando a 200 rpm y temperatura ambiente, finalmente se filtraron las muestras y se cuantificó el Pb (II) remanente, por la técnica de absorción atómica. No se evaluó la velocidad de agitación con base en estudios previos que demuestran que no hay un efecto significativo sobre el tiempo de adsorción (Wang et al., 2010).

2.3.3. pH óptimo de adsorción: Se prepararon soluciones de 1.00 mg/L de Pb (II) con el pH ajustado a valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 y 11 por medio de soluciones de HCl 0.1 M ó NaOH 0.1 M. En frascos de 250 mL de capacidad, se pesó 1.00 g de cada adsorbente y se adicionó 100 mL de solución de 1.00 mg/L de Pb (II) con el pH ajustado, se agitó durante 2 h a 200 rpm, se filtró y se cuantificó según lo descrito anteriormente.

2.4. Estudio cinético y de isotermas de adsorción

Para este estudio se utilizaron los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden y de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, los cuales son los más utilizados por ser los que mejor explican la biosorción de metales pesados (Febrianto et al., 2009), las ecuaciones utilizadas en este trabajo se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Ecuaciones de los modelos cinéticos y de isotermas de adsorción.

Ecuaciones de los modelos cinéticos (Febrianto et al., 2009)	
Pseudo-primero orden	Pseudo-segundo orden
$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
Ecuación lineal:	Ecuación lineal:
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$
<ul style="list-style-type: none"> • q_e y q_t (mg/g): cantidad de adsorbato por unidad de masa adsorbida en el equilibrio a un tiempo t (min) respectivamente. • k_1 (min^{-1}) y k_2 (mg/g min): constantes de velocidad de adsorción de pseudo primer y segundo orden respectivamente. 	
Ecuaciones de los modelos de isotermas de adsorción (Febrianto et al., 2009)	
Langmuir	Freundlich
$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Ecuación lineal:	Ecuación lineal:
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$
<ul style="list-style-type: none"> • C_e (mg/L): concentración del adsorbato en el equilibrio. • q_e (mg/g): cantidad de adsorbato por unida de masa adsorbida en el equilibrio. • K_L (L/mg) : constante relacionada con la capacidad de adsorción (Langmuir). • q_{max} (mg/g): capacidad de adsorción de la monocapa saturada (máxima adsorción, ecuación de Langmuir). • K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}): constante de equilibrio de sorción (Freundlich). • n : constante relacionada con la intensidad de adsorción o el grado de favorabilidad de la adsorción (Freundlich). 	
Ecuación para determinar el ajuste y validez de cada modelo (Wang et al., 2010)	
Ecuación para la normalización de la desviación estándar de los datos experimentales menos los datos calculados:	
$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum (q_{exp} - q_{cal})/q_{exp} ^2}{N - 1}}$	
Donde q_{exp} y q_{cal} (mg/g) son la cantidad de Pb (II) adsorbido por unidad de masa experimental y calculada respectivamente y N es el número de medidas realizadas.	
Interpretación: Si en un modelo, los datos de calculados son similares a los datos experimentales, el valor de Δq (%) será bajo, de lo contrario el valor de Δq (%) será alto.	

A continuación se describe el procedimiento experimental para determinar la cinética y las isotermas de adsorción para cada biocarbón.

2.4.1. Cinética de Adsorción : se pesó 1.00 g de cada adsorbente en frascos de 250 mL de capacidad y se adicionó 100 mL de solución de Pb (II) con concentración de 1.00 mg/L a pH 4, las muestras se agitaron en agitador orbital a 200 rpm y temperatura ambiente (21°C) durante los siguientes tiempos: 1, 2, 3, 4, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las muestras independientes (13 frascos), fueron recolectadas en cada tiempo establecido, tomando una alícuota de aproximadamente 5 mL con jeringas de 5 mL de capacidad y fueron filtradas con filtros de membrana de 0.22 μm . La concentración de Pb (II) remanente fue cuantificada por la técnica de absorción atómica.

2.4.2. Isotermas de Adsorción: Las isotermas de adsorción se realizaron teniendo como referencia el procedimiento descrito en la norma ASTM D 3860 – 98, se pesó 0.01, 0.02, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40, 1.00 y 2.00 g de adsorbente en frascos de 250 mL, se adicionaron 100 mL de solución de Pb (II) con concentración de 1.00 mg/L ajustado a pH 4, se agitó durante 2 h a 200 rpm, se filtró y se cuantificó el Pb (II) remanente por Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado ICP-OES, utilizando un equipo THERMO iCAP 6500, previamente ajustado y aplicando un método estandarizado e implementado para cuantificar Pb (II) en un rango lineal de 0.01 mg/L a 1.00 mg/L con un coeficiente de correlación promedio de 0.9991.

2.5. Eficacia del biocarbón en la adsorción de Pb (II) de una muestra de agua contaminada

Para este fin, se utilizó el biocarbón B-350-Oxd. por ser el que presentó las mejores características de adsorción. Las muestras de agua utilizadas para el ensayo de adsorción fueron: 1) agua de vallado que hace parte sistema de riego de la ramada, empleada en riego para el cultivo papa, ubicado en el lote 6 dentro las instalaciones de CORPOICA (latitud: 4°41'45.35"N, longitud: 74°10'21.10"O) y 2) agua del Rio Bogotá, recolectada en el cauce del rio, a la altura de Fontibón a la salida de Bogotá hacia Funza y Mosquera (latitud: 4°41'42.31"N, longitud: 74°12'6.83"O).

El ensayo de adsorción se realizó bajo las condiciones óptimas de adsorción establecidas experimentalmente: se pesaron 1.00 g de biocarbón en frascos de 250 mL de capacidad y se adicionaron 100 mL de cada muestra de agua contaminada ajustadas a pH 4, se agitaron durante 2 h en un agitador orbital a 200 rpm a temperatura ambiente y finalmente fueron filtradas. A las muestras de agua se les realizaron los siguientes análisis de caracterización fisicoquímica: pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales disueltos (TDS), cationes (Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Mn y Zn) y metales pesados (Pb, As, Cr, y Cd), antes y después del tratamiento de adsorción

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los Biocarbones

3.1.1. Análisis próximo y elemental: El material vegetal y el proceso de pirólisis son determinantes para la generación de carbono, porosidad y de grupos funcionales superficiales en la fabricación de biocarbones, los cuales le confieren determinadas propiedades físicas y químicas al material obtenido (Tan et al., 2015).

Tabla 2. Análisis próximo de los biocarbones.

Biocarbón	Análisis Próximo (%)			
	Humedad	Materia Volátil	Ceniza	Carbono Fijo
B-450	5.350 ± 0.071	41.200 ± 0.141	5.494 ± 0.145	47.956 ± 0.216
B-350-Oxd.	4.800 ± 0.141	37.550 ± 0.071	4.307 ± 0.006	53.343 ± 0.077

En la tabla 2 se observa que el porcentaje de material volátil es alto en los biocarbones, lo cual indica que los materiales no son térmicamente estables, esto debido a que los tratamientos de carbonización y de activación fueron parciales comparados con otros procesos que emplean temperaturas mayores de pirólisis y oxidaciones más fuertes (Tan et al., 2015). El mayor porcentaje de carbono fijo se presenta en el biocarbón B-350-Oxd., lo que demuestra que el proceso de oxidación es más efectivo que el proceso térmico a la hora de generar mayor cantidad de carbono.

Para complementar este estudio, se realizó un análisis elemental que se presenta en la tabla 3, donde se encontró que el biocarbón B-450 tiene un mayor porcentaje de Carbono e Hidrógeno y una disminución Oxígeno este último originado por la pérdida mas significativa CO y CO₂ en forma gaseosa, ocasionado por la aplicación de una mayor temperatura de pirólisis comparado con el biocarbón B-350-Oxd..

Tabla 3. Análisis elemental de C, H, N, O y S de los biocarbones.

Biocarbón	Análisis Elemental (%)							
	C	H	N	O	S	O/C	H/C	(O+N)/C
B-450	92.175 ± 0.972	2.628 ± 0.053	1.064 ± 0.120	3.970 ± 1.041	0.163 ± 0.002	0.043	0.029	0.055
B-350-Oxd.	90.822 ± 1.514	1.898 ± 0.051	0.831 ± 0.029	6.298 ± 1.491	0.152 ± 0.001	0.069	0.021	0.078

El biocarbón B-350-Oxd. presenta un mayor contenido de Oxígeno comparado con el biocarbón B-450, debido al tratamiento de oxidación adicionalmente realizado, por tanto se esperaría una mayor formación grupos funcionales oxigenados superficiales. El Azufre no presentó cambios significativos.

De acuerdo con lo descrito por Tan et al. (2015), la relación H/C se utiliza como indicativo del grado de carbonización ya que el H se asocia principalmente con la materia orgánica en la biomasa, a menor relación H/C mayor es el grado de carbonización; la relación O/C es indicativo de la hidrofiliidad superficial del biocarbón, ya que se relaciona con el contenido de grupos polares, a menor relación O/C indica que la superficie del biocarbón es más aromática y menos hidrófila y finalmente las relación (O+N)/C es indicativo de la polaridad, su bajo valor refleja una disminución del contenido de grupos polares con el aumento de la temperatura pirolítica. Por lo tanto con base en lo anterior y los valores de las relaciones de C, O, H y N expresados en la tabla 3, el biocarbón B-350-Oxd. presenta un mayor grado de carbonización, es más polar e hidrofílico, lo que le confiere de mayor capacidad adsorción al compararlo con el biocarbón B-450.

3.1.2. pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}): El pH en el punto de carga cero corresponde a una densidad de carga superficial igual a cero donde las cantidades de cargas negativas y positivas son

equivalentes, si el pH de la solución es mayor a ese valor, las carga predominantes son negativas y favorecen la adsorción de iones positivos, en caso contrario se favorece la adsorción de iones negativos (Issabayeva et al., 2006). Los valores de pH en el punto de carga cero para cada biocarbón fueron los siguientes:

Tabla 4. pH en el punto de carga cero de los biocarbones.

Biocarbón	pH _{pzc}
B-450	10.08 ± 0.05
B-350-Oxd.	9.88 ± 0.15

De acuerdo con la tabla 4 se encontró que los biocarbones presentan un carácter básico, siendo en menor proporción el biocarbón B-350-Oxd., ocasionado posiblemente por el tratamiento de oxidación realizado que permitió la generación de grupos ácidos en su superficie. La basicidad de los biocarbones puede ser atribuida según Valix et al. (2006) y Tan et al. (2015) a la presencia de óxidos de azufre y nitrógeno y sales alcalinas que fueron liberadas de la materia prima durante el proceso de pirólisis, esto se correlaciona con el contenido de cenizas de los biocarbones, que se encuentran entre el 4.3 % y 5.5 %.

Por lo anterior, se establece que para favorecer una densidad de carga negativa en la superficie de los biocarbones y una mayor retención catiónica el pH de la solución debe ser mayor a 10.

3.1.3. Análisis morfológico y estructural: Las micrografías SEM permiten observar los cambios producidos en la estructura porosa de los biocarbones por efecto de los tratamientos de realizados.

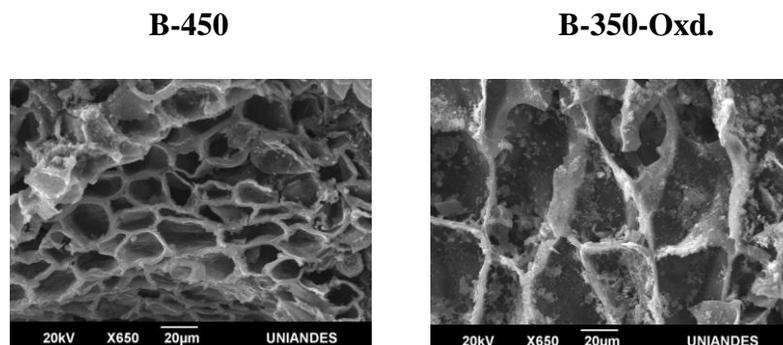


Figura 1. Micrografías SEM de biocarbones con zoom óptico de X650.

En la figura 1 se observa que en el biocarbón B-450 hubo un desarrollo estructural y exhibe poros más pequeños con un diámetro alrededor de 20 μm (20000 nm) y relativamente homogéneos, mientras que en el biocarbón B-350-Oxd. los poros son de diámetro mayor a 20 μm y relativamente heterogéneos. Esta diferencia estructural porosa del biocarbón B-350-Oxd. indica un efecto por el tratamiento de oxidación con aire, en el cual hay una ampliación de los poros existentes debido al CO_2 liberado por la descomposición de los grupos oxigenados superficiales generados en el proceso de oxidación (Issabayeva et al., 2006 ; Valix et al., 2006).

En general se presenta una aparente mayor macroporocidad superficial en los biocarbones, pero en el interior de estos poros también se puede encontrar microporocidad, que se evidencia en el análisis textural realizado posteriormente.

3.1.4. Análisis de parámetros texturales: En la Figura 2 se presentan las isothermas de adsorción de N_2 obtenidas de los biocarbones, en ellas se observa que el volumen de nitrógeno adsorbido es mayor en el biocarbón B-350-Oxd., que indica aumento en la capacidad de adsorción por efecto del tratamiento de activación realizado.

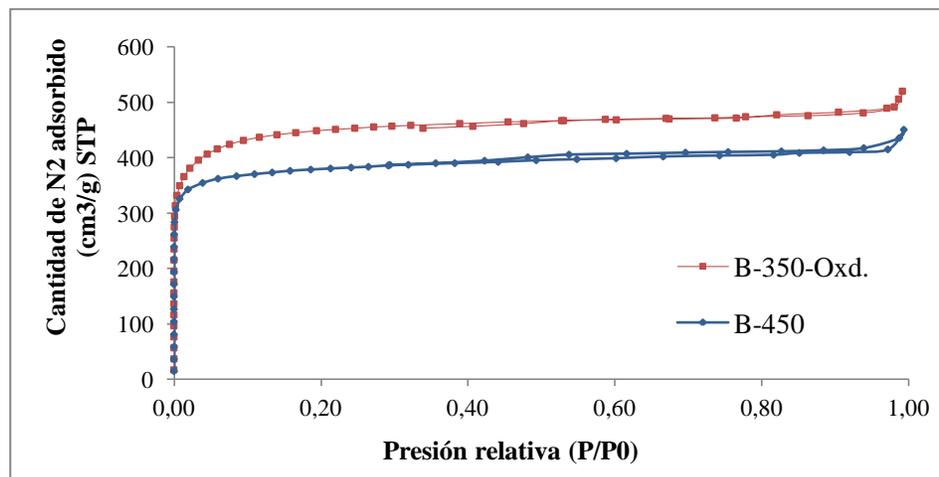


Figura 2. Isothermas adsorción de N_2 a 77 $^{\circ}\text{K}$ de los biocarbones.

Las isothermas de adsorción de N₂ de acuerdo a su forma se clasifican como tipo I, según esto, la adsorción se da a bajas presiones y es característica de sólidos microporosos, además estas isothermas presentaron un ciclo de histéresis a medida que aumenta la presión relativa, que revela que se presenta una condensación capilar causada por la formación de multicapas de nitrógeno (Rouquerol et al., 2014). De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) este tipo de isoterma con ciclo de histéresis se puede clasificar como tipo H₄ que es característico de los carbones activados, en el cual la distribución de los poros está también asociada en el rango de microporosidad.

En la Tabla 5 se muestran los resultados cuantitativos del área superficial, volumen total de poro y diámetro de poro promedio, ratificando que hubo un desarrollo estructural de poros, que puede ocurrir según Issabayeva et al. (2006) por la apertura de poros inalcanzables, la creación de los nuevos poros y la ampliación de poros existentes.

Tabla 5. Parámetros texturales del cuesco carbonizado y biocarbones.

Biocarbón	Área superficial específica (m²/g)	Volumen total de poro (cm³/g)	Diámetro de poro promedio (nm)
B-450	126.2	450.7	1.4
B-350-Oxd.	148.9	520.2	1.4

La capacidad de adsorción del adsorbente está relacionada con su volumen de poros y área superficial interna, cuanto mayor sea el área específica del adsorbente, mejor será su rendimiento de adsorción (Guo et al., 2003). De acuerdo a esto y los resultados expuestos en la tabla 5, el biocarbón B-350-Oxd. presenta mayor capacidad de adsorción que el biocarbón B-450, debido a que el tratamiento de oxidación realizado al biocarbón B-350-Oxd., ocasionó la formación de grupos funcionales oxigenados que posteriormente, por medio de la descomposición térmica de la parte carbonosa, se transformaron a óxidos de carbono principalmente CO₂, que contribuyeron a originar nuevos poros, aumentando de esta manera la porosidad y por consecuencia el área total (Valix et al., 2006).

De acuerdo a la clasificación adoptada por la IUPAC, los poros se clasifican como microporos (< 2 nm de diámetro), mesoporos (diámetro de 2-50 nm) y macroporos (> 50 nm de diámetro) (Wang et al., 2010). El diámetro de poro promedio de los biocarbónes es de 1.4 nm demostrando una distribución de tamaño de poro en el rango de microporocidad.

3.1.5. Análisis de grupos funcionales: La Figura 3 muestra los espectros obtenidos por medio de espectroscopia FTIR para cada biocarbón, permitiendo identificar los principales grupos funcionales presentes en sus estructuras y comparar sus diferencias (Pretsch et al., 2001).

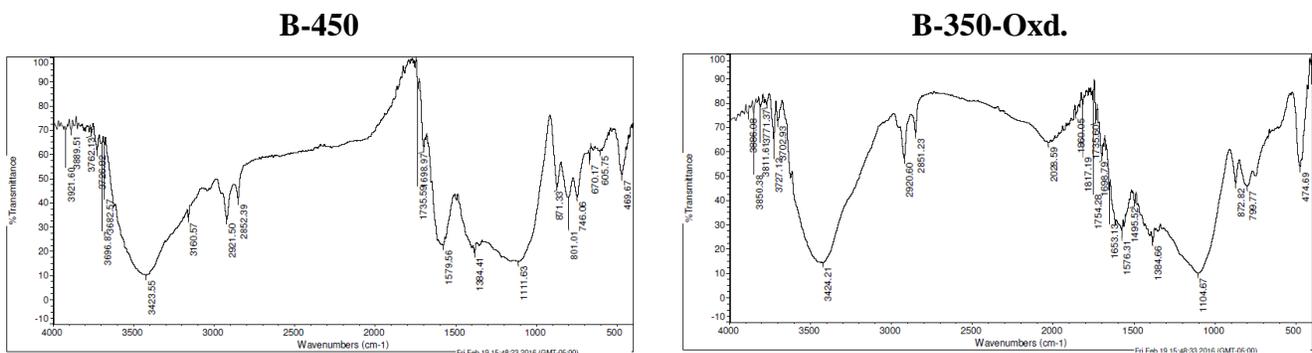


Figura 3. Espectros FTIR de los biocarbónes en un rango de longitud de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Del mismo modo, los espectros IR revelan las bandas asociadas a estiramientos y vibraciones de enlaces atómicos de los grupos funcionales presentes en las muestras en estudio, la interpretación de dichos estiramientos se consolida en la tabla 6 donde se identifica presencia en su estructura molecular de grupos funcionales predominantes como: hidroxilo (alcohol), carboxilo (ácido carboxílico) y carbonilo (aldehídos y cetonas), en los cuales la carga superficial de estos grupos funcionales influye significativamente en la capacidad de adsorción principalmente de cationes con la presencia de grupos ácidos que favorecen el intercambio iónico (Issabayeva et al., 2006), también se evidencia la presencia de grupos alifáticos, aromáticos y éster o lactona. Este resultado concuerda con lo reportado por Guo & Chong (2003) en un carbón activado obtenido a partir de hueso de palma.

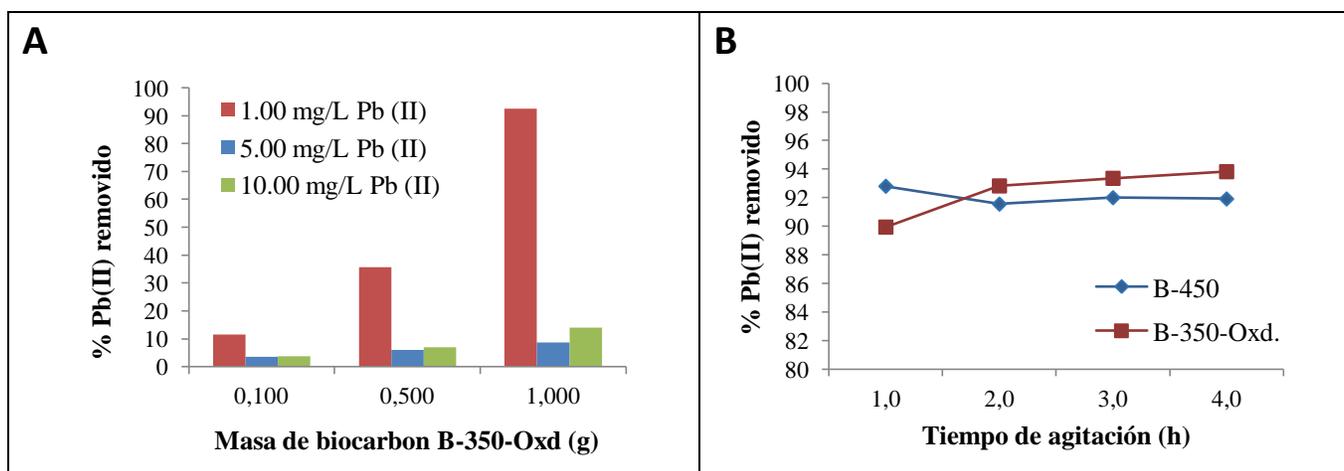
Tabla 6. Interpretación de espectros FTIR para la identificación de grupos funcionales.

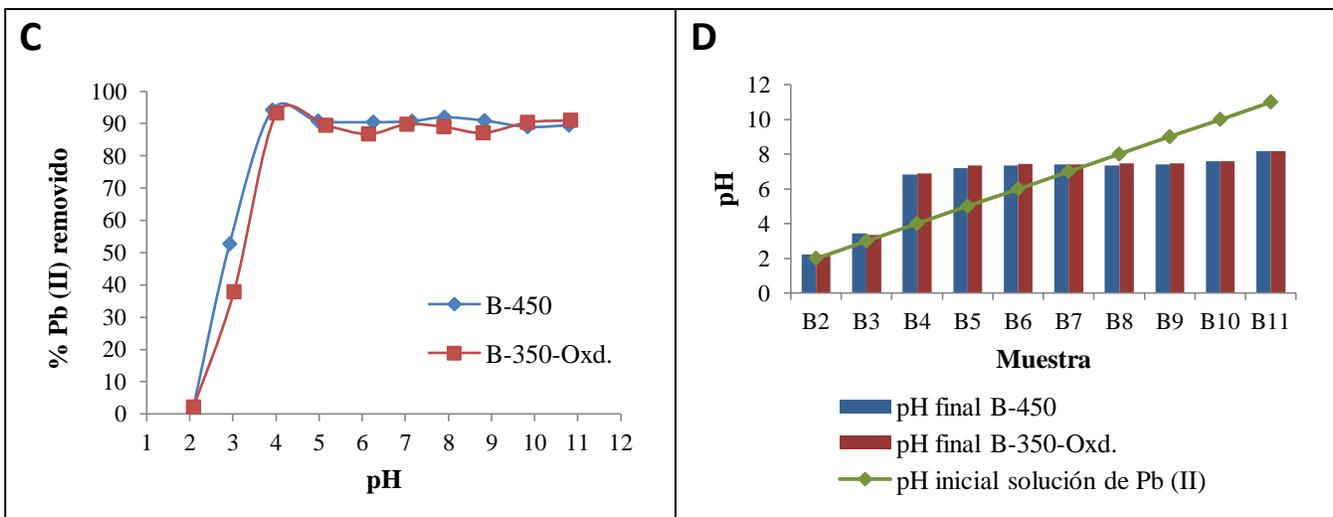
Tipo de vibración	Grupo funcional	B-450	B-350-Oxd.
		Número de onda (cm-1)	
O-H estiramiento	Alcohol (asociado), Acido Carboxílico (asociado)	3423	3424
C-H estiramiento	Alquenos (doble enlace)	3160	
C-H estiramiento	Alcanos (enlace simple)	2921 y 2852	2920 y 2851
C-H banda de combinación	Aldehído	2921 y 2852	2921 y 2851
C=C estiramiento	Alquenos	1699	
C=O estiramiento	Acido Carboxílico (Puente de H intermolecular), Cetona, Esteres	1580	1653 y 1576
C=C-O estiramiento	Éteres	1580	1654 y 1576
C=C estiramiento	Hidrocarburo aromático	1580	1655 y 1576
CH ₃ vibración de deformación simétrica	Alcano	1384	1384
C-O estiramiento	Fenol	1384	1384
C-O estiramiento	Alcohol, Esteres, Cetona y Fenol	1112	1105
C-O-C estiramiento asimétrico	Éteres	1384-1112	1384-1105
CH ₂ vibración del esqueleto	Alcano, cicloalcanos	746, 871, 801	873, 800

3.2. Condiciones óptimas de adsorción

Conforme con las características físicas y químicas de los biocarbones se realizaron ensayos para establecer las condiciones óptimas de máxima adsorción de Pb (II).

Figura 4. Resultados de ensayos de optimización de máxima adsorción de los biocarbones y solución de Pb(II).





A) Porcentaje de remoción de Pb (II) respecto a la cantidad de adsorbente y concentración variable de Pb (II). B) Porcentaje de remoción de Pb (II) con respecto al tiempo de agitación. C) Porcentaje de remoción de Pb (II) con respecto al pH de la solución. D) Comparación del pH solución acuosa de Pb (II) al inicio y final del proceso de adsorción.

3.2.1. Cantidad de adsorbente y concentración de adsorbato: Se evaluaron diferentes cantidades del biocarbón B-350-Oxd. para determinar el porcentaje de remoción de Pb (II) en diferentes concentraciones, los resultados se muestran en la figura 4A, en donde se observa que el mayor porcentaje de remoción de Pb (II) es del 92.5 % que corresponde una masa de adsorbente de 1.00 g y una concentración inicial de 1.00 mg/L de Pb (II), de acuerdo con esto, la capacidad preliminar de adsorción del biocarbón es de aproximadamente de 0.10 mg de Pb (II) por gramo de biocarbón.

3.2.2. Tiempo de agitación: El tiempo de agitación y contacto entre el adsorbente y el adsorbato es un factor importante para garantizar que se logre el equilibrio en el proceso de adsorción y por lo tanto porcentaje de remoción sea máximo. La figura 4B muestra que a partir 2 h de agitación se logra un valor máximo de adsorción de Pb (II) en los biocarbones y es constante en el tiempo.

3.2.3. pH óptimo de adsorción: El pH de la solución es un factor crítico que puede afectar la capacidad de adsorción, debido a que influye en la especiación del metal en solución acuosa y también en las propiedades superficiales del biocarbón (Sreejalekshmi et al., 2009). En la figura 4C se observa que el porcentaje máximo de remoción de Pb (II) se dio a pH 4 con un 94.1 % y 93.2 % para los biocarbones B-450 y B-350-Oxd. respectivamente. Por encima de pH 4 se mantiene en ambos casos

una tendencia alta y constante en la remoción de Pb (II) hasta pH 11. Por lo tanto se selecciona el pH 4 como valor óptimo para los ensayos de adsorción posteriores.

Según este proceso de adsorción, la solución acuosa de Pb (II) se encuentra a pH 4, en la cual la especie predominante es Pb^{2+} y en menor medida las especies de $Pb(OH)^+$ y $Pb(OH)_2$. En el caso de los biocarbones el pH_{pzc} es cercano a 10.0, una vez en contacto con la solución ácida su carga superficial es positiva, por tanto se esperaría que la adsorción de Plomo se realice por un proceso de intercambio iónico entre el ion H^+ presente en los grupos funcionales ácidos superficiales y Pb^{2+} en la solución acuosa. Debe tenerse en cuenta que se puede presentar también una precipitación de Pb (II) a pH mayores a 6 en forma de hidróxido.

Adicionalmente, en la figura 4D, se observa que la solución después del proceso de adsorción se equilibra en un valor de pH promedio de 7.4, el cual se explica de acuerdo a lo descrito por Farria et al., (2004) donde indica que los carbones presentan una naturaleza anfótera, debido a que en su superficie coexisten grupos funcionales de carácter ácido y básico, lo cual permite inferir que tienen un efecto amortiguador y en presencia de una solución ácida o básica, liberan o retienen protones manteniendo el pH constante en la solución.

3.3. Estudio cinético y de isotermas de adsorción

3.3.1. Cinética de adsorción: Dadas condiciones óptimas de adsorción establecidas experimentalmente, se realizó el estudio cinético con los datos obtenidos de adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones B-450 y B-350-Oxd. y fueron evaluados por medio del uso de los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden con el fin de determinar su grado de ajuste y establecer la dinámica que controla el proceso de adsorción en la superficie del adsorbente, ya sea por reacciones químicas y/o mecanismos de difusión.

Tabla 7. Parámetros cinéticos para la adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones.

Biocarbón	Pseudo-primero orden				Pseudo-segundo orden			
	q_e	k_1	r	Δq	q_e	k_2	r	Δq
B-450	0.062	0.178	0.794	48.95	0.100	7.683	1.000	9.45
B-350-Oxd.	0.011	0.126	0.676	92.86	0.099	49.321	1.000	2.65

La tabla 7 presenta los valores de los parámetros como el coeficiente de correlación (r) y porcentaje de ajuste del modelo (Δq), que permiten determinar el grado de ajuste de los modelos cinéticos para cada biocarbón. El modelo de pseudo-segundo orden presenta valores de r iguales a 1.000 y porcentaje de Δq menores que el modelo de pseudo-primero orden, que indica que los datos experimentales se ajustan a una cinética de pseudo-segundo orden. Esto significa que la dinámica predominante en el proceso de adsorción es la quimisorción, que supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y se forman enlaces entre el adsorbente y el adsorbato a través de intercambio de electrones (Febrianto et al., 2009). En cuanto a la constante de velocidad de adsorción K_2 , el biocarbón B-350-Oxd. es 6.4 veces mayor que el biocarbón B-450, indicando que este biocarbón presenta una mayor velocidad de adsorción de Pb (II), dadas su característica de mayor capacidad de adsorción evidenciadas en el análisis textural.

3.3.2. Isotermas de adsorción: Los datos experimentales se evaluaron de acuerdo a los modelos de isotermas de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich, con los cuales se determinó el mejor ajuste.

Tabla 8. Parámetros de isotermas de adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones.

Biocarbón	Langmuir					Freundlich			
	q_{max}	K_L	r	R_L	Δq	K_F	$1/n$	r	Δq
B-450	0.286	19.949	0.995	0.051	4.05	0.295	0.340	0.960	13.32
B-350-Oxd.	0.383	12.915	0.997	0.072	7.92	0.545	0.545	0.972	13.15

El modelo de Langmuir para cada biocarbón en la tabla 8 presenta los valores de r más altos y Δq más bajos que el modelo de Freundlich, lo cual indica que el modelo de Langmuir es el que mejor se ajusta a los datos experimentales y permite describir el equilibrio de adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones. Además, los valores de R_L entre 0 y 1 calculados a partir de la constante de capacidad de adsorción K_L demuestran que la adsorción es favorable por este modelo y las condiciones establecidas. Por lo tanto, según las condiciones que rigen el modelo de isotermas de Langmuir se presenta un proceso de químisorción en el cual la adsorción de Pb (II) sobre los biocarbones, está limitado por la cobertura de la monocapa donde todos los sitios de la superficie son homogéneos, sólo pueden acomodar un átomo adsorbido y no hay interacción laterales entre ellos (Febrianto et al., 2009).

De acuerdo a los valores de capacidad de adsorción en la monocapa saturada (q_{max}), el biocarbón B-350-Oxd. presenta una capacidad de adsorción de 0.380 mg de Pb (II) por gramo de adsorbente, el cual es mayor al presentado por el biocarbón B-450 que es de 0.286 mg de Pb (II) por gramo de adsorbente. Esto concuerda con las características evidenciadas anteriormente que mostraron una mayor capacidad de adsorción del biocarbón B-350-Oxd.

Al comparar los resultados de adsorción de Pb (II) de este biocarbón con otros materiales similares, en la tabla 9 se observan importantes diferencias con el cuesco de palma de aceite, debido a la realización de un proceso producción diferente de material carbonoso, que ocasiona una amplia diferencia en la capacidad de adsorción de Pb (II), ya que para la producción de carbón activado se realiza un proceso más completo que para el biocarbón, que incluye una pirólisis más prolongada y adicionalmente un proceso de activación más efectivo. En cuanto a materiales vegetales diferentes bajo un similar proceso de pirólisis, los valores son de baja magnitud, pero con una mayor capacidad de adsorción de Pb (II), posiblemente debido a las características composicionales del material vegetal y al tamaño de partícula utilizado.

Tabla 9. Capacidad Adsorción (mg/g) de Pb (II) en cuesco de palma de aceite y otros materiales vegetales.

Material vegetal	Tipo de Carbón	Pirólisis / Tiempo	Pb (II)	Referencia
Madera de pino	Biocarbón	300 °C / 20 min.	3,89	Tan et al. (2015)
Cascara de arroz	Biocarbón	300 °C / 20 min.	1,84	Tan et al. (2015)
Cuesco de palma	Carbón activado	No Indica	95,2	Issabayeca et al. (2006)
Cuesco de palma	Biocarbón	350 °C / 30 min.	0,38	Este trabajo

Estas diferencias enuncian que el biocarbón en estudio presenta un potencial positivo para la adsorción de Pb (II), sin embargo, su proceso de activación debe ser optimizado para obtener resultados promisorios y comparables al carbón activado proveniente del cuesco de palma.

3.4. Eficacia de adsorción de Pb (II) en muestras de agua contaminada

Los resultados de la eficacia de adsorción de Pb (II) del biocarbón B-350-Oxd. en muestras de agua contaminadas se describen en la tabla 10, en la cual se observó que la concentración inicial de Pb (II) en las muestras de agua del Rio Bogotá y de Vallado son muy bajas 0.010 mg/L y 0.004 mg/L respectivamente, por tal motivo y con el fin de evaluar la eficacia de adsorción de Pb (II) en esa matriz compleja, las muestras de agua fueron contaminadas con la adición de una solución de Pb (II) para obtener una concentración final de alrededor de 1.00 mg de Pb (II) /g de biocarbón (10.0 mg/L). Esta concentración se estableció de acuerdo la capacidad de adsorción de Pb (II) en el biocarbón B-350-Oxd. que es teóricamente de 0.38 mg Pb (II) /g de biocarbón, por lo cual se esperaría una remoción de Pb (II) del 38.0 % que permitiría lograr una calidad de uso cercana como agua de riego, que de acuerdo a la normatividad actual, la cantidad de Plomo admisible es de 5.00 mg/L.

Tabla 10. Comparación de resultados de análisis de muestras de aguas contaminadas antes y después del tratamiento de adsorción con el biocarbón B-350-Oxd.

Agua Rio Bogotá				Agua para Riego (Vallado)		
Parámetro	No tratada	Tratada	% Removido	No tratada	Tratada	% Removido
pH	7,04	4,65		7,23	4,91	
C.E. (dS/m)	2,91	2,33		2,97	2,55	
TDS (mg/L)	2037,80	1635,20	19,76	2082,29	1788,43	14,11
Concentración de iones metálicos						
	No tratada	Tratada	% Removido	No tratada	Tratada	% Removido
*Pb (mg/L)	11,70	8,90	23,88	11,90	8,49	28,68
Pb (mg/L)	0,010			0,004		
Ca (mg/L)	1,45	1,36	6,21	2,95	2,74	7,24
Mg (mg/L)	0,31	0,28	8,92	0,79	0,77	3,09
Na (mg/L)	2,22	2,09	5,95	3,82	3,46	9,44
Fe (mg/L)	1,94	1,23	36,62	1,52	1,34	11,90
K (mg/L)	0,94	1,30	**	1,61	1,89	**
Mn (mg/L)	0,09	0,35	**	0,43	0,51	**
Cu (mg/L)	N.D.	N.D.	---	N.D.	N.D.	---
Zn (mg/L)	N.D.	N.D.	---	N.D.	N.D.	---
Cd (µg/L)	0,63	0,40	36,63	0,49	0,46	6,14
Cr (µg/L)	6,29	2,48	60,53	2,94	1,68	42,82
As (µg/L)	0,86	0,58	32,63	0,68	0,44	35,37

* Plomo adicionado a las muestras de aguas.

** Resultados que muestran desorción del ion metálico.

N.D.: No detectado

En la tabla 10, los resultados muestran que ambas muestras de agua son similares en los contenidos de los metales analizados, con excepción de Cromo, Cadmio y Arsénico cuyas concentraciones son más altas en la muestra de agua del Rio Bogotá y en el caso de la muestra de agua de Vallado la concentración del Calcio, Magnesio, Potasio y Sodio son mayores. Esto debido a que el agua de Vallado se clasifica dentro sistema de agua léntico, que por su relativo estancamiento puede producir una acumulación de sustancias, como es el caso de sales de los cationes anteriormente mencionados, caso contrario ocurre con el agua del Rio Bogotá que pertenece a un sistema de agua lótico donde hay un constante movimiento y la concentración de los elementos pueden variar.

Después del tratamiento de adsorción con el biocarbón B-350-Oxd. los valores de CE y TDS en el agua del Rio Bogotá y de Vallado presentaron una disminución del 19.8 % y 14.1 % respectivamente, que

evidencia la reducción de iones y sólidos disueltos, por tanto, fue efectiva la adsorción iónica. El porcentaje de remoción promedio de los iones metálicos organizados de mayor a menor fue el siguiente: $Pb > Fe > Na > Ca > Mg$ y para metales pesados expresados en $\mu g/L$ fue: $Cr > As > Cd$. Este tratamiento de remoción, muestra un predominio de adsorción del $Pb(II)$, causado por la fuerza iónica alta dada su alta concentración.

La remoción de $Pb(II)$ con el uso del biocarbón B-350-Oxd. en las muestras de agua del Rio Bogotá y de Vallado fueron de 23.88 % y 28.68 % respectivamente (26.28 % promedio), que de acuerdo al valor esperado del 38.00 %, representa una eficacia promedio del 69.16 %. Esto debido a que el agua contaminada representa una matriz compleja por la presencia de carga orgánica y iones disueltos donde se genera una competencia sobre los sitios de unión activos del adsorbente, de tal manera que factores como la fuerza iónica, el radio iónico y especie iónica de acuerdo al pH, son determinantes en la selectividad de adsorción. Evaluando las condiciones del proceso de adsorción de $Pb(II)$ es favorable: 1) la fuerza iónica del $Pb(II)$ dada su alta concentración; 2) la presencia de la especie iónica Pb^{2+} debido a que pH del medio acuoso fue ajustado a pH 4 y 3) el radio iónico el cual para el Pb^{2+} , es de 0.12 nm, que indica que es menor al diámetro de poro promedio de 1.4 nm del biocarbón, lo cual favorece la accesibilidad del ion al interior de este. En cuanto a los factores desfavorables se considera: 1) competencia iónica por concentración alta de Na^+ , Ca^{2+} y Fe^{2+} principalmente y 2) impedimento estérico por moléculas orgánicas y iones de mayor tamaño que ocupan sitios activos y no permiten la interacción del $Pb(II)$ con el biocarbón.

Con el fin de obtener un agua de calidad para uso como riego en agricultura con concentración admisible de Plomo, sería necesario aumentar dos (2) veces la masa del biocarbón B-350-Oxd. y de esta manera lograr un porcentaje de remoción de $Pb(II)$ de aproximadamente del 53 % .

4. Conclusiones

La caracterización de los biocarbones evidenció por las micrografías SEM un desarrollo estructural por la generación de macroporocidad siendo en mayor proporción en el biocarbón B-350-Oxd., el análisis textural indicó que los biocarbones presentaron microporosidad y altas áreas superficiales específicas con valores de $126.2 \text{ m}^2/\text{g}$ para el biocarbón B-450 y de $148.9 \text{ m}^2/\text{g}$ para el biocarbón B-350-Oxd.

Se identificó la presencia de grupos funcionales superficiales como hidroxilo, carboxilo y carbonilo que aportan características ácidas a los biocarbones y por ende generan sitios activos de adsorción de cationes por intercambio iónico.

El pH en el punto de carga fue de 10.08 para el biocarbón B-450 y de 9.88 para el biocarbón B-350-Oxd, presentando un carácter básico, también se encontró un efecto amortiguador de los biocarbones sobre la solución acuosa de Pb (II).

Las condiciones óptimas de mayor adsorción de Pb (II) en los biocarbones para un tamaño de partícula entre 0.25 mm y 0.50 mm fueron: la cantidad de adsorbente 1.00 g, la concentración de solución de Pb (II) 1.00 mg/L ajustada a pH 4 y el tiempo de agitación de 2 h a 200 rpm.

El modelo cinético que describió mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo segundo orden, lo que indica que el proceso de adsorción predominante entre el Pb (II) y los biocarbones es la quimisorción, el biocarbón que presentó mayor velocidad de adsorción fue el B-350-Oxd.

El modelo de Langmuir fue el que mejor ajuste presentó con los datos experimentales al evaluar el comportamiento de las isotermas de adsorción, lo cual indica que el proceso de adsorción de Pb (II) se encuentra limitado por la cobertura de la monocapa y se realiza en sitios activos energéticamente homogéneos del biocarbón.

Los biocarbones B-350-Oxd.y B-450 obtenidos a partir del cuesco de palma de aceite presentaron capacidades de adsorción de Pb (II) de 0.380 mg/g y 0.286 mg/g, respectivamente, en donde el biocarbón B-350-Oxd., producido por proceso de oxidación, exhibió las mejores características de adsorción y correlaciona con el mayor área superficial.

El biocarbón B-350-Oxd. mostró una remoción promedio del 26.3 % de Pb (II), presente en una concentración de 11.80 mg de Pb (II) / L en las aguas contaminadas empleadas para esta evaluación y confirmó que el cuesco de palma de aceite posee un alto potencial para ser utilizado como precursor para la preparación de biocarbones usados para la remediación de aguas contaminadas y mejorar su aptitud de uso. Por lo tanto a este residuo agroindustrial se le puede dar un uso más eficiente que contribuya al medio ambiente.

5. Agradecimientos

Al Programa de Procesamiento – Biorefinerías y Sostenibilidad Ambiental de CENIPALMA por suministrar las muestras para este trabajo y a CORPOICA por permitir realizar el desarrollo experimental en uno de sus laboratorios.

6. Referencias bibliográficas

Acevedo, S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2015). Caracterización textural y química de carbones activados preparados a partir de cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) por activación química con CaCl₂ y MgCl₂. *Revista Colombiana de Química*, 44(45), 18–24.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–23.

ASTM, American Society for Testing and Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016

Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38(8), 2043–2052.

- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, *162*(2–3), 616–645.
- FEDEPALMA. (2016). *Anuario Estadístico 2016*.
- García, J. A., Cárdenas, M. M., & Yáñez, E. E. (2010). Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia. *Palmas*, *31*(2), 41–48.
- Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2008). Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *81*, 278–284.
- Guo, J., & Chong, A. (2003). Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Materials Chemistry and Physics*, *80*, 114–119.
- IDEAM. (2015). *Estudio Nacional del Agua 2014*. Bogotá D.C.
- Issabayeva, G., Aroua, M. K., Meriam, N., & Sulaiman, N. (2006). Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. *Bioresource Technology*, *97*(October 2005), 2350–2355.
- Issabayeva, G., Kheireddine, M., & Meriam, N. (2008). Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, *155*, 109–113.
- Lua, A. C., & Guo, J. (1998). Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*, *36*(11), 1663–1670.
- Mohd, W., Wan, A., Shabuddin, W., & Ali, W. (2004). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology*, *93*, 63–69.
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., & Nordberg, M. (2015). *Handbook on the Toxicology of Metals. Volume II: Specific Metals* (Fourth Ed.).
- Pretsch, E., Buhlmann, P., Affolter, C., Herrera, A., & Martínez, R. (2001). *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. (pp. 245-312). Barcelona: Springer.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, *125*, 70–85.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. (pp. 11-14). Polad: Elsevier Ltd.
- UNESCO. (2009). *3 er Informe de la Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo: El agua en un mundo en constante cambio*.
- Valix, M., Cheung, W. H., & Zhang, K. (2006). Role of heteroatoms in activated carbon for removal of hexavalent chromium from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, *135*(1–3), 395–405.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., & Zhang, C. (2010). Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource Technology*, *101*(15), 5808–5814.