



Remoción de plomo presente en soluciones acuosas utilizando biocarbón producido a base de coronta de maíz

Removal of lead present in aqueous solutions using biochar produced from corn cob

A. Gonzaga^{1*}; J. Rimaycuna¹; G. J. F. Cruz¹; Eber L. Herrera¹; M. M. Gómez²; J. L. Solís²; J. F. Cruz³; R. L. Keiski⁴

1 Departamento de Ingeniería Forestal y Gestión Ambiental, Universidad Nacional de Tumbes, Av. Universitaria s/n, Campus Universitario- Pampa Grande, Tumbes. Perú.

2 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima. Perú.

3 Departamento de química, Universidad Nacional de Piura, Urb. Miraflores s/n, Campus Universitario, Piura. Perú.

4 Chemical and Environmental Engineering, University of Oulu, P.O. Box 4300, FI90014 University of Oulu. Finland.

*Autor correspondiente: agonzagaser@gmail.com (A. Gonzaga)

ID ORCID de los autores

A. Gonzaga Sernaque:  <http://orcid.org/0000-0003-1199-6256>

J. rimaycuna Ramirez:  <http://orcid.org/0000-0002-2767-9733>

G. Cruz Cerro:  <http://orcid.org/0000-0001-6096-0183>

E. Herrera Palacios:  <http://orcid.org/0000-0002-7255-9087>

M. Gómez León:  <http://orcid.org/0000-0003-0990-0593>

J. Solís Veliz:  <http://orcid.org/0000-0001-5560-9241>

J. Cruz Gutiérrez:  <http://orcid.org/0000-0003-0362-9827>

RESUMEN

Se produjo biocarbón a partir de residuos de coronta de maíz (*Zea mays*) para remover plomo de soluciones acuosas. La carbonización del residuo se realizó a 600 °C por 2 h a 1 atmósfera de nitrógeno controlada. Se realizaron análisis texturales, morfológicos y estructurales para caracterizar el material. De los datos de la isoterma de adsorción de N₂, el material mostró una estructura microporosa de 144,13 m²/g de área superficial. Se realizaron experimentos de adsorción de Pb²⁺ en equilibrio y cinética, donde los datos de equilibrio se ajustan mejor al modelo de Dubinin-Radushkevich (R² ≥ 0,990) con capacidad de adsorción máxima de 12,16 mg/g con. Asimismo, para los datos de cinética, el modelo con mejor ajuste fue el de Elovich (R² ≥ 0,994). Sin embargo, la cinética de adsorción también se ajustó a los modelos de Pseudo-Primer orden (R² ≥ 0,990) y Pseudo- Segundo orden (R² ≥ 0,992), con valores de adsorción de 10,54 mg/g y 15,59 mg/g respectivamente. El análisis de la espectrometría de energía dispersiva (EDS), después de las pruebas de adsorción detectaron la presencia de Pb²⁺ en la estructura del biocarbón. La coronta de maíz tiene un potencial uso para la producción de biocarbón y la remoción de Pb²⁺, demostrando ser eficiente.

Palabras clave: Coronta de maíz; plomo; biocarbón; solución acuosa; adsorción.

ABSTRACT

Biochar was produced from corn crown (*Zea mays*) residues to remove lead from aqueous solutions. The carbonization of the residue was carried out at 600 °C for 2 h under a controlled nitrogen atmosphere. Textural, morphological and structural analyzes were carried out to characterize the material. From the N₂ adsorption isotherm data, the material showed a microporous structure of 144.13 m²/g surface area. Equilibrium and kinetic Pb²⁺ adsorption experiments were performed, where the equilibrium data better fit the Dubinin-Radushkevich model (R² ≥ 0.990) with a maximum adsorption capacity of 12.16 mg/g with. Likewise, for the kinetic data, the model with the best fit was Elovich's (R² ≥ 0.994). However, the adsorption kinetics was also adjusted to the Pseudo-First order (R² ≥ 0.990) and Pseudo- Second order (R² ≥ 0.992) models, with adsorption values of 10.54 mg/g and 15.59 mg/g respectively. The analysis of energy dispersive spectrometry (EDS), after adsorption tests, detected the presence of Pb²⁺ in the structure of the biochar. Corn crown has a potential use to produce biochar and the removal of Pb²⁺, proving to be efficient and economical.

Keywords: Corn cobs; adsorption; lead; aqueous solutions; biochar.

Recibido: 26-11-2020.

Aceptado: 13-02-2021.



Esta obra está publicada bajo la licencia [CC BY-NC 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con elementos tóxicos, como arsénico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), níquel (Ni) y plomo (Pb) ha aumentado significativamente en las últimas décadas, lo que representa un riesgo para la salud de humanos, animales y plantas (Carolin et al., 2017; Rakotondrabe et al., 2018). El problema de contaminación de las aguas superficiales en Tumbes se deriva de fuentes contaminantes como la minería ilegal e informal ubicadas en la parte alta y media de cuenca viéndose afectado por la presencia de metales pesados como Cd, Pb y As (Puño, 2018). Los relaves mineros contienen Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, As y otras sustancias dañinas para las plantas, los animales y los humanos (Rebolledo et al., 2016). En los últimos años, muchos estudios se han dedicado a investigar la aplicación de biocarbón para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas (Tan et al., 2015; Zhang et al., 2020), especialmente como alternativa tecnológica a los sistemas convencionales de tratamientos de aguas contaminadas (Henao-Toro et al., 2020) y remediación ambiental y dispositivos electroquímicos (Qin et al., 2020). El biocarbón es el resultado de la disgregación térmica de materiales orgánicos en limitada provisión de oxígeno (pirólisis) (Rebolledo et al., 2016); es decir de materia orgánica de origen animal o vegetal (Sher et al., 2020), se han utilizado ampliamente en adsorción (Azargohar et al., 2014; Li et al., 2016), catálisis (Yao et al., 2016) y materiales avanzados de carbono (Xiao et al., 2017). Presenta un gran

potencial para abordar eficazmente los contaminantes del agua, teniendo en cuenta la amplia disponibilidad de materia prima, bajo costo y la superficie física/química favorable (Tan et al., 2015). Además, sus propiedades se caracterizan de muchas maneras, incluyendo el área de superficie y la distribución de poros por la adsorción física (Zhang et al., 2015), entre otros. A nivel mundial, muchos residuos de la agricultura, ganadería e industria de hidrobiológicos han sido utilizados como materia prima en la producción, caracterización y aplicación del biocarbón en la remoción de metales pesados presentes en soluciones acuosas como la cáscara de arroz (Agrafioti et al., 2014), semilla de palmera (Mahdi et al., 2019), coronta de maíz y exoesqueleto de langostino (Herrera et al., 2018), cáscara de café (Cruz et al., 2020) y excretas porcinas (Romero, 2017). Asimismo, las plantas como *Tagetes spp.* – *Asteraceae* (Singanan & Peters, 2013) y *Cynodon dactylon* (Mathubala et al., 2015), también son utilizadas como materia prima.

El Perú está experimentado en los últimos años un crecimiento importante en la actividad agroindustrial, fruto del procesamiento de estas materias, se generan gran cantidad de residuos que causan diversos impactos negativos al ambiente (Cardoen et al., 2015).

El objetivo de la producción de biocarbón suele ser generar energía o reducir la masa o el volumen de materiales de desecho (Sizmur et al., 2017).

MATERIAL Y MÉTODOS

Materiales

El residuo de coronta de maíz (*Zea mays*) fue obtenido de varios productores en las regiones de Tumbes y Piura (Perú). La materia prima, fue secada en una estufa (Memmert SNB 400) hasta peso constante, luego fue molido y tamizado a un tamaño de partícula entre 0,5 y 1,00 mm. El reactivo utilizado para las pruebas de adsorción fue el cloruro de plomo ($PbCl_2$) (Sigma-Aldrich Corporation, USA), grado reactivo para la preparación de la solución sintética de Plomo.

Producción del biocarbón

El biocarbón se produjo a partir de coronta de maíz (CC-B) (Figura 1). La carbonización se realizó siguiendo la metodología aplicada por Cruz et al. (2019), mediante pirólisis bajo 1 atmósfera de nitrógeno, la muestra se colocó en un tubo de acero para luego ser introducido en un reactor adaptado

a un horno tubular (Nabertherm GmbH, Alemania), a 600 °C durante 2 h. El material fue lavado con una solución de HCl (0,1 N) y con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado se mantuviera constante. El pH fue medido con un pH- metro WTW Multi 3630 ISD SET G con un electrodo de pH Sentix 940-3 acoplado. Finalmente, el material fue secado a 80 °C durante 12 h.

Caracterización del biocarbón

El biocarbón se caracterizó por sus propiedades morfológicas, texturales y estructurales. Para análisis próximo del biocarbón, se usó como referencia las normas descritas en la American Society for Testing and Materials (ASTM), determinándose los parámetros de contenido de humedad (ASTM D2867- 09) y porcentaje de cenizas (ASTM D1506- 15).

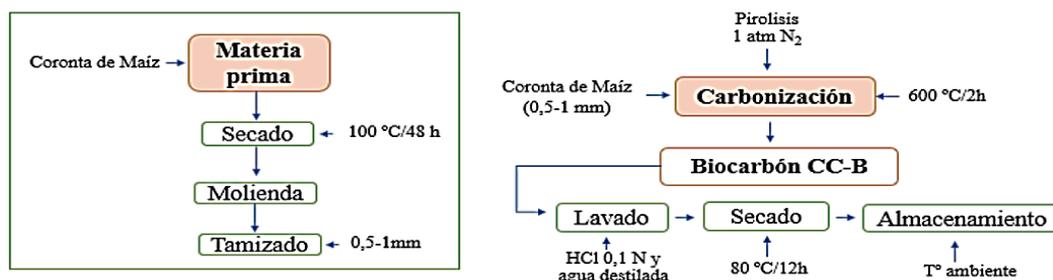


Figura 1. Flujograma del proceso de obtención del biocarbón (CC-B).

El pH de carga cero (pH_{PZC}) se midió con el método de pH drift. Se preparó una solución de 0,01 M de KNO_3 y fue saturada con nitrógeno, se dividió en 8 erlemeyers con 50 ml de la solución. El pH fue ajustado entre valores de 3 y 10 usando soluciones NaOH y/o H_2SO_4 (0,1 M), según fuera el caso. Se adicionó 0,1g de biocarbón y se mantuvieron en agitación por 48 h en un agitador orbital Gesellschaft für D-30938 (Labortechnik, Alemania). Finalmente, la solución fue filtrada y el pH final medido. El pH_{PZC} se calculó de la intercepción de las curvas $pH_{inicial}$ vs pH_{final} .

La morfología del biocarbón fue observada mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio electrónico con emisión de campo (FESEM, en inglés), marca Zeiss modelo Ultra Plus (Carl Zeiss AG, Alemania); este microscopio electrónico tuvo acoplado un espectrómetro de energía dispersiva EDS INCA x-act (Oxford Instruments, Reino Unido) que permitió la determinación de los elementos químicos presentes en la superficie del material estudiado.

Para determinar las características texturales del biocarbón se utilizó la técnica de adsorción de N_2 a 77 K en un analizador de área superficial Gemini VII 2390 (Micromeritics, USA). Ajustando los datos de adsorción se determinó el área superficial específica (S_{BET} en m^2/g) con el método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET). El valor del volumen total de poro (V_{neto} en cm^3/g) se calculó a partir del máximo volumen de nitrógeno adsorbido a la máxima presión relativa (0,999). También se obtuvieron los datos del volumen de microporos (V_{micro} en cm^3/g) y el área superficial mesoporosa (S_{meso} en m^2/g), que fueron determinados por el método del diagrama t.

Asimismo, para determinar las propiedades estructurales se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro Siemens D5000 operado con un tubo de rayos X de cátodo de Cu alimentado con 30 kV y 20 mA.

Pruebas de adsorción de Pb

Se ejecutaron experimentos de equilibrio y la cinética para probar la capacidad de adsorción de Plomo del biocarbón hecho a base de maíz (CC-B).

Para la prueba de equilibrio, se preparó una solución sintética a partir de $PbCl_2$, en concentraciones de 50, 100, 200, 400 y 500 mg/L en una cantidad de 50 ml por matraz, se les agregó 2,5 g de biocarbón de tamaño de partícula entre 0,5 y 1 mm y el pH fue ajustado a 6 a una temperatura constante de 30 °C. Luego se colocó en agitación orbital durante 48 h. Finalmente, se tomaron alícuotas de 10 mL, se filtraron a través de papel filtro Whatman 1 y se conservaron con 3 gotas de HNO_3 concentrado, para después ser medidos con un Espectrofotómetro de Adsorción Atómica (AAAnalyst 400, Perkin Elmer). Para analizar los datos se utilizaron la forma no lineal de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, y Dubinin-Radushkevich (Tran et al., 2017).

Para la prueba de cinética, se preparó una solución sintética de $PbCl_2$, de una concentración de 500 ppm. En 1 matraz, se agregó 200 ml de la solución y 8 g del biocarbón de tamaño de partícula entre 0,5 y 1 mm, y se colocó en agitación durante 180 min en un agitador magnético Multistirrer 15 (Velp Scientifica, Italia), extrayendo periódicamente muestras de 10 mL en los tiempos de 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 y 180 min. Las alícuotas fueron filtradas y conservadas con 3 gotas de HNO_3 concentrado, para después ser medidos con un Espectrofotómetro de Adsorción Atómica. Se aplicó la forma no lineal de las ecuaciones de Pseudo Primer Orden (PFO), Pseudo Segundo Orden (PSO) y Elovich, para el análisis de los datos obtenidos (Tran et al., 2017).

Las ecuaciones no lineales de los modelos cinéticos y de equilibrio se resolvieron con el software Origin Pro 2015. La Tabla 1 representa las ecuaciones y parámetros de los modelos de cinética y equilibrio empleados.

Tabla 1
Ecuaciones no lineales de los modelos de cinética y equilibrio

Modelo	Ecuación	Parámetros
Cinética:		
Pseudo Primer Orden (PFO)	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_t : cantidad de adsorción de adsorbato por masa de adsorbente en cualquier tiempo t (min) (mg/g) q_e : cantidad de adsorción de adsorbato por masa de adsorbente en el equilibrio (mg/g) k_1 : constante de velocidad de la ecuación de PFO (1/min)
Pseudo Segundo Orden (PSO)	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t}$	k_2 : constante de velocidad de la ecuación de PSO (g/mg x min) h: tasa de adsorción inicial (mg/g x min), $h = k_2 q_e^2$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	α : constante de velocidad inicial (mg/g x min). β : constante de desorción durante cualquier experimento (mg/g).
Equilibrio:		
Langmuir	$q_e = \frac{Q^{\circ} \max KL C_e}{1 + KL C_e}$	q_e : cantidad de adsorción de adsorbato en equilibrio (mg/g). C_e : concentración de adsorbato en equilibrio (mg/L) $Q^{\circ} \max$: capacidad máxima de adsorción en monocapa saturada de un adsorbente (mg/g). K_L : constante relacionada con la afinidad entre un adsorbente y un adsorbente (L/mg).
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	K_F : constante de Freundlich (mg/g)/(mg/L) ⁿ n : parámetro de intensidad de Freundlich (sin dimensiones).
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{DR} e^{-k_{DR} \epsilon^2}$	q_{DR} : capacidad de adsorción (mg/g). K_{DR} : constante relacionada con la energía de sorción (mol ² /kJ ²). ϵ : potencial de Polanyi, calculado por la ecuación $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$, donde R es la constante del gas y T es la temperatura (en Kelvin)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del biocarbón

El biocarbón presenta propiedades químicas y físicas variables debido a las diferencias en la selección de la materia prima, la temperatura de pirólisis y su método de producción. El biocarbón producido a partir de materias primas de estiércol animal presenta un menor contenido de C, O y H que las materias primas con contenido lignocelulósicos (Lehmann & Joseph, 2015), es resistente a la degradación, tiene una gran superficie y una carga negativa considerable (Sizmur et al., 2017).

Las propiedades de biocarbón afectan significativamente el rendimiento de la adsorción de metales (Trakal et al., 2019). En la figura 2, se muestra la materia prima utilizada para la carbonización; y biocarbón (CC-B) obtenido. Se visualiza la coronta de maíz molida donde resulta ser de textura dura y áspera y con granulometría irregular (2a). Asimismo, se observa que la muestra (CC-B) es de color negro brillante, textura fina y suave, y de granulometría irregular (2b).

El resultado del porcentaje de humedad para el biocarbón (CC-B) es de 20 %; sin embargo, Herrera et al. (2018), reportó un valor de humedad de 95,5 % para el biocarbón de coronta de maíz, suponiendo que este material es altamente higroscópico y tiende a retener gran cantidad de agua.



Figura 2. Material para carbonización, a) Materia prima y b) Biocarbón (CC-B).

Asimismo, se encontró un valor de 3,5% de contenido de cenizas, a diferencia de (Herrera et al., 2018), quien obtuvo un valor 1,5% para su biocarbón de coronta de maíz; diferenciándose un valor mayor en conteniendo de minerales, que pueden ser materias inorgánicas que se encuentran presentes en la biomasa original y que no son transferidas ni a la fase gaseosa ni a la fase líquida y que no combustionan durante la pirólisis (Novotny et al., 2015). La cuantificación de esta es necesaria debido a que el contenido y naturaleza afectan el desempeño de adsorción del biocarbón (Lavado Meza et al., 2012).

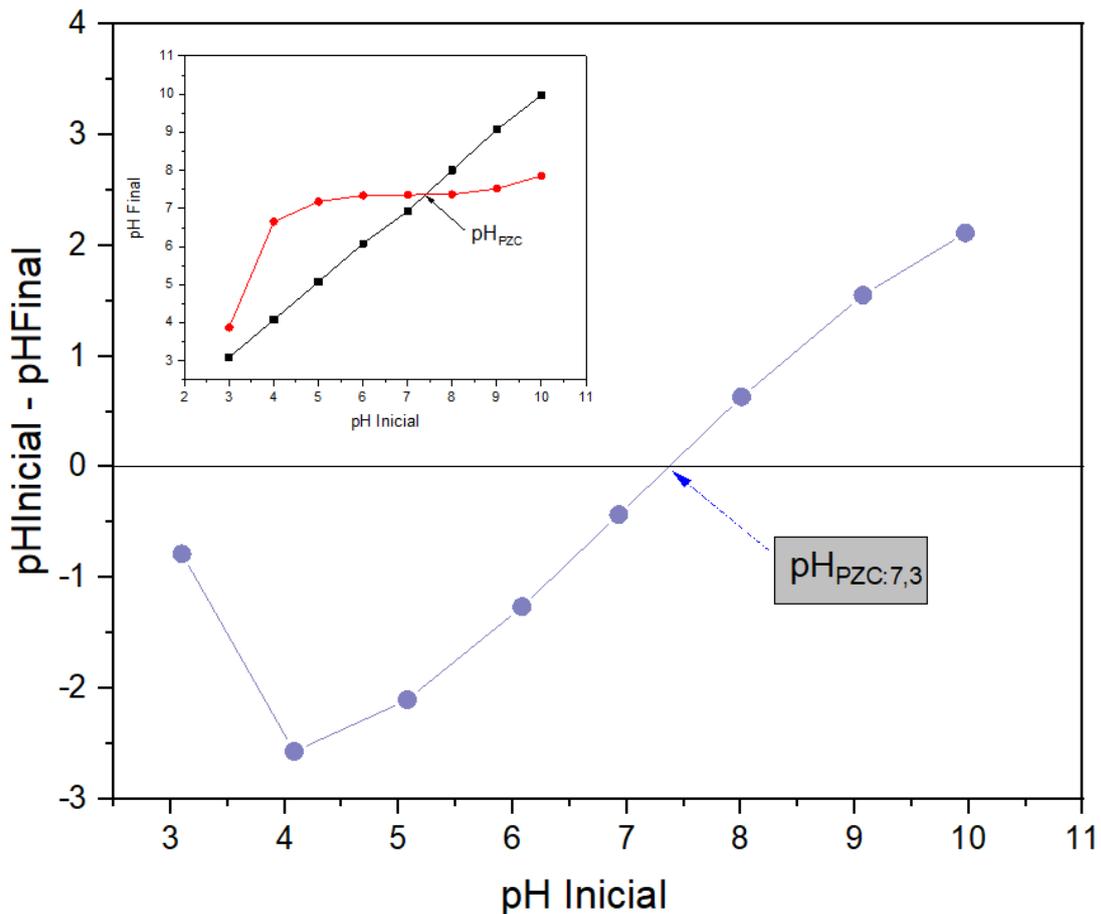


Figura 3. Determinación del pH_{pzc} para la muestra de biocarbón CC-B.

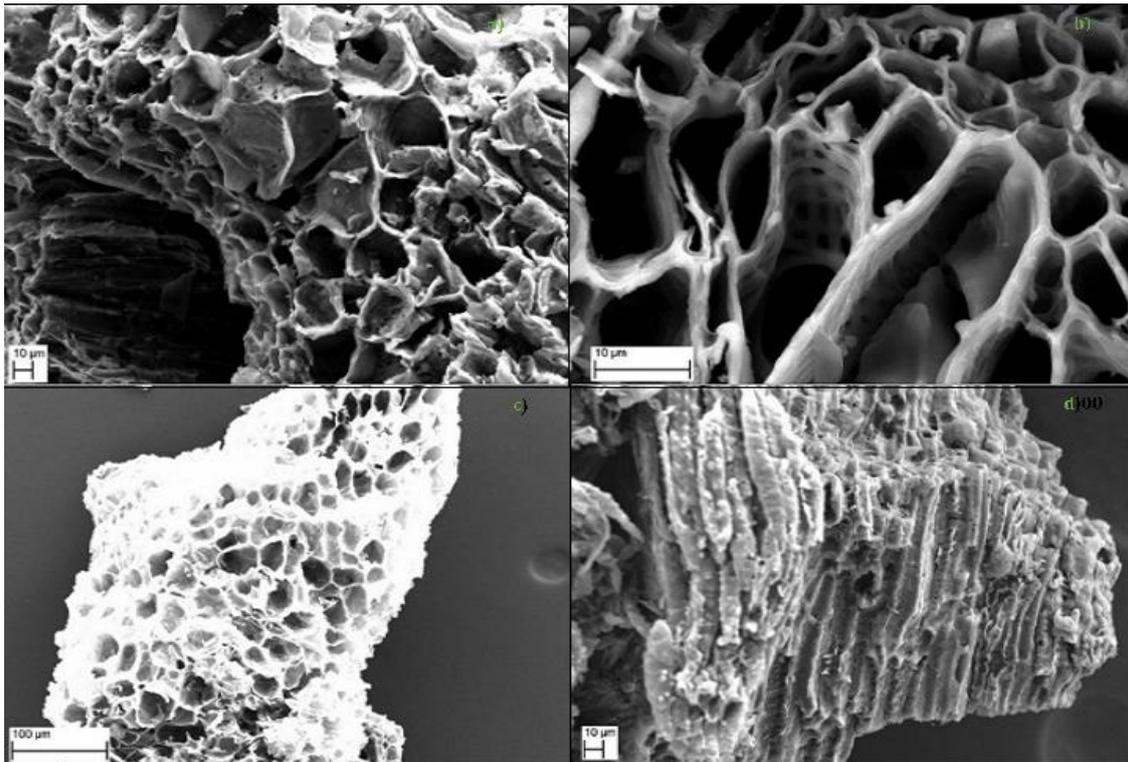


Figura 4. Microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) del biocarbón (CC-B).

En la figura 3 se observa que el pH_{PZC} de la muestra CC-B, evaluado entre valores de pH de 3 a 10, siguiendo la metodología del *pH drift* (Lopez-Ramon et al., 1999), nos dio un valor de 7,3. Presenta un pH ligeramente básico, por lo que se puede deducir una adecuada eliminación de los de grupos ácidos en la superficie, los cuales pueden ser liberados por la cantidad de agua utilizada en el lavado. En el caso del pH superficial se tiene que, dependiendo del pH del medio la carga superficial del biocarbón cambia. Para pH mayores al pH_{PZC} , predomina una carga negativa y a menores predominan cargas positivas (Muñiz et al., 2009). En ese sentido, esta situación favorece, a través de la atracción electrostática, la adsorción de cationes y aniones respectivamente debido a las fuerzas de atracción entre la carga opuesta del adsorbente (Vyavahare et al., 2019).

En la figura 4 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM) de la muestra CC-B, a magnificaciones de 1000x y 500x.

En las figuras 4a, 4b y 4c, se observa la irregularidad de los poros, sus diversos tamaños, encontrándose presencia de microporos bien distribuidos; así como partículas encima de las paredes, pudiendo ser material remanente de la carbonización o impurezas. También, se revela que la superficie de CC-B está marginalmente recubierta con partículas medianas y poros mayores y menores a 100 μm , apreciándose su distribución en toda la superficie de las partículas del biocarbón. Asimismo, en la figura 4d, se observa la morfología del biocarbón CC-B, donde la fotografía muestra los canales de los poros, con una cantidad de microporos no tan bien distribuidos sobre el mismo, se observa estructuras rugosas con

presencia de pliegos alargados, algunos rotos y otros poros con diámetros menores a 10 μm .

El análisis elemental superficial usando espectroscopia de energías dispersivas (EDS), del biocarbón (CC-B), donde el elemento de mayor abundancia es el C, que es debido a la naturaleza del biocarbón, lo que concuerda con el estudio realizado por Herrera et al. (2018); así mismo, también se detectaron elementos como O, K, P, Cl y Si, que pueden estar presentes en forma de trazas e impurezas a nivel superficial. Estas impurezas podrían influir en la capacidad de adsorción del biocarbón debido a la ocupación de los sitios activos donde los contaminantes presentes en el agua podrían adsorberse.

En base a los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno del biocarbón CC-B, se determina que el material está constituido principalmente por micro y mesoporos. De los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno, el área superficial específica (S_{BET}) alcanza un valor de 144,13 m^2/g , teniéndose un valor de área superficial microporosa de 105,147 m^2/g , lo cual representa el 72,95 % del área superficial total. En cuanto a volumen de poros (V_{micro}) se obtuvo un valor de 0,048 cm^3/g , la mayor proporción está representada por microporos (64% del total), siendo el volumen total de poros (V_{neto}) de 0,075 cm^3/g , datos que se asemejan a lo obtenido por Herrera et al. (2018) y Pirilä et al. (2017).

En la figura 5, se muestra el difractograma de rayos X (XRD) para la muestra CC-B, donde se observan dos picos anchos alrededor de 25° y 45°, los cuales estarían asignados a los planos (002) y (100) del grafito desordenado (Acharya et al., 2009), y que son comunes en este tipo de estructuras carbonizadas.

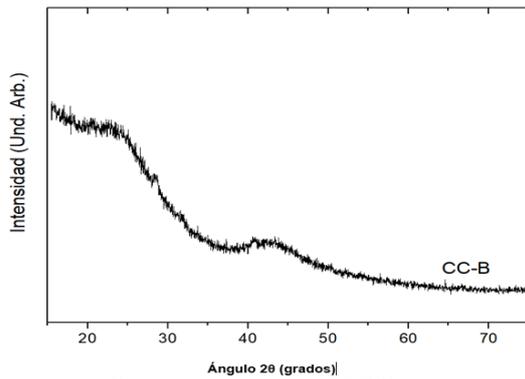


Figura 5. Difractograma de rayos X (XRD) de la muestra CC-B.

Pruebas de adsorción con Pb

Equilibrio de adsorción

En la Figura 6 se muestran las curvas para los ajustes de los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich para los datos de equilibrio de adsorción de Pb. Las curvas tienen una similitud, todas comienzan con niveles bajos de adsorción de equilibrio (q_e), y cuando la concentración de equilibrio (C_e) aumenta, la capacidad de adsorción también aumenta; sin embargo, la prueba no alcanza el equilibrio máximo.

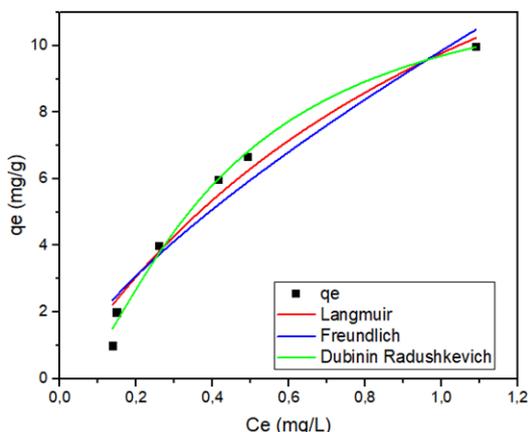


Figura 6. Ajuste de los modelos de equilibrio de adsorción de Pb.

El modelo Dubinin-Radushkevich presenta mejores resultados experimentales con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,990, el estadístico chi-cuadrado (χ^2) de 0,104 y la cantidad máxima de Plomo adsorbido por la unidad de adsorbente calculada a partir de este modelo es de 12,16 mg/g, siendo el modelo que más se ajusta a los datos de esta prueba. Sin embargo, los modelos de Langmuir y Freundlich presentan un coeficiente de correlación (R^2) de 0,950 y 0,957, el estadístico chi-cuadrado (χ^2) de 0,537 y 0,911 y la cantidad máxima de Pb adsorbido por la unidad de adsorbente calculada de 21,67 mg/g y 9,85 mg/g respectivamente.

Después de la aplicación de estos modelos se obtiene que la capacidad máxima de adsorción se obtiene en el modelo de Langmuir; concuerda con lo obtenido por Torres & Zamudio (2018) con

biocarbones obtenidos a partir de hueso de la palma de aceite para la adsorción de Pb^{2+} , donde el modelo de Langmuir se ajustó bien los datos experimentales con un valor de 0,988 para muestras de 0,15 mm y 0,978 para muestras de 2 mm, también aplicó el modelo Freundlich que se ajustó estrechamente a los datos experimentales con valores de R^2 superiores a 0,98 para muestras de 0,15 y 2 mm; la cantidad máxima de Plomo adsorbido 0,286 y 0,383 mg/g para las muestras de 0,15 mm y 2 mm respectivamente.

Según las condiciones que rigen el modelo de Dubinin-Radushkevich se presenta un proceso de quimisorción en el cual la adsorción de Pb sobre el biocarbón, está limitado por la cubierta de la monocapa donde todos los sitios activos de la superficie son similares, sólo pueden apropiarse un átomo adsorbido y no hay interacciones contiguas entre ellos (Febrianto et al., 2009).

Adicionalmente, de la aplicación de la prueba de equilibrio, se obtuvo un valor de concentración final de 0,13 mg/l para adsorción de pb, la cual se inició con una concentración de 50 mg/l. Para formular la concentración inicial de plomo se ha tomado en consideración las características del agua del Río Tumbes, de acuerdo a dos Informes Técnicos de Monitoreo de la Calidad del Agua en el Río Tumbes elaborados por la Autoridad Nacional del Agua de los años 2018 y 2019 (Guerrero & Mera, 2018; Mera & Guerrero, 2019), donde se verificaron valores en el rango de 0,18 a 0,22 mg/l de concentración máxima de Pb. También, se replicaron los valores de pH similares a los encontrados en el río de manera natural.

Cinética de adsorción

En la figura 7 se muestran las curvas de ajuste de los modelos de Pseudo Primer Orden, Pseudo Segundo Orden y Elovich respectivamente para los datos de cinética de adsorción de Pb.

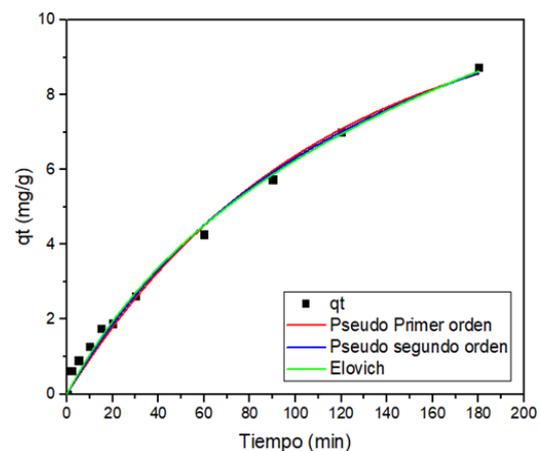


Figura 7. Ajuste de los modelos cinética de adsorción de Pb.

Se observa visiblemente que el fenómeno de adsorción es muy rápido durante los primeros 20 min, luego tiende a reducirse; sin embargo, el equilibrio no es alcanzado durante el último tiempo de exposición (180 min). Esto puede verse también influido por la concentración inicial de Pb que

puede afectar la difusión dentro de los poros del adsorbente y la interacción química o física entre las moléculas de adsorbato; además, se requiere quizá aplicar al experimento uno o dos tiempos adicionales de exposición del biocarbón con la solución

El modelo Elovich presento mejores resultados experimentales con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,994 y con un estadístico chi-cuadrado (X^2) de 0,038. Asimismo, los modelos de PFO y PSO también presentaron resultados experimentales que se ajustan a la adsorción de Pb, con coeficientes de correlación (R^2) de 0,990 y 0,992 y el estadístico chi-cuadrado (X^2) de 0,088 y 0,069 respectivamente.

De la aplicación de estos modelos; se obtiene que, el modelo no lineal de Elovich resulta ser el modelo que más se ajuste a la cinética de adsorción del Pb; lo que significaría 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). Finalmente, en la evaluación de la adsorción de cinética de Pb con CC-B, se obtuvo para los modelos de PFO y PSO capacidades de adsorción que va en un rango de 10 a 16 mg de Pb/g de biocarbón siendo estos valores mucho más alto que los encontrado por Torres & Zamudio (2018), quien obtuvo valores que van de 0,062 a 0,100 mg de Pb/g de biocarbón de cuesco de palma.

Respecto a la constante de velocidad de adsorción (K^2) para el modelo de PSO es de 0,004, resultando ser muy baja respecto a lo reportado por Torres & Zamudio (2018) con un valor de 7,683, esto debido a que el biocarbón de cuesco de palma presenta estructura mesoporosa. Por lo tanto, se entiende que los diferentes mecanismos de adsorción pueden influir en el proceso; es decir, la concentración inicial de Pb puede afectar la difusión dentro de los poros del adsorbente y la interacción química o física entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente (Cruz et al., 2019).

El crecimiento de microporos puede facilitar la adsorción física, mientras que el crecimiento de mesoporos puede promover la difusión de contaminantes para acelerar la cinética de adsorción (Yang et al., 2019). La estructura microporosa del biocarbón está bien desarrollada a altas temperaturas de pirólisis (500 °C o 600°C), y la interacción entre adsorbato y adsorbente se puede lograr mediante la fuerza de vander Waals (Cui et al., 2016). Sin embargo, la mayoría de los estudios han informado que es poco probable que la adsorción física sirva como un mecanismo significativo de absorción de metales pesados o metaloides (Zhang et al., 2020). En general, los mecanismos implicados en la adsorción de iones metálicos por el biocarbón preparado a partir de diferentes biomásas son muy diferentes (Zhang et al., 2020). Por lo tanto, el proceso de adsorción de esta investigación fue dominado por la adsorción química. Se ha descubierto que los materiales carbonosos son eficientes para eliminar NO_x, H₂S,

metales pesados, tintes y otros contaminantes del ambiente, con eficiencias de adsorción que alcanzan el 80% y eficiencias de degradación hasta el 99% (Gopinath et al., 2020).

En la Figura 8 se observa las imágenes FESEM de la muestra CC-B, después de la adsorción de iones metálicos para obtener rastros visuales de las áreas adsorbentes activas en la superficie del biocarbón. La comparación de imágenes SEM antes (Figura. 4) y después de la adsorción (Figura. 8) reveló la deposición del plomo y otros metales sobre las partículas del biocarbón. En particular, la adsorción del Pb se dio en los microporos, consiguiendo haber proporcionado canales para que el adsorbato alcance sitios activos y promuevan la adsorción rápida a fin de alcanzar el equilibrio. Sin embargo, autores como Aydin et al. (2008), encontraron que la deposición del plomo después de sus experimentos de adsorción se produjo en la zona de mesoporosa.

También, el análisis EDS después de la adsorción de Pb a 400 ppm (Figura 8a) y a 500 ppm (Figura 8b), se obtuvo valores de adsorción de 15 y 16 % en peso respectivamente, evidenciándose la adsorción del Pb, con del biocarbón CC-B.

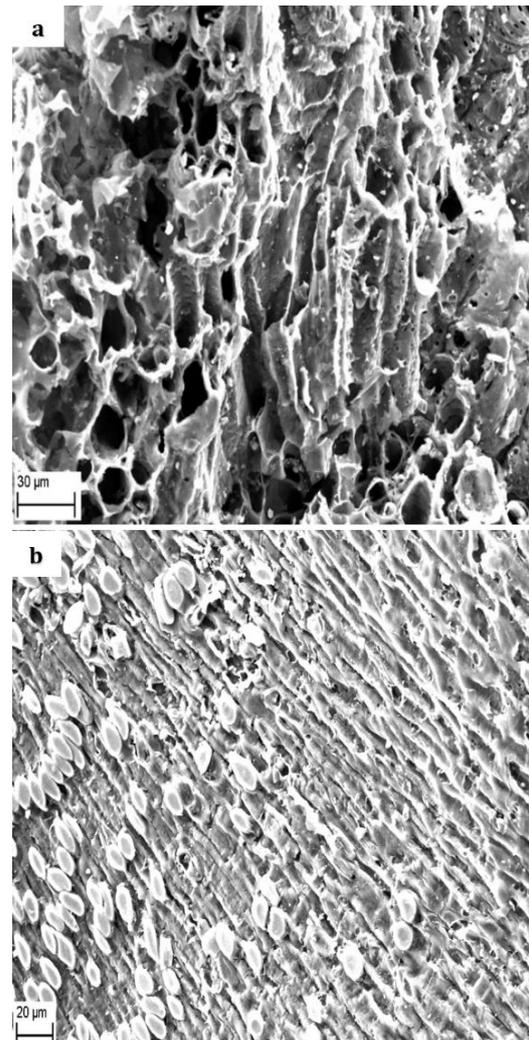


Figura. 8. FESEM del biocarbón después de la adsorción de Pb a 400 (a) y 500 (b) pp

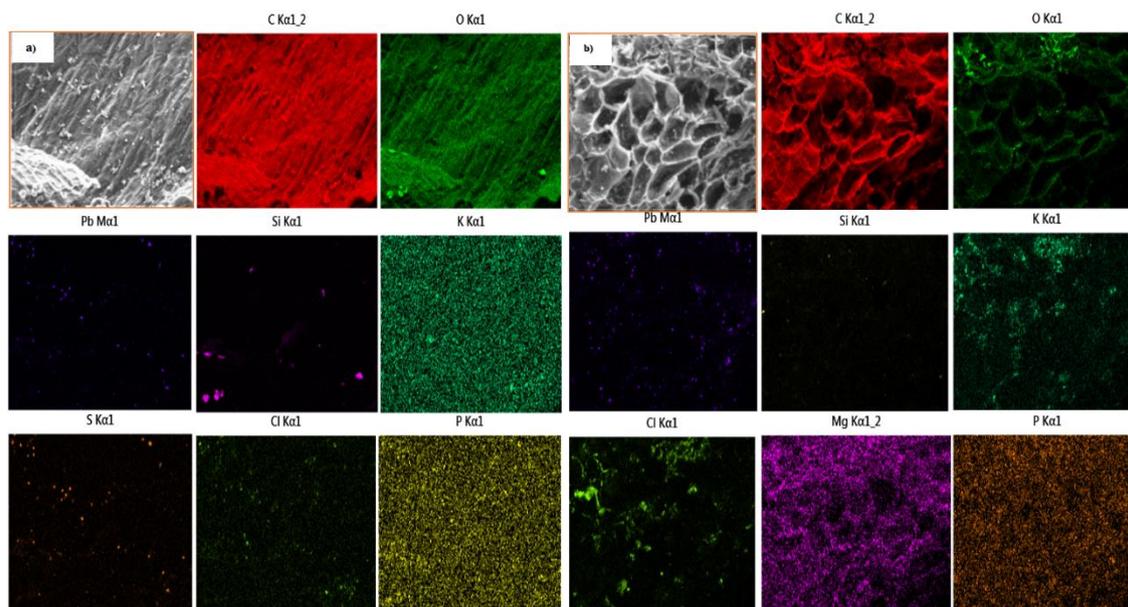


Figura 9. SEM y mapas puntos de análisis de rayos X (EDX) con código de color de biocarbón (CC-B), después de la adsorción de Pb a 400 (a) y 500 ppm (b).

Finalmente, en la Figura 9 se destaca la sección transversal (Figura 9a) y la estructura rugosa (Figura 9b) del biocarbón CC-B, mostrando los mapas elementales de C, O, Si, K, S, Cl, P, S, Mg y Pb, donde se evidencia la presencia de estos elementos en la superficie del material estudiado y la interrelación y que tienen en la adsorción del Pb. El compuesto de mayor abundancia es el C seguido

del O, esto es indudablemente por ser un compuesto de naturaleza carbonosa, los otros elementos están presentes en forma de trazas, que provendrían de la composición natural de la materia prima, impurezas aun presentes en la superficie del biocarbón, o residuos del agente usado para el lavado como el Cl. Además, se observa el Pb, elemento absorbido después de la prueba de equilibrio a 400 y 500 ppm.

CONCLUSIONES

El biocarbón basado en la coronta de maíz se obtuvo mediante pirolisis a 600 °C/2 h. Las propiedades texturales, morfológicas y estructurales fueron evaluadas para adaptar las condiciones de las pruebas de equilibrio y cinética a fin de mejorar las capacidades máximas de adsorción para Pb. La microestructura del biocarbón CC-B, tuvo presencia de sitios activos que facilitaron la adsorción de Pb. El efecto sobre la adsorción de Pb se probó en soluciones acuosas, donde los datos de equilibrio, se ajustan mejor al modelo de Dubinin-Radushkevich con un R^2 de 0,990 y una capacidad máxima de adsorción de

12,16 mg Pb/g de biocarbón. Asimismo, los datos de cinética, se ajustan mejor al modelo de Elovich con R^2 de 0,994; además, también se ajustan a los modelos de Pseudo Primer Orden y Pseudo Segundo Orden con R^2 de 0,990 y 0,992 y capacidades máximas de adsorción que va en un rango de 10 y 15 mg de Plomo/g de biocarbón respectivamente. Finalmente, en base los resultados de las pruebas de adsorción, queda claro que el biocarbón derivado de la coronta de maíz es un material con características potenciales a ser empleado en estudios futuros para el tratamiento de aguas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT)-CONCYTEC por el financiamiento del Círculo de Investigación: "Desarrollo de materiales y dispositivos para la aplicación de estrategias

renovables y medioambientales que permitan el suministro de energía y agua para una vivienda rural sostenible", a través del Convenio de Financiamiento N°024-2016-FONDECYT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 149(1), 249-262.

Agrafioti, E., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2014). Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from

rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 133, 309-314.

Aydın, H., Bulut, Y., & Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 87(1), 37-45.

- Azargohar, R., Nanda, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K., & Sutarro, R. (2014). Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*, 125, 90-100.
- Cardoen, D., Joshi, P., Diels, L., Sarma, P. M., & Pant, D. (2015). Agriculture biomass in India: Part 2. Post-harvest losses, cost and environmental impacts. *Resources, Conservation and Recycling*, 101, 143-153.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782-2799.
- Cruz, G. J. F., Mondal, D., Rimaycuna, J., Soukup, K., Gómez, M. M., Solís, J. L., & Lang, J. (2020). Agrorwaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103300.
- Cruz, J. F., Valdiviezo, G., Carrión, L., Rimaycuna, J., Ainassaari, K., Gómez, M. M., Solís, J. L., Keiski, R. L., & Cruz, G. J. F. (2019). Production and characterization of activated carbon based on coffee husk residue for phosphate removal in aqueous solutions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1173, 012007.
- Cui, X., Fang, S., Yao, Y., Li, T., Ni, Q., Yang, X., & He, Z. (2016). Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar. *Science of The Total Environment*, 562, 517-525.
- 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), 616-645.
- Gopinath, K. P., Vo, D.-V. N., Gnana Prakash, D., Adithya Joseph, A., Viswanathan, S., & Arun, J. (2020). Environmental applications of carbon-based materials: a review. *Environmental Chemistry Letters*.
- Guerrero, D., & Mera, A. (2018). *Resultados del segundo monitoreo participativo de la calidad de agua superficial de las Cuencas del Rio Tumbes y Zarumilla (Informe Técnico)*.
- Henao-Toro, H., Melo-Moreno, A. M., Chica, E. L., Pérez, J. F., & Rubio-Clemente, A. (2020). Aplicación del biocarbón como tecnología alternativa a los sistemas convencionales de tratamiento de aguas contaminadas. *INVESTIGACIÓN FORMATIVA EN INGENIERÍA, Cuarta Edición*, 31-43. (Medellín - Antioquia 2020)
- Herrera, E. L., Feijoo, C. Y., Alfaro, R., Solís, J. L., Gómez, M. M., Keiski, R. L., & Cruz, G. J. F. (2018). Producción de biocarbón a partir de biomasa residual y su uso en la germinación y crecimiento en vivero de *Capparis scabrida* (Sapote). *Scientia Agropecuaria*, 9, 569-577.
- Lavado Meza, C., Sun Kou, M. d. R., & Recuay Arana, N. (2012). Remoción de cromo (VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto *Revista de la Sociedad Química del Perú* 78, 14-26.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*.
- Li, Y., Ruan, G., Jililov, A. S., Tarkunde, Y. R., Fei, H., & Tour, J. M. (2016). Biochar as a renewable source for high-performance CO₂ sorbent. *Carbon*, 107, 344-351.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37(8), 1215-1221.
- Mahdi, Z., El Hanandeh, A., & Yu, Q. J. (2019). Preparation, characterization and application of surface modified biochar from date seed for improved lead, copper, and nickel removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103379.
- Mathubala, G., Devi, R. K., & Ramar, P. (2015). Biosorption of Thymol Blue from industrial wastewater using activated biochar from *Cynodon dactylon* plant leaves. *International Journal of ChemTech Research*, 7(7), 2894-2901.
- Mera, A., & Guerrero, D. A. (2019). *Actualización de Identificación de Fuentes de Contaminantes en la Cuenca Piloto Tumbes-Perú (Informe Técnico)*.
- Muñiz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin, G., Gonzalez-Sánchez, G., & Ballinas, M. L. (2009). Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials*, 165(1), 893-902.
- Novotny, E. H., Maia, C. M. B. d. F., Carvalho, M. T. d. M., & Madari, B. E. (2015). Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use—a critical review. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39(2), 321-344.
- Pirilä, M., Cruz, G. J. F., Ainassaari, K., Gomez, M. M., Matějová, L., & Keiski, R. L. (2017). Adsorption of As(V), Cd(II) and Pb(II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons. *Water Environment Research*, 89(9), 846-855.
- Puño, N. (2018). Plan de manejo ambiental del recurso hídrico de la cuenca del río Puyango Tumbes. *Revista Manglar*, 13(2), 53-61.
- Qin, C., Wang, H., Yuan, X., Xiong, T., Zhang, J., & Zhang, J. (2020). Understanding structure-performance correlation of biochar materials in environmental remediation and electrochemical devices. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122977.
- Rakotondrabe, F., Ndam Ngoupayou, J. R., Mfonka, Z., Rasolomanana, E. H., Nyangono Abolo, A. J., & Ako Ako, A. (2018). Water quality assessment in the Bétaré-Oya gold mining area (East-Cameroun): Multivariate Statistical Analysis approach. *Science of The Total Environment*, 610-611, 831-844.
- Rebolledo, A. E., López, G. P., Moreno, C. H., Collado, J. L., Alves, J. C., Pacheco, E. V., & Barra, J. D. E. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Revista terra latinoamericana*, 34(3), 367-382.
- Romero, J. R. (2017). *Eficiencia en la Inmovilización de Plomo en el Suelo Mediante la Aplicación de Cantidades de Biocarbón en el Distrito San Mateo, Lima* Universidad Cesar Vallejo.
- Sher, F., Iqbal, S. Z., Liu, H., Imran, M., & Snape, C. E. (2020). Thermal and kinetic analysis of diverse biomass fuels under different reaction environment: A way forward to renewable energy sources. *Energy Conversion and Management*, 203, 112266.
- Singanan, M., & Peters, E. (2013). Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 884-890.
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, 246, 34-47.
- 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.
- Torres, L. G., & Zamudio, A. M. (2018). *Evaluación de adsorción de Pb (II) en biocarbones obtenidos a partir de cuscote de la palma de aceite y su aplicación para remediación de aguas contaminadas* Universidad de Bogota Jorge Tadeo Lozano.
- Trakal, L., Vitková, M., Hudcová, B., Beesley, L., & Komárek, M. (2019). Chapter 7 - Biochar and Its Composites for Metal(Ioid) Removal From Aqueous Solutions. In Y. S. Ok, D. C. W. Tsang, N. Bolan, & J. M. Novak (Eds.), *Biochar from Biomass and Waste* (pp. 113-141). Elsevier.
- Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharaei, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.
- Vyavahare, G., Jadhav, P., Jadhav, J., Patil, R., Aware, C., Patil, D., Gophane, A., Yang, Y.-H., & Gurav, R. (2019). Strategies for crystal violet dye sorption on biochar derived from mango leaves and evaluation of residual dye toxicity. *Journal of Cleaner Production*, 207, 296-305.
- Xiao, P.-W., Meng, Q., Zhao, L., Li, J.-J., Wei, Z., & Han, B.-H. (2017). Biomass-derived flexible porous carbon materials and their applications in supercapacitor and gas adsorption. *Materials & Design*, 129, 164-172.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y., & Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 366, 608-621.
- Yao, D., Hu, Q., Wang, D., Yang, H., Wu, C., Wang, X., & Chen, H. (2016). Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support. *Bioresource Technology*, 216, 159-164.
- Zhang, A., Li, X., Xing, J., & Xu, G. (2020). Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104196.
- Zhang, H., Yu, F., Kang, W., & Shen, Q. (2015). Encapsulating selenium into macro-/micro-porous biochar-based framework for high-performance lithium-selenium batteries. *Carbon*, 95, 354-363.