

ESTUDIO DE MODIFICACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA DE BIOMASA (*Citrus sinensis* Y *Musa paradisiaca*) PARA LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN

Lesly Tejada Benítez¹
Candelaria Tejada Tovar²
Wilfredo Marimón Bolívar³
Ángel Villabona Ortiz⁴

Recibido el 16 de julio de 2013 y aprobado el 3 de febrero de 2014, actualizado el 9 junio de 2014

RESUMEN

Se estudia el efecto de las modificaciones a carbón activado y recubrimiento con quitosano de biomasa lignocelulósica obtenida de cáscaras de plátano y naranja, para la adsorción de Cr (VI). La caracterización de los grupos funcionales en las biomásas aptos para la adsorción se verificó mediante un análisis elemental (CHON) y espectroscopia de infrarrojo (IR), mientras que para los carbones activados se determinó su área superficial por medio de un análisis BET. El contenido de Cr (VI) en solución se midió mediante espectrofotometría UV-vis, usando el método de la difenilcarbazida. Los resultados mostraron una remoción de los iones de Cr (VI) de 66,6 y 93 ppm para las cáscaras de naranja y plátano respectivamente, los carbones activados removieron 85 y 95 ppm, mientras que las biomásas modificadas con quitosano presentaron una adsorción 61,24 y 88,2 ppm. Se observa que la cinética de adsorción fue mejor descrita por la ecuación de *Pseudo Segundo Orden*, y el efecto de competitividad bimetalica se vio afectada de mayor forma por iones de níquel, y en menor proporción por iones de plomo.

PALABRAS CLAVE

Adsorción, biomasa lignocelulósica, carbón activado, cromo hexavalente, quitosano.

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF BIOMASS (*Citrus sinensis* AND *Musa paradisiaca*) FOR THE ADSORPTION OF HEAVY METALS IN SOLUTION

ABSTRACT

The effect of changes to activated charcoal and chitosan coating of lignocellulosic biomass obtained from banana and orange peels for the absorption of Cr (VI) was studied. Characterization of the functional groups in the biomass suitable for the adsorption was monitored by elemental analysis (CHON) and infrared spectroscopy (IR), while for activated carbon surface area was determined by BET analysis. The Cr (VI) content in solution was measured by UV-vis spectrophotometer, using the diphenylcarbazine method. The results showed a removal of Cr (VI) ions of 66.6 and 93 ppm for orange peels and banana peels respectively; the activated carbons removed 85 and 95 ppm, while the modified biomasses with chitosan showed an adsorption of 61.24 and 88.2 ppm. It was observed that the adsorption kinetics was best described by the *Pseudo Second Order* equation, and the bimetallic competitiveness effect was affected more by nickel ions and to a lesser extent by lead ions.

KEY WORDS

Adsorption, lignocellulosic biomass, activated carbon, hexavalent chromium, chitosan.

INTRODUCCIÓN

El aumento en el desarrollo de las actividades industriales en el mundo ha derivado un problema ambiental asociado a sus efluentes residuales. Uno de los grupos de contaminantes contenidos en estos y que ha captado en mayor medida la atención de la comunidad ambiental son los metales pesados. Los metales pesados son potencialmente devastadores para el ambiente ya que contaminan el aire, el agua y la tierra, utilizados por las plantas y los demás eslabones de las cadenas tróficas, incluso para el ser humano en el cual se producen enfermedades letales por este tipo de contaminación (Lugo-Lugo et al., 2012; Shen et al., 2012; Yang et al., 2012).

El cromo es un metal pesado de la primera serie de metales de transición, a lo que debe sus principales propiedades químicas y bioquímicas. Entre ellas destacan que tiene varios estados de oxidación; los derivados de las valencias -2 y +2, que tienen poca importancia, el 0 el cual corresponde al cromo metálico, sin embargo los únicos compuestos de importancia biológica, son los derivados de los estados de oxidación +3 y +6. Especialmente el Cr (VI) representa la mayor amenaza, debido a sus efectos contaminantes, y genéticos (Medina, 2010; ATSDR, 2012).

La adsorción se convierte en una opción para la remediación de aguas contaminadas por metales pesados, debido a su sencillez, bajo costo, fácil ampliación, y sobre todo por ser capaz de eliminar sustancias de baja concentración (Hu et al., 2012).

Uno de los materiales más usados para la remoción de metales es el carbón activado, debido a su alta superficie específica, estabilidad química y durabilidad. La remoción de iones de Cr (VI) y otros metales de aguas ha sido reportada como eficiente mediante la preparación de carbón activado a partir de aserrín, cáscaras de arroz, fibra de coco, bagazo de caña, entre otros (Giri, Patel y Mandal, 2012).

Su utilización para la adsorción de metales pesados en gran medida se basa en la acidez de la superficie y la funcionalidad especial de la superficie, en donde los mecanismos de eliminación pueden comprender el intercambio de iones, interacción y la coordinación de grupos funcionales, aunque su preparación para utilizarse como adsorbente en algunos casos suele resultar un poco costosa (Ramachandra, Ahalya y Kanamadi, 2006; Hu et al., 2012). No obstante, la utilización de biomásas residuales para la preparación de carbones activados genera una disminución en el costo de preparación, al ser residuos agroindustriales con nulo o poco valor. Estas biomásas están compuestas por celulosa, hemicelulosa y lignina que son compuestos químicos con grupos funcionales que garantizan la adsorción de metales, su composición varía dependiendo del origen del material (Miretzky y Fernández, 2010).

Por su parte, el quitosano es también considerado como un adsorbente natural excelente para los iones de metal debido a la presencia de grupos amino (-NH₂) e hidroxilo (-OH).

Aydin y Aksoy (2009) tuvieron como objetivo determinar el conjunto de parámetros que conducían a la remoción máxima de Cr (VI) de aguas residuales, usando como material bioadsorbente el quitosano, el cual contenía un grado de desacetilación del 85%. Obtuvieron como resultado un pH óptimo por debajo de 3 y una dosis de adsorbente de 7g/L, lo cual permitió eliminar el 90% de Cr (VI) de soluciones a 55 mg/L de concentración inicial.

Zhou, Liu y Liu (2009) prepararon partículas de quitosano utilizando el método de emulsión inversa fase de dispersión y modificado con tiourea. Los resultados mostraron que la capacidad máxima de adsorción se encontró a un pH de 2,0, tanto para Pt (IV) y Pd (II).

Kousalya y Rajiv (2010) aplicaron formas modificadas de quitosano y lo utilizaron para eliminar el cromo de la fase acuosa y reportaron una capacidad de adsorción de 1298 mg/kg con un tiempo de contacto mínimo de 10 min.

Además, el quitosano tiene otras características útiles tales como ser policatiónico, no tóxico, biodegradable y antibacteriano (Wan, Teonga y Hanafiah, 2011; Nüket et al., 2012).

En este proyecto se estudiaron las capacidades de adsorción de iones metálicos de Cr (VI) por parte de carbones activados provenientes de cáscaras de naranja y plátano como también estas cáscaras modificadas con un recubrimiento de quitosano.

MATERIALES Y MÉTODO

Preparación de las biomásas lignocelulósicas

Los residuos lignocelulósicos fueron lavados con agua destilada a 60°C por 30 minutos, posteriormente se lavaron con 1,5 volumen de etanol de 70°, a 50°C por 30 minutos todo bajo una agitación de 100 rpm; esto se realizó con el fin de extraer partículas y polímeros de desecho. Posteriormente fueron secados a 90°C durante 24 horas. Luego la biomasa preparada se redujo de tamaño en un molino de cuchillas y tamizada para una selección de los tamaños de estudio (0,3 - 0,425 - 0,525 mm) (Anwar et al., 2010; Anandkumara y Mandal, 2011; Liang, Guo y Tian, 2011).

Preparación de carbones activados

La biomasa preparada anteriormente se preincineró hasta carbonizar en un horno a una velocidad de calentamiento de 15°C/min hasta alcanzar una temperatura de 400°C y luego mantenido en esas condiciones por una hora, con una atmósfera inerte de nitrógeno para evitar la formación de cenizas en el producto final. La biomasa preincinerada se activó añadiendo por cada gramo de carbón 1 ml de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%. Luego se realizó una segunda incineración en una mufla a una temperatura de 600°C, con una relación de 15°C/min con igual atmósfera inerte, este proceso se realizó por una hora. Para eliminar los excedentes de ácido se realizaron sucesivos lavados con agua

destilada seguido de una filtración, y secado a temperatura de 60°C (Al-Othman, Ali y Naushad, 2012; Lo et al., 2012).

Modificación de las biomásas con quitosano

Se adquirió el quitosano en su forma comercial grado práctico 85%. El quitosano fue sumergido en ácido acético con una relación 0,5% v/v, la mezcla se agitó mecánicamente a 150 rpm durante 24 h para formar un gel homogéneo. Posteriormente la biomasa fue sumergida en la proporción de dosis de gel (relación de quitosano y biomasa 1:5) y se agitó durante 12 h a 150 rpm. El complejo biomasa-quitosano/gel se lavó con agua y se secó. Este proceso se repitió por tres veces para formar una gruesa capa de quitosano en la biomasa. Las piedras revestidas se activaron y neutralizaron con un lavado de NaOH al 0,5% p/v durante 3 h. Las perlas de gel de quitosano se lavaron con agua ionizada y se secaron finalmente (Wan, Fatinathan y Yosop, 2011).

Caracterización de los adsorbentes

Una vez preparado el material bioadsorbente se procedió a la caracterización de los mismos. Esta caracterización consistió en determinar los elementos y compuestos orgánicos presentes en la cáscara de naranja y plátano por diferentes métodos analíticos. Se realizó una determinación de elementos CHON con el fin de garantizar la presencia de elementos propios de un material lignocelulósico (Carbono: AOAC 949,14, Hidrógeno: AOAC 949,14, Nitrógeno: AOA 984,13, Azufre: Digestión). Mientras que para la verificación de los grupos funcionales propios de la adsorción de metales pesados se realizó una Espectroscopia Infrarroja (IR) y de igual forma para la modificación con quitosano. La característica utilizada para la caracterización de los carbones fue la determinación del área superficial por medio de un análisis BET.

Estudios de adsorción

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en lotes usando 300 ml de 100 ppm de Cr (VI) en solución. Las condiciones de operación estudiadas fueron 3 niveles de pH (3, 4, 5) y tres niveles de concentración de adsorbente (2, 4, 6 g/L), dejando constantes el tiempo de contacto estándar de 60 minutos, concentración del adsorbato de 100 ppm, velocidad de agitación de 180 rpm y temperatura ambiente de 25°C. El análisis de la concentración final se realizó mediante el método de difenilcarbazida en un espectrofotómetro de UV-vis (Balasubramanian y Pugalenthi, 1999), y por absorción atómica (AA). Después de estos ensayos la capacidad de adsorción se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_e(\text{mg/g}) = \frac{V(C_0 - C_f)}{m} \quad (1)$$

Donde q_e es el equilibrio de adsorción de la capacidad (mg/g), C_0 y C_f son las concentraciones iniciales y el equilibrio (mg/l) de Cr (VI) en la solución, V es el volumen (l) de solución tomada y M es la masa (g) de adsorbente usado.

Teniendo en cuenta las condiciones favorables arrojadas por los ensayos para la adsorción de las cáscaras, se estudió la cinética y las isotermas de adsorción para las biomásas sin modificar, sobre los carbones activados y sobre las biomásas modificadas con quitosano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del adsorbente

La caracterización de las cáscaras de naranja y plátano consistió en la determinación del análisis elemental de la biomasa, el contenido de poder calorífico y azufre, la capacidad de intercambio catiónico, CIC, los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, y la determinación de algunos elementos metálicos (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización (CHON) cáscara de naranja y plátano

PARÁMETRO	CASCARA NARANJA	CASCARA PLÁTANO	MÉTODOS
Carbono, %	42,04	36,69	AOAC 949.14
Hidrógeno, %	5,44	3,98	AOAC 949.14
Nitrógeno, %	0,70	0,69	AOA 984.13 kjeldahl
Azufre, ppm	0,08	0,12	Digestión - nefelométrica
Cenizas, %	1,26	7,20	Termogavimetría
Pectina, %	10,98	2,84	Digestión ácida, termogravimetría
Lignina, %	6,51	18,11	Fotocolorimetría
Celulosa, %	13,08	20,90	Digestión - termogravimetría
Hemicelulosa, %	6,47	7,92	Digestión - termogravimetría

Igualmente como parte complementaria a la caracterización de la biomasa se realizó un análisis de iones, con la finalidad de establecer la cantidad en mg/g de cada ión presente en la biomasa y poder identificar posibles interferencias (Tabla 2).

Tabla 2. Determinación de iones presentes en la biomasa

PARÁMETROS	CASCARA NARANJA	CASCARA PLÁTANO	MÉTODO
Calcio, mg/g como Ca ²⁺	4,58	3,22	EAA
Sodio, mg/g como Na ⁺	0,51	1,25	EAA
Potasio, mg/g como K ⁺	4,34	25,11	EAA
Hierro, mg/g como Fe ²⁺	0,11	0,47	EAA
Cobre, mg/g como Cu ²⁺	0,61	0,55	EAA
Magnesio, mg/g como Mg ²⁺	1,00	1,33	EAA
Cromo, mg/g como Cr ³⁺	0,0004	0,00034	Horno de grafito

Caracterización espectro infrarrojo para cáscara de naranja

En la Figura 1 se muestran los espectros de infrarrojo para la cáscara de naranja antes y después del proceso de adsorción, respectivamente. El intenso pico a 3441 cm⁻¹, mostrado en el espectro antes del proceso, es un indicativo del estiramiento del grupo hidroxilo (3340-3600 cm⁻¹) perteneciente a vibraciones de los enlaces de celulosa, pectina, agua absorbida, hemicelulosa y lignina. Los picos alrededor de 1748,15 cm⁻¹ corresponden al estiramiento carbonilo C=O lo que indica la vibración del grupo carboxilo de la pectina, hemicelulosa y lignina. El pico de alrededor de 1444,43 cm⁻¹ se debe a la presencia de (C-H) alifáticos y aromáticos, grupos en el plano de deformación, vibraciones de enlaces metilo, metileno y grupo metoxi, y la intensa banda desde los 1333,24 cm⁻¹ hasta 1022 cm⁻¹ corresponde al grupo C-O de alcoholes y ácidos carboxílicos (Feng, Guo y Liang, 2009; Lu et al., 2009; Liang et al., 2011).

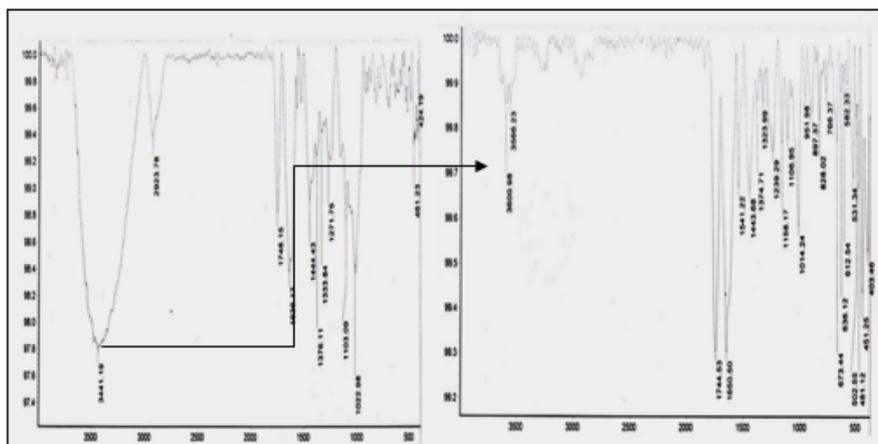


Figura 1. Espectrofotometría de infrarrojo de la cáscara de naranja antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de adsorción de Cr (VI).

Caracterización espectro infrarrojo para cáscara de plátano

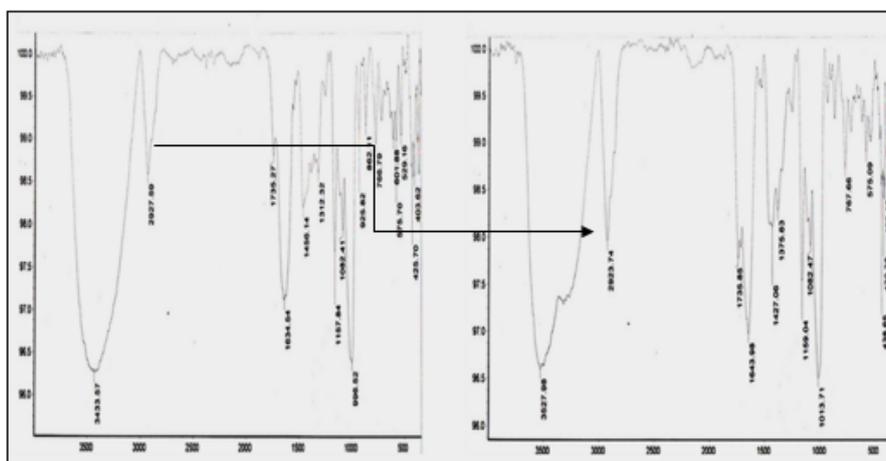


Figura 2. Espectrofotometría de infrarrojo de la cáscara de plátano antes y después del proceso de adsorción de Cr (VI).

De igual forma, la cáscara de plátano muestra la intensidad de picos en las longitudes de ondas 3400 y 1748 cm^{-1} correspondientes a los grupos hidroxilos de su composición química y los grupos carbonilos propias de una biomasa lignocelulósica.

Espectros de biomosas modificadas con quitosano

Los espectros infrarrojos (IR) de las biomosas modificadas con quitosano se muestran en las Figuras 3 y 4.

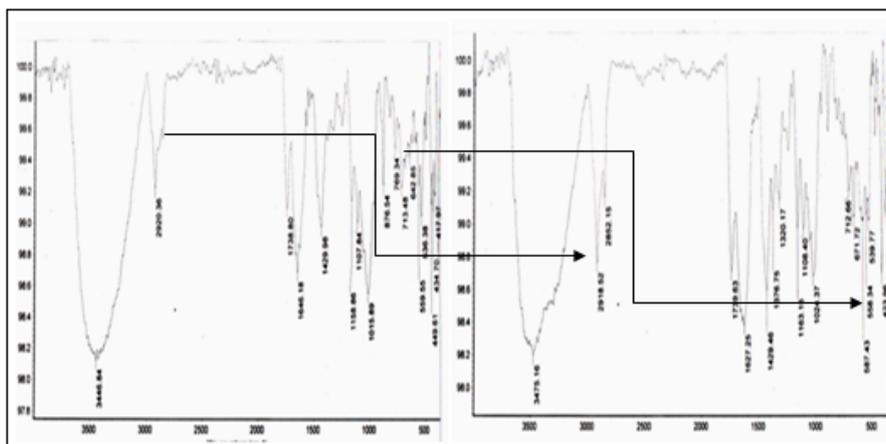


Figura 3. Espectrofotometría de infrarrojo de la cáscara de naranja con quitosano antes y después del proceso de adsorción de Cr (VI).

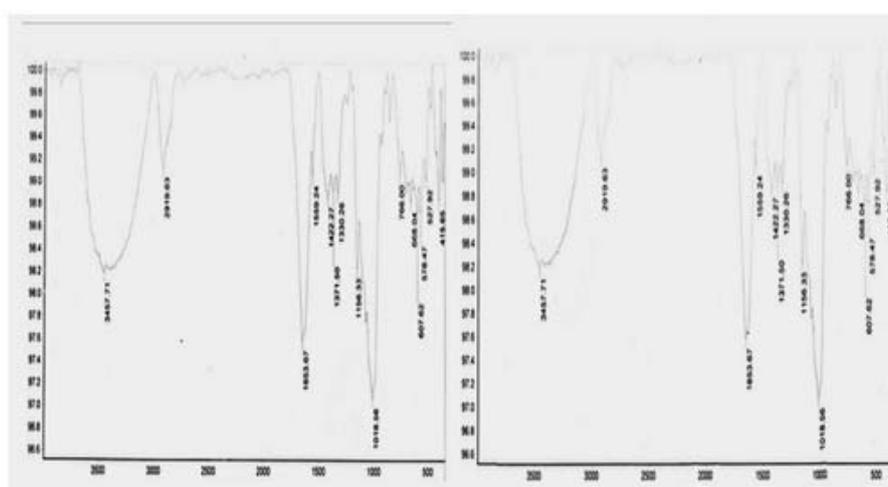


Figura 4. Espectrofotometría de infrarrojo de la cáscara de plátano modificada con quitosano antes y después del proceso de adsorción de Cr (VI).

En las Figuras 3 y 4 se puede observar que la superficie de la cáscara de naranja modificada con quitosano es más irregular que la de la cáscara de naranja sin modificar, lo que indica que el quitosano se ha adherido a la superficie de la cáscara de naranja química o físicamente. Después del proceso de adsorción se observa la participación de los grupos carboxilo para la adhesión de Cr (VI) a la superficie de la muestra, con un ligero cambio en el espectro, asimismo se corrobora la participación de los grupos amino con un cambio del pico de $1646,16\text{ cm}^{-1}$ a $1627,17\text{ cm}^{-1}$, lo cual indica que existe un desplazamiento del grupo para alojar al Cr (VI) dentro de la estructura de la muestra.

Se observa una variación en la banda de $3446,84\text{ cm}^{-1}$ (vibración O-H, N-H), este cambio de frecuencia puede ser atribuido a la interacción entre las moléculas de iones Cr (VI) con los grupos hidroxilo y los grupos amino presentes en la cáscara de naranja modificada con quitosano.

Se observan, también, variaciones en las bandas de la región $1738,80\text{--}1015,89\text{ cm}^{-1}$, y en las bandas de intensidades cercanas a 1034 cm^{-1} y a 600 cm^{-1} que son

asignadas al estiramiento de polisacáridos (tensiones C-O). Para las demás bandas no se hallaron cambios y estas pueden pertenecer a compuestos endógenos de la matriz analizada.

Al observar el ancho e intenso pico a 3441 cm^{-1} para la cáscara de naranja y $3446,84\text{ cm}^{-1}$ para la cáscara de naranja modificada con quitosano, se verifica que debido a la modificación con quitosano la cáscara de naranja recibe nuevos grupos funcionales.

Todo lo anterior implica que los grupos carboxilo, hidroxilo y amino, deben estar implicados en la retención de los iones Cr (VI), por parte de la cáscara de naranja y cáscara de naranja modificada con quitosano.

Respecto a la cáscara de plátano modificada con quitosano, se ven definidos los picos de absorción correspondientes al -NH en el pico alrededor de 3457 cm^{-1} , en el cual se evidencia el estiramiento de las vibraciones del enlace O-H de compuestos poliméricos como celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina; esto indica que en la etapa de modificación efectivamente se introdujo el quitosano a la estructura de la cáscara de plátano. El pico observado a 2919 cm^{-1} puede atribuirse a las vibraciones de enlaces C-H de los grupos -CH, -CH₂ y -CH₃. La intensidad de este pico se ve acentuada en el espectro señalando un aumento de estos grupos posiblemente debido al tratamiento aplicado. Las vibraciones alrededor de 1559 cm^{-1} pueden corresponder a grupos alifáticos y aromáticos.

Al comparar todos los espectros de los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción, se observa que todos estos picos muestran una considerable disminución en la intensidad y ancho de las bandas debido a una ligera variación en la frecuencia de adsorción, lo cual podría atribuirse a la unión de los iones Cr (VI) con los diferentes grupos presentes en el bioadsorbente impidiendo la vibración de los mismos. Los espectros FTIR de las cáscaras originales y de las cáscaras después del proceso de adsorción revelaron que el pico del grupo funcional carboxilo cambió significativamente de los grupos $1636,17\text{ cm}^{-1}$ a $1650,50\text{ cm}^{-1}$. Este cambio en el número de onda corresponde a un cambio en la energía de unión del grupo funcional, lo que indica que el patrón de unión de grupos carboxilo cambio después de la biosorción. Por lo tanto, se confirma la participación de grupos de ácido carboxílico en la unión de los iones de Cr (VI) con las biomásas.

Análisis de carbones activados

Para los análisis BET del carbón activado se tomó en cuenta la medición de cantidades adsorbidas y presiones relativas, se consiguió una correlación que arrojará una descripción de la superficie de adsorción del carbón. A partir de estos datos se determina el valor de la superficie específica (S_{BET}), representando $p/(p^{\circ}-p)V_{\text{ads}}$ frente a p/p° (Guzmán, 2007; Giraldo, García y Moreno, 2008).

El área superficial BET obtenida para los carbones activados a partir de la cáscara de naranja y plátano fueron de $133,58\pm 0,96\text{ m}^2/\text{g}$ y $123,28\pm 0,0053\text{ m}^2/\text{g}$. Estos valores obtenidos son bajos en comparación a otros carbones activados de otras biomásas como el coco que muestran un área superficial promedio de $800\text{ m}^2/\text{g}$ (Céspedes, Valencia y Díaz, 2007; Jinhui, Kunbin y Hongying, 2010).

Efecto de las variables en la adsorción

En las Figuras 5, 6 y 7 se observa el valor medio del porcentaje de ion metálico adsorbido por las cáscaras de naranja a diferentes valores de pH (3, 4, 5) y para los 3 tipos de tamaños usados. En ellas, en concenrdancia con las figuras, se aprecia que la capacidad de adsorción de Cr (VI), por parte del material bioadsorbente, está fuertemente influenciada por el pH, siguiendo un comportamiento correspondiente a un aumento del porcentaje de adsorción del biomaterial, a medida que disminuye el pH.

Lo anterior muestra que la influencia del pH es muy importante debido al mecanismo de adsorción. Un pH bajo hace que la superficie del biomaterial cargado positivamente como grupos amino y carboxilo se conviertan en grupos protonados, llevando un incremento en la tasa de eliminación en fase acuosa de iones Cr (VI).

Es importante señalar que los protones y electrones (suministrados por los grupos donadores de electrones en el biomaterial) son necesarios para la reducción de Cr (VI) a Cr (III), y que los grupos carboxilo propios de las biomásas son los responsables de captar los iones metálicos de la soluciones para que los grupos hidroxilo realicen la reducción de Cr (VI) a Cr (III), formándose un complejo que no deje escapar al metal nuevamente a la solución.

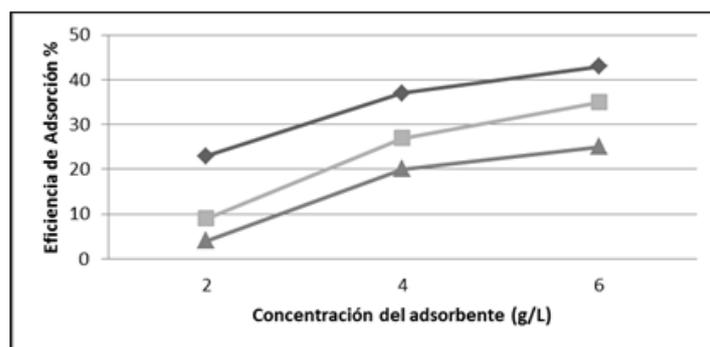


Figura 5. Influencia de la concentración del adsorbente (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja para un tamaño de 0,325 mm. (◆ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

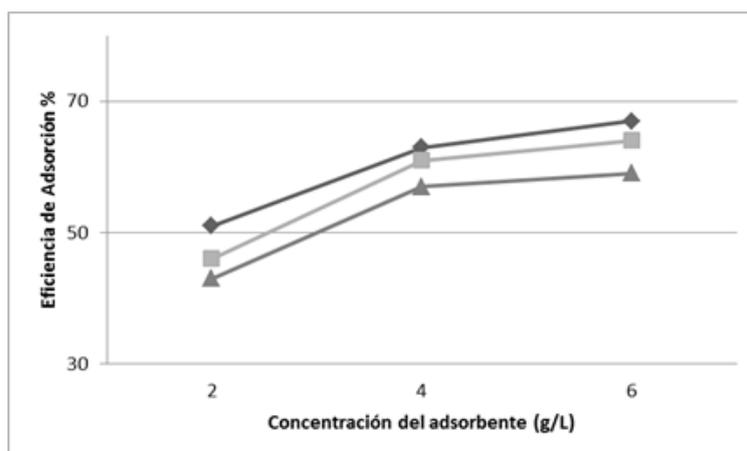


Figura 6. Influencia de la relación (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja para un tamaño de 0,425 mm. (◆ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

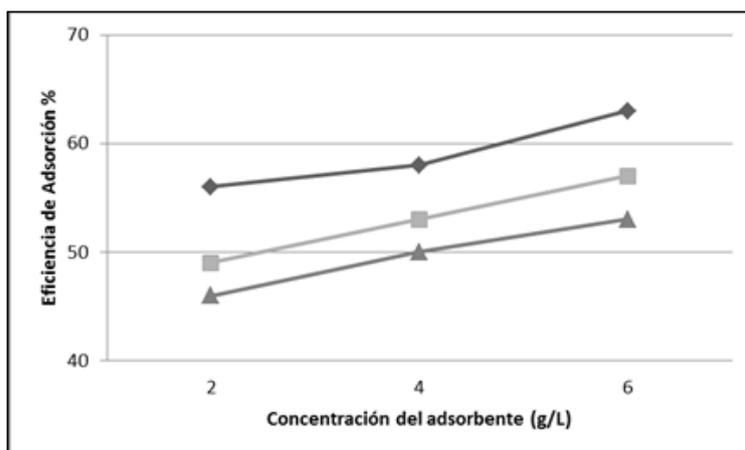


Figura 7. Influencia de la relación (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja para un tamaño de 0,5 mm. (♦ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

En las Figuras 8, 9 y 10 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la masa de cáscaras de plátano con respecto al volumen de fase acuosa. Se observa que en todos los casos la cantidad de metal adsorbido aumenta rápidamente al aumentar la relación sólido/líquido hasta una relación de 6 g/L.

Con relación a la influencia del tamaño de partícula, en ambas biomásas se puede observar una mejor adsorción para un tamaño de 0,425 mm. Se concluye que el tamaño de las partículas del material adsorbente influye en la adsorción, debido a que esta tiene lugar fundamentalmente en las paredes de las partículas. Por tal motivo al disminuir el tamaño de las partículas, el número de centros activos por unidad se incrementa, al igual que la capacidad de adsorción de iones de Cr (VI).

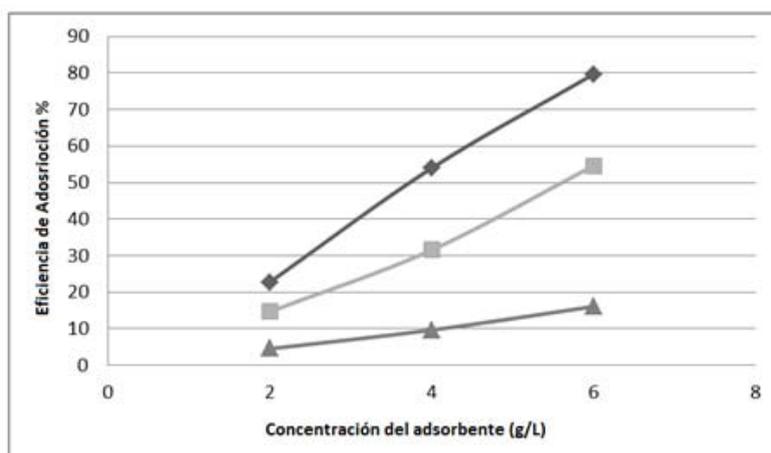


Figura 8. Influencia de la relación (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de plátano para un tamaño de 0,325 mm. (♦ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

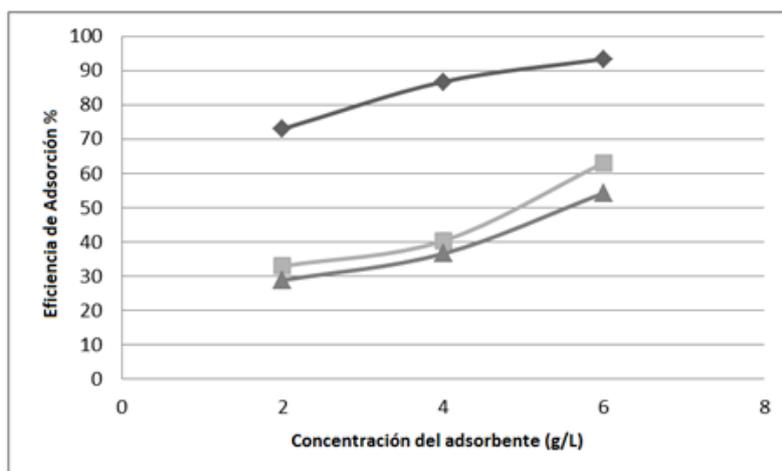


Figura 9. Influencia de la relación (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de plátano para un tamaño de 0,425 mm. (◆ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

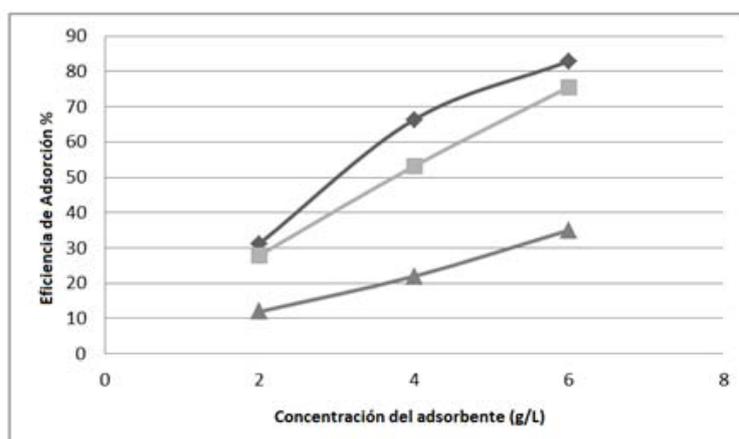


Figura 10. Influencia de la relación (g/L) en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de plátano para un tamaño de 0,5 mm. (◆ -pH3, ■ -pH4, Δ -pH5).

Cinéticas de adsorción

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción. La capacidad de adsorción de iones de Cr (VI) fue estudiada como función del tiempo y así establecer un tiempo de contacto óptimo de adsorción de Cr (VI) sobre las biomásas lignocelulósicas y carbones activados.

Las Figuras 11 y 12 revelan que el potencial de remoción tiene un comportamiento de aumento rápido al comienzo de la operación. Esto es probablemente debido a la mayor área de la superficie de los adsorbentes disponible en principio para la adsorción de los iones metálicos. Como la superficie de los sitios de adsorción se agota, la tasa de adsorción se controla por la tasa en la que el adsorbato se transporta desde el exterior a los sitios interiores de las partículas adsorbentes. Los resultados de tiempo de equilibrio muestran que este se alcanzó en 2 horas, ya que después de este tiempo no se obtiene mayor variación.

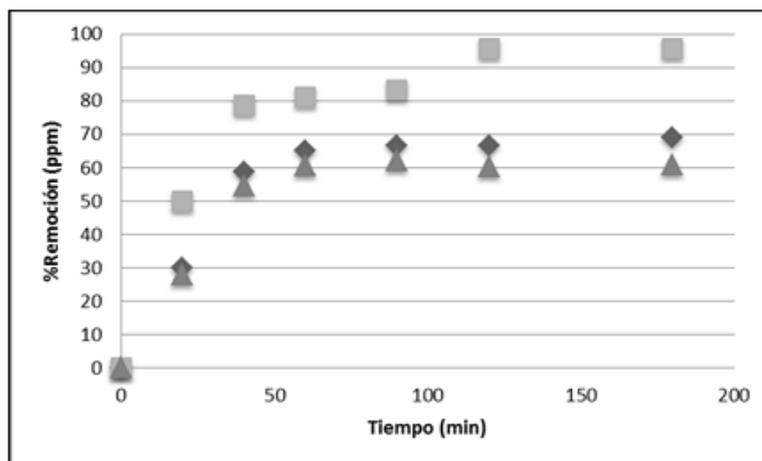


Figura 11. Comportamiento de eficiencia de adsorción para cáscara de naranja y sus modificaciones. (♦ naranja sin modificar, ■ carbón activado, Δ modificación con quitosano).

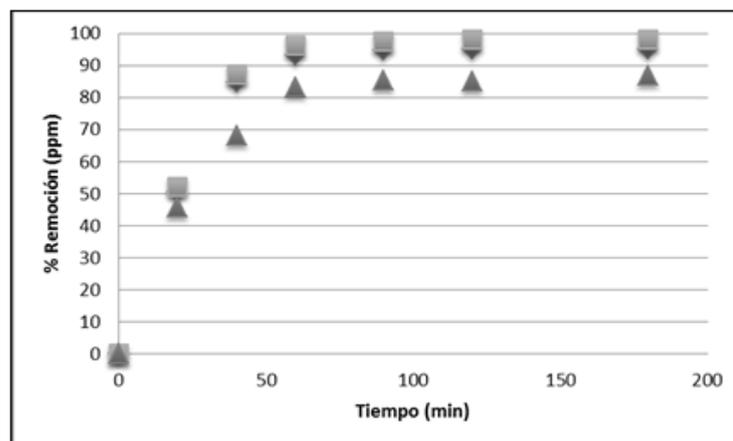


Figura 12. Comportamiento de eficiencia de adsorción en función del tiempo para cáscara de plátano y sus modificaciones. (♦ plátano sin modificar, ■ carbón activado, Δ modificación con quitosano).

Se observa que la modificación a carbones activados mejora el fenómeno de adsorción de iones metálicos. Esta diferencia se nota de mejor forma en el carbón activado de naranja con respecto a la adsorción con la cáscara sin modificar, mientras que en el carbón activado de plátano la diferencia no es significativa. Por otro lado, la modificación con recubrimiento de quitosano no favoreció el fenómeno de adsorción sino que por el contrario hubo una disminución promedio del 8%. Esto puede deberse a que los radicales libres de la molécula de quitosano (amino) no son tan afines a los iones de cromo como los carboxilos y C=C de las biomásas y carbones activados respectivamente (Zeng et al., 2011).

Bajo esta condición de tiempo de equilibrio encontrada se hizo el estudio de cinética de adsorción. Con el fin de determinar un modelo cinético adecuado la adsorción se evaluó en cuatro ecuaciones cinéticas las cuales se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Modelos cinéticos utilizados

Modelo cinético	EXPRESIÓN MATEMÁTICA
<i>Pseudo Primer Orden</i>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
<i>Pseudo Segundo Orden</i>	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e}\right) + (t/q_e)}$
<i>Modelo Elovich</i>	$q_t = \frac{1}{\beta} \log(\alpha, \beta) + \frac{1}{\beta} \log(t)$
<i>Difusión Intraparticul ar</i>	$q_t = k \cdot \sqrt{t}$

Donde K_1 , es la constante de Pseudo Primer Orden (min^{-1}), k_2 es la constante cinética de Pseudo Segundo Orden ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), α constante de la ecuación de Elovich ($\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$); β exponente en la ecuación de Elovich (g/mg), k la constante de difusión, q_e capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g) y q_t capacidad de adsorción en el tiempo medido (mg/g) (Pinzón y Vera, 2009; Dotto y Pinto, 2011).

Tabla 4. Parámetros de los modelos cinéticos evaluados

Modelo/ Biomasa	Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden			Elovich			Difusión Intraparticul ar	
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2	β (mg/g.min)	E (mg/g)	R^2	K_1 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)	R^2
Naranja	16,21	-0,05	0,66	16,66	0,0202	0,99	$1,159 \times 10^2$	1,3192	0,743	0,149	0,642
Carbón naranja	16,36	0,025	0,87	19,69	0,0014	0,92	22,82	0,17	0,96	0,46	0,92
Naranja quitosano	15,8	0,051	0,80	15,24	0,004	0,99	14,295	0,421	0,782	0,47	0,689
Plátano	16,36	0,025	0,94	18,49	0,002	0,96	20,82	0,15	0,936	0,46	0,92
Carbón plátano	16,37	0,025	0,89	19,69	0,0014	0,92	22,82	0,16	0,96	0,46	0,92
Plátano quitosano	15,85	0,0208	0,86	16,39	0,0146	0,93	18,25	0,13	0,925	0,38	0,88

Así los datos experimentales fueron correlacionados con cada uno de los modelos ajustándolos por regresiones no lineales a través de Excel Solver, obteniendo cada uno de los parámetros descritos anteriormente para cada uno de los modelos, lo cuales se presentan en la **Tabla 4**.

En la **Tabla 4** se muestra que la ecuación de Pseudo Segundo Orden explica de mejor forma el fenómeno de adsorción para la cáscara de naranja y plátano de modo que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa, que en el caso de la cáscara de naranja y plátano serían los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo. Para sus respectivas modificaciones a carbones activados se explica el fenómeno por la cinética de Elovich que explica una quimiadsorción con centros activos heterogéneos, que referido a los carbones activados son los enlaces π - π insaturados y los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno provenientes de la activación química (Yang, 2003).

Los valores obtenidos en el estudio se compararon con otros materiales de la región Caribe colombiana (**Tabla 5**) y se ve que los potenciales de adsorción (Q_{MAX}) de la cáscara de naranja y plátano alcanzaron los 16,66 y 18,48 mg/g respectivamente sin modificación. Estos resultan ser muy favorables ya que en el

presente estudio se realizó a valores de pH superiores a los mostrados en la **Tabla 4**, además por el favorecimiento de la protonización de los iones a pH más bajo, los potenciales tenderían a aumentar si se trabaja a valores de 2 unidades de pH. El salvado de trigo y la concha del coco poseen potenciales superiores pero su procesamiento para uso como adsorbente debería ser considerado dadas las características de dureza de estas biomásas.

Tabla 5. Potencial de adsorción de cromo hexavalente de materiales estudiados. (Miretzky y Fernández, 2010).

Material	Q_{max} (mg g ⁻¹)	pH óptimo
Bagazo caña de azúcar	13,40	2,0
Salvado de trigo	35,00	2,1
Concha de coco	29,00	2,0
Haya de aserrín	16,13	1,0
Concha del almendra	10,61	2,0
Concha de nuez	2,28	4,0
Mazorca del maíz	13,80	1,5

Isotermas de adsorción

Se estudió el efecto que tiene la concentración inicial de la solución en la capacidad de adsorción en el rango de 20 ppm a 100 ppm.

Para esto se aplicaron las isotermas de adsorción (ver **Tabla 5**), que tienen como función describir una relación analítica que correlaciona la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfase con la concentración de este componente en el seno de la fase.

Tabla 6. Isotermas de adsorción utilizadas

ISORTERMA	EXPRESION MATEMATICA
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$
Freundlich	$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$
Temkin	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$
Halsey	$\ln q_e = \left(\frac{1}{n} \ln K_h\right) - \frac{1}{n} \ln \left(\frac{1}{C_e}\right)$

Donde q_e es la cantidad de material sorbido por especificadas cantidades de adsorbente (mmol/g), C la concentración de equilibrio (mmol l⁻¹), q_m la cantidad de metal o contaminante necesario para formar un monocapa en la superficie (mmol g⁻¹), K_L la constante de equilibrio de Langmuir, K_h es la constante de Halsey y K_F la constante de equilibrio de Freundlich, N es el exponente de cada ecuación característica (Elangovan, Philip y Chandraraj, 2008; Ghosh, 2009; Saha et al., 2010).

Tabla 7. Parámetros de isotermas de adsorción utilizadas

	Langmuir			Freundlich			Temkin			Halsey		
	q_m	K_L	R^2	K_F	N	R^2	A	B	R^2	K_h	M	R^2
Naranja	354,6	0,00269	0,992	1,38	0,757	0,974	2,640	1,752	0,9285	12,923	0,339	0,9747
Carbon Naranja	373,7	0,009	0,947	2,43	0,355	0,987	0,576	16,1	0,99	1,958	0,856	0,79
Naranja - quitosano	254,7	0,005	0,872	1,15	0,775	0,935	2,87	1,15	0,98	13,87	1,06	0,65
Plátano	371,7	0,0085	0,972	2,21	0,802	0,998	0,596	14,78	0,999	10,44	1,48	0,87
Carbon plátano	394,2	0,0085	0,959	2,23	0,769	0,989	0,585	16,36	0,997	1,858	0,769	0,6643
Plátano - quitosano	305,8	0,0064	0,65	1,85	0,797	0,923	1,356	8,56	0,98	47,66	0,603	0,968

En la Tabla 6 se observa el ajuste de los datos experimentales a las isotermas, se concluye que la isoterma que mejor describe la adsorción de Cr (VI) en cáscaras de naranja y de plátano es la de Langmuir.

Esto indica que la superficie del adsorbente es uniforme, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes, las moléculas adsorbidas no interaccionan, la adsorción se produce a través del mismo mecanismo y que en la máxima adsorción solo se forma una monocapa donde las moléculas de adsorbato no se depositan sobre otras ya adsorbidas.

Por otra parte, en los carbones activados y la biomasa cubierta con quitosano se ajustó más a la isoterma de Temkin, este es un ajuste de la isoterma de Langmuir pero teniendo en cuenta la disminución de la entalpía molar de adsorción cuando se está aumentando el grado de recubrimiento (Yang, 2003; Lazo et al., 2008).

Adsorción competitiva de metales y aplicación en aguas industriales

Con el fin de analizar el comportamiento de adsorción del Cr (VI) en mezclas binarias de iones metálicos y mezclas múltiples, ya que por lo general en los efluentes industriales el cromo no se encuentra solo sino en algunas mezclas de metales, se analizó su comportamiento con iones de plomo, níquel y cobre.

Las concentraciones iniciales de todos los metales fueron de 100 ppm. De las mediciones hechas se determinó la cantidad de metal residual que había en cada mezcla binaria con el Cr (VI), los resultados se muestran en la Figura 13.

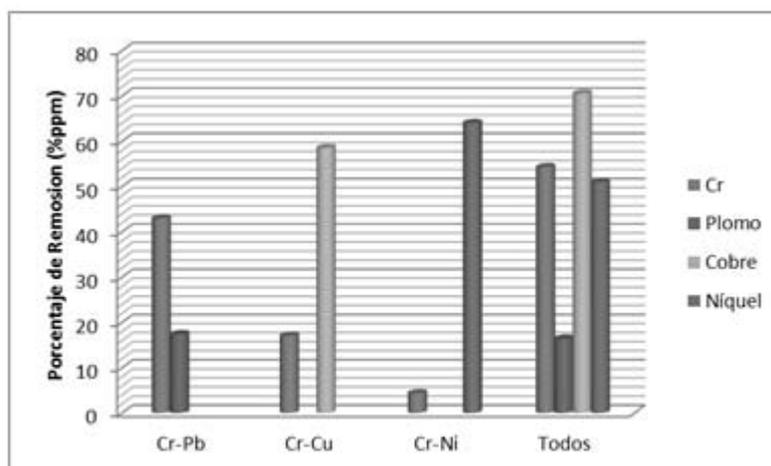


Figura 13. Comportamiento de Cr (VI) en soluciones binarias.

Se observa una notoria disminución en el potencial de adsorción de Cr (VI) cuando este se encuentra en presencia de iones de plomo (pasa de una remoción del 98% cuando se realizó el estudio de carbón de plátano con solo Cr (VI) a una de 42,9%) pero se ve compensado con una adsorción de los iones de plomo de 82,6%, mientras que para mezclas binarias del Cr (VI) con el cobre y el níquel se obtuvo una remoción de 17 ppm y 4,35 ppm, para ambos casos la adsorción no es eficaz. Cuando se da la mezcla multimetálica el potencial de adsorción del Cr (VI) pasa de un 98% de remoción a un 54%.

Conforme a la aplicación en efluentes industriales reales se tomó una muestra de una industria de la Zona de Mamonal (Cartagena) en la cual sus efluentes son ricos en Cr (VI). La muestra tenía una concentración inicial del metal de 1636 ppm, las pruebas de adsorción fueron realizadas a un tiempo de adsorción de 1 hora con carbón activado de plátano, a pH de 3 y relación biomasa/metal de 6 g/L. Los resultados de este ensayo mostraron una reducción a 581 ppm de Cr (VI), mostrando así una efectividad del 65,4%.

CONCLUSIONES

- El estudio describió la adsorción de iones de Cr (VI) sobre cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). Las condiciones de adsorción más favorables para este proceso se dieron a un valor de pH 3 y un tamaño de partícula de adsorbente de 0,425 mm. Del estudio de cinética de adsorción se pudo comprobar que tanto la cáscara de naranja como la de plátano tienen 2 centros activos de adsorción que serían los grupos hidroxilo y carbonilo, esto descrito mediante la correlación de Pseudo Segundo Orden.
- De igual forma se puede ver que la isoterma de Langmuir es la que mejor describe la interacción de los metales en los centros activos para las biomásas sin modificar por solo poseer un espacio en la superficie del adsorbente y no existir una superposición de iones metálicos.
- La adsorción sobre los carbones activados provenientes de estas biomásas mejora el potencial de adsorción y su mecanismo de adsorción es mejor explicado por la isoterma de Temkin que tiene en cuenta la disminución de la entalpía molar a medida que transcurre el proceso, mientras que la modificación física con recubrimiento de quitosano desfavoreció el fenómeno ya que sus radicales aminos no fueron tan afines a los iones de Cr (VI).
- Cuando se tienen sistemas bimetálicos el potencial de adsorción de Cr (VI) se ve reducido en gran manera si se trata de iones de níquel y cobre, mientras que con el plomo la reducción fue moderada (43% ppm), esta situación puede deberse a la afinidad de los grupos funcionales que participan en la adsorción del Cr (VI) por los iones de níquel y cobre. De igual forma, para soluciones multimetálicas el potencial de remoción se redujo en un 40% ppm pero con una adsorción moderada de los otros metales.

REFERENCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2012). *Toxicological profile for Chromium*. Atlanta, GA: U.S. Recuperado de <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=62&tid=17>

- Al-Othman, Z.A., Ali, R. y Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 184(1), 238-247.
- Anandkumara, J. y Mandal, B. (2011). Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1088-1096.
- Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M., Dar, A. y Anwar, S. (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101, 1752-1755.
- Aydin, A. y Aksoy, N. (2009). Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151, 188-194.
- Balasubramanian, S. y Pugalenti, V. (1999). Determination of total chromium in tannery waste water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV-visible spectrophotometric methods. *Talanta*, 50, 457-467.
- Céspedes, N., Valencia, J. y Díaz, J. (2007). Remoción de cromo VI de soluciones acuosas por adsorción sobre carbones activados modificados. *Rev. Colomb. Quim.*, 36(3).
- Dotto, G.L. y Pinto, L.A.A. (2011). Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84(11), 231-238.
- Elangovan, R., Philip, L. y Chandraraj, K. (2008). Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*). *Chem. Eng. J.*, 141, 99-111.
- Feng, N., Guo, X. y Liang, S. (2009). Adsorption study of copper(II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 1286-1292.
- Ghosh, P.K. (2009). Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 116-122.
- Giraldo L., García, V. y Moreno, J. (2008). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista Universidad de los Andes*, 27, 7-16.
- Giri, A.K., Patel, R. y Mandal, S. (2012). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by Eichhorniacrassipes root biomass-derived activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 71-81.
- Guzmán, M. (2007). *Contaminación de suelos y aguas*. Ed. Universidad de Sevilla, Vol 74, 68-70.
- Hu, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L. y Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317-331.
- Jinhui, P., Kunbin, Y. y Hongying, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology*, 101(15), 6163-6169.
- Kousalya, G.N. y Rajiv, G. (2010). Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 47, 308-315.
- Lazo, J., Navarro, A., Sun-Kou, M.R. y Llanos, B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev Soc Quím Perú*, 74(1), 3-19.
- Liang, S., Guo, X. y Tian, Q. (2011). Adsorption of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions by sulfured orange peel. *Desalination*, 275(1-3), 212-216.

- Lo, S.F., Wang, S.Y., Tsai, M.J. y Lin, L.D. (2012). Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(9), 1397-1406.
- Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F. y Shao, W. (2009). Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 145-152.
- Lugo-Lugo, V., Barrera-Díaz, C., Ureña-Núñez, F., Bilyeud, B. y Linares-Hernández, I. (2012). Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. *Journal of Environmental Management*, 112, 120-127.
- Medina C. (2010). *Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con cromo*. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3153/1/54347-1.pdf>
- Miretzky, P. y Fernández, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19.
- Nüket, V., Dinçer, A., Becerik, S., Aydemir, T. y Çelik, A. (2012). Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 197, 379-386.
- Pinzón, M.L. y Vera, L.E. (2009). Kinetic modeling biosorption of Cr(III) using orange shell. *Dyna*, 76(160), 95-106.
- Ramachandra, T., Ahalya, N. y Kanamadi, R. (2006). *Biosorption: Techniques and Mechanisms*. CES Technical Report 110.
- Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S. y Kumar, I. (2010). Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 874-882.
- Shen, H., Pan, S., Zhang, Y., Huang, X. y Gong, H. (2012). A new insight on the adsorption mechanism of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymers in Cu(II), Cr(VI) co-existing water system. *Chemical Engineering Journal*, 183, 180-191.
- Wan, W.S., Fatinathan, S. y Yosop, N.A. (2011). Isotherm and kinetic studies on the adsorption of humic acid onto chitosan-H₂SO₄ beads. *Desalination*, 272(1-3), 293-300.
- Wan, W.S., Teonga, L.C. y Hanafiah, M.A.K.M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456.
- Yang, R. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Canada: Ed. John Wiley & Sons, Inc. Cap. 5.
- Yang, Y., Chen, F., Zhang, L., Liu, J., Wu, S. y Kang, M. (2012). Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*, 64(9), 1947-1955.
- Zeng, Z., Zhang, Y., Zhao, W. y Zhang, J. (2011). Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(20), 4771-4775.
- Zhou, L., Liu, J. y Liu, Z. (2009). Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 439-446.

-
1. Docente de planta del programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena. Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Colombia. Magíster en Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de

- Bolívar. Candidata a Doctora en Toxicología Ambiental, Universidad de Cartagena. Docente del grupo de investigación GIPIQ, línea de investigación en tratamiento de aguas residuales industriales. Ingeniera Química, Universidad Industrial de Santander. Colombia. lpbenitez@gmail.com
2. Docente de planta del programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena. Magíster en Educación, Universidad del Norte. Candidata a Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad de Cartagena. Especialista en Química Analítica, Universidad de Cartagena. Ingeniera Química, Universidad Industrial de Santander. Docente del grupo de investigación GIPIQ, línea de investigación en tratamiento de aguas residuales industriales. Colombia. candelariatejada@yahoo.com
 3. Joven investigador Universidad de Cartagena-Colciencias. Ingeniero Químico, Universidad de Cartagena. Adscrito al grupo de investigación GIPIQ. Colombia. willy_ingeniero@hotmail.com
 4. Docente de planta del programa de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena. Candidato a Magíster en Ingeniería Ambiental, Universidad de Cartagena. Especialista en Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Universidad de Cartagena. Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander. Docente del grupo de investigación GIPIQ, línea de investigación en tratamiento de aguas residuales industriales. Colombia. angelvillabona@yahoo.es
-

Para citar este artículo: Tejada-Benítez, L., Tejada-Tovar, C., Marimón-Bolívar, W., Villabona-Ortiz, A. (2014). Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Revista Luna Azul*, 39, 124-142. Recuperado de <http://lunazul.ucaldas.edu.co/index.php?option=content&task=view&id=951>