

Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomásas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo

Adsorption kinetics of Cr (VI) using chemically modified residual biomass in batch and continuous systems

Cinética de adsorção de Cr (VI) a partir da biomassa residual quimicamente modificados em sistemas de grupo e contínuas

Candelaria Tejada Tovar^{*}; Angel Villabona Ortiz; Erika Ruiz Paternina

Programa de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Cartagena.
Av del consulado # Calle 30 No. 48-152, Cartagena, Bolívar.

*ctejadatt@gmail.com

Fecha Recepción: 6 de julio de 2014
Fecha Aceptación: 14 de enero de 2015

Resumen

Se estudia la adsorción de Cr (VI) a partir de biomasa residual: bagazo de palma y cáscaras de ñame, además se estudia la modificación con ácido cítrico de las biomásas. La determinación del metal en solución fue llevada a cabo usando el método de la 1,5-difenilcarbazida. Del análisis FTIR se encontró que los grupos hidroxilo y carbonilo presentes en los adsorbentes son los de mayor contribución al proceso de remoción. Además, la modificación mejora la eficiencia del metal de acuerdo con la isoterma de Langmuir de 13 a 4mg/g para el bagazo de palma, y de 22 a 26mg/g para las cáscaras de ñame. Se establece además una mejora en el proceso al trabajar las biomásas en sistema continuo. De las condiciones óptimas de adsorción se determinó que el pH de 2 y el tamaño de partícula de 1mm son las que más favorecen el proceso, y el modelo de Elovich el que mejor lo describe.

Palabras clave: *ácido cítrico, adsorción, biomasa residual, cromo hexavalente.*

Abstract

It was studied the adsorption of Cr (VI) from lignocellulosic residual biomass: bagasse palm and yam peels. Also, it was studied a modification with citric acid into biomasses to improve the efficiency of metal adsorption. Determinating this metal in solution was performed using the colorimetric method 1,5-diphenylcarbazine. From FTIR analysis and characterization adsorbents before and after the process of removal of Cr (VI) was found that hydroxyl and carbonyl groups contribution to take up this process. Modification into biomasses accord to Langmuir isotherm improves the adsorption efficiency. It was improved from 13 to 41mg/g for bagasse palm, and from 22 to 26mg/g for yam peels. In continuous systems, this process was improved. Optimal condition to remove this metal was determined in pH 2 and particle size of 1mm for both biomasses. It is also the Elovich kinetic the best model to describe the adsorption process.

Keywords: *adsorption, citric acid, hexavalent chromium, residual biomass.*

Resumo

Adsorção de Cr (VI) é estudada a partir da biomassa de resíduos: conchas bagaço yam palmeiras e estudou ainda a modificação do ácido cítrico com biomassa. A determinação de metais em solução foi realizada usando o método do 1,5-difenilcarbazida. Análise FTIR verificou-se que os grupos hidroxilo e carbonilo presentes nos adsorventes são a maior contribuição para o processo de remoção. Além da modificação melhora a eficiência de metal de acordo com a isotérmica de Langmuir 13-41mg/g de bagaço, de palma, e de 22 a 26mg/g, para os reservatórios de inhamé. Melhorou ainda mais estados no processo de biomassa trabalhando em sistema contínuo. As melhores condições para a adsorção foi determinado que o pH de 2 e o tamanho de partícula 1mm são o processo mais vantajoso, e Elovich modelo que melhor descreve.

Palabras-chave: ácido cítrico, adsorção, biomassa residual, crómio hexavalente.

Abreviaturas

CÑSM: Cáscaras de ñame sin modificación.

CÑM: Cáscaras de ñame modificadas con ácido cítrico.

BPSM: Bagaço de palma sin modificación

BPM: Bagaço de palma modificado con ácido cítrico

Introducción

El cromo es un elemento inofensivo en su estado elemental, pero en medio acuoso existe en sus estados de oxidación (III) y (VI), que son tóxicos para los organismos vivos [1]. En general los compuestos del cromo son contaminantes y se encuentran presentes en aguas y suelos, como resultado de las diferentes actividades industriales, que incluyen la fabricación de fertilizantes, textiles, fotografía, pigmentos, y manufactura electrónica. Es usualmente el Cr (VI) en forma de iones cromato (CrO_4^{2-}) o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), el que atraviesa fácilmente las barreras biológicas, además de ser cerca de 500 veces más tóxico y móvil que el Cr(III) [2-3].

Por ser altamente mutagénico y carcinogénico, la EPA ha establecido un máximo de 0,05 y 0,1mg/L de Cr(VI) en aguas potables y superficiales, respectivamente [4].

Tradicionalmente, para remover el Cr(VI) de aguas residuales se han usado tecnologías tales como: precipitación química, intercambio iónico, membranas, reducción, extracción con solventes, ósmosis, entre otras, para la remoción metálica de este ion en aguas residuales. Sin embargo, estas en su mayoría son ineficientes a concentraciones del metal inferiores a 100ppm, además de ser costosas, y de implicar un alto uso de compuestos químicos y residuos, como es el caso de la precipitación que genera un lodo residual altamente contaminante [3-6].

Comparada con otras técnicas la adsorción puede ser considerada como favorable, ya que es altamente eficiente, incluso a bajas

concentraciones del metal. Por lo tanto, el desarrollo de nuevos adsorbentes es una materia que ha cobrado gran importancia, no sólo por encontrar materiales eficientes, sino además económicos, tales como los residuos de algunos procesos industriales y actividades agrícolas [7]. Entre los materiales ampliamente estudiados y con excelentes resultados para la remoción de metales pesados, se encuentran: cáscaras de naranja [8], aserrín de pino [9], bagazo de palma [10], bagazo de caña [11], cáscara de nuez [12], entre otras.

En este contexto, se destaca que Colombia no es ajena a la problemática de la contaminación ambiental por metales pesados, teniendo especial relevancia la contaminación de recursos hídricos con cromo, principalmente debido a los efluentes de las curtiembres, que por su escasa tecnología e inadecuada utilización de las materias primas conllevan al incremento de este metal en fuentes naturales de agua [13].

Dentro de este contexto se propone el uso de cáscaras de ñame y bagazo de palma, dos residuos abundantes, y que actualmente son considerados como desecho, para la adsorción de cromo, proponiendo así una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con este metal.

Metodología experimental

Materiales

Para la preparación de las soluciones sintéticas de trabajo se utilizó dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Los ajustes de pH se realizaron mediante adición de disoluciones 0,1 y 1N de HCl y NaOH. La modificación se realizó con ácido cítrico anhidro en polvo. Todos los agentes químicos usados en el presente estudio fueron grado analítico marca Merck. Además, para todos los análisis se utilizó agua desionizada. El bagazo de palma africana

(BPSM) fue obtenido como residuo del proceso en una planta extractora de aceite de palma ubicada en el departamento de Bolívar (Colombia), mientras que las cáscaras de ñame (CÑSM) fueron obtenidas en empresas de alimentos en la ciudad de Cartagena.

Preparación del adsorbente

El BPSM y las CÑSM fueron lavadas con agua destilada, se realizaron cuatro lavados de las mismas para retirar toda clase de impurezas. Luego fueron secadas por 24 horas en horno a una temperatura de 90°C, posteriormente fueron reducidas de tamaño en molino eléctrico Oster, y tamizadas por 10 minutos, seleccionando los tamaños de partícula de: 1- 0,5 - 0,355mm.

Una vez preparados los materiales adsorbentes se procedió a la caracterización físico-química de los mismos. Esta caracterización consistió en determinar los elementos y compuestos orgánicos presentes en éstos por diferentes métodos analíticos. Se realizó una determinación de elementos CHON (Carbono: AOAC 949.14, Hidrógeno: AOAC 949.14, Nitrógeno: AOA 984.13, Azufre: Digestión) [14]. Además, se determinó el contenido de Lignina (fotocolorimetría), Pectina, Lignina, Celulosa, y Hemicelulosa (Digestión-termogravimetría), y la determinación de algunos elementos por espectroscopia de absorción atómica [14].

Se realizó también un análisis FTIR a cada una de las biomásas, antes y después de la modificación química, y luego del proceso de remoción metálica para identificar los grupos funcionales que intervienen en la adsorción. Los adsorbentes fueron secados a 50°C por 24 horas. El adsorbente fue encapsulado en pellets de KBr, para ser analizados en espectrofotómetro en el rango 4000–400cm⁻¹.

Modificación química

Ambas biomásas fueron tratadas químicamente con ácido cítrico 0,6M en una relación 40g/200mL biomasa-ácido, agitando a 200rpm a una temperatura constante de 60°C por 2 horas. Luego del tiempo de contacto, los bioadsorbentes fueron filtrados y lavados con agua desionizada para retirar restos de ácido, y secados a 55°C por 24 horas [12,15].

Esta modificación se basó en un mecanismo de carboxilación, en el cual el objetivo fue adicionar grupos carboxilos a la fibra tratada. El primer paso es la formación de un anhídrido entre dos grupos carboxílicos adyacentes, resultado de la pérdida de una molécula de agua durante el calentamiento del ácido cítrico y la respectiva biomasa. Luego, el anhídrido reacciona con un grupo hidroxilo de la celulosa de la biomasa para formar un éster, y así aumentar la posibilidad de enlace con el ion metálico [15], tal como se observa en la Figura 1.

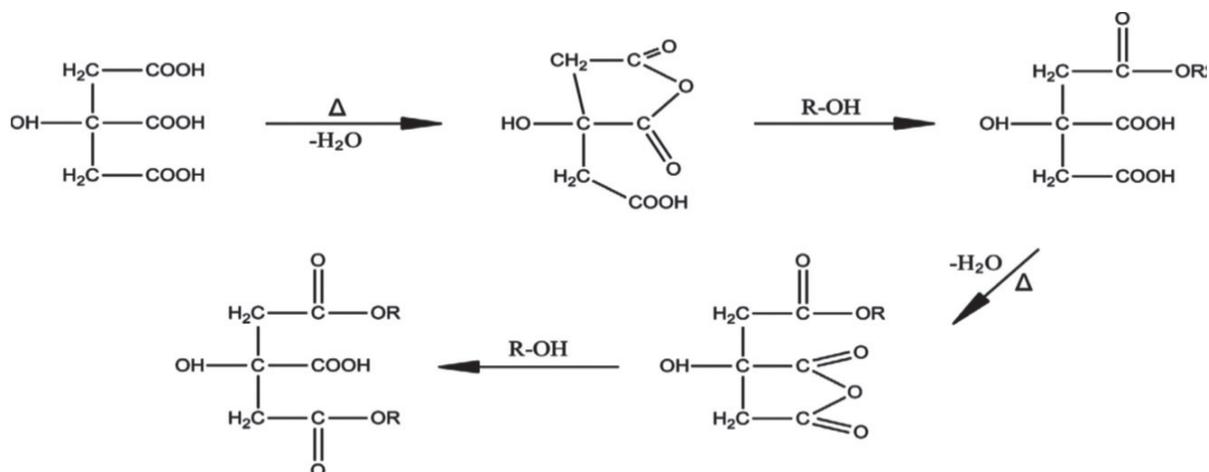


Figura 1. Reacción termodinámica entre el ácido cítrico con los grupos hidroxilo de la celulosa [15].

Experimentos de adsorción en sistema por lotes

El estudio cinético fue llevado a cabo a temperatura ambiente (25°C) en matraces erlenmeyer de 250mL por 120 minutos [16], la relación biomasa/solución fue de 5g/L. El estudio del efecto del pH (2-3-4-6) y del tamaño de partícula (0,355-0,5-1mm) fue medido a una concentración inicial del metal de 100 ppm en 100mL de solución. El pH de la solución fue ajustado por adición de HCl o NaOH 1M. Los experimentos fueron realizados con réplica, determinando el promedio y la desviación estándar de los resultados. La cantidad de metal adsorbido q_t (mg/g) en el tiempo t , se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Donde C_0 (mg/L) es la concentración del metal en la fase líquida en un tiempo t , m es la masa de adsorbente empleada en (g) y V el volumen de la solución en (L).

Mientras que el estudio cinético fue llevado a cabo a la mejor condición de pH y tamaño de partícula hasta alcanzar el equilibrio durante 300 minutos, los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de primer orden, segundo orden, Elovich, y difusión.

Modelo cinético de Primer orden

Esta es la primera ecuación para la sorción de un sistema sólido/líquido basado en la capacidad del sólido, donde existe una proporcionalidad directa entre concentración y velocidad de adsorción.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 * t}{2,303} \right) \quad (2)$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio, y en un tiempo determinado, respectivamente expresadas en (mg/g), mientras k_1 es la constante de pseudo primer orden (min^{-1}) La gráfica de $\log(q_e - q_t)$ vs t da una relación lineal, aunque el parámetro k_1 no representa el número de sitios disponibles [17-18].

Modelo cinético de pseudo segundo orden

Toma en cuenta que la velocidad de reacción depende solamente de la cantidad de iones metálicos en la superficie del sólido y la cantidad de metal sorbido en el equilibrio.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Donde k_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Modelo cinético de Elovich

Se utiliza comúnmente para describir la adsorción de gases, pero también ha sido usado para describir la sorción de contaminantes sólidos en solución acuosa. Incorpora α como la velocidad inicial de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) como constante de desorción relacionada con el alcance de la superficie, y la energía de activación para la quimisorción q_p , que representa la cantidad de gas quimisorbido en t [19].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

Modelo de difusión intraparticular

Se consideran cuatro pasos para la adsorción: la difusión del soluto desde la solución hasta la película líquida que rodea al adsorbente, luego la difusión en una delgada capa alrededor de las partículas del adsorbente, seguido por una difusión intraparticular y la adsorción en las partículas.

$$\log q_t = \log k_{int} + 0,5 \log t \quad (5)$$

Donde q_t es la cantidad de metal adsorbido, t el tiempo de contacto y k_{int} el coeficiente de difusión intraparticular [20].

Además, las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich fueron usadas para describir las propiedades superficiales y los mecanismos de adsorción que toman lugar. El modelo de Langmuir supone que el metal es tomado en una superficie homogénea, es decir una adsorción monocapa sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Además, el modelo asume energías de adsorción uniformes en la superficie y la no migración del adsorbato hacia otros sitios, este puede expresarse como:

$$q_e = q_{max} \frac{KC_f}{1 + KC_f} \quad (6)$$

Donde q_e es la concentración del metal adsorbido en el bioadsorbente, C_f es la concentración residual del metal en solución, q_{max} es la adsorción máxima correspondiente a los sitios de saturación, y K es la relación entre la tasas de adsorción/desorción

[21]. Mientras que el modelo de Freundlich, se basa en una adsorción multicapa en superficies heterogéneas con interacción entre las moléculas adsorbidas, además considera una energía de distribución uniforme, la aplicación de este modelo sugiere que la energía decrece exponencialmente con la finalización de los centros de adsorción del adsorbente, se representa como:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (7)$$

Aquí K_f es la constante de Freundlich, n representa la intensidad de adsorción, q_e es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio, y C_{eq} es la concentración residual del metal en solución [21].

Experimentos de adsorción en sistema continuo

Los experimentos de adsorción en columna fueron llevados a cabo a la mejor condición de pH y tamaño de partícula encontrada en los sistemas batch a una concentración del metal de 100ppm y temperatura ambiente (25°C). Se usó una cantidad fija de 7g de biomasa como empaque para cada columna, con una densidad de empaque de 0,23g/mL. La tasa de flujo usada fue de 0,1mL/s en columnas de plástico transparente de diámetro 3,5cm y una altura de 18,5cm. El tiempo de contacto establecido fue de 270min, en el cual se tomó una alícuota de 5mL cada periodo de tiempo con el fin de observar el comportamiento de la biomasa. Este proceso fue ajustado al modelo de Thomas que está dado por:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[K_1 \left(\frac{q_0 M}{Q} - C_0 t\right)\right]} \quad (8)$$

Donde K_1 es la constante de velocidad de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$); q_0 es la cantidad máxima de metal adsorbido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); M es la masa del adsorbente (g); Q es el flujo (mL/min); C_0 es la concentración inicial de metal (mg/mL); y C_t es la concentración del adsorbato en el tiempo (mg/mL). El ajuste al modelo se calculó con el método de suma de cuadrados de los errores usando la herramienta solver de Excel [22].

Determinación de Cr (VI): Sistema por lotes y sistema continuo

Un método espectrofotométrico fue usado para determinar la cantidad de Cr(VI) removido. El complejo rosado formado por la reacción entre el ion Cr(VI) y la 1,5-difenilcarbazida fue medido a

540nm usando agua destilada como blanco en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV 1700 [23]. Además, es importante conocer la estabilidad del material sorbente, por ello las biomásas fueron usadas en tres ciclos de remoción seguidos a una concentración del metal de 100ppm, determinando la eficiencia de remoción metálica en cada proceso. Para ello, luego de cada proceso de remoción se filtró el material y se usó nuevamente en otro ciclo midiendo la eficiencia de adsorción. Además, se evaluó la viabilidad de recuperación del metal realizando una regeneración con ácido clorhídrico luego de los tres ciclos de uso de las biomásas, para lo cual se colocó en contacto 0,5g de la biomasa usada con 30mL de ácido clorhídrico 0,2M por dos horas a 150rpm a temperatura ambiente (25°C).

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se relacionan los métodos analíticos y los parámetros utilizados para determinar la composición elemental de las cáscaras de ñame y el bagazo de palma.

Los resultados obtenidos muestran que es el carbono el elemento con mayor porcentaje en ambas biomásas, haciéndolas también atractivas para su uso como material combustible. Además, se confirma la presencia de lignina, celulosa y hemicelulosa en ambos adsorbentes, por lo cual se esperaría una alta eficiencia de adsorción puesto que todos estos polímeros son conocidos por la gran cantidad de grupos hidroxilos y en el caso especial de la lignina de grupos fenólicos que pueden favorecer la adsorción de metales. Asimismo, se observa que en las cáscaras de ñame hay mayor presencia de lignina que en el bagazo de palma lo cual podría favorecer el proceso de adsorción en esta biomasa [24].

Los resultados del análisis FTIR realizado a las biomásas antes del proceso de adsorción se muestran en la Figura 2. En el BPSM se observa un pico alrededor de 3367cm^{-1} , que corresponde a la vibración de los grupos hidroxilo. Los picos entre 1600 y 1716cm^{-1} se atribuyen a la señal intensa característica del grupo carbonilo C=O, y debido a la presencia C=C-H de anillos aromáticos o benceno en la lignina. La vibración alrededor de 1450 a 1540cm^{-1} podría deberse a los grupos alifáticos y aromáticos, y a la deformación de los grupos metil, metileno, y metoxi. La banda en el rango entre 1050 y 1450cm^{-1} puede ser asignada a

la vibración de los ácidos carboxílicos y alcoholes [25-26].

Tabla 1. Caracterización bioadsorbentes-base húmeda (desviación de los datos +/- 0,01 %).

Parámetros	CÑSM %p	BPSM %p	Métodos
Carbono %	48,14	38,27	AOAC 949.14
Hidrógeno %	5,44	4,71	AOAC 984.14
Nitrógeno %	0,18	2,03	AOAC 984.13 KJELDAHL
Azufre ppm	0,08	0,18	Digestión- nefelometría
Cenizas %	4,85	4,23	Termogravimetría
Pectina %	10,98	4,88	Digestión ácida- termogravimetría
Lignina %	27,73	17,11	Fotocolorimetría
Celulosa %	13,08	19,90	Digestión- termogravimetría
Hemicelulosa %	6,47	7,00	Digestión- termogravimetría
Calcio mg/g como Ca ²⁺	0,05	1,21	EAA
Sodio mg/g como Na ⁺	0,11	0,35	EAA
Potasio mg/g como K ⁺	0,52	2,73	EAA
Hierro mg/g como Fe ²⁺	0,05	0,0002	EAA
Cobre mg/g como Cu ²⁺	0,002	0,04	EAA
Magnesio mg/g como Mg ²⁺	0,16	0,002	EAA
Cromo mg/g como Cr ³⁺	0,0001	0,00021	EAA-Horno de grafito

En la Figura 2, al examinar el espectro del BPM, también se observa un aumento de la vibración de los grupos hidroxilos correspondientes a la banda entre 3300 y 3560cm⁻¹. Además, se

observa la aparición de unos picos de 3000 a 2800cm⁻¹ correspondientes a la vibración de C-H, y a 2360 que indica el grupo funcional de ácidos carboxílicos, debido al estiramiento de un grupo OH. El tratamiento químico quizás causa la degradación de algunos componentes celulares como proteínas y complejos orgánicos, que pueden introducir nuevos grupos funcionales a la biomasa. Además, se observa un pico con mayor intensidad a 1732 de los grupos carbonilos C=O, además desaparece la señal característica del enlace C=C-H. Así mismo se observa la vibración a 1033cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-OH, en este caso de un posible alcohol secundario [25-26].

En el análisis FTIR de las CÑSM se observa la banda característica del grupo O-H de 3668 a 3400cm⁻¹ del ácido carboxílico. Además, se muestra el pico de 2920cm⁻¹ que puede ser atribuido al estiramiento del grupo C-H de los alcanos, mientras que la frecuencia de 2300cm⁻¹ puede ser atribuida al grupo de los ácidos carboxílicos, como resultado del estiramiento del O-H. El pico a 1732cm⁻¹ es característica del grupo carbonilo C=O. Finalmente, la frecuencia entre 1050 y 1450cm⁻¹ puede ser asignada a la vibración de los ácidos carboxílicos y alcoholes [25-26].

En las CÑM se observa principalmente la aparición de los mismos grupos que en la biomasa sin modificar, a pesar de que las bandas se observan más amplias e intensas, a excepción de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo OH y de los alcanos que aparecían entre la frecuencia de 2300 y 2900cm⁻¹. Así mismo, del grupo hidroxilo de los alcoholes que se observa a frecuencias superiores a 3400cm⁻¹ [25-26].

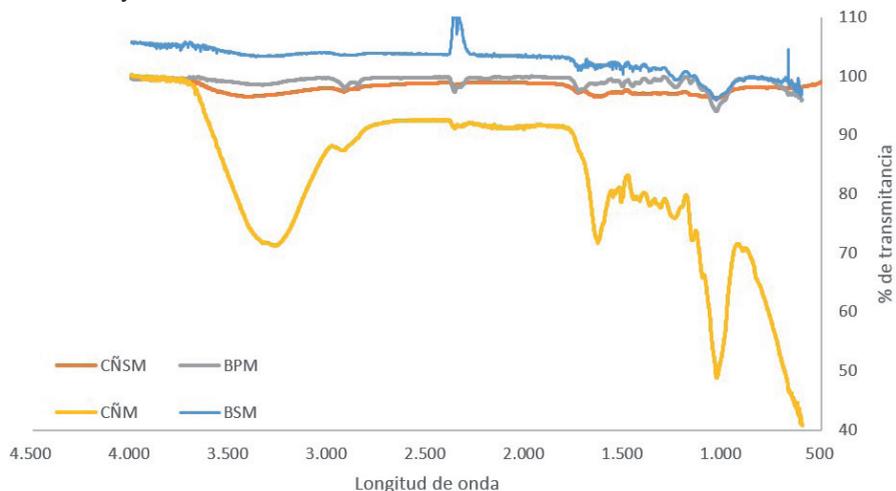


Figura 2. Análisis FTIR de los bioadsorbentes antes de la adsorción metálica.

En las Figuras 3 y 4 se representa la influencia del pH y el tamaño de partícula en la remoción de Cr(VI) con una desviación promedio de los datos de 0,0138 y 0,0251 para el BPSM y las CÑSM, respectivamente. En ambos casos se observa que el mejor pH de adsorción es de 2, de acuerdo al diagrama de especiación del Cr(VI) [27-28], se encuentra que para éste la adsorción aumenta al disminuir el pH, ya que la estabilidad de las especies iónicas del cromo HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, y CrO_4^{2-} depende altamente del valor del pH, y a valores bajos los sitios activos de los adsorbentes son protonados y es entonces donde estas especies aniónicas pueden ser enlazadas en el adsorbente debido a las fuerzas electrostáticas, además la forma dominante de Cr(VI) entre pH 1 y 4 es HCrO_4^- , así que esta es la que se aloja principalmente en la superficie del adsorbente. A valores superiores de pH, se incrementa la concentración de iones OH^- , induciendo cambios en la superficie del adsorbente, impidiendo la adsorción de los iones Cr(VI).

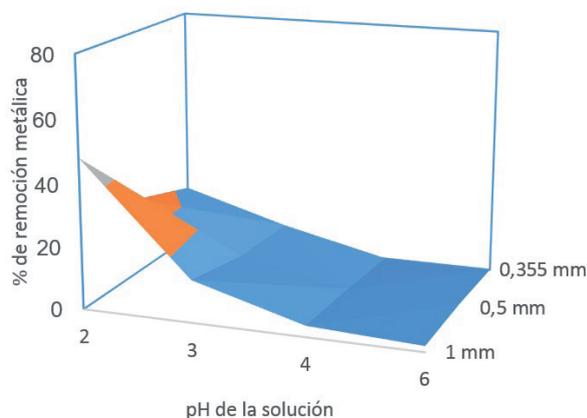


Figura 3. Relación pH y tamaño de partícula en la adsorción de Cr(VI) en el BPSM.

En cuanto a la influencia del tamaño de partícula para ambas biomazas el tamaño de 1mm fue el de mejor resultado, contrario a lo que se esperaría, es decir que a menor tamaño de partícula la adsorción aumentará ya que aumentaría también el área superficial de contacto con el metal. Para estos bioadsorbentes, un tamaño de partícula inferior al óptimo pudo haber disminuido el área debido al aglomeramiento de las mismas. Aunque, también se debe tener en cuenta que muy seguramente no se alcanzó el equilibrio, puesto que no se dejó el suficiente tiempo en contacto la solución con las partículas de biomasa.

Al determinar las condiciones óptimas de pH y

tamaño, se procedió a realizar la cinética tanto de las biomazas sin modificar y modificadas, los resultados se muestran en la Figura 5.

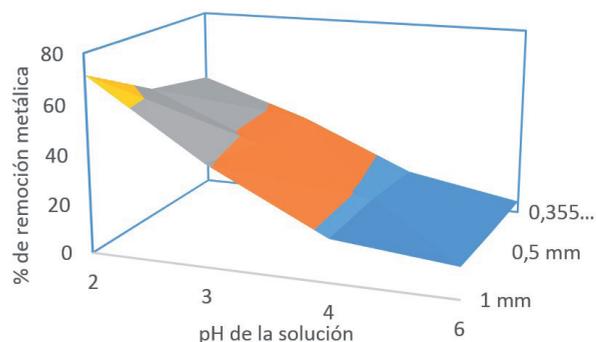


Figura 4. Relación pH y tamaño de partícula en la adsorción de Cr(VI) en el CÑSM.

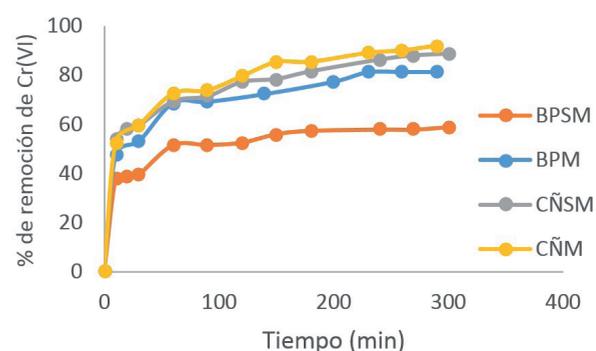


Figura 5. Cinética de adsorción de Cr (VI) (pH: 2; tamaño de partícula: 1mm; dosis de adsorbente: 5g/L).

De la cinética del proceso se establece que son las CÑM el material que mejor capacidad de adsorción presenta al remover un máximo del 92% en 290 minutos, seguido por las CÑSM con un 88% del metal en solución. Para el BPSM se encuentra un máximo de 59%, y al modificarlo del 81%, en este si se observa un cambio significativo del porcentaje de adsorción al realizar el tratamiento químico, posiblemente debido al aumento de la vibración de los grupos hidroxilos correspondientes a la banda entre 3300 y 3560cm^{-1} y a la aparición de unos picos de 3000 a 2800cm^{-1} correspondientes a la vibración de C–H, y a 2360cm^{-1} que indica el grupo funcional de ácidos carboxílicos. Así, podría ser que al estar involucrados los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo de la celulosa, el ácido cítrico mejora la capacidad de intercambio catiónico, puesto que de la reacción de modificación se espera que el anhidro reaccione con un grupo hidroxil de la celulosa de la biomasa para formar un éster, y así aumentar la posibilidad de enlace con el ion metálico [15]. Por tanto, la protonación de

los adsorbentes removerá el exceso de cationes como el calcio o el sodio, tal como se observó en la Tabla 1, que puedan interferir con la adsorción metálica creando más sitios disponibles para la adsorción [27-28].

Al realizar el ajuste de los datos experimentales tal como se observa en las Figuras de la 6 a la 9, se establece que es el modelo cinético de Elovich el que describe de mejor forma el proceso de adsorción, puesto que el valor de q_e calculado de esta ecuación es el más cercano al experimental.

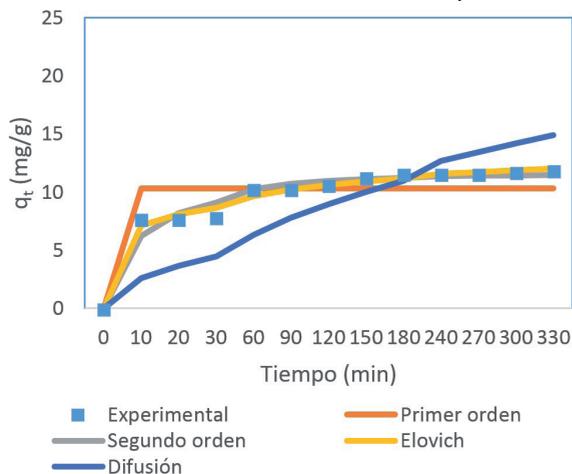


Figura 6. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de Cr(VI) sobre BPSM.

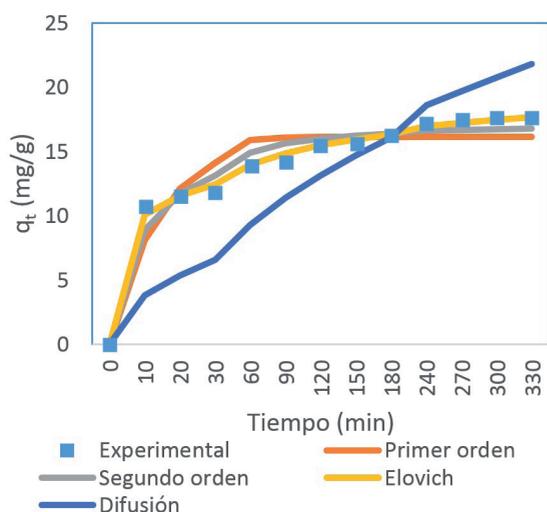


Figura 7. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de Cr(VI) sobre CÑSM.

Esto nos indica que el mecanismo que controla la adsorción es una reacción de segundo orden, y además muestra que la superficie catalítica del bioadsorbente es heterogénea, exhibiendo

diferentes energías de activación. En este modelo α se relaciona con la energía de quimisorción y β con la superficie cubierta.

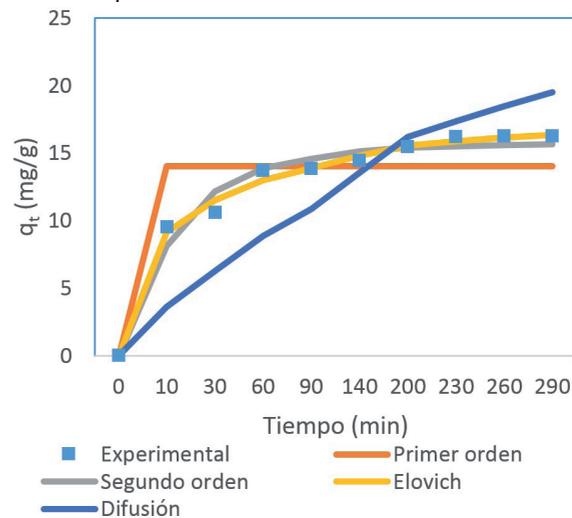


Figura 8. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de Cr(VI) sobre BPM.

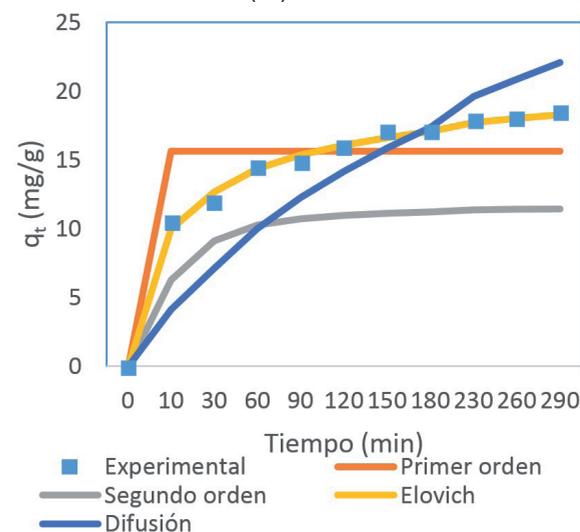


Figura 9. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de Cr(VI) sobre CÑM.

Como puede observarse en la Tabla 2, de acuerdo al modelo de Elovich, los valores de la velocidad inicial de adsorción α , son mayores en las biomásas sin modificar, al igual que β , lo que muestra que a pesar de que el metal es tomado más rápidamente por las biomásas sin modificar, son las modificadas las que tienen más superficie para la toma del metal, se muestra además la suma del cuadrado de errores calculada con la herramienta Solver de Excel.

Tabla 2. Ajuste de modelos cinéticos para la adsorción de Cr(VI).

Modelo cinético	Parámetros	BPSM	BPM	CÑSM	CÑM
Primer orden	q_e	10,31	14,02	16,13	15,60
	k	1,95	1,95	0,07	1,85
	Suma de errores	30,10	49,23	29,73	64,19
Segundo orden	k	185,32	425,23	544,22	185,32
	q_e	11,78	16,18	17,27	11,78
	Suma de errores	4,29	6,81	12,20	288,85
Elovich	β	0,71	0,47	0,46	0,41
	α	22,99	15,40	21,95	13,96
	Suma de errores	1,67	1,84	2,63	2,55
Difusión	k	0,82	1,14	1,20	1,29
	Suma de errores	98,36	103,62	182,27	120,34
Isotermas					
Langmuir	q_{max}	13,90	41,57	22,01	26,10
	b	0,11	0,03	0,32	0,25
	Suma de errores	0,13	3,44	10,61	15,01
Freundlich	Kf	2,87	1,88	6,23	6,32
	1/n	0,39	0,71	0,42	0,48
	Suma de errores	0,60	5,32	11,88	21,93

El efecto de la concentración inicial de Cr(VI) fue estudiado con las isotermas de Freundlich y Langmuir. Se establece así la alta correlación de los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich, ya que la suma de los errores calculadas con la herramienta excel fue baja, por lo cual estos pueden explicar la adsorción por estos materiales satisfactoriamente, sin embargo es el de Langmuir el que mejor ajusta los datos. En cuanto a los parámetros calculados, b de la isoterma de Langmuir

es un indicativo de la energía de enlace entre el metal y el ion metálico, por lo tanto se concluye que las cáscaras de ñame presentan una mayor energía de enlace. Así se puede concluir que el enlace se da principalmente por fuerzas físicas, la adsorción está limitada a la formación de una monocapa, el número de especies adsorbidas no excede el total de sitios disponibles y no se considera ninguna reacción de desorción que pueda tener lugar durante el proceso de remoción [29].

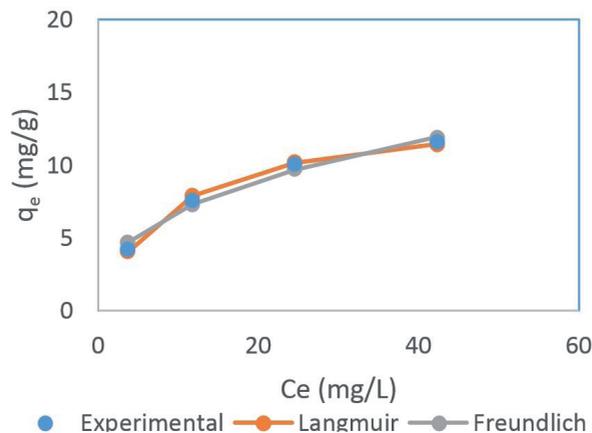


Figura 10. Isotermas para la adsorción de Cr (VI) sobre BPSM.

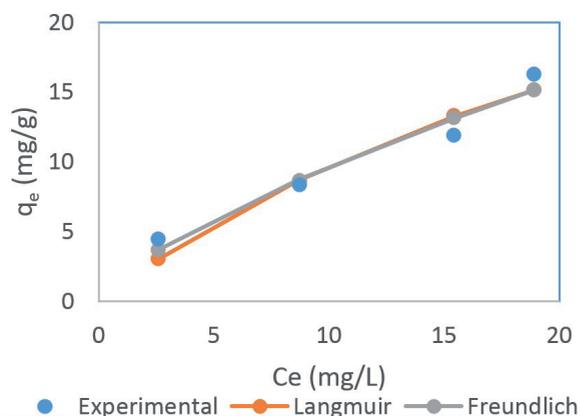


Figura 11. Isothermas para la adsorción de Cr (VI) sobre BPM.

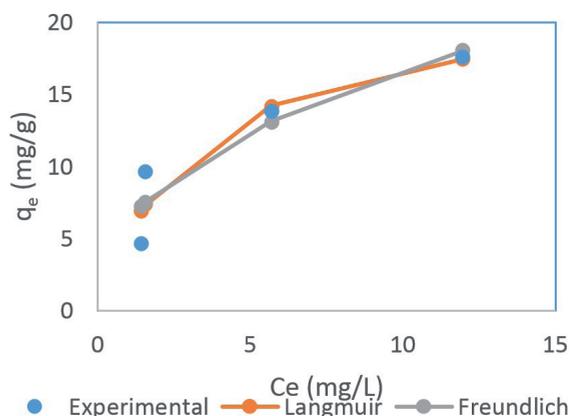


Figura 12. Isothermas para la adsorción de Cr (VI) sobre CÑSM.

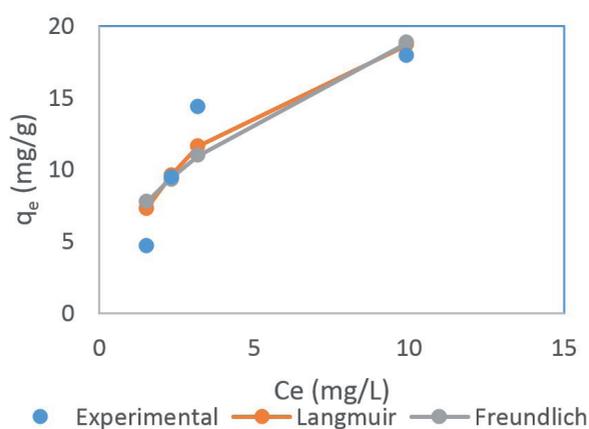


Figura 13. Isothermas para la adsorción de Cr (VI) sobre CÑM.

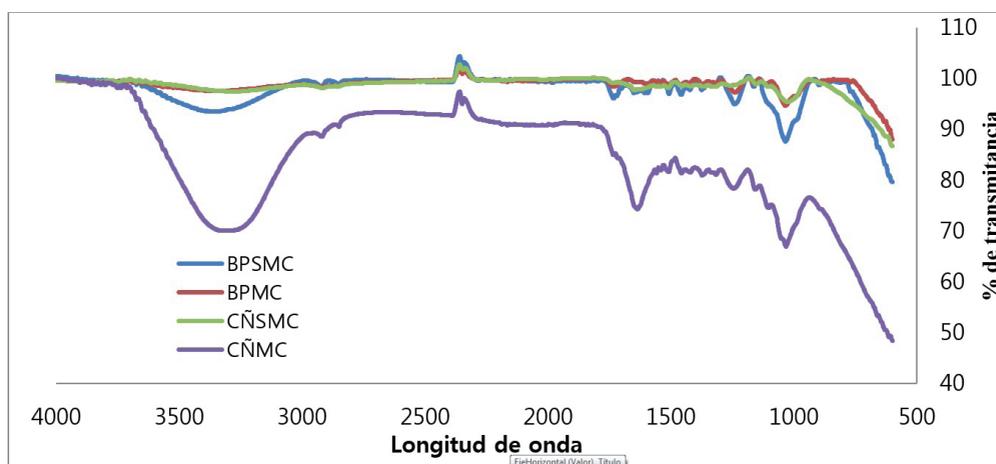


Figura 14. Análisis FTIR de los bioadsorbentes después de la adsorción metálica.

En las Figuras de la 10 a la 13, se observa que la capacidad de adsorción de las biomosas fue mejorada con la modificación de los adsorbentes, indicando que el tratamiento realizado fue efectivo. La máxima capacidad de adsorción se encontró con el bagazo modificado con 41,57mg/g, seguido por las cáscaras de ñame modificadas con 25,01mg/g, las cuales son más altas que en las respectivas biomosas sin modificación. En la Figura 14, se muestra el análisis FTIR correspondiente a los bioadsorbentes después del proceso de adsorción de Cr(VI) con el fin de determinar los grupos funcionales que intervienen en la remoción.

De las Figuras 2 y 14, se establece que en el BPSM después de la adsorción de cromo, se da una mayor intensidad de los grupos hidroxilo alrededor de 3354cm⁻¹, además aparece un pico débil a 2921 que corresponde a la vibración C-H. Del mismo modo el intenso pico observado a 1032cm⁻¹, da cuenta de la participación del grupo de los ácidos carboxílicos y alcoholes en la remoción de Cr(VI). Del FTIR luego de la remoción de Cr(VI) sobre el BPM se observa que desaparece la vibración de algunos grupos, aunque se observa una mayor intensidad en el pico a 3300, que corresponde a los grupos hidroxilo, además de un pico de 2900 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de C-H. Se observa un pico con mayor intensidad a 1732 de los grupos carbonilos C=O, y a 1033cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-OH, en este caso de un posible alcohol secundario. Reafirmando así la participación de los grupos hidroxilo y del ácido carboxílico en la remoción del metal en estudio [26]. Después de la adsorción de cromo sobre las CÑSM se comprueba la participación principalmente de los grupos -OH del ácido carboxílico y del estiramiento del grupo carbonilo que aparece a una frecuencia de 1649cm⁻¹. Mientras que sobre las CÑM se determina que es el grupo OH del ácido carboxílico quien tiene una alta participación en la sorción metálica del Cr(VI). Además, del grupo carbonilo que se observa en la frecuencia de 1636cm⁻¹, al igual que los estiramientos simétricos y asimétricos de este grupo en el rango de 1031 a 1244cm⁻¹.

Reúso de la biomasa

En la Figura 15 se observa que la eficiencia de adsorción decrece cerca de un 10% durante el primer proceso, y se mantiene constante en los siguientes, por tanto se puede concluir que la biomasa puede ser usada en ciclos repetitivos sin alterar significativamente sus propiedades. Por otra parte, al medir la cantidad de metal

desorbida de ambas biomosas, se obtuvo un 15 y 20% de desorción para el BPSM y las CÑSM respectivamente, por lo cual se recomienda probar con otros eluyentes para lograr un porcentaje de desorción mayor.

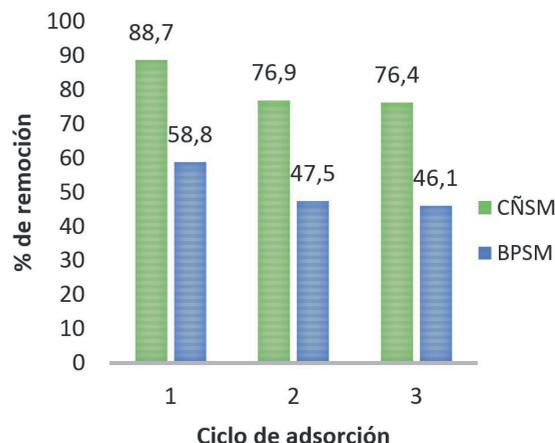


Figura 15. Remoción metálica en tres ciclos de adsorción.

Experimentos de adsorción en sistema continuo

De acuerdo a la cantidad máxima de metal adsorbido mostrado en la Tabla 3, se determinó que el BPSM presenta un mayor porcentaje de remoción en el tiempo de trabajo.

Tabla 3. Parámetros calculados con el modelo de Thomas.

Modelo de Thomas	Parámetros	BPSM	CÑSM
	K_t	0,125	0,076
	q_0	32,189	18,560
	Suma	0,004	0,041

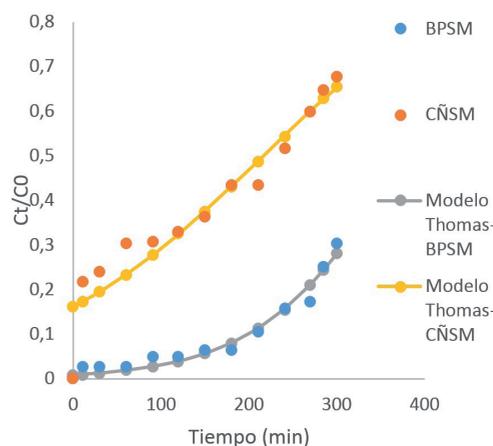


Figura 16. Ajuste al modelo de Thomas de la adsorción de Cr (VI) en continuo.

De la Figura 16 y la Tabla 3, se puede concluir que la adsorción de Cr(VI) en sistemas continuos es bien descrita por el modelo de Thomas, por cuanto la suma del error calculada es baja, lo que permite establecer además que la adsorción del metal con el bagazo de palma se vio ampliamente favorecida por cuanto se aumentó la cantidad de metal adsorbida por biomasa con respecto al estudio por lotes, pues se alcanzó una remoción de 32mg/g, mientras que para las cáscaras de ñame se observa una disminución de 22 a 18mg/g. Se observa además que el tiempo de ruptura ocurre aproximadamente a los 200min para el BPSM, y a los 5min para el CÑSM. Así mismo, se sugiere realizar un estudio de remoción a las condiciones trabajadas a un mayor tiempo con el fin de determinar la saturación total de la biomasa pues no se alcanza a completar en el tiempo.

Conclusiones

Referente a las condiciones óptimas del proceso se concluye que la adsorción de Cr(VI) se vio favorecida por un pH de 2, por cuanto se obtuvo un mayor porcentaje de remoción, estableciendo que posiblemente el aumento en la acidez de la solución, causa la protonación de la superficie de los adsorbentes, lo que induce una fuerte atracción por los iones Cr(VI). Se sugiere determinar el punto isoeléctrico de los materiales adsorbentes en futuras investigaciones. En cuanto a la influencia del tamaño de partícula para ambas biomasa el tamaño de 1mm fue el de mejor resultado.

Se establece que es el modelo cinético de Elovich el que describe de mejor forma el proceso de adsorción, por lo que se sugiere que la superficie catalítica del bioadsorbente es heterogénea, exhibiendo diferentes energías de activación. De acuerdo a la isoterma de Langmuir, la máxima capacidad de adsorción se encontró con el bagazo modificado con 41,57mg/g, seguido por las cáscaras de ñame modificadas con 25,01mg/g determinando que la modificación con ácido cítrico mejora la eficiencia de adsorción.

Del sistema en continuo, se observó que no se alcanzó la saturación total de la biomasa en el tiempo trabajado por lo cual se sugiere realizar un estudio de remoción a las condiciones trabajadas a un mayor tiempo. Además, se determinó que el bagazo de palma presenta un mayor porcentaje de remoción que las cáscaras de ñame en sistemas continuos.

Referente al reúso de la biomasa se recomienda

experimentar en más ciclos de remoción con el fin de determinar la saturación de la misma, de igual modo, estudiar otros efluentes con el fin de lograr una mayor desorción de la misma.

Referencias bibliográficas

- [1] Owlad M, Kheireddine-Aroua M, Ashri WM. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource Technology*. 2010;101:5098–03.
- [2] Jung C, Heo J, Han J, Her N, Lee S-J, Ohd J, Ryu J, Yoon Y. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*. 2013;106:63–71.
- [3] Pandey S, Mishra SB. Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. *Journal Colloid Interface Science*. 2011;361:509–20.
- [4] Khezami L, Capart R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazard Material*. 2005;123:223–31.
- [5] Shrestha RM, Varga I, Bajtai J, Varga M. Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal*. 2013;108:224–32.
- [6] Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M, Hemmati A, Khosravi A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013;44:295–302.
- [7] Ning-chuan F, Xue-yi G. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*. 2012;22:1224–31.
- [8] Lasheen MR, Ammar NS, Ibrahim HS. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*. 2012;14:202–10.
- [9] Momčilović M, Purenović M, Bojić A, Zarubica A, Ranđelović M. Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*.

- 2011;276:53–9.
- [10] Ismaiel AA, Aroua MK, Yusoff R. Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*. 2013;225:306–14.
- [11] Hamza IAA, Martincigh BS, Ngila JC, Nyamori VO. Adsorption studies of aqueous Pb(II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite. *Physics and Chemistry of the Earth*. 2013;66:157–66.
- [12] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*. 2012;132:693–700.
- [13] Pinzón-Bedoya ML, Vera-Villamizar LE. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (iii) usando cáscara de naranja. *Dyna*. 2009;76(160):95-106.
- [14] AOAC international (2014). Program quick reference guide. Disponible desde internet en: http://www.aoac.org/iMIS15_Prod/AOAC. Consultado el 10 de enero de 2014.
- [15] Pitsari S, Tsoufakis E, Loizidou M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified. *Chemical Engineering Journal*. 2013;223:18–30.
- [16] Romera E, González F, Ballester A, Blázquez ML, Muñoz JA. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*. 2007;98:3344–53
- [17] Asgher M, Bhatti HN. Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass. *Ecological Engineering*. 2010;36:1660–5.
- [18] Saha B, Orvig C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010;254:2959–72.
- [19] Wu FC, Tseng RL, Juang RC. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*. 2009;150:366–73.
- [20] Liang S, Guo X, Feng N, Tian Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174:756–62.
- [21] Njikam E, Schiewer S. Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;213–214:242–8.
- [22] Anoop Krishnan K, Sreejalekshmi KG, Baiju RS. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*. 2011;102:10239–47.
- [23] Wu Y, Luo H, Wang H, Wang C, Zhang J, Zhang Z. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by grapheme modified with cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;394:183–91.
- [24] Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*. 2008;99:3935–48.
- [25] Li X, Tang Y, Cao X, Lu D, Luo F, Shao W. Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008;317:512–21.
- [26] Ahmad F, Mohd Ashri Wan Daud W, Azmier Ahmad M, Radzi R. Cocoa (*Theobroma cacao*) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Research and Design*. 2012;90:1480–90.
- [27] Demiral H, Demiral I, Tumsek F, Karabacakoglu B. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse. *Chemical Engineering Journal*. 2008;144:188–96.
- [28] Lugo-Lugo V, Barrera-Díaz C, Ureña-Núñez F, Bilyeu B, Linares-Hernández I. Biosorption of Cr(III) and Fe(III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. *Journal of Environmental Management*. 2012;112:120–7.
- [29] Alves LV, Gil LF. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*. 2009;43:4479-88.