

BIOSORCIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS USANDO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO MODIFICADO

BIOSORPTION OF CHROMIUM (VI) IN WATER USING MODIFIED LIGNOCELLULOSIC MATERIAL

Candelaria Tejada-Tovar, Ángel Villabona-Ortiz y Wilfredo Marimón
Universidad de Cartagena, Cartagena (Colombia)

Resumen

Se estudió la adsorción de cromo hexavalente en aguas usando cáscara de naranja modificada con quitosano, y carbón activado obtenido de la misma. Los experimentos de adsorción se realizaron mediante procesos en discontinuo a una temperatura de 30 °C. El adsorbente se puso en contacto con la disolución de cromo en una concentración de 100 ppm, estudiando la influencia de parámetros como el pH y la relación adsorbente/solución en la adsorción del metal. Para determinar la concentración de Cr (VI) en las muestras de agua se realizó un espectroscopio UV/Vis Shimadzu UV 1700, mediante la prueba de la difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm. Además, se estudió la cinética de adsorción y se encontró que el modelo que mejor ajustó el proceso con carbón activado fue el de Elovich, y para la cáscara modificada con quitosano el de pseudo segundo orden; para ambos biomateriales la isoterma que mejor se ajustó al proceso fue la de *Freundlich*. Se encontró que los mejores resultados de adsorción se dan a un pH de 3 y una relación 6 g/L de adsorbente/solución. Se recomienda usar carbón activado puesto que se obtuvieron porcentajes de remoción cercanos al 98 % en un tiempo de 120 minutos, mientras que para la cáscara modificada con quitosano se llegó a sólo un 60 % de remoción en el mismo tiempo.

Palabras claves: adsorción; cáscara de naranja; cinética; cromo hexavalente

Abstract

It was studied the adsorption of hexavalent chromium using orange peel modified with chitosan, and activated carbon. The adsorption experiments were performed using discontinuous processes at a temperature of 30 °C, the adsorbent was contacted with the solution of the chromium concentration of 100 ppm, considering the influence of parameters such as pH, and the relationship adsorbent/solution, in the adsorption of the metal. The determination of the concentration of Cr (VI) in water samples spectroscopy was performed using UV/Vis Shimadzu UV-1700, by testing the diphenylcarbazine to a

wavelength of 540 nm. Additionally, it was studied the kinetics of adsorption finding that the model fit best with activated carbon process was to *Elovich*, and modified chitosan peel the *pseudo second order*, for both biomaterials the isotherm that best fit the process was the *Freundlich*. It was found that the best results are given adsorption at pH 3 and a relationship 6g/L of adsorbent/solution. The use of activated carbon were obtained since percentages close to 98 % over a time of 120 minutes, while for the peel modified chitosan was reached with only 60 % removal at the same time.

Keywords: adsorption; orange peel; kinetic; hexavalent chromium

Introducción

El agua en Colombia y el mundo es uno de los recursos naturales más contaminados. En los últimos años se ha registrado un aumento progresivo de la presencia de metales pesados en aguas residuales como consecuencia de su uso extensivo en diversos procesos químicos a escala industrial. Entre estos metales se encuentra el cromo, que no puede ser degradado química ni biológicamente, lo que genera efectos de biomagnificación y ocasiona severos daños a la flora y la fauna, y a la salud humana, tal como lo reporta Chabaane et al. (2011), puesto que el Cr (VI) en el organismo de los seres humanos produce desde erupciones cutáneas, malestares estomacales, úlceras, problemas respiratorios, daños en los riñones y el hígado, alteración del material genético, hasta cáncer de pulmón.

Se han estudiado muchos métodos para la remoción de cromo en estado iónico, presente en aguas residuales industriales. Leyva et al. (2008) y Gupta et al. (2010) mencionan: intercambio iónico sobre resinas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado, reducción, precipitación química, sedimentación, entre otros, que en la mayoría de los casos resultan costosos o ineficientes, especialmente cuando la concentración de estos iones es muy baja. Por tanto, surgen tecnologías emergentes tales como la bioadsorción, definida por Pinzón et al. (2008), como el proceso que consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico.

Lo anterior refleja la importancia de buscar una solución económica, viable y eficiente para resolver esta problemática, Asgher, et al. (2010), destacan que la adsorción con biomasa residual resulta ser una técnica novedosa; entre sus ventajas se encuentran las de ser

un proceso rápido, eficaz y menos costoso frente al tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con bajas concentraciones de metales.

En los últimos años se ha extendido la investigación sobre el empleo de materiales de bajo costo como adsorbentes de metales pesados. Materiales sintéticos y naturales han sido usados para la remoción de Cr (VI), como lo mencionan varios trabajos, incluyendo carbón activado (Li et al., 2012), nanotubos de carbono (Lv et al., 2011), materiales biológicos (Chen et al., 2005), zeolitas (Leyva-Ramos et al., 2008), mezclas entre materiales, como quitosano y nanotubos de carbono (Jung et al., 2013), residuos industriales (Gupta et al., 2001), y agrícolas, como residuos de frutas y hojas (Sarin et al., 2006). Estos últimos son materiales naturales, disponibles en grandes cantidades, que una vez agotados pueden ser desechados sin tener que proceder a regenerarlos.

Los resultados obtenidos por Pinzón-Bedoya et al. (2010), indican que la cáscara de naranja es un excelente material adsorbente de iones Cr presentes en disolución líquida, hasta el punto de llegar a una remoción de 60 ppm, en las siguientes condiciones de operación: pH de 5, tiempo de contacto de 60 horas, tamaño de partícula en el rango de 0,300 a 0,420 mm (mallas ASTM 40/50), y relación material adsorbente a volumen de disolución de 4 g/L. Acosta-Rodríguez et al. (2012) reportan para el mismo material una bioadsorción de 50 ppm de Cr (VI) en solución, a sólo 10 minutos de empezar el proceso, con un pH=1,0 ± 0,2, a 60 °C con 1 g de biomasa. Ning-chuan et al. (2012) destacan que la cáscara de naranja contiene celulosa, pectina y otros compuestos de bajo peso molecular como el limoneno, que poseen grupos funcionales activos como los carboxilos y los hidroxilos, susceptibles de unirse a los iones metálicos en disolución.

Ghimire et al. (2003) muestran que, en general, las paredes celulares de los materiales bioadsorbentes poseen polisacáridos, proteínas y lípidos, y, por tanto, numerosos grupos funcionales capaces de enlazar metales pesados en la superficie de éstos. Entre los grupos funcionales presentes, se pueden mencionar los amino, carboxilo, hidroxilo, fosfato y tiol, que difieren en su afinidad y especificidad con respecto a la susceptibilidad para unirse a los diversos iones metálicos.

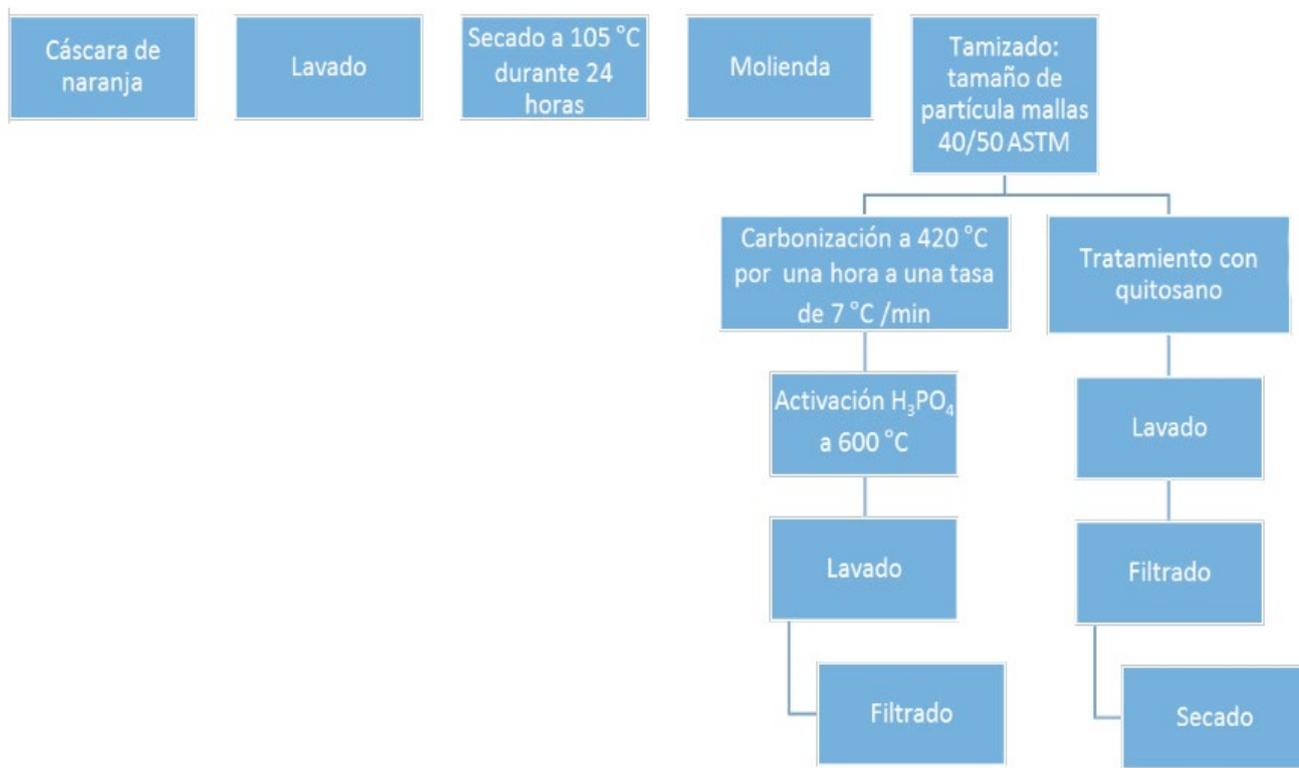
En el presente estudio se propuso una metodología para la adsorción de Cr (VI), utilizando como biomasa residual la cáscara de naranja obtenida en el mercado local, llevada a carbón activado, y modificada con quitosano, puesto que se ha demostrado la capacidad que tiene este biomaterial para la remoción de metales pesados como el cromo, y que las modificaciones posiblemente puedan incrementar su capacidad de

adsorción; estableciendo el mejor agente adsorbente, su efectividad en la remoción de Cr (VI), asequibilidad y condiciones de operación, para proponer una opción de remoción de metales pesados en aguas residuales industriales, y así enfrentar el problema que supone el control de los vertidos de metales.

Metodología

Se trabajó con un diseño multiplicativo de tres niveles de pH (3, 4, 5), tres niveles de concentración (2, 4, 6 g/L) y dos modificaciones de la cáscara de naranja (carbón activado y quitosano), para un total de 18 experimentos.

Para obtener el material por experimentar se realizaron los tratamientos que se grafican en el siguiente diagrama de flujo y se explican más abajo.



Preparación del material adsorbente

1. Se obtuvieron las cáscaras de naranja tomando residuos de ventas de jugos ambulantes, que por abundancia y economía utilizan naranja tipo valencia.
2. Se limpiaron las cáscaras y se quitaron todos los restos de bagazo.
3. Se deshidrataron las cáscaras de naranja y se secaron a una temperatura de 105 °C durante 24 h, luego se molieron y tamizaron (malla 40/50).

Obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja

1. Se pre-incineraron las cáscaras secas hasta carbonizarlas, en un horno a una tasa de calentamiento de 7 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 420 °C en una hora.
2. Se añadió por cada gramo de carbón 1 ml de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85 % en masa.
3. Se introdujo el carbón en una mufla a una temperatura de 600 °C, con una relación de tiempo de un minuto por gramo (1 min × gr).
4. Se hizo un enjuague con agua destilada para retirar residuos de ácido y se filtró al vacío para secar.

Para el estudio superficial del carbón activado, se realizó un análisis BET que consistió en la adsorción de nitrógeno a temperatura constante para obtener las denominadas isoterma de adsorción en las que se define el volumen de gas adsorbido para distintas presiones relativas.

Modificación de la cáscara de naranja con quitosano

1. Se adquirió el quitosano en su forma comercial grado práctico 85 %.
2. El quitosano fue sumergido en ácido acético con una relación 0,5 % v/v. La mezcla se agitó mecánicamente a 150 rpm durante 24 horas para formar un gel homogéneo.
3. La biomasa fue sumergida en una proporción (1:5) (relación de quitosano y biomasa), y se agitó durante 12 horas a 150 rpm.
4. El complejo biomasa-quitosano gel revestido se lavó con agua y se secó. Este proceso se repitió tres veces para formar una gruesa capa de quitosano en la biomasa. Las piedras revestida 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 finalmente se secaron.

Experimentos de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente (30 °C). El sólido adsorbente se pesó e introdujo en un vaso de precipitado, que previamente contenía la

disolución de cromo a la concentración de 100 ppm de iones de Cr (VI). La mezcla se puso en contacto mediante agitación magnética durante una hora. La determinación de la concentración de Cr (VI) en las muestras de agua se realizó por triplicado, utilizando el espectroscopio UV/Vis Shimadzu UV 1700, mediante la prueba de la difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm.

Evaluación de la capacidad de remoción

A partir de los datos obtenidos en los experimentos de equilibrio, tanto para el carbón activado como para la cáscara de naranja modificada con quitosano, se calculó la eficiencia de remoción de Cr (VI) para cada uno de los sistemas estudiados, mediante la siguiente ecuación:

$$E_R = 100 \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad E_R = 100 \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Descripción de la cinética de adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de naranja modificada y carbón activado

Con el objeto de determinar la cinética de remoción de Cr (VI) se realizaron experimentos tipo *batch* poniendo en contacto diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI) (25, 50, 75, 100 mg/L), para los dos tipos de biomasa, con pH 3 y una relación de 2 g/L. Se colocaron en vasos de precipitado de 1000 ml y se agitaron durante 4 horas. Este tiempo fue determinado por las pruebas preliminares, que demostraron estabilidad a los 120 minutos, cuando empezaron a correr los ensayos.

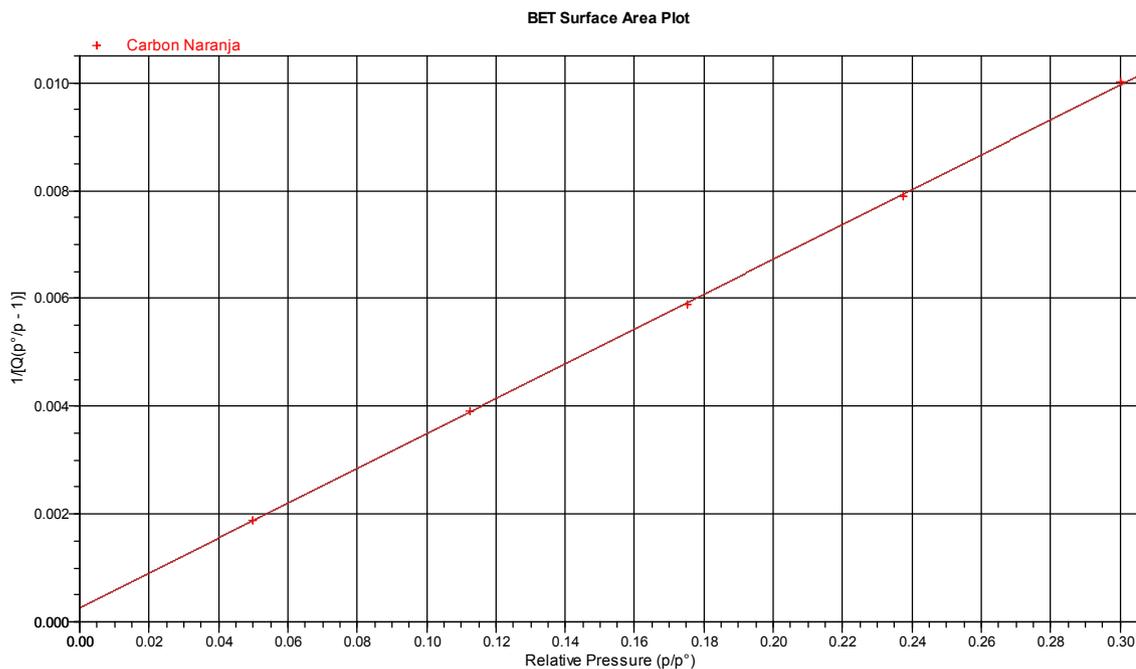
Resultados

Para el análisis BET del carbón activado se tomó en cuenta la medición de cantidades adsorbidas, y presiones relativas, y se consiguió una correlación que arrojara una descripción de la superficie de adsorción del carbón. A partir de estos datos, se determina el valor de la superficie específica (SBET), representando $p/(p^\circ - p) V_{ads}$ frente a p/p° . Esta representación tiene una parte lineal, en la que se produce la adsorción en monocapa. A partir de la pendiente y la ordenada

en el origen se obtienen los valores de capacidad de la monocapa V_m y la constante c , a partir de los cuales se calcula la superficie específica, dadas por la ecuación 2:

$$A = \frac{V_m a_m N 10^{-18}}{22414} = \frac{m^3}{g} A = \frac{V_m a_m N 10^{-18}}{22414} = \frac{m^2}{g} \quad \text{Ecuación 2}$$

Figura 1. Análisis BET carbón activado de cáscara de naranja.



A partir de la figura 1, y de la correlación, los valores de V_m y de c , se encontró que el área superficial BET del carbón activado a partir de la cáscara de naranja fue de $133,58 \pm 0,96 \text{ m}^2/\text{g}$.

Al caracterizar el espectro FTIR de las cáscaras modificadas con quitosano se observó que muestra picos característicos similares a los obtenidos por otros autores como Kamsonlian et al. (2007) para la cáscara sin modificación. Los principales componentes de la cáscara de naranja son proteínas, pectinas, celulosas, pigmentos y lignina, por lo cual el espectro muestra numerosos picos de adsorción indicando la naturaleza compleja del material. Encontrando similitudes en el pico de adsorción intenso y ancho alrededor de 3446.84 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de compuestos poliméricos como celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina. Además, coinciden en el pico observado a 2920.36 cm^{-1} , el cual puede atribuirse a las vibraciones de enlaces C-H de los grupos -CH, -CH₂ y -CH₃. Se encuentra la principal diferencia entre los espectros al mostrarse en la cáscara modificada un pequeño

pico a 1738.80 cm^{-1} que se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces C=O, principalmente de grupos carboxilos, ésteres y lactosas. La intensidad de este pico se ve acentuada en el espectro, que señala un aumento de estos grupos posiblemente debido al tratamiento aplicado.

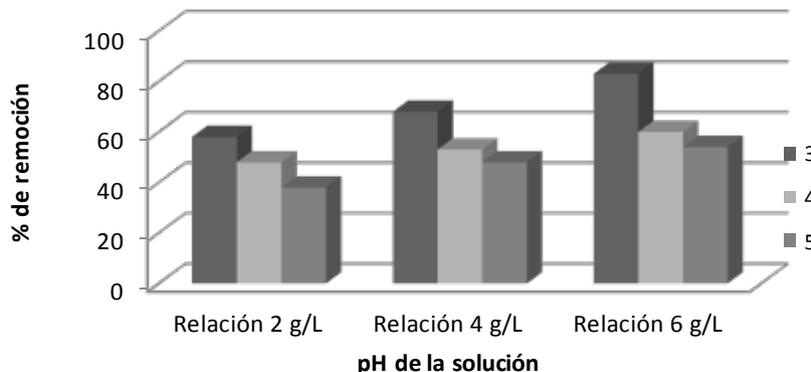
Determinación de la capacidad de adsorción del carbón activado y la cáscara de naranja modificada con quitosano

Influencia del pH en la adsorción: la adsorción de los iones metálicos en el adsorbente está influenciada por la concentración del ion, mientras que la adsorción y reducción que ocurren simultáneamente en la superficie del adsorbente está fuertemente influenciada por el pH, como lo mencionan Chen et al. (2012). En la figura 2 se observan los valores del porcentaje de ion metálico adsorbido por el carbón activado de la cáscara de naranja a diferentes valores de pH y para un tamaño de partícula de $0,425 \text{ mm}$ (ASTM 40/50). En ella se aprecia que la capacidad de

adsorción de Cr (VI), por parte del material adsorbente, está fuertemente influenciada por este parámetro,

siguiendo un comportamiento correspondiente a un aumento del porcentaje de adsorción con el pH.

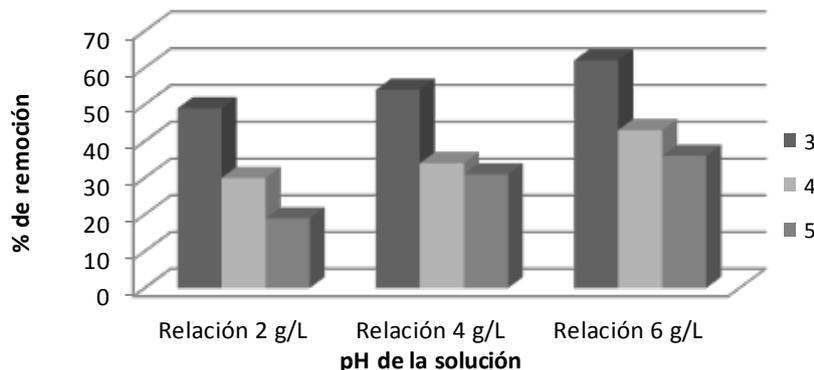
Figura 2. Influencia del pH en la adsorción de Cr (VI) a partir de carbón activado.



En la figura 3 se observa el valor medio del porcentaje de ion metálico adsorbido por la cáscara de naranja

modificada con quitosano en iguales condiciones que el carbón activado.

Figura 3. Influencia del pH en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja modificada con quitosano.



Influencia de la relación biomasa/solución

En las figuras 2 y 3 también se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la masa de cáscara de naranja con respecto al volumen de fase acuosa. Se observa que, en todos los casos, la cantidad de metal adsorbido se incrementa rápidamente al aumentar la relación sólido/líquido, y que la mejor relación es de 6 g/L.

Por lo anterior, se consideró conveniente para los experimentos de cinética seleccionar la relación de 6 g/L como la dosis por utilizar. Las otras condiciones

de operación para el estudio de la cinética de adsorción fueron pH 3 y tamaño de partícula 0,425 mm. Cabe mencionar que los experimentos se llevaron a cabo por duplicado, y se escogió el valor medio para el tratamiento estadístico de los resultados.

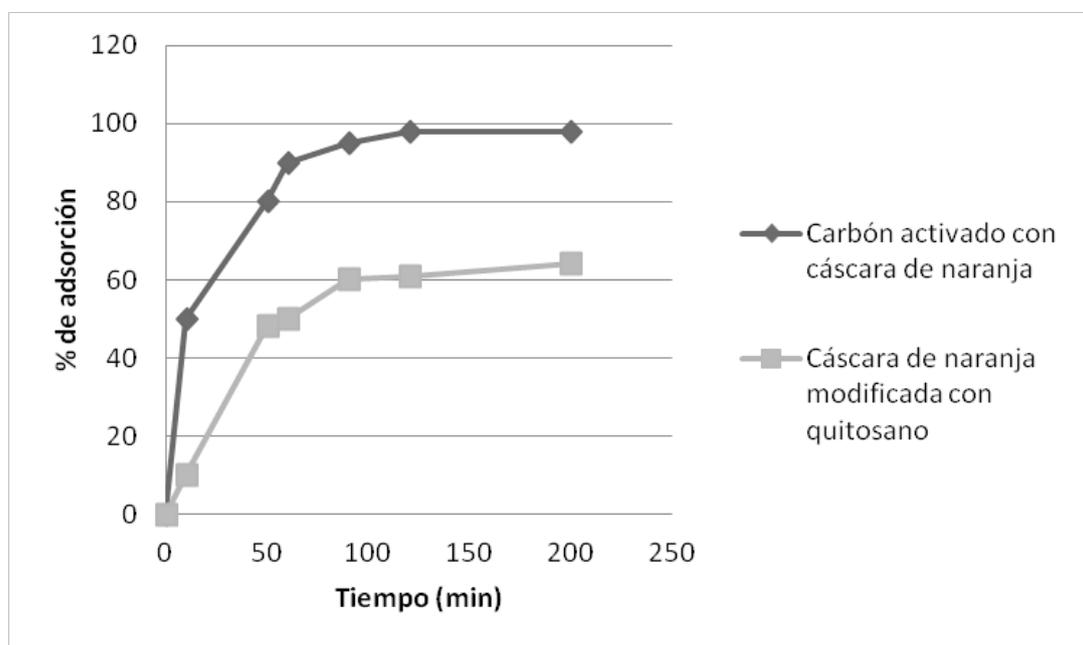
Cinética de adsorción

La adsorción de Cr (VI) con carbón activado obtenido de la cáscara de naranja se realizó como una función del tiempo de contacto versus la concentración (25, 50, 75,100 mg/L).

La tasa de adsorción de Cr (VI) para el carbón activado obtenido de la cáscara de naranja resultó ser más acelerada durante los primeros 50 minutos del proceso. La máxima capacidad de adsorción por parte del carbón activado se alcanzó a los 120 minutos del proceso, aproximadamente, con un porcentaje de 98,05 %. En cambio, para la cáscara de naranja modificada

con quitosano se observa que el tiempo de contacto para lograr el equilibrio de adsorción está entre 90 y 200 minutos. La cantidad de Cr (VI) adsorbido por el material bioadsorbente posee un valor máximo de adsorción de 60,58 %. En la figura 4 se observa el comportamiento del fenómeno de adsorción para ambos bioadsorbentes.

Figura 4. Influencia del tiempo en la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja modificada con quitosano y carbón activado.



Los modelos cinéticos permiten explicar el fenómeno de adsorción dentro de un proceso específico; la cinética de adsorción muestra una gran dependencia de las características físicas y químicas del adsorbente. El ajuste entre los datos experimentales y los modelos se expresa mediante los coeficientes de correlación r^2 . Un alto valor indica que el modelo describe la cinética de adsorción de Cr (VI). Los ajustes se realizaron siguiendo los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, *elovich* y difusión intraparticular. Los resultados del proceso se presentan en la tabla 1.

Isotermas de adsorción de Cr (VI)

Las isotermas de adsorción se usan para caracterizar la interacción entre los iones metálicos y los adsorbentes,

pues expresan la relación entre la concentración del ion metálico en solución y la cantidad de metal adsorbido por la superficie del sólido cuando las dos fases están en equilibrio.

Con el propósito de describir el equilibrio del soluto entre las fases sólida y líquida, se evaluaron los datos obtenidos en el proceso de adsorción de Cr (VI) con las modificaciones hechas a la cáscara de naranja, mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, descritos por Fenga et al. (2010) con las ecuaciones 7 y 8, respectivamente. Donde q_e es la cantidad de material adsorbido por cantidad de adsorbente (mmol/g), C la concentración de equilibrio (mmol l-1), q_m la cantidad de metal o contaminante necesario para formar una monocapa en la superficie (mmol g-1), K_L la constante de equilibrio de Langmuir,

K_F la constante de equilibrio de Freundlich, y 2 es el exponente de cada ecuación característica. Los

parámetros característicos de las isothermas para ambos materiales adsorbentes se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Parámetros característicos de los modelos cinéticos y los valores de los coeficientes de determinación, para la cáscara de naranja modificada con quitosano

Tipo de modificación	Cáscara de naranja modificada con quitosano	Carbón activado a partir de cáscara de naranja
Pseudo primer orden $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ Ecuación 3		
q_e (mmol/g)	10,025	16,36
k_1 (min ⁻¹)	0,001	0,025
R ²	0,69	0,87
Pseudo segundo orden $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ Ecuación 4		
q_e (mmol/g)	9,105	19,69
k_2 (min ⁻¹)	0,087	0,0014
R ²	0,992	0,92
Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \log(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \log(t)$ Ecuación 5		
A	0,4253	22,82
B	0,483	0,17
R ²	0,770	0,96
Difusión intrapartícula $q_t = k \sqrt{t}$ Ecuación 6		
K	0,178	0,46
R ²	0,853	0,92

Tabla 2. Parámetros característicos y valores de los coeficientes de determinación para los modelos cinéticos en la adsorción de Cr (VI)

Langmuir $q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$ Ecuación 7			Freundlich $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$ Ecuación 8		
Cáscara de naranja modificada con quitosano					
q_m	K_L	R ²	K_F	n	R ²
254,7	0,005	0,872	1,152	0,775	0,935
Carbón activado de cáscara de naranja					
q_m	K_L	R ²	K_F	n	R ²
1,4 x10 ⁴	0,0463	0,9476	2,431	0,355	0,9873

Se encuentra que para ambos biomateriales el modelo que mejor ajustó la adsorción fue el de Freundlich, lo

que indica que la superficie de adsorción es heterogénea, y no supone la formación de una monocapa.

Discusión y análisis de resultados

En las figuras 2 y 3 se observa que con un valor de pH 3 el porcentaje de ion metálico adsorbido es mayor, sin importar la relación adsorbente/solución usada. Acosta-Rodríguez et al. (2012) reportan que un pH bajo causa la protonación de la superficie del adsorbente, lo que induce una fuerte atracción por los iones Cr (VI) de la solución cargados negativamente (CrO_4^-), por lo que la bioadsorción incrementa al aumentar la acidez de la solución. En pH superiores a 6 se produce la precipitación del Cr (VI) en forma de hidróxido. Autores como Acosta-Rodríguez et al. (2012) reportan un pH óptimo de 1 para la remoción de Cr (VI) con cáscara de naranja; otros, como Venkateswarlu et al. (2007) indican un aumento en el porcentaje de adsorción de Cr (VI) de 86,50 % a 94,50 %, en un rango de pH de 3 a 7.

A medida que se incrementa la relación sólido/líquido, la cantidad de metal adsorbido aumenta. La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se

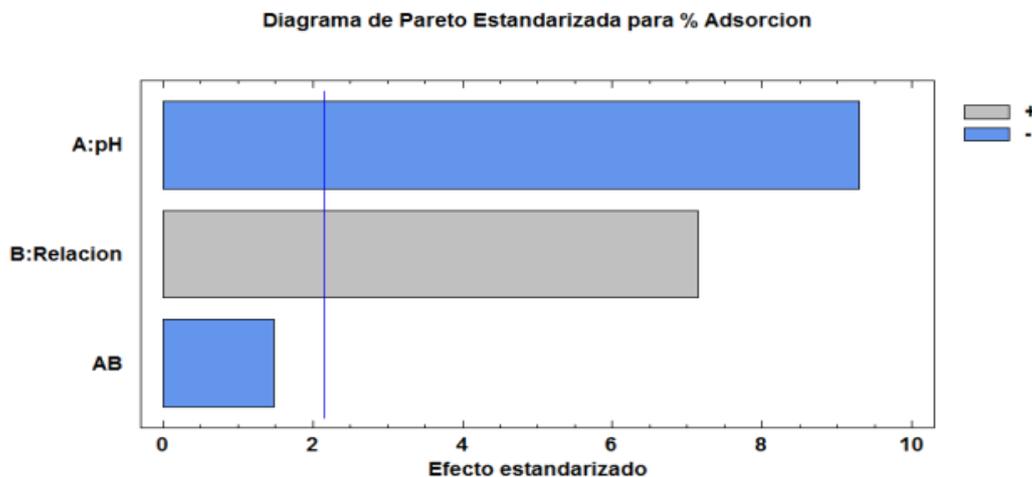
adsorbe, es decir, a mayor cantidad de adsorbente, mayor adsorción. Se determinó que la relación gramos de adsorbente/litros de solución de contaminante más favorable para el proceso fue de 6.

En cuanto al tipo de biomaterial estudiado, a las mismas condiciones (pH 3, relación 6 g/L, y tamaño de adsorbente de 0,425 mm), el carbón activado de cáscara de naranja resultó más efectivo, puesto que se obtuvo un 80 % de remoción frente al 60 % de la cáscara modificada con quitosano de la solución de Cr (VI) a 100 ppm.

Además, al estudiar la cinética, el carbón activado arrojó mejores resultados: llegó a un 98 % de adsorción frente al 61 % de la cáscara modificada con quitosano, por lo cual se decidió estudiar el parámetro que más influye en la adsorción de Cr (VI) en el carbón activado.

El diagrama de Pareto de la figura 5 muestra la interacción de parámetros y sus efectos en la adsorción de Cr (VI) a partir de carbón activado obtenido de la cáscara de naranja.

Figura 5. Diagrama de Pareto para la adsorción de Cr (VI) a partir de cáscara de naranja.



Se observa que la variable con más influencia sobre el porcentaje de adsorción de Cr (VI), a partir del carbón activado obtenido de la cáscara de naranja, es el pH (A). La relación que existe entre esta variable y la de respuesta es inversamente proporcional, es decir, a menor pH, mayor será el porcentaje de adsorción del metal por el carbón activado obtenido de la cáscara

de naranja. Esto se debe a la influencia del pH en el proceso de bioadsorción debido a la influencia en los sitios superficiales y a la naturaleza de los iones metálicos.

En la figura 5 también se muestra la interacción de la relación de gramos de adsorbente por litro de solución,

lo que demuestra, nuevamente, que cuanto mayor sea la dosis en gramos del adsorbente, mayor será el porcentaje de adsorción, debido a que habrá mayor número de centros activos si se aumenta el número de gramos de las muestras en la disolución que contiene Cr (VI).

La tabla 3 indica la combinación de valores de los parámetros que variaron, para maximizar el valor del porcentaje de adsorción de Cr (VI) a partir del carbón activado obtenido de la cáscara de naranja. El valor máximo fue de 79,3 %.

Tabla 3. Valores elegidos para el valor máximo de adsorción de Cr (VI) a partir del carbón activado.

Factor	Bajo	Alto	Favorable
pH	3	5	3
Relación (g/L)	2	6	6

En la tabla 2 se encuentran los valores de las constantes que constituyen las ecuaciones de los modelos cinéticos, y el ajuste de cada uno de los modelos. Además, se determina qué modelo se encuentra más alejado de la curva de datos experimentales. Para el carbón activado se observa un mejor ajuste con el modelo de Elovich, que explica una quimisorción con centros activos heterogéneos que, referido a los carbones activados, son los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno provenientes de la activación química. Mientras que para la cáscara de naranja modificada con quitosano el modelo que mejor se ajusta es el de pseudo segundo orden, lo que indica que el mecanismo de difusión está basado en que el ion metálico puede ser adsorbido por dos sitios activos de la biomasa. Datos similares han sido obtenidos por anteriores investigaciones (Chabaane et al. (2011); Gupta et al. (2010) de adsorción de Cr (VI) mediante cáscara de naranja, en las que el modelo de pseudo segundo orden ha sido la ecuación que mejor describe este tipo de adsorción en las condiciones establecidas.

En cuanto al modelo de adsorción, el que mejor describe ambos procesos es el de Freundlich, aplicable a superficies heterogéneas, considerando la formación de multicapas en la superficie de la biomasa; para este modelo los sitios activos los ocupan primero enlaces fuertes, y dicha fuerza va decreciendo a medida que los sitios activos los ocupa el sorbato.

Conclusiones

Los materiales adsorbentes objeto de esta investigación se pueden utilizar para remover Cr (VI) presente en disolución acuosa. Estos materiales constituyen una alternativa para el tratamiento de aguas con contenido de este metal. Además, se encontró que el carbón activado es mejor adsorbente que la cáscara de naranja modificada con quitosano, ya que al evaluar la capacidad de adsorción de Cr (VI) con carbón activado. Éste alcanza casi la totalidad de la adsorción con un 98,3 %.

Para ambos biomateriales, el pH con mayor eficiencia para la adsorción de Cr (VI) resulta ser de 3, que es el parámetro que más influye en la adsorción. Adicionalmente, la adsorción se ve favorecida con el aumento en la relación de la dosis del adsorbente con la solución contaminada, pues se encontró una relación óptima de 6 g/L.

El carbón activo es excelente adsorbiendo metales pesados en las industrias contaminantes, y alcanza una remoción del Cr (VI) del 83,05 % en tan sólo 60 minutos. Por otra parte, el modelo de Elovich fue el que mejor ajustó el mecanismo de adsorción del carbón. Con los datos de equilibrio se pudo determinar que la isoterma que se adaptó al mecanismo fue la de Freundlich, igual que en la cáscara de naranja modificada con quitosano.

Referencias

- Acosta-Rodríguez, I., González, H., Moctezuma-Zárate, M., Cárdenas, J. y Martínez, M. (2012). Remoción de cromo (VI) en solución por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck). *Revista Académica de investigación*, (9), pp. 1-16.
- Asgher, M. y Bhatti, H.N. (2010). Mechanistic and kinetic evaluation of biosorption of reactive azo dyes by free, immobilized and chemically treated *Citrus sinensis* waste biomass. *Ecological Engineering*, (36), pp.1660-1665.
- Chabaane, L., Tahiri, S., Albizane, A., El Krati, M., Cervera, M.L. y De la Guardia, M. (2011). Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, (174), pp. 310-317.
- Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X. y Fu, K. (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, (113), pp. 114-120.
- Chen, Y. y Gu, G. (2005). Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process. *Bioresource Technology* (96), pp. 1713-1721.
- Fenga, Y., Gong, J., Zeng, G., Niua, Q., Zhanga, H., Niua, C. y Deng, J. (2010). Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 162 (2), pp. 487-494.
- Ghimire, K.N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K. y Miyajima. (2003). Adsorptive separation of arsenate and arsenate anions from aqueous medium by orange waste. *Water Research*, 37(20), pp. 4945-53.
- Gupta, V.K., Gupta, M. and Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water Research* 35, pp. 1125-1134.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. y Nayak, A. (2010). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*. (342), pp. 135-141.
- Jung, C., Heo, J., Han, J., Her, N., Lee, S.J., Ohd, J., Ryu, J. y Yoon, Y. (2013). Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology* (106), pp. 63-71.
- Kamsonlian, S., Suresh, S., Majumder, C.B. y Chand, S. (2011). Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism. *International Journal of Science Technology & Management*, 2 (4), pp. 1-7.
- Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Díaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S. (2008). Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surface A* (330), pp. 35-41.
- Leyva, R., Flores, J., Díaz, P.E. y Berber, M.S. (2008). Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información Tecnológica*, 19(5), pp. 27-36.
- Li, W., Gong, X., Li, X., Zhang, D. y Gong, H. (2012). Removal of Cr (VI) from low temperature micro-polluted surface water by tannic acid immobilized powdered activated carbon. *Bioresource Technology* (113), pp. 106-113.
- Lv, X., Xu, J., Jiang, G., y Xu, X. (2011). Removal of chromium(VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere* (85), pp. 1204-1209.
- Ning-chuan, F., and Xue-yi, G. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (22), pp. 1224-1231.
- Pinzón, M.L. y Cardona, A.M. (2008). Caracterización de la cáscara de naranja para uso como material bioadsorbente. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 6 (1) pp. 1-23.
- Pinzón-Bedoya, M.L. y Cardona, A.M. (2010). Influencia del pH en la bioadsorción de Cr (III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8 (1), pp. 21-30.
- Sarin, V. y Pant, K.K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology* (97), pp. 15-20.
- Venkateswarlu, P., Venkata, M., Subba, D. y Venkateswara, M. (2007). Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent. *International Journal of Physical Science*, 2 (8), pp. 188-195.

Sobre los autores

Candelaria Tejada Tovar

Magister en Educación. Candidata a Magíster en Ingeniería Ambiental. Ingeniera Química. Docente del programa de ingeniería Química de la Universidad de Cartagena. Docente investigadora del grupo GIPIQ.
candelariatejada@yahoo.com

Ángel Villabona Ortiz

Candidato a Magister en Ingeniería Ambiental. Docente del programa de ingeniería Química de

la Universidad de Cartagena. Docente investigador del grupo GIPIQ.
angelvillaboa@yahoo.es

Wilfredo Marimón Bolívar

Ingeniero Químico egresado de la Universidad de Cartagena, con desempeño profesional enfocado al campo de la investigación en las áreas de Biocombustibles y bioadsorbentes. Joven investigador grupo GIPIQ.
willy_ingeniero@hotmail.com

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.