

Assessment of Chemically Modified Lignocellulose Waste for the Adsorption of Cr (VI)

Candelaria Tejada-Tovar; Adriana Herrera-Barros; Angel
Villabona-Ortíz

Citación: C. Tejada-Tovar, A. Herrera-Barros, A. Villabona-Ortíz, “Assessment of Chemically Modified Lignocellulose Waste for the Adsorption of Cr (VI),” *Revista Facultad de Ingeniería*, vol. 29 (54), e10298, 2020.

<https://doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.10298>

Recibido: Octubre 08, 2019; **Aceptado:** Diciembre 02, 2019;
Publicado: Diciembre 03, 2019

Derechos de reproducción: Este es un artículo en acceso
abierto distribuido bajo la licencia [CC BY](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



Conflicto de intereses: Los autores declaran no tener
conflicto de intereses.

Assessment of Chemically Modified Lignocellulose Waste for the Adsorption of Cr (VI)

Candelaria Tejada-Tovar¹

Adriana Herrera-Barros²

Angel Villabona-Ortíz³

Abstract

Chromium (Cr(VI)) presents carcinogenic and mutagenic effects in living beings. Biosorption is an alternative to conventional technologies for the treatment of waste water. The aim of this study was to assess the use of corncob and orange peels modified with citric acid and calcium chloride, respectively, for the removal of Cr(VI) using a batch system taking into account pH and particle size. Biomaterial were characterized using an elemental and chemical analysis, and FTIR, in which was evidenced the presence of hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups, belonging to the cellulose and lignin that are attributed for the presence of active centers which intervene in the adsorption process. Adsorption experiments through batch system were performed using a solution of potassium dichromate at 100 ppm, 150 rpm, varying pH (2, 3, 4 and 6) and particle size (0.355, 0.5 and 1 mm). From de results was found that maximum removal percentage was obtained at pH 2 and particle size of 0.355 using corncob and orange peels. Final concentration of Cr(VI) was determined by using the standard method ASTM D1687-02 with 1,5-diphenylcarbazide at 540 nm. Adsorption kinetics and isotherms were assessed with the best conditions found, in which the experimental data was adjusted to the Pseudo-second order and Freundlich models, respectively. R^2 value greater than

¹ M. Sc. Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). ctejadat@unicartagena.edu.co. ORCID: [0000-0002-2323-1544](https://orcid.org/0000-0002-2323-1544).

² Ph. D. Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). aherrerab2@unicartagena.edu.co. ORCID: [0000-0002-4355-3401](https://orcid.org/0000-0002-4355-3401).

³ M. Sc. Universidad de Cartagena (Cartagena-Bolívar, Colombia). avillabonao@unicartagena.edu.co. ORCID: [0000-0002-2323-1544](https://orcid.org/0000-0002-2323-1544).

0.95 suggests that the process is controlled by a chemical reaction leading the formation of multilayers. The performance of the biomass in terms of q_0 was found to be: corncob>orange peels>corncob modified>orange peels modified.

Keywords: biosorption; chromium (VI); freundlich; pseudo-second order.

Evaluación de residuos lignocelulósicos modificados químicamente en la adsorción de Cr (VI)

Resumen

El Cr(VI) tiene efectos cancerígenos y mutagénicos en seres vivos. La bioadsorción se presenta como alternativa a las tecnologías convencionales para tratamiento de aguas residuales. El objetivo del presente estudio fue evaluar el uso de la tusa de maíz modificada con ácido cítrico y la cáscara de naranja con cloruro de calcio, para la remoción de Cr (VI) en sistema por lotes evaluando el efecto del pH y el tamaño de partícula. Los biomateriales se caracterizaron por análisis químico, elemental y FTIR, evidenciando la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, pertenecientes a la celulosa y la lignina a estos se les atribuye propiedades de centros activos intervinientes en el proceso de adsorción. Los experimentos de adsorción por lotes se realizaron utilizando una solución de Dicromato de potasio a 100 ppm, 150 rpm pH 2, 3, 4 y 6 y tamaños de partícula 0.355, 0.5 y 1 mm, encontrándose que los porcentajes máximos de remoción se obtuvieron a pH 2 y tamaño de partícula 0.355 usando tusa de maíz y cáscara de naranja; la concentración final del metal se determinó por el standard método ASTM D 1687-02 con 1.5-difenilcarbazida a 540 nm. Se evaluó la cinética e isothermas a las mejores condiciones encontradas, obteniéndose que los datos experimentales fueron ajustados al modelo de Pseudo-segundo orden y Freundlich, respectivamente, con $R^2 > 0.95$; esto sugiere que el proceso es controlado por reacción química y sucede en multicapas. Se obtuvo el siguiente desempeño de las biomasas en términos q_0 : tusa de maíz>naranja>tusa de maíz-mod>naranja-mod.

Palabras clave: biosorción; cromo (VI); freundlich; pseudo-segundo orden.

Avaliação de resíduos lignocelulósicos modificados quimicamente na adsorção de Cr (VI)

Resumo

O Cr (VI) tem efeitos cancerígenos e mutagênicos em seres vivos. A bioadsorção apresenta-se como alternativa às tecnologias convencionais para tratamento de águas residuais. O objetivo do presente estudo foi avaliar o uso do sabugo de milho modificado com ácido cítrico e a casca de laranja com cloreto de cálcio, para a remoção de Cr (VI) em sistema por lotes avaliando o efeito do pH e o tamanho de partícula. Os biomateriais caracterizaram-se por análise química, elementar e FTIR, evidenciando a presença de grupos hidroxilo, carbonilo e carboxilo, pertencentes à celulose e à lignina; a estes se lhes atribui propriedades de centros ativos intervenientes no processo de adsorção. Os experimentos de adsorção por lotes realizaram-se utilizando uma solução de Dicromato de potássio a 100 ppm, 150 rpm pH 2, 3, 4 e 6 e tamanhos de partícula 0.355, 0.5 e 1 mm, encontrando-se que as porcentagens máximas de remoção obtiveram-se a pH 2 e tamanho de partícula 0.355 usando sabugo de milho e casca de laranja; a concentração final do metal determinou-se pelo standard método ASTM D 1687-02 com 1.5-difenilcarbazida a 540 nm. Avaliou-se a cinética e isotermas às melhores condições encontradas, obtendo-se que os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Pseudo-segunda ordem e Freundlich, respectivamente, com $R^2 > 0.95$; isto sugere que o processo é controlado por reação química e sucede em multicamadas. Obteve-se o seguinte desempenho das biomassas em termos q_0 : sabugo de milho > laranja > sabugo de milho-mod > laranja-mod.

Palavras chave: bioadsorção, Cromo (VI), Freundlich, Pseudo-segunda ordem.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación de cuerpos de aguas superficiales y subterráneas por metales pesados tóxicos producto del vertimiento de efluentes de origen industrial [1]. El Cromo es un metal pesado vertido en altas cantidades al ambiente producto de actividades industriales como fabricación de fertilizantes, textiles, fotografía, pigmentos, curtiembres, galvanoplastia, manufactura electrónica, entre otros [2, 3]. Al entrar en contacto con agua, éste metal presenta dos estados de oxidación: Cr (III) y Cr (VI) [4]. Usualmente, el Cr (VI) se encuentra en forma de iones cromato (CrO_4^{2-}) o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), y es el ion que atraviesa fácilmente las barreras biológicas, siendo cancerígeno y mutagénico, además de ser cerca de 500 veces más tóxico y móvil que el Cr (III) [5, 6]. Si bien, el Cr (III) no es tóxico, en soluciones acuosas puede convertirse por óxido-reducción en Cr (VI) [7].

Debido a su resistencia a la degradación y biomagnificación a través de la cadena trófica, con el fin de remover metales pesados se han utilizado diversos métodos, como: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana, neutralización, electrocoagulación, ósmosis inversa, oxidación catalítica, biorremediación, electrocinética, y recuperación por evaporación [8-10]. Sin embargo, la implementación de estas tecnologías implica altos consumos de energías, costos operacionales, aditivos químicos, acumulación de lodos y poca eficiencia a bajas concentraciones. En este contexto, la bioadsorción es una alternativa para la eliminación de metales pesados presente en efluentes industriales, debido a que logra remover grandes porcentajes, los adsorbentes de origen residual agroindustrial no necesitan cuidado o mantenimiento, no son costosos, fáciles de procesar, son reutilizables y de gran disponibilidad [2, 9]. Entre los materiales ampliamente estudiados y con excelentes resultados para la remoción de Cr (VI) en solución acuosa se encuentran: lima [7], cáscara de: arroz y litchi [4, 5], naranja [11], manzana [12], nuez [13, 14], limón [15], plátano [10, 16]; entre otros [3, 17-18]. Así, en éste estudio se compara la capacidad de adsorción de Cr (VI) usando cáscara de naranja y tusa de maíz como bioadsorbentes, en sistema por lotes. Las biomasas se modificaron químicamente con ácido cítrico (tusa de maíz)

y cloruro de calcio (cáscara de naranja) con el fin de determinar el efecto de los grupos químicos funcionales en la capacidad de adsorción de los iones de Cr (VI).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación y caracterización de los bioadsorbentes

La cáscara de naranja y tusa de maíz se lavó con agua destilada, secó a 70 °C por 24 h, redujo de tamaño en un molino de rodillo y se clasificó de tamaño en una tamizadora tipo shaker a través de los tamices de 1, 0.5 y 0.355 mm. Los biomateriales se caracterizaron mediante análisis elemental para determinar el porcentaje de Carbono e Hidrógeno por el método AOAC 949.14, y Nitrógeno por AOAC 949.14, contenido de Lignina por fotocolorimetría, contenido de pectina y hemicelulosa por digestión ácida- termogravimetría, el contenido de celulosa y cenizas por digestión básica- termogravimetría; también se realizó análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada (FTIR) en un equipo NICOLET 6700 en un rango de absorbancia de 4000 a 500 cm^{-1} , para determinar los grupos funcionales intervinientes en el proceso de adsorción fueron caracterizadas para determinar su composición elemental.

B. Modificación de los biomateriales

La tusa de maíz se modificó químicamente mezclando 13.5 g de biomasa con 33.75 ml de una solución de Ácido cítrico 0.6 M durante 2 h a 60 °C [14]. La cáscara de naranja se reticuló colocando 20 g de biomasa en contacto con 500 mL de una solución de Cloruro de Calcio 0.2 M por 24 h a 200 rpm [19]. Luego del tratamiento con ácido cítrico y cloruro de calcio los materiales se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar los excesos de reactivo, se filtraron y secaron durante 24 h a 60 °C [1].

C. Ensayos de adsorción por lotes

Para los ensayos de adsorción se utilizó una solución de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a 100 ppm; y se realizaron colocando 0.5 g del bioadsorbente en 100

mL de solución a los diferentes pH evaluados (2, 3, 4 y 6) y los tamaños de partícula seleccionados, en un shaking incubator IN-666 durante 2 h, 150 rpm y temperatura ambiente. El pH se ajustó usando soluciones de HCl y NaOH 0.5 N. La concentración remanente del metal se determinó siguiendo el standard método ASTM D 1687-02 para determinación de cromo en solución con 1.5-difenilcarbazida a 540 nm, en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV 1700. La cantidad de Cr (VI) retenido en la biomasa se determinó mediante la Ecuación (1).

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

Dónde C_o y C_f son las concentraciones inicial y final de cromo en la disolución (mg/L), respectivamente, V el volumen de disolución (L), y m la masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos (g).

D. Cinética e isothermas de adsorción

La cinética de adsorción se estudió para determinar el tiempo en el cual el material biológico consigue retener la máxima cantidad de soluto. Los experimentos se realizaron colocando en contacto 0.5 g de las biomasas, antes y después de la modificación, con 100 mL de solución de Cr (VI) a 100 ppm, a las mejores condiciones de pH y tamaño de partícula obtenidas. Se tomaron alícuotas de 5 mL cada periodo de tiempo entre 10-330 minutos [10].

Las isothermas de adsorción se realizaron para describir el equilibrio del soluto separado entre las fases sólidas y líquidas. Los experimentos se realizaron usando diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI) (25, 50, 75 y 100 ppm) usando 0.5 g de biomasa a las mejores condiciones de pH y tamaño de partícula obtenidos en el presente estudio, con las biomasas modificadas y sin modificar. El tiempo de contacto entre las biomasas y la solución dependió del tiempo de equilibrio alcanzado en la cinética de adsorción [11].

III. RESULTADOS

A. Caracterización de los biomateriales

La Tabla 1 presenta la composición elemental de las biomazas en estudio. Se determinó un contenido de carbono de un 44.40% para la cáscara de naranja y 40.00% para la tusa de maíz. En adición se determinaron la presencia de hidrogeno, nitrógeno y otros biopolímeros característicos de estas biomazas, mostrando semejanza con la información reportada en la literatura [13, 20].

Tabla 1. Composición elemental de la cáscara de naranja y la tusa de maíz

Parámetros	Cáscara de naranja	Tusa de maíz	Método analítico
Carbono	44.40 %	40.00 %	AOAC 949.14
Hidrogeno	6.21 %	3.28 %	AOAC 949.14
Nitrógeno	0.81 %	0.45 %	AOAC 984.13
Pectina	18.10 %	4.88 %	Digestión acida-termogravimetria
Lignina	7.14 %	17.11 %	Fotocolorimetria
Celulosa	14.28 %	19.90 %	Digestión termogravimetria
Hemicelulosa	7.02 %	7.00 %	Digestión acida-termogravimetria
Cenizas	2.04 %	4.23 %	Digestión termogravimetria
Minerales y otros	6.39 %	3.15 %	EAA horno de grafito

Con el fin de determinar la estructura química de los materiales bioadsorbentes y los grupos químicos funcionales que pueden tener afinidad con los iones metálicos de Cr (VI), las biomazas fueron analizadas mediante análisis FITR. En la Figura 1 muestra los espectros de infrarrojo para la cáscara de la tusa de maíz, modificada y sin modificar, antes y después del proceso de adsorción.

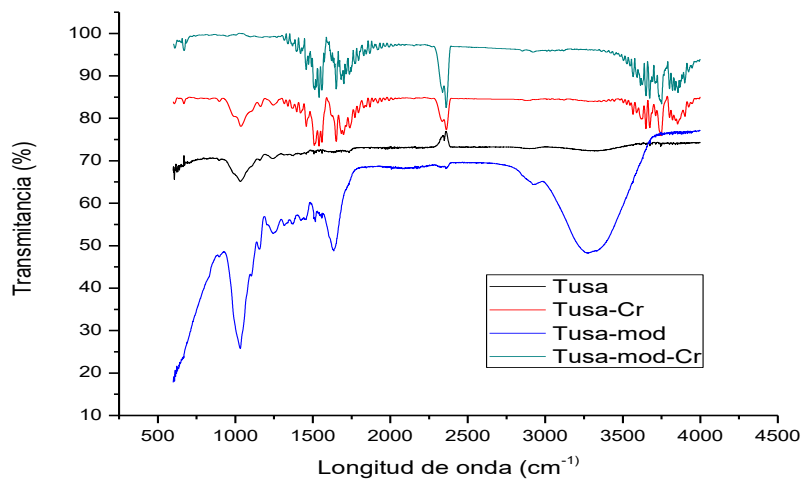


Fig. 1. Análisis FTIR de la tusa de maíz antes y después de la modificación y la adsorción de Cromo (VI).

En la Figura 2 se muestran los espectros FTIR de la cáscara de naranja modificada y sin modificar, antes y después del proceso de remoción.

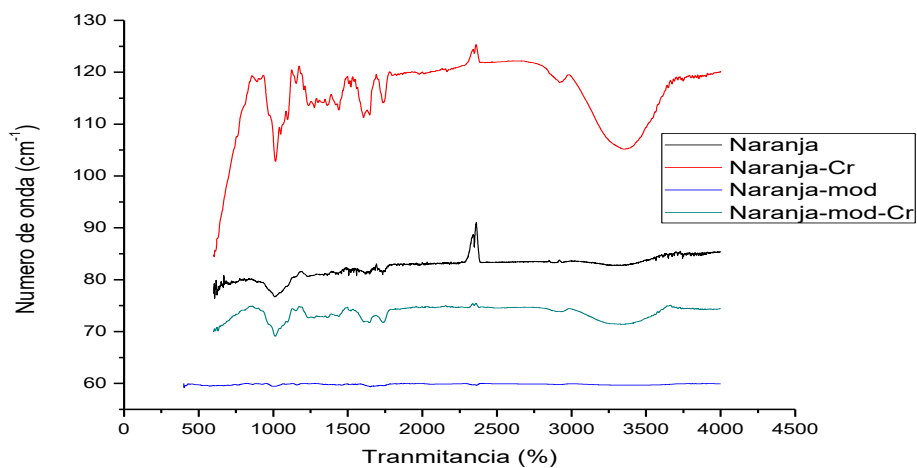


Fig. 2. Análisis FTIR de la cáscara de naranja y la tusa de maíz antes y después de la modificación y la adsorción de Cromo (VI).

B. Efecto del pH y tamaño de partícula

El pH afecta la adsorción influyendo sobre la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y la especiación de las especies de sorbato [16]. En la Figura 3a se muestra el efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de Cr (VI), encontrándose que aumenta el porcentaje de adsorción del biomaterial a medida que disminuye el pH de la solución, alcanzándose porcentajes de remoción de 39.8% y 30.6% con la tusa de maíz y la cáscara de naranja a pH 2, respectivamente.

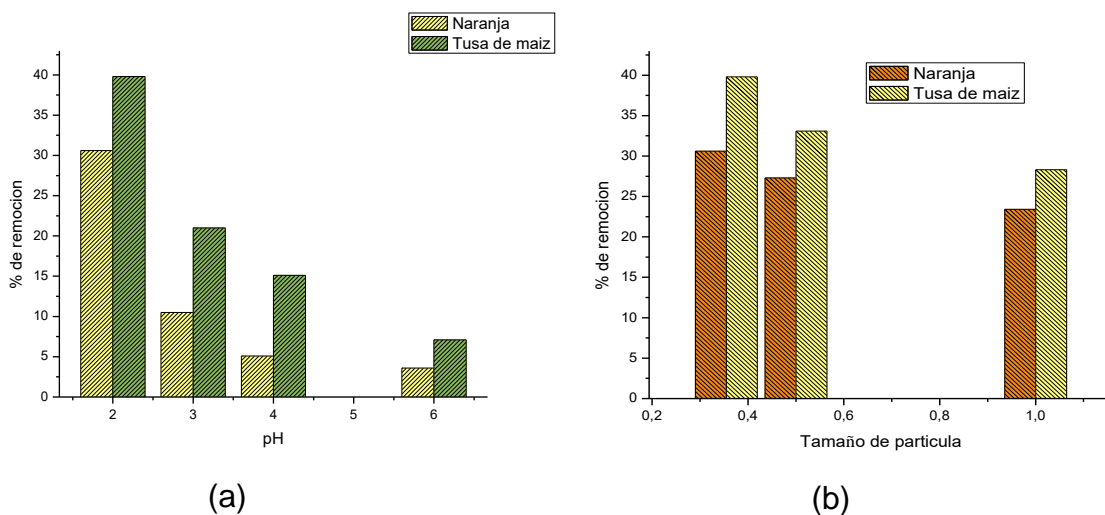


Fig. 3. Efecto del (a) pH y (b) tamaño de partícula, sobre el porcentaje de remoción de Cr (VI).

C. Efecto del tiempo de contacto

El estudio del tiempo de contacto brinda información sobre el uso práctico del sorbente, así como la velocidad del proceso de sorción [25]. El efecto del tiempo de contacto en la remoción de Cr (VI) usando cáscara de naranja y tusa de maíz antes y después de la modificación se muestra en la Figura 4. A partir de esta Figura se evidencia que la eliminación de Cr (VI) aumentó con el tiempo de contacto y el equilibrio se alcanzó a los 270 min.

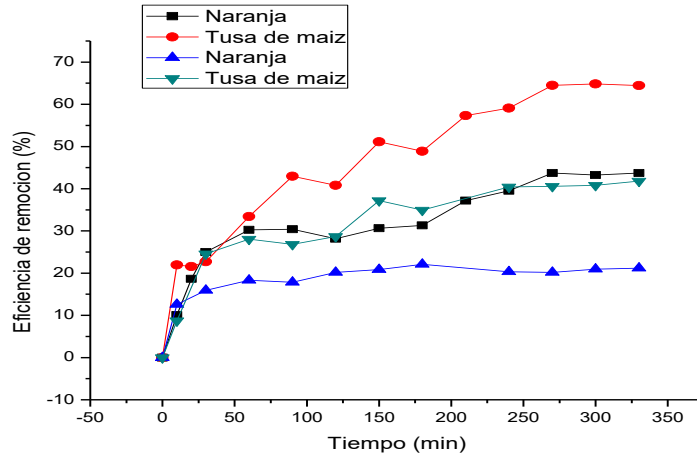


Fig. 4. Cinética de remoción de Cr (VI).

D. Cinética de adsorción

Los datos obtenidos de los ensayos de adsorción se ajustaron a los modelos cinéticos de Pseudo-primero orden [23], Pseudo-segundo orden [26] y Elovich [13]. En la Figura 5a se muestra el ajuste a los modelos mencionados de la cáscara de naranja antes y después de la modificación luego de la adsorción de Cr (VI); y en la Figura 5b se presenta el ajuste de los datos de remoción de Cr (VI) sobre tusa de maíz antes y después de la modificación con ácido cítrico.

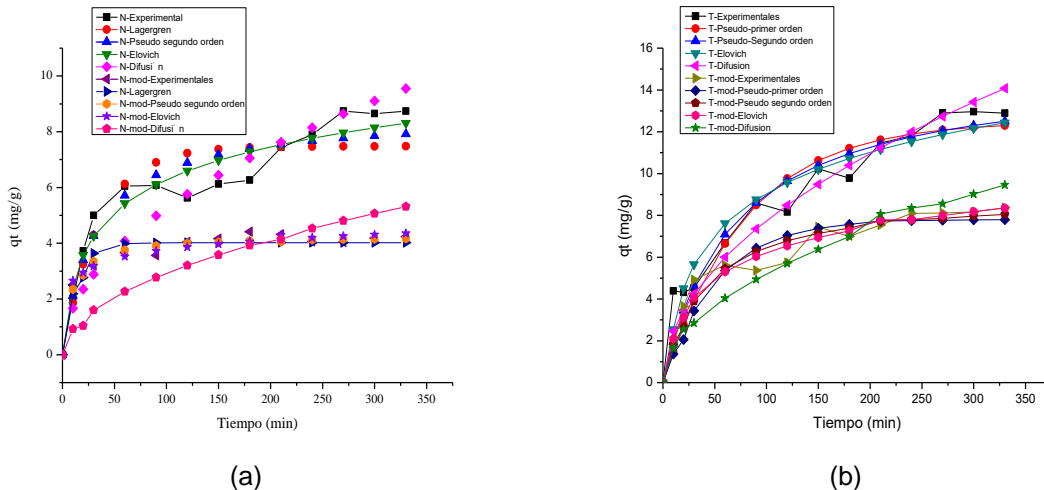


Fig. 5. Ajuste a modelos cinéticos de adsorción usando: (a) cáscara de naranja antes y después de la modificación con CaCl_2 y (b) tusa de maíz sin modificar y modificada con ácido cítrico.

Los valores de los parámetros de ajuste de los modelos en estudio, la suma de errores (SS) y el coeficiente de correlación (R^2) se encuentran en la Tabla 2:

Tabla 2. Parámetros de ajuste de la adsorción de Cr (VI) sobre cáscara de naranja y tusa de maíz modificada y sin modificar.

Modelo	Parámetro	Naranja	Naranja modificada	Tusa de maíz	Tusa modificada
Pseudo primer orden	q_{e1}	7.479	4.022	12.483	7.809
	k_1	0.028	0.079	0.0127	0.019
	SS	11.762	0.872	17.478	6.285
	R^2	0.930	0.974	0.969	0.961
Pseudo Segundo orden	k_2	0.004	0.029	0.001	0.003
	q_{e2}	8.664	4.268	15.052	9.000
	SS	7.192	0.331	11.841	3.560
	R^2	0.957	0.989	0.975	0.977
Elovich	β	0.592	2.062	0.353	0.559
	α	0.699	11.581	0.695	0.578
	SS	4.887	0.351	10.545	2.471
	R^2	0.971	0.989	0.974	0.984

E. Equilibrio de adsorción

El ajuste de los datos experimentales de equilibrio de adsorción de los iones de Cr(VI) usando cáscara de naranja y tusa de maíz modificada y sin modificar se muestran en la Figura 6. Los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich fueron evaluados por regresión no-lineal con el fin de establecer las fuerzas motrices que gobiernan la interacción entre el adsorbato y el adsorbente y los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 3.

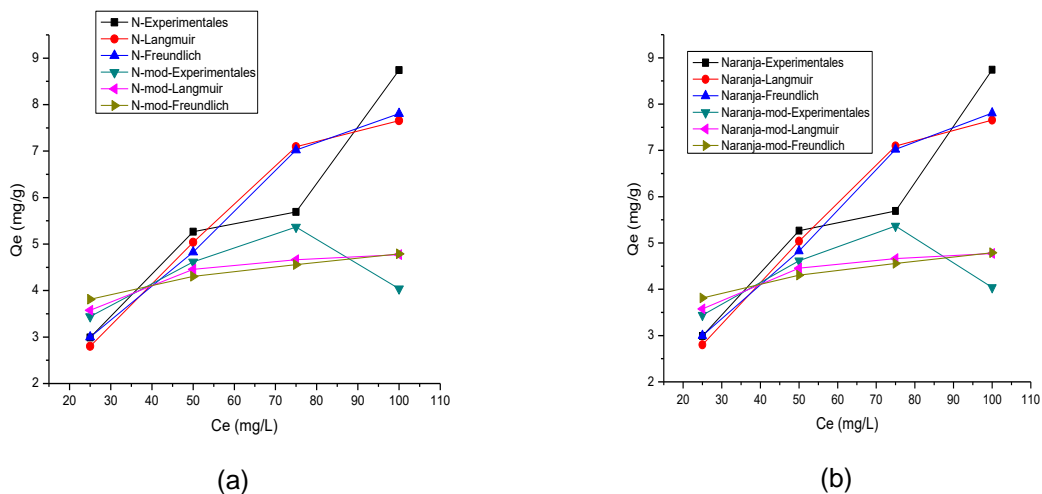


Fig. 6. Ajuste a modelos de isotermas de adsorción usando: (a) naranja antes y después de la modificación con $CaCl_2$ y (b) tusa de maíz antes y después de la modificación.

Tabla 3. Parámetros de Freundlich y Langmuir para adsorción de Cr (VI).

Modelo	Parámetros	Naranja	Naranja modificada	Tusa de maíz	Tusa modificada
Langmuir	q_{max}	12.292	4.952	14.813	208.925
	B	0.029	0.334	0.127	0.001
	SS	3.239	1.075	1.645	7.057
	R^2	0.899	0.685	0.979	0.830
Freundlich	Kf	0.833	3.117	3.035	0.161
	1/n	0.555	0.098	0.399	0.940
	N	1.801	10.204	2.506	1.064
	SS	2.845	1.447	0.767	6.974
	R^2	0.911	0.534	0.990	0.828

IV. DISCUSIÓN

Los espectros de las biomásas sin modificar y antes del proceso de adsorción, muestran picos en longitudes de onda de 3300 cm^{-1} , característico del estiramiento de grupos hidroxilo (-OH) los cuales de acuerdo a la literatura se encuentran en el rango de $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ [21]. En adición, también se detectaron picos alrededor de 1732 cm^{-1} , $1615\text{-}1684\text{ cm}^{-1}$, 1558 cm^{-1} , y 1235 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O), dobles enlaces entre carbonos (C=C), enlaces entre átomos de carbono e hidrógeno (C-H), y enlace entre carbonos y oxígenos (C-O), respectivamente [20]. Estos grupos químicos funcionales son característicos de las estructuras químicas de los grupos carboxílicos, aromáticos, alcoholes, grupos metilo y grupos metoxi presentes en los componentes pectina, hemicelulosa y lignina de las biomásas estudiadas [3].

La tusa de maíz y cáscara de naranja después de la modificación con ácido cítrico y cloruro de calcio, respectivamente, muestran un ensanchamiento en los picos entre $3000\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de los grupos hidroxilo; también se observa que el pico cerca de 1300 cm^{-1} correspondiente a los enlaces entre carbono y oxígeno. En la tusa de maíz modificada con ácido cítrico se presentó la creación en 1680 cm^{-1} correspondiente a la presencia de ácidos carboxílicos, confirmando que la modificación fue efectiva. De otro lado, en el espectro de la cáscara de naranja después de la modificación con cloruro de calcio apareció un pico entre $540\text{ y }700\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la presencia de cloroalcanos en la estructura del material, confirmando así la efectividad de la

reticulación con CaCl_2 [19]. Los espectros de los biomateriales después del proceso de adsorción muestran que la mayoría de los picos presentan un considerable aumento 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 químicos presentes en los biosorbentes [15].

Los resultados encontrados pueden atribuirse a que, a pH más bajos, la superficie del bioadsorbente está altamente protonada por los iones H^+ , por lo que hay una mayor atracción entre estos y los iones del cromo; en el rango de pH 2-6, la forma predominante es $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y HCrO_4^- , siendo esta última la especie predominante a pHs ácidos [6]. La disminución de la atracción electrostática provoca la disminución de la adsorción al aumentar el pH de la solución, lo cual es ocasionado por la competencia entre las especies aniónicas de cromo (HCrO_4^- y CrO_4^{2-}) y los iones OH^- en la solución para la adsorción en sitios activos lo cual conduce a la generación de fuerzas repulsivas entre los iones Cr (VI) y el biosorbente, lo que inhibe la adsorción y, en consecuencia, disminuye la adsorción de Cr (VI), siendo la interacción electrostática un mecanismo predominante en la eliminación de Cr (VI) usando cáscara de naranja y tusa de maíz [5]. Un comportamiento similar también se ha informado anteriormente usando cáscara de arroz [5], cáscara de nuez [13], entre otros materiales de origen vegetal [3, 22].

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (soluto) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen de los poros, y éste volumen es directamente proporcional al área externa. En la Figura 3b, se relaciona el tamaño de partícula con el porcentaje de adsorción de Cr (VI) usando cáscara de naranja y tusa de maíz. El mayor porcentaje de remoción obtenido para ambas biomasas a pH 2.0 se logró usando el menor tamaño de partícula evaluado, es decir 0.35 mm (~31% para las cáscaras de naranja y ~40% para la tusa de maíz). Este comportamiento puede indicar la posibilidad de que la adsorción de los iones metálicos puede darse también en el interior de las partículas de biomasas a través de las porosidades de estos biomateriales.

Además, una partícula pequeña tiene mayor área superficial, aumentando así la cantidad de poros por unidad de masa [24]. Es decir, que al disminuir el tamaño de las partículas, el número de centros activos por unidad es mayor y la capacidad de adsorción se incrementa [15]. En el presente estudio, la tusa de maíz mostró un porcentaje de remoción de iones Cr (VI) mayor que la cáscara de naranja, a las condiciones de pH y tamaño de partícula evaluadas; esto puede deberse al mayor contenido de celulosa y lignina en la estructura del material [22].

En la Figura 4 se observa que da una eliminación rápida de Cr (VI) en las etapas iniciales del proceso usando las biomazas sin modificar, lo cual puede deberse a la disponibilidad de la superficie descubierta y los sitios activos en la superficie adsorbente [22]. Los resultados obtenidos de los diferentes ensayos de adsorción de Cr (VI) realizados con las biomazas modificadas, reflejaron una disminución en el potencial de adsorción de ambas biomazas de acuerdo con la Figura 3. El mayor porcentaje de remoción obtenido por la tusa de maíz sin modificar fue de 64.5% luego de 270 min y modificada fue de 41.8% a los 330 min; por otra parte, la cáscara de naranja sin modificar obtuvo un 43.7 % de remoción y un 21.2% modificada, transcurridos 330 min. Esto pudo presentarse debido al recubrimiento superficial de las biomazas en lugar de modificación química [9, 25].

La capacidad de adsorción máxima para la cáscara de naranja y la tusa de maíz sin modificar se determinó con la ecuación 1 y se obtuvo luego de los 270 minutos siguientes al inicio del proceso, cuando se alcanzó el equilibrio. Del ajuste de los datos obtenidos, la suma de errores (SS) y el coeficiente de correlación (R^2) de la Tabla 2, se estableció que el modelo de Pseudo-Segundo orden describe el comportamiento del proceso de adsorción usando la cáscara de naranja y la tusa de maíz sin modificar, por esto se establece que el ion puede ser adsorbido por dos sitios activos de la biomasa y que el proceso se da por quimisorción debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en la superficie [12]. No obstante, el modelo de Elovich, también un buen ajuste, por lo cual, se puede decir que la adsorción de Cr (VI) también tiene lugar en el interior de los poros de las partículas de los materiales bioadsorbentes y que sus sitios activos son heterogéneos, por lo cual exhiben diferentes energías de activación a

lo largo del proceso de adsorción [24]. La cinética de adsorción de Cr (VI) sobre cáscara de naranja modificada con Cloruro de Calcio y tusa de maíz modificada con Ácido cítrico, fue ajustada por los modelos de Pseudo-Segundo orden y Elovich, esto sugiere que el paso limitante de la velocidad de este sistema de adsorción puede controlarse mediante la quimisorción que involucra fuerzas de valencia mediante el compartimiento o intercambio de electrones entre sorbente y sorbato [18, 21, 24]. Se documentaron conclusiones similares en la remoción de Cr (VI) para los biosorbentes molidos de té y café molidos [20], cáscaras de piña [26], y cáscara de lima dulce [18].

De la Figura 6, se establece que el modelo de isothermas que mejor describe la adsorción de Cr (VI) para la cáscara de naranja y la tusa de maíz modificada y sin modificar, considerando valores registrados para el error estadístico (SS) y el coeficiente de regresión (R^2) (Tabla 3), es el de Freundlich. De acuerdo con éste modelo la superficie de las biomazas es heterogénea, además durante el proceso de adsorción se forma multicapas en la superficie de la biomateriales con una distribución no uniforme de calor y afinidades de adsorción sobre la superficie heterogénea, y que los sitios activos de sorción son ocupados primero por enlaces fuertes, y dicha fuerza va decreciendo a medida que estos son ocupados por los iones de Cr (VI) [20, 26].

El valor de la constante n de Freundlich está en el rango 1-10 lo cual indica que los enlaces químicos formados entre el Cr(VI) y adsorbente son fuertes, y que el proceso de adsorción es favorable. La intensidad de adsorción, dada por el parámetro de Freundlich (n) es alta en comparación con otros trabajos usando materiales adsorbentes de origen vegetal para el Cr(VI) [24, 26]. El parámetro de Freundlich (n) confirmó que el proceso puede ser clasificado como favorable para la adsorción [10, 21].

V. CONCLUSIONES

La caracterización de los biomateriales evidencia la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, pertenecientes a la celulosa y la lignina, a estos se les atribuye participación en el proceso de adsorción. Se encontró que las mejores

condiciones para la remoción de Cr (VI) usando tusa de maíz y cáscara de naranja son pH 2 y tamaño de partícula 0.355. Las cinéticas de adsorción fueron ajustadas por el modelo de Pseudo-Segundo orden, y las isothermas por el modelo de Freundlich, lo cual sugiere que el proceso es controlado por reacción química y sucede en multicapas. La tusa de maíz presenta una capacidad de adsorción de Cr (VI) mayor que la cáscara de naranja bajo todas las condiciones probadas en este estudio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Cartagena por el apoyo para desarrollar esta investigación, laboratorios, software y tiempo de los profesores investigadores.

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Tejada-Tovar realizó la modificación química de la tusa de maíz y los ensayos de adsorción en sistema por lotes. También realizó la redacción del manuscrito y ajuste a normas de revista. Villabona-Ortíz realizó la construcción del equipo piloto en columnas, y los ensayos de adsorción en sistema continuo y el ajuste a modelos de cinética, isothermas y curvas de ruptura. Herrera-Barros realizó la modificación química de la cáscara de naranja y los ensayos de adsorción en sistema por lotes. Realizó la edición del manuscrito y aportes en inglés.

FINANCIAMIENTO

La Universidad de Cartagena participa con una contrapartida en especies del proyecto titulado “Estudio comparativo del desempeño de biomásas lignocelulósicas a partir de residuos de ñame, yuca, limón, naranja, palma aceitera y tusa de maíz, modificadas con nanopartículas de dióxido de titanio y alúmina en el tratamiento de aguas contaminadas con Níquel, Cromo, Plomo y Cadmio”.

REFERENCIAS

- [1] S. Sharma, S. Rana, A. Thakkar, A. Baldi, R. S. R. Murthy, R. K. and Sharma, "Physical, chemical and phytoremediation technique for removal of heavy metals," *Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases*, vol. 1 (2), pp. 1-15, Jan., 2016. <https://doi.org/10.21767/2473-6457.100010>
- [2] A. Albis, L. V. Cajar, and M. I. Domínguez, "Análisis cinético de la adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a concentraciones de 10-20 mg/L con el uso de cáscara de yuca amarga (*Manihot esculenta*)," *Prospectiva*, vol. 13 (2), pp. 64-71, Jun., 2015. <https://doi.org/10.15665/rp.v13i2.488>
- [3] N. Saranya, A. Ajmani, V. Sivasubramanian, N. and Selvaraju, "Hexavalent Chromium removal from simulated and real effluents using *Artocarpus heterophyllus* peel biosorbent-Batch and continuous studies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 265, pp. 779–790, Sept., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.094>
- [4] Y. Yi, J. Lv, Y. Liu, and G. Wu, "Synthesis and application of modified Litchi peel for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 28–33, Jan., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.140>
- [5] A. Mullick, S. Moulik, and S. Bhattacharjee, "Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Low-Cost Rice Husk-Based Activated Carbon: Kinetic and Thermodynamic Studies," *Indian Chemical Engineer*, vol. 60 (1), pp. 58–71, Feb., 2018. <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1288173>
- [6] C. C. Kan, A. H. Ibe, K. K. P. Rivera, R. O. Arazo, and M. D. G. de Luna, G. "Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals," *Sustainable Environment Research*, vol. 27 (4), pp. 163-171, Jul., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.04.001>
- [7] E. Rosales, S. Escudero, M. Pazos, and M. Sanromán, "Sustainable Removal of Cr (VI) by Lime Peel and Pineapple Core Wastes," *Applied Sciences*, vol. 9 (10), pp. 1967, May, 2019. <https://doi.org/10.3390/app9101967>
- [8] J. Acharya, U. Kumar, and P. M. Rafi, P. M. "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified agricultural waste material as potential adsorbent-a review," *International Journal of Current Engineering and Technology*, vol. 8 (3), pp. 526-530, May, 2018. <https://doi.org/10.14741/ijcet/v.8.3.6>
- [9] T. Mitra, and S. K. Das, "Cr (VI) removal from aqueous solution using Psidium guajava leaves as green adsorbent: column studies," *Applied Water Science*, vol. 9 (7), pp. 153, Oct., 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1029-2>
- [10] A. Villabona-Ortíz, C. Tejada-Tovar, R. Ortega-Toro, "Modelling of the adsorption kinetics of chromium (VI) using waste biomaterials," *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 19 (1), pp. 401-408, Jan., 2020. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA650>
- [11] C. Tejada-Tovar, Á. González-Delgado, and A. Villabona-Ortíz, "Adsorption Kinetics of Orange Peel Biosorbents for Cr (VI) Uptake from Water," *Contemporary Engineering Sciences*, vol. 11 (24), pp. 1185-1193, Apr., 2018. <https://doi.org/10.12988/ces.2018.83105>
- [12] K. M. Doke and E. M. Khan, "Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, no. Supplement 1, pp. S252–S260, Feb., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabic.2012.07.031>

- [13] M. Banerjee, R. K. Basu, and S. K. Das, "Cr(VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: Adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 116, pp. 693–702, May, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.037>
- [14] T. Altun, and E. Pehlivan, "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells," *Food Chemistry*, vol. 132, pp. 693–700, May, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.099>
- [15] N. M. Rane, S. V. Admane, and R. S. Sapkal, "Adsorption of Hexavalent Chromium from Wastewater by Using Sweetlime and Lemon Peel Powder by Batch Studies," *Waste Management and Resource Efficiency*, pp. 1207–1220, Jan., 2018. https://doi.org/doi:10.1007/978-981-10-7290-1_100
- [16] N. K. Mondal, A. Samanta, S. Chakraborty, and W. A. Shaikh, "Enhanced chromium(VI) removal using banana peel dust: isotherms, kinetics and thermodynamics study", *Sustainable Water Resources Management*, vol. 4 (3), pp. 489-497, Sept., 2018. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0130-7>
- [17] M. Basu, A. K. Guha, and L. Ray, "Adsorption of cadmium ions by cucumber peel in continuous mode," *International journal of environmental science and technology*, vol. 16 (1), pp. 237-248, Jan., 2019. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1609-3>
- [18] S. Sudha, and P. Premkumar, "Comparative studies on the removal of chromium (VI) from aqueous solutions using raw and modified *Citrus Limetioides* peel," *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)*, vol. 25 (3), pp. 255-265, Jan., 2018.
- [19] M. H. Dehghani, M. Farhang, M. Alimohammadi, M. Afsharnia, and G. Mckay, "Adsorptive removal of fluoride from water by activated carbon derived from CaCl₂-modified *Crocus sativus* leaves: Equilibrium adsorption isotherms, optimization, and influence of anions," *Chemical Engineering Communications*, vol. 205 (7), pp. 955–965, Mar., 2018. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1423969>
- [20] W. Cherdchoo, S. Nithettham, and J. Charoenpanich, "Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea," *Chemosphere*, vol. 221, pp. 758-767, Apr., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.100>
- [21] C. D. G. Sampaio, J. G. A. E. Silva, E. S. De Brito, H. Becker, M. T. S. Trevisan, and R. W. Owen, "Chromium (VI) remediation in aqueous solution by waste products (peel and seed) of mango (*Mangifera indica* L.) Cultivars," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26 (6), 5588-5600, Feb., 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3851-8>
- [22] S. Ghosh, and D. Mitra, "Elimination of Chromium(VI) from Waste Water Using Various Biosorbents," *Urban Ecology, Water Quality and Climate Change*, 267–274, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74494-0_20
- [23] M. Omidvar Borna, M. Pirsahab, M. Vosoughi Niri, R. Khosravi Mashizie, B. Kakavandi, M. R. Zare, and A. Asadi, "Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 80–89, Nov., 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.022>
- [24] A. ul Haq, M. Saeed, M. Usman, M. Yameen, M. Muneer, and S. Tubbsum, "A comparative sorption study of Cr³⁺ and Cr⁶⁺ using mango peels: kinetic, equilibrium and thermodynamic," *Green Processing and Synthesis*, vol. 8 (1), pp. 337-347, Mar., 2019. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0001>
- [25] L. A. Romero-Cano, H. García-Rosero, L. V. Gonzalez-Gutierrez, L. A. Baldenegro-Pérez, and F. Carrasco-Marín, "Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution," *Journal of Cleaner Production*, vol. 162, pp. 195–204, Sept., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.032>

- [26] A. Shakya, and T. Agarwal, "Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 293, pp. 111497, Nov., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>