

## Remoción de cadmio mediante el uso de un residuo rico en pectina como biosorbente: equilibrio y cinética

### Cadmium removal by use of a pectin rich residue biosorbent: Equilibrium and kinetic

M. S. Romano<sup>a</sup>, N.E. Eggs<sup>a</sup>, C. Brasesco<sup>a</sup>, J. García Pintos<sup>a</sup>, R.R. Azario<sup>a</sup>, S.A. Salvarezza<sup>a</sup>, M.C. García<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>*Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay – Universidad Tecnológica Nacional. meliromano.06@gmail.com*

#### Resumen

La biosorción es una técnica eficiente y costo efectiva para la remoción de metales contaminantes. El objetivo de este estudio es investigar la remoción de cadmio mediante el uso de cáscara de naranja modificada químicamente con hidróxido de potasio, un residuo altamente disponible en Entre Ríos y caracterizado por un elevado contenido en pectina. El análisis cinético muestra que la captación del metal alcanza el equilibrio rápidamente alrededor de los 30 a 90 min, se favorece a pH ligeramente ácidos a neutro (5-5 a 7), es exotérmico, y se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden.

**Palabras clave:** cadmio, biosorción, cáscara de naranja, cinética.

#### Introducción

En las últimas décadas, la biosorción ha sido considerada como una de las tecnologías más prometedoras para la remoción de metales pesados en efluentes líquidos<sup>1,2</sup>. Numerosos investigadores consideran a la biosorción como una subcategoría del proceso de adsorción, donde el sorbente llamado bioabsorbente es una matriz biológica.

El mecanismo de la biosorción depende de los grupos funcionales presentes en la superficie de la biomasa, de la naturaleza del metal, y de la matriz alrededor de las especies biosorbentes<sup>1</sup>. La temperatura, el pH, la concentración inicial del metal, y la dosis de la biomasa son factores determinantes en la biosorción.

La unión del metal a la biomasa ocurre principalmente por unión física (fuerzas de London y/o de Van der Waals) o por unión química (iónica o covalente) entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, el mecanismo exacto de adsorción no ha sido totalmente establecido hasta el momento.

Este estudio tiene por objeto realizar una evaluación de la capacidad de remoción de cadmio mediante el uso de cáscara de naranja, un residuo con alto contenido en pectina, modificada químicamente con hidróxido de potasio, considerando los siguientes aspectos: 1- Optimización del proceso de sorción mediante un análisis cinético teniendo en cuenta factores tales como pH, masa del bioadsorbente, tiempo de incubación, temperatura y concentración del tóxico; 2- Comparación de la sorción de cadmio obtenida con el biomaterial sin modificar y modificado químicamente.

## Materiales y métodos

La modificación química de la cáscara de naranja se realizó con una solución de hidróxido de potasio. Para ello, a una determinada cantidad de cáscara de naranja se agrega una cantidad suficiente de hidróxido de potasio 1% m/m, se hierve durante 30 minutos, y se deja en reposo durante una noche. Posteriormente, se filtra y se lava con agua destilada, y se ajusta el pH a 5.5 con ácido clorhídrico al 10%. Finalmente, se seca en estufa a 100 °C.

Protocolo de adsorción: Se realizó un análisis cinético con el fin de determinar las condiciones óptimas del proceso considerando diferentes parámetros como pH, tiempo y temperatura de incubación, concentración de cadmio en solución y masa de bioadsorbente.

Los experimentos de adsorción se realizaron en un baño termostatzado a 22 °C con agitación continua. Se usaron erlenmeyers de 100 ml conteniendo una determinada masa del bioadsorbente (0.25 a 6 g) y 50 ml de la solución de cadmio (25 a 100 ppm). El pH inicial fue ajustado con ácido clorhídrico 0.1 N o hidróxido de sodio 0.1 N. Se realizó una filtración después de un determinado tiempo de incubación, y el filtrado fue usado para el análisis de cadmio. La determinación de cadmio se realizó por espectrometría de absorción atómica (Buck 210 VCG, USA) utilizando una llama aire-acetileno y a una longitud de onda de 228.9 nm.

Los reactivos utilizados fueron nitrato de cadmio (Merck), hidróxido de potasio (Merck), hidróxido de sodio (Cicarelli) y ácido clorhídrico (Anedra).

Los resultados se expresan como la media  $\pm$  el error standard de la media (n=3). El análisis estadístico se realizó mediante el test *t* de Student o el análisis de la Varianza de un factor seguido del test de Dunnet. En todos los casos,  $p < 0.05$  fue considerado significativo.

## Resultados y discusión

El pretratamiento químico de la cáscara de naranja con hidróxido de potasio produjo un aumento en la adsorción de cadmio cuando se ensayaron concentraciones del metal comprendidas entre 25 y 100 ppm. Los porcentajes máximos de adsorción para 4 g del bioadsorbente sin tratar y modificado con hidróxido de potasio se muestran en la Figura 1. El aumento de la remoción de cadmio en el bioadsorbente modificado con hidróxido de potasio puede ser atribuido a que el tratamiento alcalino podría aumentar la disponibilidad de grupos funcionales involucrados en la unión, además de producir un cambio estructural a una forma termodinámicamente más estable respecto a la estructura nativa<sup>3,4</sup>.

La adsorción de cadmio es modificada por el pH del medio de incubación. La mezcla del tóxico con el bioadsorbente posee un pH ligeramente ácido (aproximadamente 5.5), hecho que resulta favorable para la adsorción de cadmio. La neutralización no modifica la adsorción mientras que la alcalinización (pH=10)

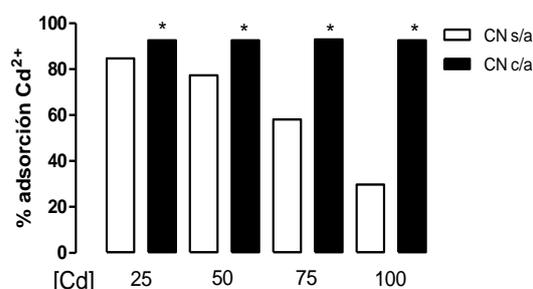


Fig. 1: Efecto del pretratamiento químico de la cáscara de naranja en la adsorción de cadmio (II: 25 -100 ppm) en solución. La masa de cáscara de naranja sin tratar (CN s/a: barras vacías) o tratada con hidróxido de potasio (CN c/a: barras negras) fue de 4,0 g; el tiempo de contacto una hora, la temperatura de incubación 22°C, y el pH del medio 5.5. \* $p < 0.05$  vs. el valor correspondiente en la CN s/a.

produjo una disminución estadísticamente significativa en la adsorción del metal; no se produjo remoción del tóxico a un pH menor a 2 (Figura 2).

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho que los iones hidrógeno por se constituyen un adsorbato fuertemente competitivo, y a la influencia del pH en la especiación química del metal. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en solución acuosa. Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de remoción de cadmio aumenta al disminuir la concentración de protones, alcanzándose un máximo para valores de pH comprendidos entre 5.5 y 7. A valores de pH más altos, la captación de cadmio disminuye debido a la hidrólisis del metal<sup>5</sup>.

Se analizó si el tiempo de incubación de la mezcla (bioadsorbente tratado químicamente – solución de cadmio modifica el porcentaje de adsorción de cadmio (50 ppm). Para ello, se ensayaron distintos tiempos de incubación: 30, 60, 90, 120 y 480 minutos. La remoción de cadmio (II) por el bioadsorbente no se modifica al incrementarse el tiempo de contacto más allá de los 60 min (Figura 3).

La eficiencia de remoción de cadmio (II) no se modifica con el incremento de la temperatura de incubación (35° a 60°C). A partir del análisis termodinámico del proceso mediante la ecuación de Van't Hoff se puede confirmar esta tendencia ya que se obtiene un valor de variación de entalpía estándar negativo ( $\Delta H^\circ$ : -3099,46 J/mol)

#### Cinética de adsorción

Las ecuaciones de pseudo-primer orden de Lagergren y la de pseudo-segundo orden han sido empleados ampliamente para describir la captación de metales por bioadsorbentes<sup>6,7,8</sup>.

Se ha observado que la mayoría de los sistemas de biosorción siguen una cinética de pseudo-segundo orden que puede ser expresada de la siguiente forma:

$t/q = 1/k q_e^2 + t/q_e$ , donde t es el tiempo de contacto (min), q y  $q_e$  son la cantidad de sorbato adsorbido a tiempo t y en el equilibrio (mg/g), y k es la constante de velocidad (g/mg min). Por otro lado, la ecuación que representa el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren es:  $\log(q_e - q) = \log q_e - kt/2.3$

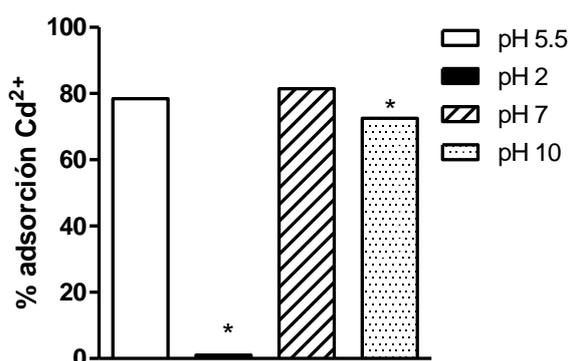


Fig. 2: Efecto del pH del medio en la adsorción de cadmio en solución. Se representa el porcentaje de adsorción de cadmio (II, 50 ppm) a distintos pH. La masa de cáscara de naranja tratada con hidróxido de potasio fue de 4,0 g, el tiempo de contacto: 1h y la temperatura de incubación: 22°C. \*p<0.05 vs. el valor correspondiente a pH 5.5.

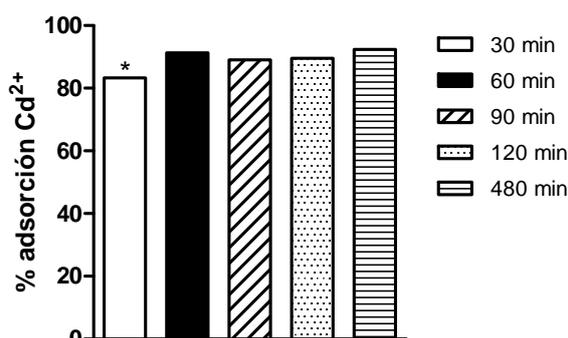


Fig. 3: Efecto del tiempo de incubación en el porcentaje de adsorción de cadmio (II: 50 ppm). La masa de cáscara de naranja tratada con hidróxido de potasio fue de 4,0 g, el pH:5.5 y la temperatura de incubación: 22°C. \*p<0.05

Se realizaron gráficos de  $t/q$  vs  $t$  para distintas concentraciones de cadmio (25 - 100 ppm) y de  $\log(q_e - q)$  vs  $t$  para la obtención de los parámetros cinéticos y los coeficientes de correlación (tabla 1). Los resultados experimentales obtenidos

**Tabla 1.** Constantes cinéticas y captación de cadmio en el equilibrio para diferentes concentraciones iniciales del metal ( $C_i$ ) para modelos de pseudo primer orden o pseudo segundo orden

Modelo	$C_i$ metal (mg/L)	$k_{ads}$	$q_e$ (mg/g) modelo	$R^2$	$q_e$ (mg/g) experimental
Pseudo Primer Orden	25	0,015 ( $\text{min}^{-1}$ )	0,026	0,948	0,295
	50	0,02 ( $\text{min}^{-1}$ )	0,071	0,968	0,584
	75	0,021 ( $\text{min}^{-1}$ )	0,094	0,980	0,878
	100	0,022 ( $\text{min}^{-1}$ )	0,117	0,949	1,166
Pseudo Segundo Orden	25	1,314 (g/mg.min)	0,294	0,999	0,295
	50	1,141 (g/mg.min)	0,588	1	0,584
	75	1,255 (g/mg.min)	0,885	1	0,878
	100	1,377 (g/mg.min)	1,174	1	1,166

muestran una excelente correlación con el modelo cinético de pseudo segundo orden. Basado en consideraciones teóricas, la expresión que describe la reacción de un metal divalente como el cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ : M) que se une a dos sitios de unión en el bioabsorbente (B) es:  $M + 2B \rightarrow B_2M$   $v = k [M] [B]^2$ , esto significa que la velocidad de biosorción podría ser directamente proporcional a la concentración del metal y al cuadrado de los sitios de unión libres en el bioabsorbente. El mejor ajuste considerando la estequiometría de la reacción es que un catión cadmio se une a dos grupos carboxílicos libres del material como se ha observado en las algas marrones<sup>9</sup>.

#### Isotermas de adsorción

Con el fin de comprobar qué modelo de adsorción es el que describe mejor la retención de cadmio sobre la cáscara de naranja modificada químicamente, se han tratado los datos para verificar si se ajustan al modelo propuesto por Langmuir o por Freundlich.

La isoterma de Freundlich propone una adsorción en monocapa con una distribución energética heterogénea de los sitios activos, acompañada por interacciones entre las moléculas adsorbidas. La ecuación general de este modelo es:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (1)$$

donde  $K_f$  representa la capacidad de adsorción (mg/g) y  $n$  la intensidad de adsorción.

La expresión lineal de la ecuación de Freundlich es:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

M. Romano, N. Eggsa, C. Brasesco, J. García Pintos, R. Azario, S. Salvarezza, M.C. García.

donde  $q_e$  es la cantidad de cadmio adsorbido en el equilibrio (mg/g) y  $C_e$  es la concentración residual de cadmio en solución (mg/l). Los valores de  $K_f$  y  $n$  fueron obtenidos a partir de la pendiente y la ordenada al origen de un gráfico de  $\log q_e$  vs.  $C_e$ .

La isoterma de Langmuir es aplicada para estimar la capacidad de adsorción de un determinado adsorbente y sugiere que la captación ocurre sobre una superficie homogénea mediante una adsorción en monocapa sin interacción entre las moléculas adsorbidas. Además, este modelo asume una distribución uniforme de energía en la superficie del adsorbente. La forma lineal de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q^0 b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q^0} \quad (3)$$

donde  $C_e$  es la concentración del adsorbato (mg/l) y  $q_e$  es la cantidad de cadmio adsorbido por gramo de adsorbente, en el equilibrio.  $q^0$  (mg/g) y  $b$  son las constantes de Langmuir y representan la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción, respectivamente. Los valores de  $q^0$  y  $b$  fueron calculados a partir de la ordenada al origen y la pendiente de un gráfico de  $\frac{1}{q_e}$  vs  $\frac{1}{C_e}$ .

Los resultados obtenidos aplicando los dos modelos de isotermas se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Constantes de Freundlich y Langmuir para la adsorción de cadmio en la cáscara de naranja modificada químicamente.

Adsorbente	Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
	$K_f$ (mg/g)	$n$	$r^2$	$q^0$ (mg/g)	$b$ (mg/l)	$r^2$
CN –KOH	0.199	1.07	0.998	9.51	0.021	0.835

Según el coeficiente de correlación obtenido, se deduce que los datos experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich para la cáscara de naranja modificada tanto con hidróxido de potasio.

La capacidad de adsorción obtenida en el presente estudio es similar a la reportada para la remoción de cadmio por la cáscara de naranja<sup>5</sup>.

## Conclusiones

El tratamiento químico de la cáscara de naranja con hidróxido de potasio produjo un aumento en la captación de cadmio que se manifiesta en forma destacada para concentraciones elevadas del contaminante. La captación del metal alcanzó el equilibrio rápidamente alrededor de los 30 a 90 min. El modelo de pseudo segundo orden (con respecto a los sitios de unión libres en el biomaterial) se ajustó mejor respecto al modelo de pseudo primer orden para describir la cinética de remoción de cadmio, sugiriendo una estequiometría de reacción de 1:2, un catión cadmio que se une a dos sitios monovalentes libres del material. La captación del metal disminuyó al disminuir el pH indicando una competencia entre los protones y el cadmio por los sitios ácidos de unión. El modelo de Freundlich es el que correlaciona mejor con los datos experimentales obtenidos refiriendo una adsorción en monocapa con una distribución energética heterogénea de los sitios de unión activos. Los resultados

M. Romano, N. Eggsa, C. Brasesco, J. García Pintos, R. Azario, S. Salvarezza, M.C. García.

obtenidos permiten sugerir a la cáscara de naranja modificada con hidróxido de potasio como material a ser usado como bioadsorbente en la remoción de cadmio en efluentes contaminados.

### **Agradecimientos**

Este trabajo fue financiado por la Universidad Tecnológica Nacional a través del proyecto MSUTICU0002112TC.

### **Referencias**

- 1- Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27 (2009) 195–226.
- 2- Park D., Yun Y.-S., Park J.M. The past, present and future trends of biosorption. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15 (2010) 86–102.
- 3- Miretzky P., Fernandez Cirelli A. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J. Hazardous Materials* 180 (2010) 1-19.
- 4- Velazquez-Jimenez L. H., Pavlick A., Rangel-Mendez J. R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crop. Prod.* 43 (2013) 200–206.
- 5- Schiewer S., Patil S.B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology* 99 (2008) 1896-1903.
- 6- Ho Y.S., McKay G. Pseudo second order model for sorption process. *Process. Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- 7- Cruz C.C.V., da Costa A.C.A., Henriques C.A., Luna, A.S. Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* *Biomass. Bioresource Technology* 91 (2004) 249-257.
- 8- Rengaraj S., Kim Y., Joo C.K., Yi J. Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium. *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 14-21.
- 9- Schiewer S., Wong M.H. Metal binding stoichiometry and isotherm choice in biosorption. *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 3821-3828.