

Aprovechamiento de Cáscara de Naranja para la Remoción de Cadmio: Equilibrio y Cinética de la Biosorción

Melisa S. ROMANO, Nancy E. EGGS, Germán ASMUS, Ricardo R. AZARIO, Valeria CORNE, María C. GARCÍA

Departamento de Materias Básicas, Facultad Regional Concepción del Uruguay – Universidad Tecnológica Nacional. Ing. Pereira 676, Concepción del Uruguay, Argentina.

E-mail de contacto: meliromano.06@gmail.com

Resumen

La biosorción es una técnica eficiente y costo efectiva para la remoción de metales contaminantes que involucra como biosorbentes materiales naturales. Los residuos agrícolas constituyen una fuente importante de biomasa que puede ser empelada en este tipo de procesos. Por ello, el objetivo de este estudio se enmarca en 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.

El análisis de los datos experimentales revela que la captación del metal alcanza el equilibrio rápidamente alrededor de los 30 a 90 minutos, favoreciéndose a pH ligeramente ácido a neutro y con la disminución de la temperatura de trabajo. Los resultados obtenidos sugieren que se presenta una adsorción física en monocapa y además que el proceso se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden.

Palabras Claves: cadmio; biosorción; cáscara de naranja; cinética

Abstract

Biosorption is an effective and low cost technique for the removal of metal contaminants that uses like biosorbents natural materials. Agricultural wastes are an important source of biomass that can be employed in this kind of processes. Therefore, the goal of this study is to investigate the removal of cadmium using orange peel chemically modified with potassium hydroxide, a waste that is highly available in Entre Ríos.

Analysis of experimental data reveals that sorption of the metal reaches a fast equilibrium around 30 to 90 minutes, is favored to pH acidic to neutral and by decreasing the temperature. The results suggest that physical adsorption occurs in monolayer and the process obeys a pseudo-second order kinetics model.

Keywords: cadmium; biosorption; orange peel; kinetics

1. Introducción y Objetivos

El cadmio es un tóxico ambiental que afecta de forma adversa a los sistemas biológicos. Es un contaminante que se genera a partir de diversas actividades industriales, es no-biodegradable y no es posible su remoción a través de los tratamientos de efluentes convencionales. En los últimos años, la contaminación con cadmio ha aumentado y en forma paralela se ha incrementado el riesgo de toxicidad en el hombre en particular y en la biota en general. Por lo tanto, es necesario evitar el ingreso de este xenobiótico al ambiente y, sobre todo que las industrias reduzcan la concentración de este metal a un nivel que no genere problemas de toxicidad.

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 (Wang y Chen, 2009; Park et al., 2010). Numerosos investigadores consideran a la biosorción como una subcategoría del proceso de adsorción, donde el sorbente llamado bioadsorbente 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 (Wang y Chen, 2009). Asimismo, la temperatura, el pH, la concentración inicial del metal y la dosis de la biomasa son factores determinantes en el proceso.

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.

En la actualidad, una fuente importante de biomasa la constituyen los desechos derivados de las actividades agrícolas. Dentro de este contexto, Entre Ríos es una de las provincias citrícolas más importantes y la principal productora de naranjas y mandarinas del país. Este hecho, sumado a la industrialización para elaborar el jugo de fruta hace que la cáscara de naranja se convierta en un residuo cuya eliminación no constituye un problema menor.

En base a lo expuesto, el presente estudio tiene por objeto realizar una evaluación de la capacidad de remoción de cadmio mediante el aprovechamiento de cáscara de naranja, 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.

2. Metodología

2.1. Pretratamiento de la Cáscara de Naranja

La cáscara de naranja utilizada como biosorbente se obtuvo a partir del residuo generado en la extracción del jugo de fruta. El desecho inicialmente se sometió a sucesivos lavados con agua destilada, luego fue triturado y finalmente se secó en estufa a 100 °C hasta peso constante. Por otra parte, la modificación química de la cáscara de naranja se realizó con una solución de hidróxido de potasio. Para ello, a una determinada masa del biomaterial se agregó una cantidad suficiente de hidróxido de potasio 1% m/m, se calentó a ebullición durante 30 minutos y se dejó en reposo durante una noche. Posteriormente, se filtró y se lavó con agua destilada, ajustándose el pH a 5,5 con ácido clorhídrico al 10%. Finalmente, se secó en estufa a 100 °C.

2.2. Protocolo de Adsorción

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

Para las experiencias de adsorción se colocó una determinada masa del bioadsorbente (0,1 a 8,0 g) en un erlenmeyer y se agregaron 50 ml de solución de cadmio (25 a 100 ppm). El pH inicial fue ajustado con ácido clorhídrico o hidróxido de potasio. Cada muestra fue sometida a calentamiento (22-60 °C) y agitación durante un tiempo determinado (30-480 minutos). Finalmente, la solución obtenida se filtró y se procedió a la determinación del contenido de cadmio residual. La cuantificación 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) y ácido clorhídrico (Anedra).

Los resultados se expresaron 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.

3. Resultados y Discusión

Inicialmente, se analizó el efecto de la masa de bioadsorbente utilizado en la remoción del metal. Para ello, se realizaron diferentes experiencias variando la masa cáscara de naranja sin tratar entre 0,1 y 8,0 g, tal como se observa en la Figura 1. Para estos ensayos, se trabajó con una concentración inicial de cadmio de 50 ppm, el tiempo de contacto fue de 1 hora, la temperatura de trabajo de 22 °C y el pH del medio 5,5.

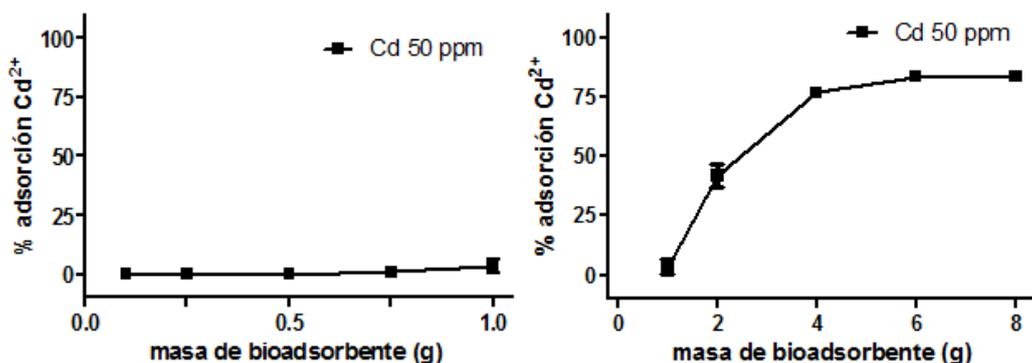


Figura 1. Efecto de la masa del bioadsorbente sin activar en la remoción de cadmio.

Como puede observarse, para valores de masas de cáscara de naranja entre 0,1 y 1,0 g la adsorción del metal fue insignificante. Sin embargo, cuando se trabajó con masas de biomaterial mayores a 1,0 g se visualizó un notorio incremento en el porcentaje de remoción del tóxico, alcanzándose los mejores resultados al utilizar entre 4,0 y 6,0 g del bioadsorbente. El empleo de mayores masas de biomaterial no produjo un mayor aumento en el porcentaje de remoción del contaminante.

Estos resultados podrían explicarse en base a que un incremento en la dosis de biosorbente aumenta la disponibilidad de sitios activos como consecuencia de una mayor superficie específica expuesta del residuo.

Por otra parte, 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. En la Figura 2 se muestran los porcentajes máximos de adsorción para 4 g del bioadsorbente sin tratar (CN s/a) y modificado con hidróxido de potasio (CN c/a). Para estas experiencias el tiempo de contacto se fijó en 1 hora, la temperatura de incubación fue de 22 °C y el pH del medio 5,5.

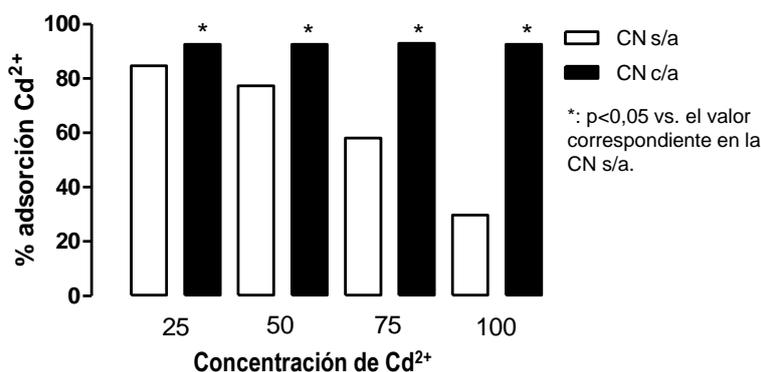


Figura 2. Efecto del pretratamiento químico de la cáscara de naranja en la remoción de cadmio a distintas concentraciones iniciales del metal.

El aumento de la remoción de cadmio al emplear el bioadsorbente modificado químicamente 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 (Miretzky y Fernández Cirelli, 2010; Velázquez-Jimenez et al., 2013).

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 remoción del metal. Como puede observarse en la Figura 3, la neutralización no modificó el porcentaje de adsorción, mientras que la alcalinización (pH=10) produjo una disminución estadísticamente significativa en la adsorción del metal. Por otra parte, no se produjo remoción del tóxico a un pH menor a 2. Para estos ensayos el tiempo de contacto fue 1 hora, la temperatura de incubación de 22 °C, la masa de bioadsorbente utilizado de 4 g y la concentración inicial de cadmio de 50 ppm.

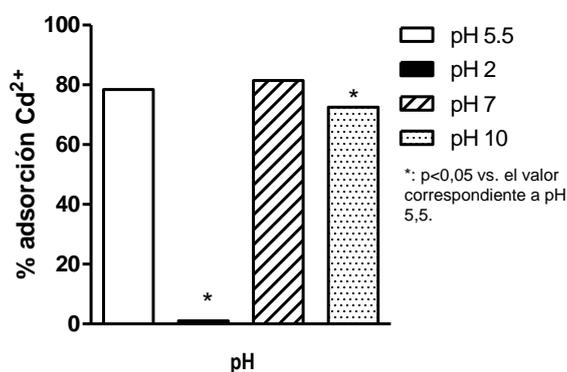


Figura 3. Efecto del pH del medio en la adsorción de cadmio en solución.

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes. Esto se debe, por un lado, al hecho que los iones hidrógeno constituyen un adsorbato fuertemente competitivo y, por otro lado, 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 (Schiewer y Patil, 2008).

Por otro lado, se analizó si el tiempo de incubación de la mezcla bioadsorbente tratado químicamente – solución de cadmio modifica el porcentaje de adsorción. Para ello, se ensayaron distintos tiempos de incubación: 30, 60, 90, 120 y 480 minutos, tal como se muestra en la Figura 4. En todas las experiencias realizadas la temperatura de incubación fue de 22 °C, la masa de bioadsorbente de 4 g, la concentración inicial de cadmio de 50 ppm y el pH del medio de 5,5.

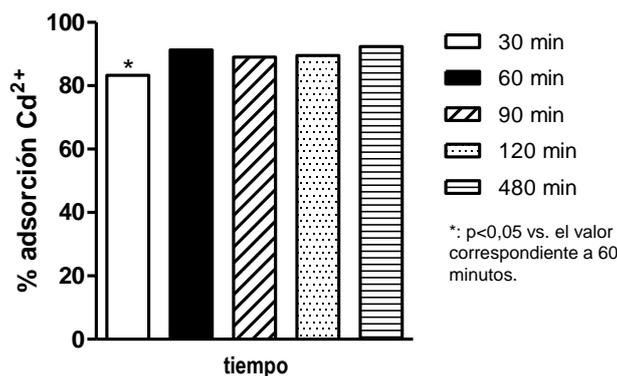


Figura 4. Efecto del tiempo de incubación en el porcentaje de adsorción de cadmio.

Como puede apreciarse, la remoción de cadmio (II) por el bioadsorbente no se modifica al incrementarse el tiempo de contacto más allá de los 60 minutos.

Finalmente, se estudió la eficiencia de remoción de cadmio (II) en función de la temperatura de incubación (35 a 60 °C), observándose que el incremento de la temperatura no modifica el porcentaje de adsorción del metal. Esta tendencia puede confirmarse a partir del análisis termodinámico del proceso, mediante la ecuación de van't Hoff, ya que se obtiene un valor de variación de entalpía estándar negativo (ΔH_0 : -3099,46 J/mol).

3.1. Cinética de Adsorción

Las ecuaciones de pseudo-primero orden de Lagergren y de pseudo-segundo orden han sido empleados ampliamente para describir la captación de metales por bioadsorbentes (Ho y McKay, 1999; Cruz et al.; 2004, Rengaraj, et al., 2004).

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: $t/q = 1/k_{ads} \cdot q_e^2 + t/q_e$, donde t es el tiempo de contacto en minutos, q y q_e representan la cantidad de sorbato adsorbido a tiempo t y en el equilibrio y k_{ads} es la constante de velocidad. Por otro lado, la ecuación que representa el modelo de pseudo-primero orden de Lagergren puede expresarse de la siguiente manera: $\log(q_e - q) = \log q_e - k_{ads}t/2,3$.

Se realizaron gráficos de t/q vs. t para distintas concentraciones iniciales 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).

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

Modelo	C_i metal (mg/l)	k_{ads}	q_e (mg/g) modelo	R^2	q_e (mg/g) experimental
Pseudo	25	0,015 (min^{-1})	0,026	0,948	0,295
Primer	50	0,020 (min^{-1})	0,071	0,968	0,584

Orden	75	0,021 (min ⁻¹)	0,094	0,980	0,878
	100	0,022 (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	0,999	0,584
	75	1,255 (g/mg.min)	0,885	0,999	0,878
	100	1,377 (g/mg.min)	1,174	0,999	1,166

Los resultados obtenidos 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 (Cd²⁺: M) que se une a dos sitios de unión en el bioabsorbente (B) es:



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, esto es:

$$v = k [M][B]^2 \quad (2)$$

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 (Schiewer y Wong, 1999).

3.2. Isotermas de Adsorción

Con el fin de comprobar qué modelo de adsorción es el que mejor describe la retención de cadmio sobre la cáscara de naranja modificada químicamente, se han tratado los datos para verificar si 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:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Donde q_e representa la cantidad de cadmio adsorbido en el equilibrio (mg/g), K_f la capacidad de adsorción (mg/g), C_e concentración residual del metal en solución (mg/l) y n la intensidad de adsorción.

La expresión lineal de la ecuación de Freundlich queda expresada de la siguiente manera:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

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:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q^0 b} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q^0} \quad (5)$$

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 $1/q_e$ vs. $1/C_e$.

Los resultados obtenidos al aplicar los dos modelos de isotermas propuestos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de Freundlich y Langmuir para la adsorción de cadmio al emplear cáscara de naranja modificada químicamente como adsorbente

Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
K_f (mg/g)	n	R^2	q^0 (mg/g)	b (mg/l)	R^2
0,199	1,07	0,998	9,51	0,021	0,835

Según el coeficiente de correlación (R^2) obtenido, puede decirse que los datos experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich para la cáscara de naranja modificada.

La capacidad de remoción de cadmio por cáscara de naranja obtenida en el presente estudio es similar a la reportada en bibliografía (Schiewer y Patil, 1999).

4. Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo una optimización de los parámetros involucrados en la remoción de cadmio por cáscara de naranja. El tratamiento químico del biomaterial con hidróxido de potasio produjo un aumento considerable en la remoción del metal en relación a los valores obtenidos con el residuo sin modificar, lo cual se manifiesta de manera más significativa para concentraciones elevadas del contaminante. Pudo observarse que la adsorción del metal alcanza el equilibrio rápidamente alrededor de los 30 a 90 minutos y se ve desfavorecida con la disminución del pH, indicando esto último 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, lo cual implicaría una adsorción en monocapa con una distribución energética heterogénea de los sitios de unión activos. Por otra parte, el modelo de pseudo-segundo orden, con respecto a los sitios de unión libres en el biomaterial, ajustó mejor respecto al de pseudo-primer orden para describir la cinética de remoción de cadmio. Esto sugiere una estequiometría de reacción de 1:2, es decir, un catión cadmio que se une a dos sitios monovalentes libres del material.

Finalmente, los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten proponer a la cáscara de naranja modificada con hidróxido de potasio como un material biosorbente con potencial aplicación en la remoción de cadmio en efluentes contaminados.

Agradecimientos

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

Referencias

- Cruz, C. C. V., da Costa, A. C. A., Henriques, C. A., Luna, A. S. (2004). Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum sp.* Biomass. Bioresource Technology, 91, 249-257.
- Ho, Y. S., McKay, G. (1999). Pseudo second order model for sorption process. Process. Biochem, 34, 451-465.
- Miretzky, P., Fernandez Cirelli, A. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. J. Hazardous Materials, 180, 1-19.
- Park, D., Yun, Y.-S., Park, J. M. (2010). The past, present and future trends of biosorption. Biotechnol. Bioprocess Eng., 15, 86-102.
- Rengaraj, S., Kim, Y., Joo, C.K., Yi, J. (2004). Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium. J. Colloid Interface Sci., 273, 14-21.
- Schiewer, S., Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. Bioresource Technology, 99, 1896-1903.

Schiewer, S., Wong, M. H. (1999). Metal binding stoichiometry and isotherm choice in biosorption. *Environmental Science and Technology*, 33, 3821-3828.

Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Ind. Crop. Prod.*, 43, 200-206.

Wang, J., Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.