

# APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS REGIONALES PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN

## USE OF REGIONAL LIGNOCELLULOSIC WASTES FOR REMOVAL OF CADMIUM IN SOLUTION

**Melisa S. Romano<sup>1</sup>, Valeria Corne<sup>1</sup>, Ricardo R. Azario<sup>1</sup>, María C. García<sup>1</sup>**

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Departamento de Materias Básicas,  
Ing. Pereira 676, Concepción del Uruguay - Argentina  
(e-mail: meliromano.06@gmail.com)

*Recibido: 10/03/2020 - Evaluado: 13/04/2020 - Aceptado: 14/05/2020*

### RESUMEN

Este estudio se centró en investigar la biosorción de cadmio en solución mediante el uso de residuos lignocelulósicos regionales tales como cáscaras de naranja y arroz. Los sorbentes fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y mediante la determinación del pH en el punto de carga cero. Los materiales fueron empleados en su forma natural y modificados con hidróxido de potasio para analizar la capacidad de sorción del contaminante. Los niveles de remoción se favorecieron al emplear los residuos activados y al incrementar el pH y la dosis del biosorbente, mientras que disminuyeron al aumentar la concentración de cadmio. Para los sistemas evaluados se encontró que el equilibrio del proceso se alcanzó rápidamente, ajustándose a una cinética de pseudo-segundo orden. Finalmente, para la cáscara de naranja se presentaría una sorción en monocapa, mientras que para la cáscara de arroz los sitios serían heterogéneos con diferentes afinidades hacia el cadmio.

### ABSTRACT

This study was focused on investigating the biosorption of cadmium from aqueous solution by regional lignocellulosic wastes such as orange peel and rice husk. Sorbents were characterized by infrared spectroscopy and by determining the pH at the point zero charge. The materials were used in their natural form and modified with potassium hydroxide to analyze the sorption capacity of the contaminant. Removal levels were favoured by using the activated residues and by increasing the pH and dose of the biosorbent, while they decreased by increasing the cadmium concentration. For the systems evaluated, it was found that process equilibrium was quickly achieved, adjusting to a pseudo-second order kinetic. Finally, for orange peel a monolayer sorption would occur, while for rice peel the sites would be heterogeneous with different affinities to cadmium.

Palabras clave: biosorción, cadmio, residuos lignocelulósicos, activación alcalina

Keywords: biosorption, cadmium, lignocellulosic wastes, alkaline activation

## INTRODUCCIÓN

La industrialización y el aumento poblacional han conducido a una gran demanda de productos y servicios cuyos procesos generan, entre otros, efluentes líquidos con altas concentraciones de sustancias nocivas, no biodegradables y cancerígenas. Dentro de la amplia lista de contaminantes que afectan al medio ambiente, los metales pesados han adquirido gran relevancia debido a las diversas rutas de ingreso a los ecosistemas, a sus implicancias tóxicas y al creciente desarrollo industrial en las últimas décadas (Asuquo *et al.*, 2017).

El cadmio constituye uno de los metales más tóxicos para los sistemas biológicos y es considerado un agente cancerígeno por diversos organismos internacionales (Tchounwou *et al.*, 2012). Además, representa uno de los elementos con mayor riesgo de exposición para los seres humanos debido a sus múltiples aplicaciones en materiales y tecnologías (Jaishankar *et al.*, 2014; Noli *et al.*, 2019). Tanto a nivel mundial como local, las diferentes regiones productivas presentan el desafío de minimizar el ingreso de este xenobiótico al ambiente y, además, lograr que las industrias reduzcan la concentración de este elemento a un nivel que no genere problemas de toxicidad. A raíz de ello, existe un estricto control y regulación de los niveles de este elemento metálico en agua. En tal sentido, en Argentina La Ley N° 24.051 y el Decreto Reglamentario 831/1993 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 1993), establecen un valor máximo de cadmio en agua de bebida de 0,2 µg/L.

Con el objeto de evitar los inconvenientes ocasionados por la presencia de este contaminante en los efluentes industriales se han desarrollado diferentes tecnologías para su remoción, tales como la precipitación química, los procesos de oxidación, el intercambio iónico, la separación por membrana y la biosorción (Carolin *et al.*, 2017; Deng & Zhao, 2015). Dentro de las técnicas mencionadas, el último proceso se ha convertido en uno de los que ha adquirido mayor relevancia dado que ha demostrado ser efectivo, económico, versátil y simple (Abbas *et al.*, 2014; Beni & Esmaeili, 2020).

En este contexto, los materiales lignocelulósicos compuestos por celulosa, hemicelulosa y lignina han sido ampliamente utilizados como biosorbentes, dado que presentan adecuada estabilidad química, resistencia mecánica y capacidad de remoción aceptable. Sin embargo, la celulosa posee un número limitado de grupos hidroxilo libres disponibles para la unión de iones metálicos. Esto se debe principalmente a que estos grupos están involucrados en la formación de una gran cantidad de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares (Šoštarić *et al.*, 2018). Debido a esto, se han llevado a cabo numerosas investigaciones para mejorar las propiedades adsorbentes de estos materiales mediante la modificación química con ácidos, bases, compuestos orgánicos y agentes oxidantes (Song *et al.*, 2017).

Las cáscaras de arroz y naranja constituyen materiales lignocelulósicos ampliamente disponibles en la región de Entre Ríos (Argentina). Dado que estos son subproductos de las principales actividades agrícolas de la zona resulta importante la búsqueda de alternativas para su disposición final o reutilización. En base a lo expuesto precedentemente, una manera de aprovechar estos residuos podría ser su potencial aplicación en la detoxificación de ambientes contaminados con cadmio. Por ello, el presente estudio tiene por objeto realizar una evaluación de la capacidad de remoción de este metal mediante el empleo de cáscara de naranja (CN) y cáscara de arroz (CA), considerando los siguientes aspectos:

- 1- Caracterización de los materiales lignocelulósicos en estudio.
- 2- Efecto del tratamiento químico de los biosorbentes sobre la capacidad de retención de cadmio.
- 3- Optimización del proceso de sorción teniendo en cuenta factores tales como pH, masa del biosorbente, tiempo de contacto y concentración inicial del tóxico.
- 4- Análisis de la cinética que gobierna el proceso y del equilibrio de biosorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los residuos al natural (CA y CN), lavados y secados, y los tratados químicamente con KOH (CA-KOH y CN-KOH) fueron utilizados como biosorbentes. Para la modificación química, las cáscaras se pusieron en contacto con KOH 1 % m/m, se llevaron a ebullición 30 minutos y se dejaron en reposo durante una noche. Las mezclas se filtraron y se lavaron con agua destilada y ácido clorhídrico al 10 % para alcanzar un pH de 5. Finalmente, los sólidos activados se secaron a 100 °C.

Los grupos funcionales presentes en los biosorbentes se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Perkin Elmer 1605), utilizando discos de KBr para preparar las muestras. El rango espectral varió de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

Para determinar el valor de pH en el punto de carga cero (pH<sub>pzc</sub>) se prepararon suspensiones de 25 g/L de cada biosorbente y se pusieron en contacto con soluciones a distintos valores de pH (1.00 a 10.00) y fuerza iónica ajustada (0.03 M KNO<sub>3</sub>). Las suspensiones se agitaron por 24 horas. El cambio de pH ( $\Delta$ pH) se calculó como la diferencia entre el pH inicial y el de equilibrio. El pH<sub>pzc</sub> se identificó como el pH inicial cuyo valor de  $\Delta$ pH=0 (Fiol & Villaescusa, 2009).

Los ensayos de sorción fueron realizados en condiciones batch (50 mL) variando la relación sólido/líquido (2-160 g/L), el pH del medio (1.00 a 7.00), el tiempo de contacto (1 a 180 minutos) y la concentración inicial de cadmio (10 a 100 mg/L). Finalizadas las experiencias de sorción, las muestras fueron filtradas y se procedió a la cuantificación del metal residual en la solución recolectada. La determinación de cadmio se realizó por espectroscopía de absorción atómica (Buck 210 VCG) utilizando una llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 228.9 nm. El porcentaje de remoción se calculó según la siguiente ecuación (ec.1):

$$\% \text{ Remoción Cd}^{2+} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de Cd<sup>2+</sup> y C<sub>e</sub> es la concentración del metal finalizado el ensayo de sorción.

Los resultados se expresaron como la media  $\pm$  el error estándar de la media (n=3).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los biosorbentes

La caracterización de los biomateriales e identificación de los grupos funcionales que participan en el proceso de sorción se realizó por espectroscopía infrarroja. Los espectros FT-IR de la cáscara de arroz y de la cáscara de naranja se muestran en la Figura 1a y 1b respectivamente. En ambos espectros se puede visualizar una banda intensa centrada alrededor de 3348 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los estiramientos de los enlaces O-H. Los grupos hidroxilos presentes en estos biomateriales tendrían un importante rol en la sorción de iones en solución (Alexander *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018). Las bandas que aparecen a 1731 cm<sup>-1</sup> (Figura 1a) y 1737 cm<sup>-1</sup> (Figura 1b), se deben a las vibraciones de estiramiento de los grupos C=O. La presencia de compuestos con esta funcionalidad en las cáscaras de arroz y naranja también contribuirían a la unión del ligando (Alexander *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018). Asimismo, en la Figura 1a se puede visualizar entre 1030 y 790 cm<sup>-1</sup> las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento y de flexión de los enlaces Si-O-Si. Se ha reportado que los grupos siloxano presentes en la cáscara de arroz podrían participar en el proceso de sorción (Alexander *et al.*, 2017). Cabe destacar que los espectros FT-IR de los biosorbentes modificados químicamente (no mostrados) no manifestaron cambios significativos respecto a los de los materiales naturales.

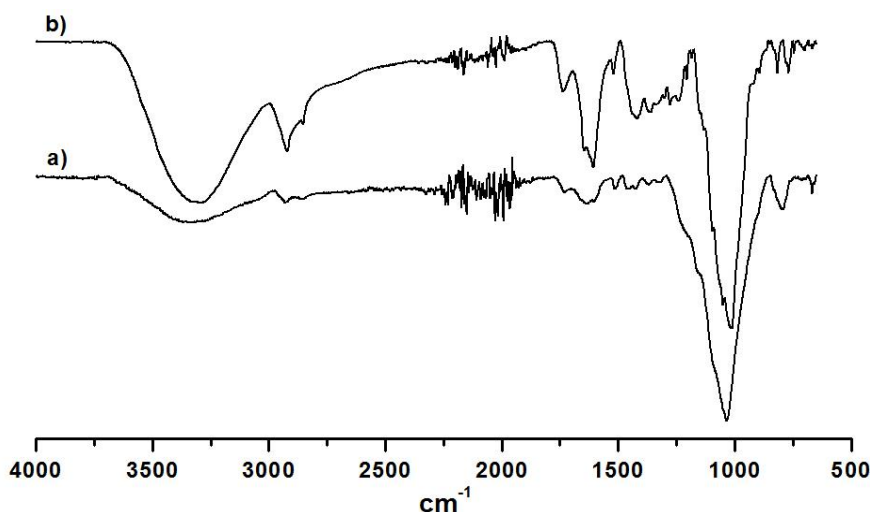


Fig. 1: Espectros infrarrojos de a) CA y b) CN

La carga de punto cero determina la carga superficial del biomaterial a un pH dado y su conocimiento informa sobre las posibles interacciones electrostáticas entre el biosorbente y las especies químicas del metal (Fiol & Villaescusa, 2009). Teniendo en cuenta esto, se llevó a cabo la determinación del pH en el punto de carga cero ( $pH_{pzc}$ ) para los distintos sistemas en estudio.

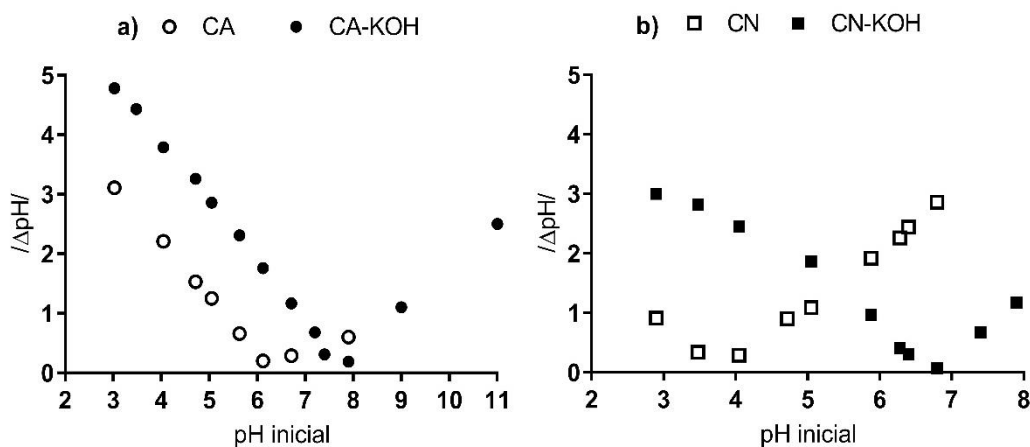


Fig. 2: Determinación de  $pH_{pzc}$  para a) CA y CA-KOH, b) CN y CN-KOH

Como se muestra en la Figura 2, el valor de  $pH_{pzc}$  obtenido fue de 6.36, 7.71, 3.79 y 6.73 para la CA, CA-KOH, CN y CN-KOH respectivamente. Por lo tanto, a pH muy bajos la superficie de los materiales estudiados se encuentra cargada positivamente, situación desfavorable para la atracción electrostática de especies catiónicas como el cadmio. Por el contrario, para valores de pH más altos y superiores al  $pH_{pzc}$  la carga superficial negativa de los biomateriales favorecería este tipo de interacción entre sorbato y sorbente.

Parámetros fisicoquímicos que regulan el proceso de biosorción

#### *Efecto del pretratamiento químico y de la dosis del sorbente*

Inicialmente, para los materiales sin modificar y tratados químicamente se analizó el efecto de la masa en la remoción del metal. Se estudiaron relaciones sólido/líquido comprendidas entre 2-50 g/L para CA y CA-KOH y entre 2-160 g/L para CN y CN-KOH (Figura 3).

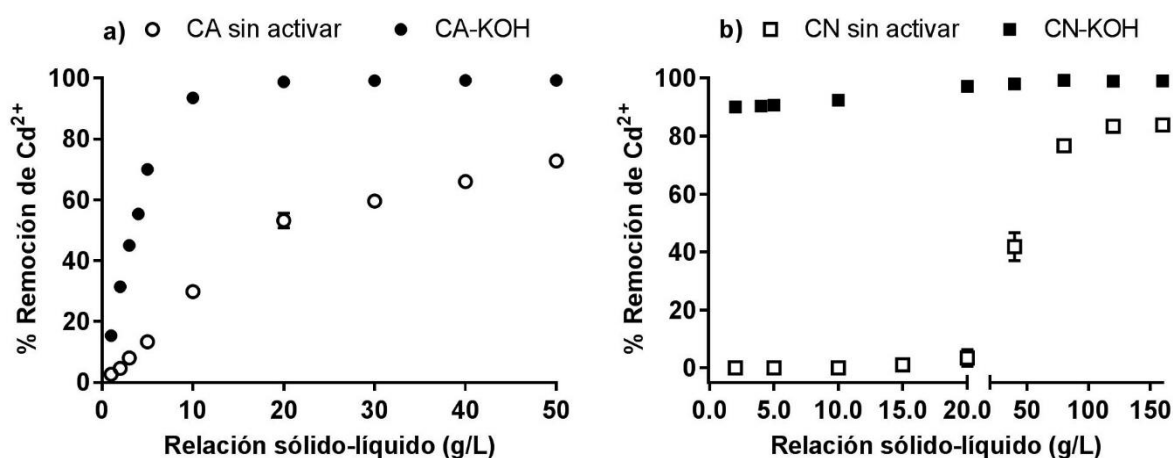


Fig. 3: Efecto de la relación sólido/líquido en la remoción de Cd<sup>2+</sup> en a) CA y CA-KOH; b) CN y CN-KOH. Tiempo = 1 h, temperatura = 20 ± 4 °C, pH = 5.00 y [Cd<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 50 mg/L.

Para el caso de CA sin activar, el porcentaje de remoción aumentó para el rango de masas evaluado (Figura 3a). El análisis de los valores obtenidos para CA-KOH mostró que para relaciones biosorbente/solución superiores a 10 g/L no se produjo una mejora en la remoción de cadmio, alcanzándose niveles de captación del 99 %.

Cuando se empleó como biosorbente CN sin activar la capacidad de remoción de cadmio fue menor al 10 % para relaciones inferiores a 20 g/L, mientras que al incrementar la cantidad de biosorbente (120 y 160 g/L) se visualizó un aumento significativo en el porcentaje de remoción del metal (próximo al 80 %). El residuo modificado químicamente (CN-KOH) presentó una mayor eficiencia de remoción del metal respecto al material sin tratar, alcanzándose valores de remoción cercanos al 98 % para el rango de masas estudiado (Figura 3b).

Como puede observarse, en general, al incrementar la masa del biosorbente se logró una mayor eliminación del contaminante. Este tipo de comportamiento es frecuente cuando aumenta el número de sitios de sorción o el área de superficie activa del material. En este sentido, el incremento de la dosis de sorbente proporciona una mayor área de superficie y, por lo tanto, aumenta la disponibilidad de sitios de unión para la biosorción (Ali *et al.*, 2016; Sobhanardakani *et al.*, 2013).

Los biosorbentes modificados químicamente, CA-KOH y CN-KOH, presentaron la misma capacidad de remoción del contaminante para relaciones sorbente/solución a partir de 10 g/L. Por el contrario, los residuos sin tratar mostraron diferencias en la eficiencia de remoción. En el caso de la CA se logró alcanzar el 50 % de la remoción máxima cuando se empleó una relación sólido/líquido de 12.8 g/L, mientras que para la CN dicha remoción se obtuvo con 40 g/L. Estos resultados ponen de manifiesto la mayor afinidad de la cáscara de arroz por el cadmio (Figura 3).

Si bien las cáscaras naturales constituyen sorbentes eficaces para la eliminación de iones cadmio en solución, el tratamiento previo con hidróxido de potasio mejoró su capacidad de sorción. Esto podría deberse al hecho de que, a altas concentraciones de KOH, se produce la exfoliación de los grupos terminales, la hidrólisis alcalina, la degradación y descomposición de los polisacáridos disueltos. Esta exfoliación podría favorecer el proceso de sorción al liberar nuevos sitios de unión. Además, durante el tratamiento con álcalis se produce el crecimiento de la estructura lignocelulósica a través de reacciones de solvatación y saponificación, lo que permitiría una mejor difusión y optimizaría la modificación química de los grupos funcionales. Asimismo, otro aspecto que favorecería la remoción del contaminante catiónico en el material modificado es el cambio de la estructura nativa de celulosa hacia una forma más densa y termodinámicamente más estable (Miretzky & Cirelli, 2010; Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013).

### Efecto del pH del medio

En la Figura 4 se muestra la capacidad de sorción de cadmio para los biomateriales estudiados en función del pH del medio. Se representan los niveles de remoción hasta pH 6.00 dado que a valores superiores se observó la aparición de precipitado. Esto último podría deberse a la formación del correspondiente hidróxido, lo cual dificulta la evaluación de la eficiencia del proceso de sorción a estos pH (Adebowale *et al.*, 2006; Gupta & Bhattacharyya, 2006).

Para los distintos sistemas estudiados se registró un incremento en los porcentajes de remoción en la medida que se aumentó el pH del medio hasta valores cercanos a 4.00 – 5.00. La baja sorción observada a valores de pH menores a 2.00 podría ser atribuida a diferentes factores: repulsión entre la carga positiva del sorbente y el sorbato, competencia entre  $H^+$  y cationes metálicos por los sitios activos, menor formación de complejos con los iones  $Cd^{2+}$  debido a la protonación de grupos funcionales superficiales y combinación de estos factores (Fiol & Villaescusa, 2009).

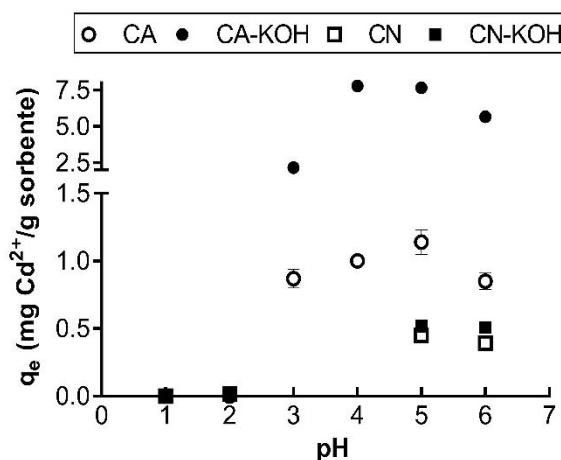


Fig. 4: Efecto del pH del medio en la remoción de  $Cd^{2+}$  en CA, CA-KOH, CN y CN-KOH. Tiempo = 1 h, temperatura =  $20 \pm 4$  °C,  $[Cd^{2+}]_0 = 50$  mg/L, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CN y CN-KOH = 80 g/L.

Por otra parte, como se observa en la Figura 4 el valor máximo de sorción para CN se obtuvo a un pH inicial (5.00) superior al  $pH_{pzc}$  (3.79), mientras que, para CA, CA-KOH y CN-KOH se alcanzó a pH iniciales (4.00 - 5.00) inferiores al  $pH_{pzc}$  (6.36, 7.71, 6.73). En el caso de la CN, las atracciones electrostáticas entre la superficie cargada negativamente de este material y los iones  $Cd^{2+}$  podrían contribuir a la sorción. Sin embargo, este último fenómeno no podría explicar el comportamiento observado para los restantes sistemas dado que las superficies de estos sorbentes no estarían cargadas negativamente a los valores de pH óptimos del proceso de sorción. No obstante, el pH de la solución inicial no constituye un parámetro determinante para explicar el comportamiento de la sorción de metales. La evolución del mismo después del contacto con el material podría afectar la biosorción a través de cambios en la especiación química del metal como en la carga superficial del sorbente (Fiol & Villaescusa, 2009). En la literatura, se ha informado que, durante la sorción el pH inicial puede cambiar creando un ambiente apropiado en el que la microprecipitación sobre la superficie del sorbente podría estar favorecida (Taty-Costodes *et al.*, 2003). Además, otros mecanismos tales como intercambio iónico, desplazamiento de protones, complejación o quelación podrían participar en el comportamiento observado (Michalak *et al.*, 2013).

### Efecto del tiempo de contacto

En la Figura 5 se muestra el efecto del tiempo en la sorción de  $Cd^{2+}$  para los biosorbentes estudiados. Se ensayaron tiempos de contacto comprendidos entre 1 y 180 minutos.

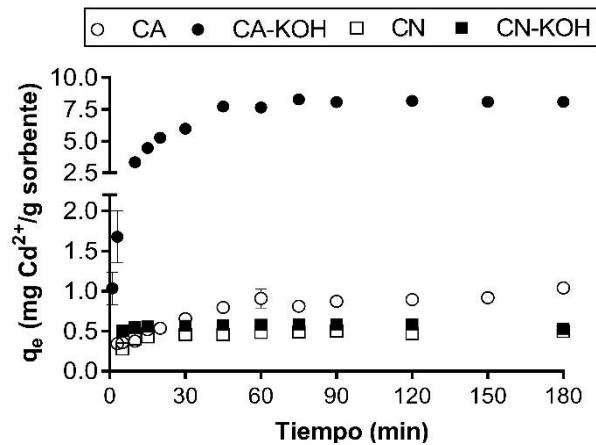


Fig. 5: Efecto del tiempo de contacto en la capacidad de remoción de Cd<sup>2+</sup> en CA, CA-KOH, CN y CN-KOH. Temperatura = 20 ± 4 °C, [Cd<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 50 mg/L, pH = 5.00, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CN y CN-KOH = 80 g/L.

Los resultados observados revelaron que el equilibrio de sorción se alcanzó alrededor de los 30 minutos. La rapidez mostrada al comienzo del proceso podría atribuirse a la elevada disponibilidad de los sitios de sorción. Posteriormente, la tasa de retención se reduciría significativamente debido a una disminución en la fuerza impulsora del proceso, determinada tanto por el número de sitios de adsorción libres como por la concentración de iones cadmio en solución.

#### Efecto de la concentración inicial de cadmio

Los iones metálicos pueden transportarse desde el seno de la solución líquida a la superficie de los biosorbentes debido a una fuerza impulsora generada por la concentración inicial del metal inicial (Sahmoune *et al.*, 2011). Consecuentemente, se estudió cómo afecta la concentración inicial de cadmio en la capacidad de remoción del mismo, ensayándose valores comprendidos entre 10 y 100 mg/L (Figura 6).

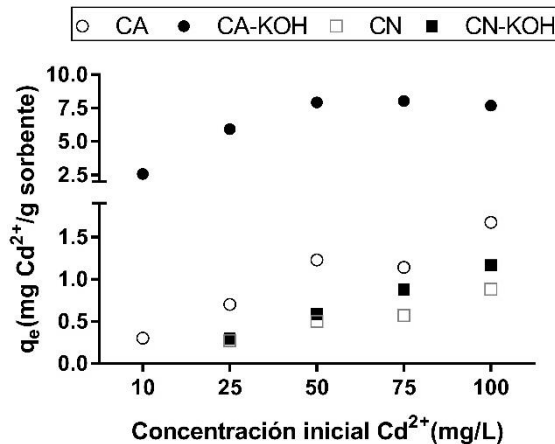


Fig. 6: Efecto de la concentración inicial de sorbato en la capacidad de remoción en CA, CA-KOH, CN y CN-KOH. Tiempo = 4 h, temperatura = 20 ± 4 °C, pH = 5.00, relación sólido-líquido: CA = 10 g/L, CA-KOH = 3 g/L, CN y CN-KOH = 80 g/L.

Para el rango de concentraciones iniciales de cadmio ensayadas, se observó que la capacidad sortiva en la CA modificada químicamente fue significativamente superior respecto a la obtenida con los restantes materiales (Figura 6).

Al analizar en particular el sorbente CA-KOH, se registró un aumento en la capacidad de remoción para concentraciones iniciales del tóxico comprendidos entre 10 y 50 mg/L mientras que, para valores superiores (75 -100 mg/L) no se observaron cambios en el  $q_e$  obtenido. Este comportamiento podría deberse a una saturación superficial del sorbente. Para el caso de CA, CN y CN-KOH la capacidad de remoción aumentó en el rango de concentraciones estudiado alcanzándose valores de  $q_e$  menores a 1.5 mg Cd<sup>2+</sup>/g sorbente (Figura 6).

### Cinética de Biosorción

Las ecuaciones de pseudo-primero orden de Lagergren y de pseudo-segundo orden han sido empleadas para describir la captación de metales por biosorbentes (Asuquo *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018; Ho & McKay, 1999). En la forma lineal, la primera de ellas puede ser expresada como  $\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot t/2.3$ , mientras que la segunda como  $t/q_t = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$ , donde  $t$  es el tiempo de contacto en minutos,  $q_t$  y  $q_e$  representan la cantidad de sorbato adsorbido a tiempo  $t$  y en el equilibrio, y  $k_1$  y  $k_2$  las constantes de velocidad correspondientes.

En la Tabla 1 se resumen los valores de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos al ajustar los datos experimentales a los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

Tabla 1: Parámetros cinéticos de los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden para la remoción de Cd<sup>2+</sup> (50 mg/L) en cáscara de arroz y cáscara de naranja al natural y modificada químicamente a 25 °C.

Sorbente	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
CA	0.013	0.596	0.817	0.063	1.051	0.995
CA-KOH	0.051	7.007	0.953	0.009	8.837	0.996
CN	0.009	0.476	0.939	0.713	0.499	0.999
CN-KOH	0.020	0.071	0.968	1.141	0.588	0.999

En base a los coeficientes de correlación obtenidos, los sistemas de sorción estudiados seguirían una cinética de pseudo-segundo orden, la cual se basa en el supuesto que el paso limitante de la velocidad es la quimisorción que involucra uniones entre sorbente y sorbato (Ho & McKay, 1999).

### Equilibrio de biosorción

Con el fin de investigar el modelo de adsorción que mejor describe la retención de cadmio sobre los biosorbentes estudiados, los datos fueron modelados con las isoterma de Langmuir, Freundlich o Dubinin-Radushkevich, cuyas principales características se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Expresiones no lineales de los modelos de isoterma utilizados

Isoterma	Forma no lineal	Parámetros	Referencias
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	$q_m$ (mg/g) capacidad de sorción máxima de monocapa $b$ constante de Langmuir	(Langmuir, 1918)
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$K_f$ capacidad de sorción (mg/g) $n$ intensidad de sorción.	(Freundlich, 1907)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{DR} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2}$	$q_{DR}$ (mg/g) capacidad de saturación monocapa $K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> ) asociada con la energía de sorción $\varepsilon$ potencial de Polanyi, donde $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e)$	(Dubinin & Radushkevich, 1947)

Los valores de los parámetros obtenidos al ajustar los datos a los tres modelos de isoterma se resumen en la Tabla 3. Los coeficientes de correlación sugerirían que la isoterma de Langmuir es un buen modelo para



representar el sistema de sorción cadmio-cáscara de arroz, natural y modificada químicamente (Tabla 3). Este ajuste asume una sorción en monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios homogéneos e independientes entre sí.

Para el sistema de sorción cadmio-cáscara de naranja, natural y modificada químicamente, se encontró que los datos experimentales presentaron un mejor ajuste con el modelo de isoterma de Freundlich (Tabla 3), lo cual indicaría que los sitios de unión de cadmio en estos biomateriales son heterogéneos y presentan diferentes afinidades por el adsorbato.

Tabla 3: Parámetros y coeficientes de las isotermas de Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich, aplicadas a la sorción de cadmio en cáscara de arroz y cáscara de naranja natural y modificada.

Sorbente	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$q_{DR}$ (mg/g)	$K_{DR}$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$
CA	1.982	0.044	0.978	3.625	0.411	0.951	1.338	$1.85 \times 10^{-7}$	1.645	0.717
CA-KOH	8.488	0.515	0.999	4.884	3.500	0.960	7.729	$6.86 \times 10^{-8}$	2.699	0.932
CN	4.544	0.002	0.934	1.178	0.017	0.941	0.798	$1.42 \times 10^{-4}$	0.593	0.766
CN-KOH	9.510	0.021	0.835	1.070	0.199	0.998	1.186	$2.17 \times 10^{-4}$	0.480	0.873

Al ajustar los datos experimentales a la isoterma Dubinin-Radushkevich no se obtuvo una buena correlación, con lo cual no es posible inferir el mecanismo de sorción involucrado mediante este tratamiento teórico.

Los valores de capacidad de sorción máxima ( $q_m$ ) obtenidos para los biosorbentes estudiados fueron comparados con residuos lignocelulósicos reportados en la literatura (Tabla 4).

Tabla 4: Capacidades máximas de sorción para distintos biosorbentes lignocelulósicos reportados en la literatura.

Biosorbente (modificación)	$q_m$ (mg/g)	pH	T (K)	Referencia
Residuos de té, hojas de arce y cáscara de mandarina (natural)	3.20	5.5	298	(Abdolali <i>et al.</i> , 2015)
Residuos de té, hojas de arce y cáscara de mandarina (NaOH, CaCl <sub>2</sub> , etanol)	11.63			
Bagazo de agave (natural)	13.27	5.0	298	(Velazquez-Jimenez <i>et al.</i> , 2013)
Bagazo de agave (NaOH)	18.32			
Cáscara de arroz (natural)	0.55	6.9	298	(Alexander <i>et al.</i> , 2017)
Cáscara de batata (natural)	18.90	6.5	298	(Asuquo & Martin, 2016)
Biomasa residual de la producción de aceite de oliva	10.50	6.0	298	(Petrella <i>et al.</i> , 2018)
Hojas de jaca (natural)	20.37	6.0	303	(Nag <i>et al.</i> , 2018)
Hojas de mango (natural)	16.35			
Hojas de gomero (natural)	15.53			
Bagazo de palma + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.40	6.0	298	(Herrera-Barros <i>et al.</i> , 2020)
Cáscara de mijo (natural)	12.48	5.0	298	(Peng <i>et al.</i> , 2018)
Cáscara de arroz (natural)	1.98	5.0	295	Este estudio
Cáscara de arroz (KOH)	8.49	5.0	295	Este estudio
Cáscara de naranja (natural)	4.54	5.0	295	Este estudio
Cáscara de naranja (KOH)	9.51	5.0	295	Este estudio

Como se observa en la Tabla 4, los valores de  $q_m$  alcanzados al emplear las cáscaras de arroz y naranja activadas con KOH fueron comparables con los resultados registrados en la literatura. Si bien, para algunos residuos las capacidades de sorción máxima fueron superiores a las reportadas en este trabajo, no es posible efectuar una comparación rigurosa puesto que, en muchos casos, las condiciones de los ensayos de sorción variaron según el biomaterial empleado.

Finalmente, en base a los resultados expuestos, podría concluirse que las cáscaras de arroz y naranja tratadas con KOH constituyen una alternativa viable para la remoción de cadmio en solución.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la capacidad de remoción de cadmio en solución utilizando materiales lignocelulósicos, cáscara de arroz y naranja, abundantes en la provincia de Entre Ríos. Para ambos residuos, los niveles de captación del contaminante aumentaron significativamente al emplear los biomateriales modificados químicamente con KOH. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que el equilibrio de sorción se alcanzó rápidamente y que el pH del medio es un factor importante que regula la eficiencia del proceso. Asimismo, pudo observarse que el aumento en la relación sorbente/solución mejoró la remoción del contaminante, mientras que el incremento en la concentración inicial del metal provocó una disminución en la capacidad de retención. Además, los sistemas de sorción estudiados seguirían una cinética de pseudo-segundo orden. Por otra parte, el ajuste de los datos experimentales con distintos modelos teóricos puso de manifiesto que la isoterma de Langmuir y de Freundlich son las que mejor describen los equilibrios de sorción de Cd<sup>2+</sup> sobre la cáscara de arroz (CA y CA-KOH) y naranja (CN y CN-KOH) respectivamente.

Mediante este estudio se ha llevado a cabo la optimización de los distintos parámetros involucrados en el proceso de sorción de cadmio en residuos lignocelulósicos de la región y se ha puesto de manifiesto la potencial aplicación de estos biomateriales como sorbentes de este metal.

## REFERENCIAS

- Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M. & Sulaymon, A.H. (2014). Biosorption of Heavy Metals: A Review. *J. Chemical Science and Technology*, 3(4), 74-102.
- Abdolali, A., Ngo, H.H., Guo, W., Zhou, J.L., Du, B., Wei, Q., *et al.* (2015). Characterization of a multi-metal binding biosorbent: Chemical modification and desorption studies. *Bioresource Technology*, 193, 477-487.
- Adebowale, K.O., Unuabonah, I.E. & Olu-Owolabi, B.I. (2006). The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. *J. Hazardous Materials*, 134, 130-139.
- Alexander, D., Ellerby, R., Hernandez, A., Wu, F. & Amarasiriwardena, D. (2017). Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchemical J.*, 135, 129-139.
- Ali, R.M., Hamad, H.A., Hussein, M.M. & Malash, G.F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- Asuquo, E. & Martin, A.D. (2016). Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. *J. Environmental Chemical Engineering*, 4, 4207-4228.
- Asuquo, E., Martin, A., Nzerem, P., Siperstein, F. & Fan, X. (2017). Adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *J. Environmental Chemical Engineering*, 5, 679-698.
- Beni, A.A. & Esmaeili, A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology and Innovation*, 17, 1-43.

- Carolin, C.F., Kumar, P.S., Saravanan, A., Joshiba, G.J. & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *J. Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- Chen, Y., Wang, H., Zhao, W. & Huang, S. (2018). Four different kinds of peels as adsorbents for the removal of Cd (II) from aqueous solution: Kinetics, isotherm and mechanism. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 88, 146-151.
- Deng, Y. & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176.
- Dubinín, M.M. & Radushkevich, L.V. (1947) The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences. Physical Chemistry Section*, 55, 331-333.
- Fiol, N. & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 79-84.
- Freundlich, H. (1907). Ueber Die Adsorption in Loesungen. *Z. Physik. Chem*, 57, 385-470.
- Gupta, S. & Bhattacharyya, K.G. (2006). Adsorption of Ni (II) on clays. *J. Colloid Interface Science*, 295, 21-32.
- Herrera-Barros, A., Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, A., González-Delgado, A.D. & Benitez-Monroy, J. (2020). Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 1-7.
- Ho, Y.S. & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B. & Beeregowda, K.N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60-72.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *J. of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Michalak, I., Chojnacka, K. & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the Art for the Biosorption Process - a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable (1993). *Decreto 831/93 Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos, Niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática*. Anexo II, tabla 2. Agua dulce superficial, Buenos Aires.
- Miretzky, P. & Cirelli, A.F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J. Hazardous Materials*, 180 (1-3), 1-19.
- Nag, S., Mondal, A., Roy, D.N., Bar, N. & Das, S.K. (2018). Sustainable bioremediation of Cd (II) from aqueous solution using natural waste materials: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, toxicity studies and GA-ANN hybrid modelling. *Environmental Technology and Innovation*, 11, 83-104.
- Noli, F., Kapashi, E. & Kapnisti, M. (2019). Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes. *J. Environmental Chemical Engineering*, 7, 1-10.
- Peng, S.H., Wang, R., Yang, L.Z., He, L., He, X. & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 165, 61-69.

Petrella, A., Spasiano, D., Acquafredda, P., De Vietro, N., Ranieri, E., Cosma, P., *et al.* (2018). Heavy metals retention (Pb (II), Cd (II), Ni (II)) from single and multimetal solutions by natural biosorbents from the olive oil milling operations. *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 79-90.

Sahmoune, N.M., Louhab, K. & Aissa, B. (2011). Advanced Biosorbents Materials for Removal of Chromium from Water and Wastewaters. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30, 284-293.

Sobhanardakani, S., Parvizmosaed, H. & Olyaie, E. (2013). Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste-rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (8), 5265-5271.

Song, T., Liang, J., Bai, X., Li, Y., Wei, Y., Huang, S., *et al.* (2017). Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia Auricular* matrix waste. *J. of Molecular Liquids*, 241, 1023-1031.

Šoštarić, T.D., Petrović, M.S., Pastor, F.T., Lončarević, D.R., Petrović, J.T., Milojković, *et al.* (2018). Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. *J. Molecular Liquids*, 259, 340-349.

Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C. & Delacroix, A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J. Hazardous Materials*, 105, 121-142.

Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. & Sutton, D.J. (2012). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133-164.

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. *Industrial Crops and Products*, 43, 200-206.