



ASSEMENT OF THE ADSORPTION OF $Cu + 2$ AND BLUE OF METHYLENE IN LOW COST BIOSORBENTS OBTAINED FROM RESIDUAL BIOMASS OF THE AGRIBUSINESS OF CITRUS

EVALUACION DE LA ADSORCION DE Cu^{+2} Y AZUL DE METILENO EN BIOSORBENTES DE BAJO COSTO OBTENIDOS A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL DE LA AGROINDUSTRIA DE CÍTRICOS

Melo, J.* ; Ramón, J. A. ; Saavedra, S

**Ing. Javier Melo G. Docente, Programa de Ingeniería Agroindustrial, escuela de Ingeniería Agroindustrial, Instituto Universitario de la Paz.*

E-mail: Javier.melo@unipaz.edu.co

M.Sc. Said Saavedra R. Ph. Profesional Investigador, Docente Programa de Ingeniería Ambiental y de saneamiento, Instituto Universitario de la paz

e-mail: said.saavedra@unipaz.edu.co

Ph. D. Jacipt Alexander Ramón V. Profesor Titular, Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Universidad de Pamplona, Tel: 5685303 (ext. 140) e-mail: jacipt@unipamplona.edu.co

Instituto universitario de la Paz UNIPAZ

Kilómetro 14 Autopista B/ja-B/ga. Barrancabermeja, Santander, Colombia.

Tel: Teléfono: 314 275 6561- 304 576 2211/ 6032701/6032702 /6032703

E-mail: informacion@unipaz.edu.co - Página Web: www.unipaz.edu.co

Abstract: This article explains how absorbent materials are used from lemon, orange and mandarin peels with activity to eliminate the methylene blue dye, and in effect, demonstrate its potential to be used in the elimination of organic contaminants from water. The absorbers were prepared for the drying, grinding and mashing of the citrus residues, the activation with citric acid and the calcination in the nitrogen atmosphere. These data are characterized by a database to determine the concentration of sites and basic products, infrared spectroscopy and were evaluated by absorption tests in the blue organic methylene dye. It was determined that the use of the materials translates into the residues of citrus agroindustry such as lemon, orange and tangerine peels for the removal of contaminants. methylene. In the order of tangerine residues there is a higher yield than those of lemon, and these, than those of orange. The reason for this capacity is related to the amount of oxygenated groups (-C-O), such as alcohols and carboxylic acids, on the surface of the adsorbent material. Equilibrium and kinetic studies were carried out for the $Cu + 2$ adsorption by Mandarin (act) and C_Mandarin. The data of the isotherms will be analyzed with the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms. The characteristic parameters for each isotherm and the related correlation coefficients were determined. The Langmuir isotherm provides the best correlation for $Cu + 2$ adsorption for both Mandarin and C_Mandarin. The kinetics of



adsorption have been studied using pseudo first and second order equations, the Elovich equation and the intraparticle diffusion equation. The pseudo second order equation is the best correlation coefficient between the calculated q_i values and the experimental data.

Keywords: Absorbents, methylene blue, carboxyl, FTIR.

Resumen

En atención a las necesidades en materia de investigación agroindustrial para el aprovechamiento de los residuos agroindustriales, este trabajo se basó en desarrollar materiales adsorbentes a partir de cáscaras de limón, naranja y mandarina con actividad para remover el colorante azul de metileno, y en efecto, demostrar su potencial para ser usado en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua. Los adsorbentes fueron preparados por secado, molienda y macerado de los residuos cítricos, activación con ácido cítrico y calcinación en atmósfera de nitrógeno. Estos se caracterizaron por valoración ácido base para determinar la concentración de sitios ácidos y básicos, espectroscopía infrarroja FTIR y fueron evaluados mediante pruebas de absorción utilizando el colorante orgánico azul de metileno. Se determinó que el uso de materiales obtenidos a partir de residuos de la agroindustria de los cítricos como cáscaras de limón, naranja y mandarina para la remoción de moléculas contaminantes es viable, ya que estos presentan habilidad para la adsorción en *batch* del colorante orgánico azul de metileno. En orden los residuos de mandarina presentan mayor rendimiento que los de limón, y estos, que los de naranja. La razón de esta capacidad está relacionada con la vasta cantidad de grupos oxigenados (-C-O), como alcoholes y ácidos carboxílicos, en la superficie del material adsorbente. Se realizaron estudios de equilibrio y cinética para la adsorción de Cu^{+2} por Mandarina(act) y C_Mandarina. Los datos de las isothermas se analizaron con las isothermas Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. Se determinaron los parámetros característicos para cada isoterma y los coeficientes de correlación relacionados. La isoterma Langmuir proporciona la mejor correlación para la adsorción de Cu^{+2} tanto para Mandarina(act) como para C_Mandarina. La cinética de la adsorción se estudió utilizando ecuaciones de pseudoprimeros y de segundo orden, la ecuación de Elovich y la ecuación de difusión intrapartícula. La ecuación de pseudo segundo orden proporciona el mejor coeficiente de correlación entre los valores que calculados y los datos experimentales.

Palabras claves: Adsorbentes, azul de metileno, carboxilos, FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente En la actualidad, como consecuencia de la acelerada industrialización y desarrollo del comercio

de productos elaborados de consumo diario como alimentos y enseres domésticos, se ha desatado una problemática que se centra en tres aspectos: contaminación de efluentes,



acumulación de residuos agrícolas y decaimiento de la agroindustria. El primero es propiciado en casi todas las actividades industriales ya sea como método de lavado, enfriamiento o solvente, entre otros. El segundo aspecto, es en países como Colombia, una inevitable consecuencia de la explotación agrícola primaria que deja de lado el aprovechamiento del potencial de los subproductos o desechos agropecuarios; lo que conlleva al tercer aspecto, ya que la falta de este tipo de actividades ha sumido la economía de países en vía de desarrollo en un modelo extractivista carente de generación de valor agregado para sus productos primarios.

De acuerdo con diversos autores, esta compleja y compuesta problemática puede ser atacada mediante el uso de ingeniería para desarrollar materiales a partir de residuos agroindustriales, con la capacidad de remover contaminantes en medio acuoso. Se ha utilizado, desde cascarilla de arroz y borra de café, hasta cáscaras de plátano, yuca y papa entre muchos otros. La característica primordial requerida es que los materiales derivados de los agro-residuos tengan relativa estabilidad en agua, alta área de superficie y grupos químicos capaces de adherir moléculas de gran tamaño. Recientemente, se ha incrementado el interés por el uso de residuos cítricos ya que estos poseen una gran cantidad de grupos superficiales oxigenados y por ende una importante actividad en procesos de absorción (Díaz y Vega 2013).

En atención a las necesidades en materia de investigación agroindustrial, la meta de este trabajo es desarrollar materiales adsorbentes a partir de cáscaras de limón, naranja y mandarina con actividad para remover el colorante azul de metileno, y en efecto, demostrar su potencial para ser usado en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua.

1.1 Marco teórico

Contaminación del agua. Esta se trata de la modificación artificial del recurso hídrico a casusa de las diferentes actividades humanas, claro que esta definición aplica porque nos afecta, en si misma sus procesos naturales de cambio son parte de un ciclo de la naturaleza. Los seres humanos modernos han destruido la tierra y abusado de su capacidad para recibir, almacenar y absorber el agua. La deforestación, la minería, el pastoreo, los monocultivos, entre otras, han destruido la capacidad de las cuencas para retenerla generando detrimento en los recursos disponibles.

Tecnologías viables para la remoción de contaminantes del agua. Existen varios métodos de tratamiento reportados para la eliminación de colorantes de los efluentes y estas tecnologías se pueden dividir en tres categorías: métodos biológicos, métodos fisicoquímicos y métodos físicos (OLLER et al., 2011). Sin embargo, todos tienen ventajas y desventajas. Los tratamientos biológicos emplean microorganismos (bacterias, hongos, protozoos y algas) para llevar a cabo la eliminación de aquellos componentes indeseables del agua, aprovechando su actividad metabólica, y obtener, así, un efluente final que pueda ser vertido al medio (OLLER et al., 2011). Dentro de las distintas modalidades de tratamiento se encuentran los procesos biológicos aerobios y anaerobios. Los sistemas aerobios, a su vez, presentan distintas posibilidades de operación, tales como: a) procesos de lodos activos, con diferentes variantes: aireación prolongada, contacto-estabilización y reactor discontinuo secuencial, entre otros; b) cultivos fijos, en los que los microorganismos se inmovilizan en la superficie de materiales sólidos (biomasa soportada), destacándose los filtros percoladores, también conocidos como



lechos bacterianos o filtros biológicos (KITAMURA, et al. 2005). Dentro de los tratamientos fisicoquímicos para remover contaminantes en agua, se encuentran procesos tradicionales como la coagulación, la floculación y sedimentación (JANOS y SMIDOVA 2005). En este proceso, se añade un coagulante al agua para crear una atracción entre las partículas en suspensión bajo condiciones de agitación para inducir la agrupación de partículas entre sí y formar “flóculos”. El agua se traslada entonces a un depósito tranquilo de sedimentación para precipitar naturalmente los sólidos. Una de las principales desventajas de estos procesos es que son incapaces de remover compuestos de naturaleza bioquímica (nonilfenol, estrona, estradiol y muchos otros), productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, por sí solos (BOLONG, et al., 2009). Otros procesos de separación fisicoquímicos se basan en el empleo de membranas, como es el caso de la ultrafiltración. El uso de esta tecnología se está incrementando en el campo de los tratamientos de agua y aguas residuales puesto que produce agua clara disponible para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la ultrafiltración operada de forma individual algunas veces es inefectiva para la remoción de compuestos de bajo peso molecular, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas (ACERO, et al., 2012).

Existe otra variedad de métodos aplicables en la remoción de compuestos contaminantes como por ejemplo la oxidación química, la separación por membranas, la nano filtración, entre otros (ROSAL, et al., 2010). Sin embargo, muchos de estos métodos no se han aplicado ampliamente a gran escala, principalmente debido a la naturaleza compleja de los efluentes contaminados, los altos costos y los problemas de post eliminación de contaminantes

(PETROVIĆ, et al., 2003). Un método que ha ganado espacio en las aplicaciones a nivel industrial debido a su bajo costo y la alta calidad de los efluentes tratados, especialmente para procesos de sorción bien diseñados, es la adsorción. (Solano, J.V. 2013)

Uso potencial de residuos cítricos en procesos de adsorción.

La producción y el consumo de cítricos en todo el mundo ha aumentado enormemente en las últimas décadas. Los datos estadísticos de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAOSTAT) revelan que la producción mundial de cítricos en 2010 fue de más de 100 millones de toneladas (HUANG, R., et al. 2014). Una gran cantidad de residuos de cítricos se genera por el consumo de estas frutas, que puede ser tan alto como el 50% del peso del fruto. Hasta ahora, la mayoría de los residuos de cítricos todavía se depositan o eliminan simplemente por combustión o se utilizan como materia prima para la extracción de sustancias activas y la fabricación de alimentos para animales, lo que genera una grave contaminación ambiental y un gran desperdicio de recursos. Por lo tanto, es muy conveniente desarrollar formas ecológicas y económicas para tratar los desechos de cítricos, así como utilizar los desechos para producir productos básicos o de valor agregado, como los absorbentes (GUPTA, V., et al., 2009).

2. MATERIALES Y MÉTODOS



Preparación de materiales adsorbentes. Se utilizaron como modelo de residuos de la agroindustria de los cítricos: cáscaras de mandarina, de limón pajarita y de naranja. Las frutas fueron adquiridas en un supermercado local en Barrancabermeja-Santander; se pelaron manualmente utilizando cuchillos de acero inoxidable.

Las cáscaras fueron sometidas a los procesos que se describen a continuación:

Molienda y secado. Las cáscaras se secaron a 60 °C durante 12 horas en un horno de secado por convección forzada (BINDER) y posteriormente fueron molidas una sola vez en un molino casero (CORONA). Luego, el material resultante de la molienda se secó nuevamente a 60 °C durante 12 h y se maceró en un mortero de porcelana. Finalmente, los residuos molidos, secos y macerados se pasaron por un tamiz con tamaño de poro promedio de 160 μm y se empacaron en bolsas plásticas (ZIPLOC). En adelante las muestras rotuladas como: limón, naranja y mandarina, harán referencia al polvo seco proveniente de las cáscaras de estas frutas.

Activación. Las muestras de limón, naranja y mandarina fueron activadas mediante mezclado con una solución de ácido cítrico 1 M en relación másica 2:1. El proceso de mezclado tuvo una duración de 10 min aproximadamente y se realizó a 80 °C con ayuda de una plancha de agitación y calentamiento. Transcurrido el tiempo del tratamiento, los materiales se retiraron de la solución, se secaron a 80 °C. Posteriormente, se lavaron con abundante agua con el fin de retirar el exceso de ácido cítrico. Las muestras obtenidas en este proceso recibieron el nombre de Limón (act), Naranja (act) y Mandarina (act).

Calcinación. Las muestras de limón, naranja y mandarina fueron carbonizadas a 500 °C durante 2 h en una mufla bajo una atmósfera de N_2 . La rampa de temperatura programada para este proceso inició a temperatura ambiente y se incrementó hasta 120 °C a una tasa de 10 °C/min y se mantuvo a estas condiciones durante 2 h para propiciar el adecuado secado de la muestra. Tras finalizar esta etapa, la temperatura continuó incrementándose hasta la temperatura de calcinación a una tasa de 5 °C/min. Tras el proceso de carbonización, los carbones fueron mezclados con una solución de ácido cítrico 1 M en relación másica 2:1 durante 10 min aproximadamente y se realizó a 80 °C con ayuda de una plancha de agitación y calentamiento. Posteriormente, los carbones se retiraron de la mezcla y se trataron térmicamente a 800 °C durante 4 h. En este caso el calentamiento se realizó desde la temperatura ambiente a una tasa de 5 °C/min. Las muestras obtenidas en este proceso recibieron el nombre de Limón (act), Naranja (act) y Mandarina (act).

Caracterizaciones. Los materiales preparados se caracterizaron por técnicas de análisis fisicoquímico y morfológico.

Titulaciones potenciométricas. Se pesaron muestras de aproximadamente 0,1 g de material adsorbente y se suspendieron en 50mL de una solución 0,01M de NaNO_3 la cual se mantuvo en agitación durante 24 horas en frascos herméticamente cerrados. La titulación se llevó a cabo utilizando una bureta de vidrio por adición de volúmenes fijos de 0,5 mL de titulante, con agitación constante. Inicialmente se titularon con HCl 0,1M desde el pH inicial de la muestra hasta un pH cercano a 2,0 y luego se tituló la misma solución con NaOH 0,1M hasta un pH cercano a 12.



Titulaciones ácido-base. Estas titulaciones se realizaron de acuerdo con el método de Boehm con el fin de determinar la naturaleza de los grupos superficiales presentes en los adsorbentes. Se pesaron aproximadamente 0.5 g del material adsorbente y se suspendieron en 50mL de NaOH, Na_2CO_3 o NaHCO_3 de concentración 0,05N, y en 50mL de HCl 0.05N para determinar basicidad total. La suspensión se mantuvo bajo agitación por 24 horas con el fin de promover la adsorción de las especies en la superficie de los adsorbentes. Posteriormente, las bases y el ácido remanentes fueron titulados con HCl y NaOH a 0,05 M, respectivamente.

Punto de carga cero. El punto de carga cero se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito por Amaringo y Hormaza, 2013. Para esto se tomaron 50 mL de agua destilada en Erlenmeyer de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades utilizando pH-metro (Thermo Fisher), adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M (Merck, analítico) y NaOH 0.1 M (Merck, analítico). A estas soluciones se añadió 0.5 g de muestra del material adsorbente y transcurridas 48 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final. El PZC correspondió al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.

Espectroscopía Infrarrojo (FTIR). Los materiales fueron analizados por FTIR utilizando un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo IR Affinity-1, mediante la técnica del pastillaje KBr. Previo al análisis, los materiales fueron secados durante 12 h a 80 °C en un horno de secado por convección forzada (BINDER). Luego, estos se mezclaron con KBr en una concentración del 1% p/p y se maceraron en un mortero de ágata. Posteriormente la mezcla se deposita en una prensa mecánica y se sometió a

presión manual hasta obtener una pastilla la cual fue introducida al espectrofotómetro. Los resultados de la prueba se analizaron por el software IR-AFFINITY.

Microscopía óptica. Los materiales serán micrografados utilizando un microscopio óptico (40x - 1000x Led Control De Intensidad 110v L03). El área de superficie será determinada mediante el análisis de las micrografías utilizando en software libre imageJ. El diámetro promedio de partícula se determinará mediante el análisis de la longitud más larga y más corta de la partícula, de acuerdo con la micrografía.

Pruebas de adsorción de azul de metileno.

Como indicador de contaminación orgánica se utilizará azul de metileno (Merck, analítico). Los adsorbentes serán suspendidos al 10 % p/p en agua contaminada artificialmente con azul de metileno a 50 ppm y serán mantenidos bajo agitación durante 3 h. Cada 30 min se tomará una muestra de la solución. Las muestras de soluciones serán analizadas por espectrofotometría UV-Vis utilizando un espectrofotómetro (Thermo Fisher, modelo Genesys) a una longitud de onda de 665 nm. Se realizará una curva de calibración utilizando soluciones del colorante a 200, 100, 50, 30 y 10 ppm. El rendimiento de adsorción será determinado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100$$

Donde C_0 es la concentración inicial (mg/L) y C_{eq} es la concentración en equilibrio (mg/L) del colorante.

Pruebas de adsorción de Cu^{+2} . Las pruebas de adsorción de Cu^{+2} se realizaron únicamente con cáscaras de naranja antes y después de ser activadas. Se llevaron a cabo una serie de



experimentos por lotes para estudiar el mecanismo de adsorción, las isotermas de adsorción y la cinética. Se preparó una solución madre (1,0 g/l) de Cu^{+2} disolviendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua doblemente destilada y luego se diluyó a las concentraciones deseadas para los experimentos. Se usó una solución de 100mmol/l de ácido acético con el propósito de tamponar. El pH de la solución experimental se ajustó mediante la adición de HCl o NaOH.

Isotermas de adsorción. Los experimentos de adsorción por lotes se realizaron usando matraces cónicos de 50 ml taponados a temperatura ambiente (25 °C). Se añadieron cincuenta mg de adsorbente a cada matraz que consistía en 10 ml de solución de iones de cobre de diversas concentraciones iniciales. Todos los matraces se agitaron a 120 rpm en un agitador termostatzado durante 1,5 h. Después de la decantación y la filtración, la concentración de iones metálicos en la solución de filtrado se analizó usando el espectrofotómetro de absorción atómica Agilent modelo 3510. La cantidad de q_e adsorbido de metal (mg / g) se determinó usando la ecuación 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde C_0 y C_e representan las concentraciones iniciales y de equilibrio de iones metálicos (mg/L), respectivamente; V es el volumen de la solución de ion metálico (mL) y m es la cantidad de adsorbente (mg).

Estudio cinético. Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un matraz cónico con tapón de 250 ml a temperatura ambiente (25 °C). El experimento se realizó con una solución de iones de cobre de 100 ml a la concentración inicial de metal de 50 mg/l y una relación sólido/líquido de 5 g/l. La mezcla se agitó continuamente y se tomaron muestras a

intervalos de tiempo predeterminados de la mezcla y se filtraron inmediatamente. La solución de filtrado se analizó para determinar la concentración residual de iones metálicos

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de los grupos químicos superficiales de los adsorbentes.

En las Figuras 1 y 2 se presentan los resultados de las valoraciones potenciométricas de los materiales adsorbentes con HCl y NaOH, respectivamente, para la determinación de acidez y basicidad total. En este tipo de valoración se determina el punto de cambio abrupto del pH al incrementar el volumen de titulante; en la Figura 5 se encuentra dicho punto entre 8 y 9 mL de HCL. En esta figura se observa que el comportamiento de la acidez de los materiales se puede comparar así: Naranja < Mandarina < Limón. No obstante, las diferencias no son tan significativas. De acuerdo con Bhatnagar y colaboradores (BHATNAGAR y SILLANPA, 2010).

La acidez de los materiales está directamente asociada con su capacidad de remoción de contaminantes.

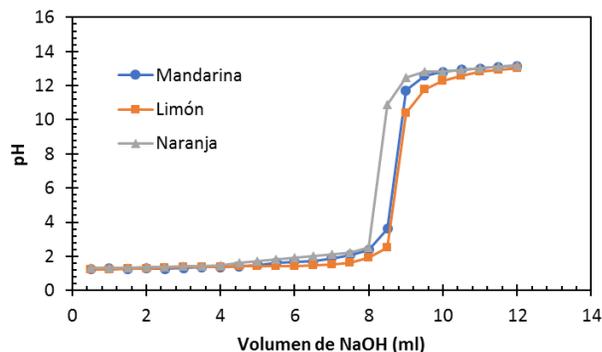


Figura 1. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con HCl

En la Figura 2 se observa que el comportamiento de la basicidad se puede



comparar de la siguiente manera: Limón<Mandarina<Naranja.

Estos resultados son inversos a los presentados en la Figura 5, por lo que se puede inferir que a mayor acidez de los materiales se presenta una menor basicidad. Estos resultados son coherentes con los presentados por Romero-Cano y colaboradores (ROMERO, et al., 2017).

Para este tipo de adsorbentes, no obstante, no es una regla general. De acuerdo con estos autores, la densidad de grupos superficiales es importante en el proceso de adsorción puesto que permite generar una mayor cantidad de sitios disponibles para el adsorbato.

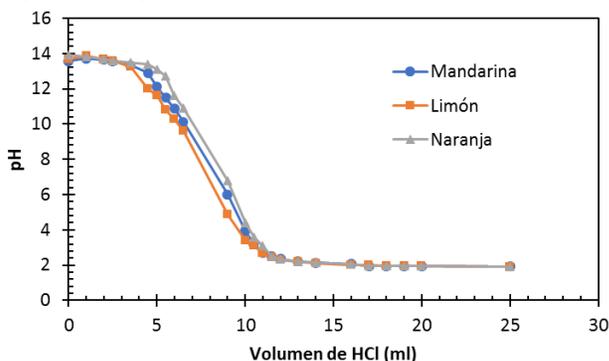


Figura 2. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con NaOH

En la Tabla 1 se presenta la concentración de los grupos superficiales ácidos y básicos de los materiales adsorbentes obtenidos durante la valoración ácido-base. En general se observa que todas las muestras de adsorbentes tienen una acidez considerablemente superior a la basicidad. Al analizar el comportamiento de los materiales respecto a los grupos carboxílicos se observa que el tratamiento de activación promovió un incremento de estos grupos mientras que la carbonización los disminuyó. Estos resultados obedecen a que durante la activación se agregaron ácidos carboxílicos provenientes del ácido cítrico,

tal como lo reportaron (Wartelle y Marshall 2000), mientras que durante la activación una buena parte de estos fueron transformados en la estructura carbonosa asociada al grafeno principalmente.

Tabla 1. Concentración de los grupos ácidos y básicos superficiales de los materiales adsorbentes

Muestra	Concentración de grupos superficiales (mmol/g)				
	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Ácidos totales	Básicos Totales
Limón	1,975	0,196	0,096	2,267	0,564
Naranja	1,872	0,166	0,074	2,112	0,624
Mandarina	2,015	0,123	0,07	2,208	0,592
Limón (act)	3,235	0,096	0,065	3,396	0,446
Naranja (act)	3,332	0,086	0,075	3,493	0,438
Mandarina (act)	3,289	0,077	0,069	3,435	0,474
C_Limón	0,256	3,332	4,236	7,824	0,263
C_Naranja	0,269	3,546	3,998	7,813	0,336
C_Mandarina	0,276	3,446	4,223	7,945	0,297

Al analizar los grupos Lactónicos se observa un comportamiento totalmente opuesto, ya que la activación los disminuye mientras que la carbonización los aumenta. Esta tendencia es similar a la observada para los grupos fenólicos. La dinámica de estos resultados obedece al aumento en la densidad de grupos carboxílicos tras la activación, cuyo valor nominal hace que disminuyan los demás grupos. Así mismo, es posible que el ácido cítrico se haya adsorbido sobre grupos lactónicos y fenólicos. En el caso de los carbonos, es claro que durante la activación la densidad de estos grupos se incrementó considerablemente. Esto también fue observado por Hansemia y colaboradores (HANSEMIAN, et al., 2014). De acuerdo con diferentes autores esta distribución de especies es conveniente de cara al proceso de absorción, ya que los grupos ácidos son los responsables de atrapar las moléculas que se pretenden remover del medio acuoso, siendo de mayor fortaleza los carboxílicos.

En la Figura 3 se presenta el análisis FTIR de los materiales adsorbentes. Se observan una banda entre 900 y 1200 cm^{-1} asociada a enlaces -C-O presentes primordialmente en alcoholes y ácidos



carboxílicos; picos en la región entre 1400 y 1800 cm^{-1} asociados a grupos $\text{C}=\text{C}$ proveniente de la unión carbono-carbono de los anillos aromáticos, un pico pronunciado a 2340 cm^{-1} relacionados con grupos $\text{C}-\text{OH}$ provenientes de agua adsorbida o a alcoholes, dos picos en las cercanías a los 3000 cm^{-1} asociados a enlaces $\text{C}-\text{H}$ presentes en grupos alifáticos y una banda entre 3100 y 3600 cm^{-1} vinculada a grupos OH provenientes de agua adsorbida o a grupos alcohol (AMERKHAHOVA y SHLYAPOV 2017).

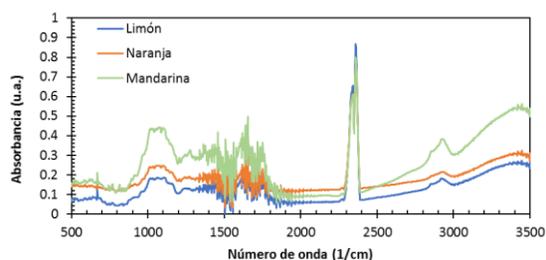


Figura 3. Espectros FTIR de las muestras de cáscaras de limón, naranja y mandarina.

Los enlaces observados pueden estar relacionados con los grupos ácidos de los materiales, tanto como a otras especies procedentes de unidades de carbohidratos. Al comparar los resultados del análisis infrarrojo con los obtenidos en las pruebas de acidez se puede afirmar que los enlaces $\text{C}-\text{O}$ están asociados con los carbonilos presentes en los grupos lactones, mientras que los grupos $\text{C}-\text{OH}$ pueden estar relacionados con los carboxilos y fenoles.

En la Figura 4 se presenta el espectro FTIR de las muestras de carbones activados obtenidos. Se observan picos en cercanías de 1500 y 2300 cm^{-1} asociados a grupos $\text{C}=\text{C}$ típicos de la estructura del grafito y a grupos $\text{C}-\text{OH}$ provenientes de agua adsorbida, respectivamente. La ausencia de más picos identifica la estructura de un carbón. Teniendo en cuenta que tanto los grupos $\text{C}=\text{C}$ como los grupos $\text{C}-\text{H}$ corresponden a una estructura típica de grafito, principal

componente del carbón. Los enlaces $\text{C}-\text{OH}$ corresponden a los grupos fenoles y carboxílicos encontrados en el análisis de acidez.

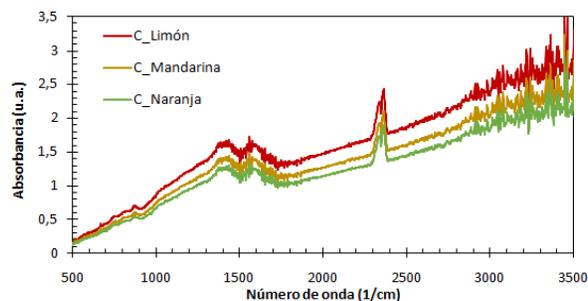


Figura 4. Espectros FTIR de las muestras de carbón

Análisis de la adsorción del colorante azul de metileno.

En la Figura 5 se muestra la curva de calibración del UV-Vis para el colorante azul de metileno utilizando tres réplicas en cada punto. Se observa que los resultados tuvieron un ajuste lineal con un valor de R^2 de 0,9703, indicando que el ajuste de la curva es relativamente adecuado.

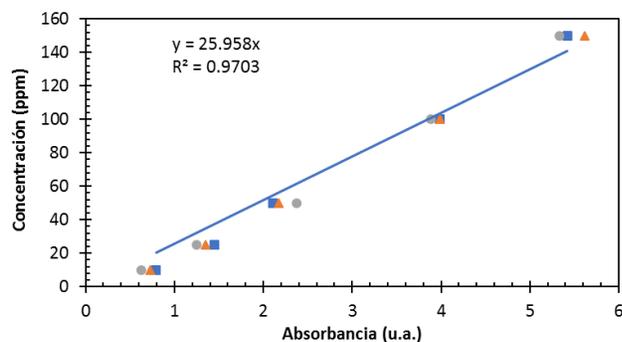


Figura 5. Curva de calibración del UV-Vis para el colorante azul de metileno. En cada punto de la calibración se realizó la lectura de 3 réplicas.

En la Figura 6 se presentan los resultados del rendimiento de absorción de azul de metileno. Se observa en general que todos los materiales testeados tienen habilidad para remover el colorante. No obstante, los activados alcanzan



remociones superiores al 60 %, los residuos sin tratar alcanzan rendimientos entre 40 y 50 %, mientras que los carbones activados solo alcanzan rendimientos hasta del 33 %. Esta diferencia se puede atribuir a la presencia de grupos carboxílicos, puesto que tienen una relación directa en las tasas de adsorción. Tal es el caso de los carbones, que presentaron una baja cantidad de estas especies en comparación con los demás materiales (Tabla 1).

Al comparar los resultados de absorción con el análisis FTIR se puede evidenciar que la presencia de grupos oxigenados – C-O promueven la absorción. De acuerdo con diferentes autores, esto ocurre debido a que los grupos –C-O tienen una mayor polaridad y por ende mayor atracción. De hecho, el espectro FTIR de la mandarina evidencia una mayor intensidad de dichos grupos, lo que es coherente porque también representa mayor adsorción en todos los casos.

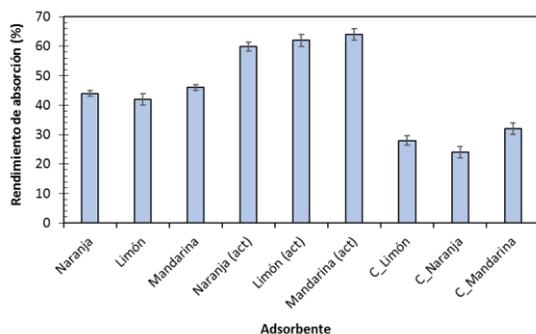


Figura 6. Rendimiento de adsorción de azul de metileno

Es importante resaltar la sobresaliente eficiencia en procesos de adsorción que exhibieron los materiales activados sin calcinación (Limón (act), Mandarina (act) y Naranja (act)) procedentes de las cáscaras de cítricos, puesto que su método de obtención fue sustancialmente sencillo y de bajo costo. Teniendo en cuenta esto, se vislumbra la posibilidad de usar estos materiales en procesos de remoción a gran escala de manera que

contribuyan en la solución de la creciente problemática asociada a la emisión de residuos tóxicos que contaminan el agua.

Es importante resaltar la sobresaliente eficiencia en procesos de adsorción que exhibieron los materiales activados sin calcinación (Limón (act), Mandarina (act) y Naranja (act)) procedentes de las cáscaras de cítricos, puesto que su método de obtención fue sustancialmente sencillo y de bajo costo. Teniendo en cuenta esto, se vislumbra la posibilidad de usar estos materiales en procesos de remoción a gran escala de manera que contribuyan en la solución de la creciente problemática asociada a la emisión de residuos tóxicos que contaminan el agua.

Análisis de la adsorción del Cu^{+2}

Isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son requisitos básicos para el diseño de sistemas de sorción. Estos datos proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente o la cantidad requerida para eliminar una unidad de masa de contaminante bajo las condiciones del sistema. Mandarina, Mandarina(act) y C_Mandarina se usaron como adsorbentes para determinar la capacidad de adsorción en Cu^{+2} , debido a que presentaron los mejores resultados de adsorción de azul de metileno. Los experimentos de isotermas de adsorción de equilibrio se realizaron representando iones metálicos adsorbidos (q_e) frente a la concentración de equilibrio de iones de cobre (C_e) en solución (Figura 7). Aparentemente, la capacidad de adsorción de Mandarina(act) y C_Mandarina es mucho mayor que la de Mandarina, lo que indica la efectividad de la modificación química.

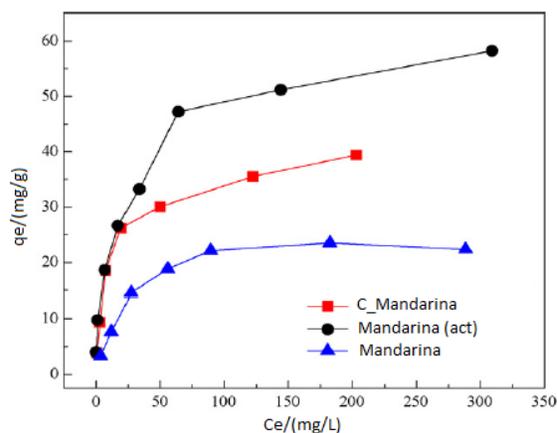


Figura 7. Isotermas de adsorción de Cu^{2+}

4. CONCLUSIONES

El uso de materiales obtenidos a partir de residuos de la agroindustria de los cítricos como cáscaras de limón, naranja y mandarina para la remoción de moléculas contaminantes es viable, ya que estos presentan habilidad para la adsorción en *batch* del colorante orgánico azul de metileno. En orden los residuos de mandarina presentan mayor rendimiento que los de limón, y estos, que los de naranja. La razón de esta capacidad está relacionada con la vasta cantidad de grupos oxigenados (-C-O), como alcoholes y ácidos carboxílicos, en la superficie del material adsorbente.

La modificación superficial de los residuos cítricos utilizando un ácido orgánico permite incrementar la densidad superficial de grupos oxigenados, especialmente ácidos carboxílicos, lo que se refleja en un incremento en el rendimiento de la adsorción. Así mismo, la calcinación de los residuos puede potencialmente, ser una ruta para la obtención de un material estable con actividad para la absorción.

Referencias Bibliográficas

AMERKHANOVA, S. y SHLYAPOV, R. 2017. The active carbons modified by

industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. *En: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* vol. 532, p. 36-40.

ACERO, Juan, et al., 2012. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. *En: Chemical Engineering Journal* vol. 210, p.1-8.

AMARINGO, F y HORMAZA A. 2013. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *En: Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. vol. 4, no. 2, p. 27-36.

BHATNAGAR, A., SILLANPA, M. 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *En: Chem. Eng. J.* 2010. vol. 157, p. 277-296.

BOLONG, N., et al. 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *En: Desalination*. vol. 239, p. 229-246

Díaz O., Rafael, Vega S., Julio C. (2013). Efecto de la variación de la carga orgánica en el desempeño de un reactor uasb (upflow anaerobic sludge blanket) tratando efluentes de una planta extractora de aceite de palma. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*. ISSN 1900-9178, 4 (1). pp: 23-32.

JANOS, P. y SMIDOVA, L. 2005. Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organo mineral sorbent-iron humate, *Colloid Interface Sci.* 291 19–27.

HUANG, R., et al. 2014. Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment,



multienzyme formulation, and fed-batch operation. En: J. Agricul. Food Chem. vol. 62, p. 4643-4651.

GUPTA, V., *et al.*, 2009. Low-cost Adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. En: Cri. Rev. Environ. Sci. Technol., 2009. vol. 39, p. 783-842.

HANSEMIAN, *et al.*, 2014. HANSEMIAN, S.; SALARI, K. y ATASHI, Z. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. vol. 20, p. 1892-1900.

KITAMURA, S., *et al.* 2005. Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. Toxicological Sciences. vol. 84, n. 2, p. 249-259.

OLLER *et al.*, 2011. OLLER, I.; MALATO, S. y SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. The Science of the Total Environment vol 409, no. 20, p. 4141-4166.

PETROVIĆ, *et al.*, 2003. Mira; GONZÁLEZ, Susana y BARCELÓ, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: Trends in Analytical Chemistry, 2003. vol. 22, no. 10, p.685-696.

ROMERO-CANO, L., *et al.*, 2017. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper

adsorption in aqueous solution. En:Journal of Cleaner Production. vol. 162, p. 195-204

ROSAL, Roberto, *et al.*, 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. En: Water Research. vol. 44, no 2, p. 578-588.

WARTELLE, L y MARSHALL, W. 2000. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. En: Advances in Environmental Research. vol. 4, p. 1-7.

Vera S., Javier (2013). Tratamientos biorremediación para la eliminación de residuo de sales inorgánicas generados en laboratorios de química general mediante el uso de técnica de lombricultura. Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo. ISSN 1900-9178, 4 (1). pp: 33 - 41.

YOUNG, L. y JAIN, Y.U. Ligninase-catalyzed decolorization. En: Water. Res., 1997. vol. 31, p. 1187-1193.