



Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano  
Departamento de ciencias naturales e ingeniería.  
Ingeniería química.

EVALUACIÓN DE UN ADSORBENTE NATURAL A PARTIR DE RESIDUOS DE  
CASCARA DE MANDARINA PARA LA ADSORCIÓN DE MERCURIO DE AGUAS  
RESIDUALES ARTIFICIALES

Estudiantes:

Karen Marcela Vargas Bernal

Director:

Andrés Felipe Suárez Escobar

Propuesta de trabajo de grado

Bogotá D.C., 2019

## RESUMEN

En este trabajo presenta un estudio de la capacidad de adsorción en cascaras de mandarina modificada con ácido cítrico al 0.6M y cascaras de mandarina sin modificar en un periodo de 250 minutos con un único tamaño de partícula (0.450mm). A partir de la formación del complejo  $(Hg\text{ CNS})_4^{-2}$  se determinó la concentración del ion en una longitud de onda (281 nm), además, con el uso de la espectrometría infrarroja (FTIR) se establecieron los principales grupos funcionales constituyentes de la cascara de mandarina, como los grupos hidroxilos y carboxilos. El porcentaje de remoción del  $Hg^{+2}$  en las cascaras de mandarina modificada y sin modificar fueron del 71.92% y 69.58% respectivamente. Uno de los factores más importantes que afectó la adsorción es el pH. En este estudio se llegó a determinar que el pH adecuado para la adsorción de  $Hg^{+2}$  es de 4 a 5 unidades, empleando 0.5 g de adsorbente/L de la disolución de  $Hg^{+2}$ . Los mejores ajustes experimentales obtenidos fue el modelo cinético Pseudo-segundo orden, el cual predice la capacidad de adsorción del  $Hg^{+2}$  de 20,56 mg/g para las cascaras de mandarina modificada con ácido cítrico. El modelo isotérmico de mejor ajuste es Langmuir, obteniendo la máxima capacidad de adsorción de 22.718 mg/g para las cascara de mandarina y para las cascara de mandarina modificada con ácido cítrico de 19.826mg/g. Finalmente, se infiere que la cascara de mandarina en general es un buen material bioadsorbente para la eliminación de iones de  $Hg^{+2}$  en disoluciones acuosas, comparada con otros biomateriales.

### 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación en cuerpos naturales de agua por metales pesados se ha convertido en un problema a resolver y el uso de nuevos recursos renovables es una nueva alternativa para dar solución a este tipo de contaminación; tales como adsorbentes biológicos entre ellos residuos orgánicos, cascaras de frutas cítricas y algunos microorganismos vivos, se puede lograr una bioadsorción eficiente para la adherencia de iones metálicos, según investigaciones recientes frente al tema.

Estudios sobre la explotación de minería como principal actividad antrópica en nuestro país han demostrado el impacto negativo que tiene con respecto a la salud pública (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016)(Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz, & Garcés-Jaraba, 2015), los efectos nocivos que se presenta ante la exposición cotidiana de los metales pesados, y los residuos de industrias mineras son los daños en el sistema nervioso central, movimientos involuntarios de las extremidades y la pérdida de la memoria, entre otros.

Cabe decir que las investigaciones que actualmente se realizan por centros de investigación privados y el ministerio de ambiente no ofrecen una solución clara a la contaminación por metales pesados, en especial el mercurio. Por tal razón, esta investigación se encuentra dirigida al tratamiento de aguas artificiales que permita la obtención de materiales para la remediación de la problemática asociada al mercurio en el agua. Según investigaciones

recientes, se encontraron vertederos de aguas residuales por metales en los cuerpos hídricos en Colombia desde el departamento de Córdoba hasta el río Nechi en Antioquia, sumado el departamento de Boyacá y parte del departamento de Putumayo, hasta la Amazonia en Perú. (Torres, 2015)(Osorio, Rojas, & Hermógenes, 2012).

Dentro de los procesos utilizados para tratar estos efluentes contaminados por metales se encuentran la adsorción por carbón activado, la precipitación química, la extracción con solventes, la floculación, la osmosis inversa, entre otras (Cardona Gutiérrez, Vargas, & Pedreguera, 2013)(Tejada, Herrera, & Nunez, 2016). En algunos de los procesos anteriormente mencionados, la implementación puede generar costos elevados de operación o requerimientos energéticos muy altos y poco eficientes; la posibilidad de que las industrias y pequeños empresarios, opten por tratar sus vertimientos se convierten poco factible, generando poco interés y a su vez causando un impacto ambiental debido a los efluentes contaminados con altas concentraciones de reactivos químicos y metales disueltos tales como Cr, Mg, Ni, Pb y Zn.

Los procesos de adsorción del  $Hg^{+2}$  y otros metales pesados como es el  $Pb^{+2}$  han sido estudiados y utilizados en diversos materiales residuales como cáscaras de frutas cítricas (Cortes L & Menjivar J. 2015), microalgas, bagazo de palma, entre otras. Se ha evaluado también diferentes modificaciones superficiales con ácido cítrico para mejorar la capacidad de adherencia a los iones metálicos, presentes en aguas residuales. Y dentro de los resultados obtenidos se determinó la capacidad de remoción de mercurio para las cáscaras de cítricos provenientes de industrias y minería en Colombia dentro de un rango de 30% a 40% en iones  $Hg^{+2}$  y  $Pb^{+2}$ .

Un potencial bioadsorbente para los metales altamente tóxicos (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn) es la cascara de mandarina pues en investigaciones previas en donde se realizó modificaciones a partir de ácido nítrico al 0.25M durante 24h a temperatura ambiente, se determinó que a un pH neutro con la cascara de mandarina modificada con ácido nítrico presentó la mejor adsorción. En estas pruebas de adsorción fueron realizadas por lotes para la eliminación de 8 metales pesados que contenían aproximadamente 5 ppm de concentración, a partir de 200mg y 300mg de cascara de mandarina modificada y sin modificar (Abdić, Memić, Šabanović, Sulejmanović, & Begić, 2017).

El  $La^{+3}$  y el  $Ce^{+3}$  también son metales contaminantes detectados en las cuencas de agua, investigadores han realizado estudios sobre la adsorción a partir de cáscaras de naranja y mandarina en la cual fueron limpiadas con agua destilada, secadas a 75-80°C por 24 h, posterior a esto, fueron molidas y tamizadas. Los ensayos de adsorción se realizaron por lotes para ambos metales a partir de 100ml de solución acuosa de cada material dentro de recipientes de polietileno, adicionando una determinada cantidad de cáscaras. Después los recipientes se sometieron a agitación constante (200 RPM), temperaturas controladas, y a su vez se ajustó el pH con NaOH al 0.1M para determinar la influencia generaba en este parámetro (Torab-Mostaedi, 2013). Finalmente, se evaluaron varios modelos isotérmicos para análisis y estudios como el modelo de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich, del cual se obtuvo que el porcentaje de remoción aumenta de acuerdo al incremento del

bioadsorbente, y a su vez, aumentando el número de sitios activos (Al-Qahtani, 2016) (Torab-Mostaedi, 2013).

Otros investigadores han empleado cascaras de yuca y limón como bioadsorbentes mediante modificaciones con ácido cítrico, estas cascaras fueron lavadas para remover impurezas con agua destilada, luego fueron secadas por 24 h a 90°C con un tamaño entre 0.355mm y 0.5mm. Después, se utilizaron las isotermas de adsorción y la cinética de adsorción para determinar el tiempo en que la biomasa alcanza su máxima capacidad para retener iones de mercurio (Al-Qahtani, 2016)(Abdić et al., 2017). Los resultados obtenidos arrojan un porcentaje de adsorción para ambas biomásas del 39.96% en cascara de yuca y un 38.48% en cascaras de limón. Además, se encontró que debido al alto contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa en ambos adsorbentes, ayuda a obtener una alta eficiencia de adsorción ya que estos polímeros son bien conocidos por sus grandes cantidades de grupos hidroxilo, metoxilo y carbonilos (Tejada-Tovar, 2015). Estas pruebas fueron realizadas en agitación constante a 25°C y 150 rpm, poniendo en contacto 0.5 g de cada biomasa modificada con 100ml de solución acuosa de 100 ppm  $Hg^{+2}$  a un pH de 6 (Tejada-Tovar et al., 2015).

Los materiales de desecho de las frutas cítricas están constituidos principalmente por carbohidratos simples como la glucosa, la sacarosa y la fructosa. Además, con algunos aminoácidos, fibras de celulosa, hemicelulosa y grandes cantidades de lignina. Por esta razón, se ha utilizado el ozono como agente modificante, el ozono es un reactivo prometedor para la oxidación de lignina debido a su reactividad con compuestos aromáticos e insaturados. Además, la ozonolisis permite una mejor adherencia a los iones de  $Hg^{+2}$  (Valdés, Sánchez-Polo, & Zaror, 2011)(Coca, González-Benito, & García-Cubero, s. f.).

Los propósitos del proyecto, en tanto, son la evaluación de adsorbentes naturales a partir de residuos la cascara de mandarina para la adsorción de mercurio de aguas residuales artificiales, la obtención de adsorbentes a partir de cascaras de mandarina, la realización de ensayos de adsorción tipo batch, y la evaluación de algunos modelos cinéticos e isotermas de adsorción para mercurio en aguas residuales artificiales.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1 Construcción de equipo batch**

De acuerdo a las necesidades de nuestro proyecto, se construyó un equipo tipo batch. Para ello se realizó el diseño en Auto CAD y posteriormente se procedió a realizar el corte a laser con las siguientes dimensiones, 25cm de ancho, 47cm de largo y 14cm de alto como se muestra en la figura 1.



**Figura.2.** Equipo en funcionamiento tipo Bach.

El material que se utilizó fue acrílico transparente de 3mm de grosor. Posterior a esto se ensambla cada una de sus partes, luego se instalan ocho ventiladores de computador (reutilizados), no antes de incorporarle imanes de neodimio en el centro de sus aspas. De esta forma se creará un campo magnético, permitiendo que las muestras permanezcan agitadas constantemente. Para ello se realizó un circuito que logramos regula el voltaje para controlar la velocidad con la cual el agitador magnético gira.

## **2.2 Obtención de las cáscaras**

Las mandarinas se recolectaron en la central de Corabastos de la ciudad de Bogotá D.C. Se pelaron a mano y se sometieron a varios lavados con abundante agua destilada, con el fin de remover aquellas impurezas que presenta la biomasa proveniente de las fincas agricultoras (tierra, insectos, insecticidas, goma de azúcar entre otros). Además, se realizó una exhaustiva limpieza con una cuchilla plástica removiendo el albedo o también llamado mesocarpo interno y en lo posible se dejó la mayor parte de flavedo siendo el material de interés sobre la cascara de mandarina. Posteriormente se cortó a mano, en trozos pequeños para hacer más fáciles las siguientes etapas como el secado y la molienda pudiendo garantizar la eficiencia del proceso de adsorción.

### **2.2.1 Secado**

El secado se realizó de dos etapas. La primera fue sobre tejas al aire libre, con una temperatura entre los 19 a 21°C por 24 horas. La segunda etapa fue en un horno ESCO en las instalaciones del CIPI a una temperatura de 65°C hasta peso constante.

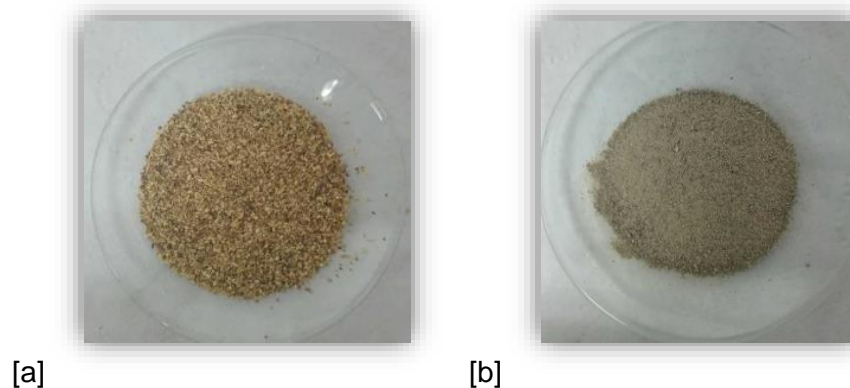
### **2.2.2 Molienda**

Para la reducción del tamaño se empleó un molino eléctrico de cuchillas marca RETSCH, modelo SK100/C Gusseisen, a una velocidad de rotación de 2850RPM, con un disco de abertura de 0.75mm. Se realizó la clasificación mediante una serie de tamices. La biomasa que se utilizara para todas las pruebas de caracterización corresponde a la fracción de 0.450mm.

### 3.3 Tratamientos

#### 3.3.1 Modificación con ácido cítrico

Se realizó una modificación con ácido cítrico 0.6 M, con una relación de biomasa/ ácido de 40g/200ml, con agitación constante a 450 rpm por dos horas a una temperatura de 60°C. Luego se lavó a con agua des ionizada para eliminar el exceso de ácido. Posteriormente, se secó en un horno durante 24 h a 60°C (Tejada-Tovar, 2015) (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016). La modificación anteriormente descrita, es una modalidad de descarboxilación en la fibra la cascara de mandarina, produciendo un éster a partir de la reacción del grupo hidroxilo o carboxilo. La apariencia final de los bioadsorbentes se muestra en la figura2.



**Figura.2.** (a) Cascara de mandarina sin modificar (b) cascara de mandarina modificada con ácido cítrico.

### 2.3 Caracterización

Para la determinación de los posibles grupos funcionales de las cascara de mandarina modificada con ácido cítrico y sin modificar, se utilizó la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Se procedió a ingresar 0.1g de cada muestra en el equipo y posteriormente se inicia la lectura de cada analito, el equipo que se utilizo fue el FT-IR Nicolet iS50 de Thermo Scientific.

### 3.4 Ensayos de adsorción

Las condiciones de los ensayos fueron iguales para ambas biomosas, con un tiempo de adsorción para los ensayos cinéticos de aproximadamente 4 horas.

#### 3.4.1 Determinación cinética

En un erlenmeyer de 250 ml, se dispuso 0.5 g del adsorbente (biomasa modificada y sin modificar) con un tamaño de partícula de 0.450 mm. Paralelamente se preparó una solución de 100 mg/L a partir de  $HgCl_2$  (Marca y pureza). Luego se adicionaron 200 mL de solución preparada de mercurio. Se tomó como tiempo cero el momento en que se adiciona la biomasa en la solución. Se tomaron alícuotas de 1.5 ml de la solución a tiempos de 0,5,10,25,50,75,100,125,150,170,200,225 y 250 minutos. En la medida en que se toman las alícuotas, se procedió a centrifugar cada alícuota por 5 minutos a 550 rpm, posteriormente se depositaron en viales y se refrigeraron las muestras. El comportamiento de la adsorción se ajustó a dos modelos cinéticos como lo son Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden.

#### 3.4.2 Determinación de isoterma

Para determinar las isotermas se empleó una balanza analítica, donde se pesó el adsorbente en polvo. Las masas seleccionadas fueron 0.35 g, 0.45 g, 0.50 g y 0.55 g. Luego se adicionaron en erlenmeyers 200 ml de solución de mercurio de 100 mg/L como adsorbible. Luego se trasladó la muestra al equipo de agitación. Al transcurrir 150 minutos del proceso de adsorción, se procedió a tomar alícuotas de 2 ml de la suspensión en cada uno de los recipientes. Posterior a esto, se procedió a centrifugar cada muestra.

#### 3.4.3 Técnicas analíticas

Para cuantificar la concentración de  $Hg^{+2}$  en el sobrenadante se analizó a partir de la espectroscopia UV-Vis. Esta es una técnica con tiocianato de amonio, por la formación del complejo  $(Hg\ CNS)_4^{-2}$ , lo cual permitió la toma de medidas mediante la lectura de absorbancia en longitud de onda de 281 nm. Para ello se preparó una solución madre de 5 %p/p de  $NH_4\ (SCN)$  en 100 ml agregándose 4ml por cada 1 ml de muestra de  $Hg^{+2}$ . (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016)(Tejada-Tovar, 2015).

### 3.5 Ajustes a modelos Cinéticos y de isotermas de adsorción.

La capacidad de adsorción utilizando la siguiente ecuación:

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) * V}{w} \quad (1)$$

Donde:

- $q_e$ : capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)
- $C_o$ : concentración inicial del adsorbible en la fase líquida (mg/L).
- $C_e$ : concentración de equilibrio del adsorbible en la fase líquida (mg/L)
- $V$ : volumen de la solución de adsorbible que se pone en contacto con el sólido (L)
- $w$ : masa del sólido adsorbente (g) (Al-Qahtani, 2016).

### 3.5.1 Modelo de Pseudo-primer orden

Se realizaron dos ajustes cinéticos entre ellos el Pseudo primer orden

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 * t \quad (2)$$

- $k_1$ : Constante de pseudo primer orden
- $q_e$ : capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)
- $qt$ : capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g)
- 

Este modelo cinético describe la adsorción sobre sólidos, de compuestos disueltos en fase líquida (Sánchez & Cameselle, 2017). Además toma un supuesto de que hay un sitio de adsorción para cada ion metálico. Este modelo fue propuesto por Lagergen (Sánchez & Cameselle, 2017).

### 3.5.2 Pseudo segundo orden

Y el ajuste por Pseudo segundo orden

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \quad (3)$$

- $k_2$ : Constante de Pseudo-segundo orden
- $q_e$ : capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)
- $qt$ : capacidad de adsorción en el tiempo t (mg/g) (Abdić et al., 2017)(Abdić et al., 2017)

Principalmente este modelo establece el supuesto de que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos en la biomasa (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016).

Para el modelamiento de las isotermas se tuvo en cuenta los siguientes modelos:

### 3.5.3 Modelo de ajuste Langmuir

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

- $k_L$  = constante de Langmuir
- $q_m$  = (mg/g)
- $C_e$ : concentración de equilibrio del adsorbible en la fase líquida (mg/L)



- $q_e$ : capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

Establece la adsorción en monocapa sin interacciones entre las moléculas adsorbidas (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016)

### 3.5.4 Modelo de ajuste por Freundlich

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

- $k_f$ : constante de Freundlich
- $C_e$ : concentración de equilibrio del adsorbible en la fase líquida (mg/L)
- $q_e$ : capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

Este modelo establece una adsorción en múltiples capas superficiales heterogéneas, presentando interacciones entre las moléculas adsorbidas. (Torab-Mostaedi, 2013).

## 4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Caracterización

Los resultados de la espectroscopia FTIR se presentan en la figura.3. Se observa un pico con una fuerte intensidad de  $3310.9 \text{ cm}^{-1}$ , probablemente por vibraciones de grupos hidroxilados a causa de la lignocelulosa (Tejada, Marimón, & Medina, 2014). La vibración que se encuentra presente en  $2920 \text{ cm}^{-1}$  y  $2360 \text{ cm}^{-1}$  es generada por el estiramiento del -OH del grupo carboxilo, probablemente de los muchos carotenoides en la cascara de mandarina (Rincón & Vásquez, 2005). La vibración de  $1732 \text{ cm}^{-1}$  representa aldehídos provenientes del grupo carbonilo por estiramiento del  $\text{C}=\text{O}$ .

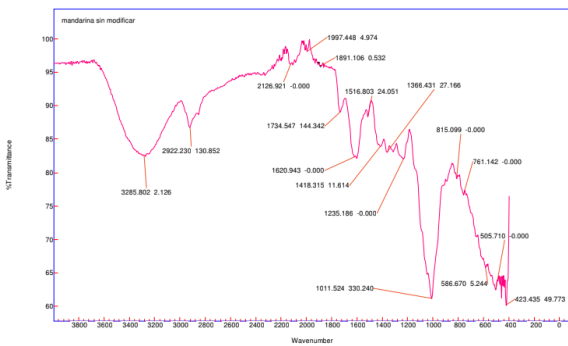


Figura.3. Cascaras de mandarina sin modificar.



Figura.4. Cascaras modificada con ácido acético.

En cuanto a la figura.4. representa el espectro de la cascara de mandarina modificada con ácido cítrico. Se encuentra un pico en  $1235 \text{ cm}^{-1}$ , indicándonos un estiramiento del  $\text{C}-\text{O}$  de hemicelulosa. La vibración encontrada en  $1011 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse al estiramiento del

grupo -OCH<sub>3</sub> de la lignina o la vibraciones de estiramiento del C-O y C-H que aparecen en la celulosa (Abdić et al., 2017)(Torab-Mostaedi, 2013).

#### 4.2 Porcentaje de eficiencia de remoción.

El comportamiento de remoción de Hg<sup>+2</sup> a través del tiempo, presenta un porcentaje de remoción en aumento hasta los 150 minutos para ambas biomásas, logrando un máximo porcentaje de remoción de Hg<sup>+2</sup> en las cascaras modificadas con ácido cítrico del 72.550% y un 69.798% de remoción para las cascaras de mandarina sin modificar, coincidiendo con otros autores. El aumento en la tasa de adsorción se explicaría por el incremento en el número de sitios activos para la unión de metales, en el área superficial del bioadsorbente.

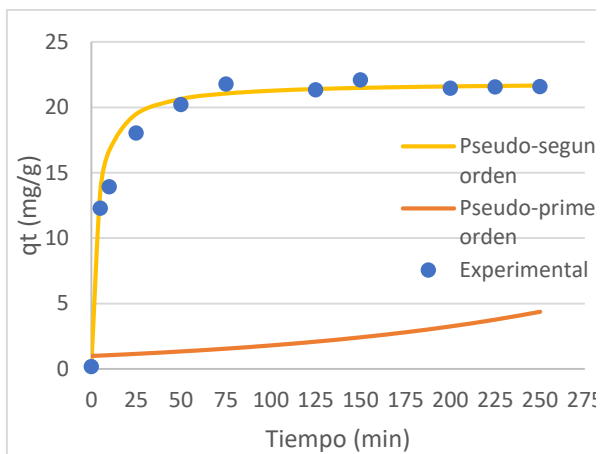
#### 4.3 Estudio de los modelos cineticos

La tabla 1 muestra los parametros obtenidos por los dos modelos estudiados y la comparacion de algunos adsorbentes reportados actualmente en la literatura.

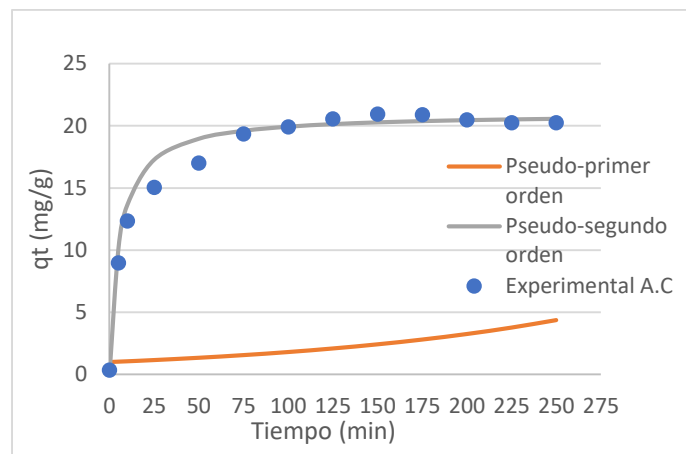
**Tabla.1.** Parametros de los modelos cineticos para la adsorcion de Hg<sup>+2</sup> (Sánchez & Gameselle, 2017)<sup>[a]</sup> (Tejada-Tovar, 2015)<sup>[b]</sup> (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016)<sup>[c]</sup>.

Modelos cinéticos	Parámetros	Adsorbente										
		C. mandarina	C. mandarina Modificada (ácido cítrico)	Carbón activado [a]	C. nodicaulis [a]	U. rígida [a]	C. yuca modificada (ácido cítrico) [b]	C. limón modificada (ácido cítrico) [b]	C. ñame [c]	C. ñame modificada (ácido cítrico) [c]	Bagazo de palma [c]	Bagazo de palma modificada (ácido cítrico) [c]
	Co (mg/L)	100	100	96,1	96,1	96,1	100	100	100	100	100	100
Pseudo primer orden	R <sup>2</sup>	0,292	0,293	0,930	0,940	0,814						
	q <sub>e cal</sub> (mg/g)	22,081	20,940	46,180	38,340	36,420	18,038	2,096	15,720	18,510	15,900	18,050
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,006	0,006	1,240	0,460	1,160	0,286	0,078	0,045	0,304	0,077	0,277
Pseudo segundo orden	R <sup>2</sup>	0,999	0,998	0,991	0,992	0,950						
	q <sub>e cal</sub> (mg/g)	21,153	22,026	47,690	40,500	37,920	18,190	8,862	14,330	18,430	15,110	17,950
	k <sub>2</sub> (g/mg min)	0,015	0,009	0,040	0,020	0,040	0,067	0,010	0,001	184,730	0,001	0,001

La cascara de mandarina modificada y sin modificar, se encuentra por encima de la capacidad de adsorción en equilibrio del bagazo de palma y cascaras de ñame. Debido a sus propiedades estructurales, el carbón activado permitir adherir en sus paredes porosas moléculas, y por tal motivo, es considerado el mejor adsorbente de iones metálicos en especial para el Hg<sup>+2</sup>. Sin embargo, las algas *c. nodicaulis* y la *u. rígida* también muestran excelentes resultados, ya que esta tiene la capacidad de captar condiciones de contaminación del agua, como son los iones de Hg<sup>+2</sup>.



**Figura.5a.** Ajustes de modelos cineticos para la adsorcion de  $Hg^{+2}$  con casacara de mandarina mofificada con acido citrico.



**Figura.5b.** Ajustes de modelos cineticos para la adsorcion de  $Hg^{+2}$  con casacara de mandarina sin modificar.

En la tabla 1, a partir de lo observado en los parámetros experimentales para los modelos cinéticos, se comprobó que los coeficientes de relación de modelo Pseudo -segundo-orden son de 0.9982 y 0,9994, siendo altos en comparación con el coeficiente del carbón activado, el cual estaba muy acorde a los datos obtenidos. Sin embargo, en el segundo modelo mostró también valores inferiores a 0.01 en la constante  $k_2$ . En consecuencia, nos permite analizar que la capacidad de adsorción fue rápida para el atrapamiento de  $Hg^{+2}$ . Asimismo, en el modelo Pseudo -segundo-orden se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa, razón por la cual explica el alto porcentaje de adsorción por la cascara de mandarina modificada y sin modificar que se obtuvieron anteriormente.

Por otro lado, la figuras 5a y 5b se ilustra los modelos cineticos lineales propuestos anteriormente en el pseudo-primer orden y el pseudo-segundo orden para calcular la adsorcion en el equilibrio en la cascara de mandarina modificada, del cual se obtuvo 3.7716 mg Hg/g y para la cascara de mandarina sin modificar a los 2.4229 mg Hg/g de adsorbente y siendo este un valor muy cercano ya reportado (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016) en los 150 minutos despues de poner en contacto el la solucion de  $Hg^{+2}$  al adsorbente.

#### 4.4 Estudios de los modelos isotérmicos

Para describir el correcto comportamiento y modelamiento isotérmico se utilizaron los modelos propuestos por Langmuir y freundlich (Tejada, Herrera, & Nunez, 2016)(Matus, Paniagua, & Benavente, 2011)(Benavente, 2007); la isoterma de Langmuir fue el mejor ajuste estadístico experimental teniendo la máxima capacidad de adsorción de 22.718 mg/g para las cascara de mandarina y para las cascara de mandarina modificada con ácido cítrico de 19.826mg/g. De hecho, en la tabla 2 se ven reflejados los valores obtenidos por nuestro estudio isotermico a partir de cascaras de mandarina modificada y sin modificar en comparacion con otras biomosas utilizadas para su respectiva adsorcion, incluida las misma

condicion de concentracion inicial, en donde se establece que el modelo que mejor predice la adsorcion de iones de  $Hg^{+2}$  es Langmuir.

**Tabla.2.** Parametros de los modelos isotermicos en la adsorcion de  $Hg^{+2}$  (Sánchez & Cameselle, 2017)<sup>[a]</sup> (Tejada-Tovar, 2015)<sup>[b]</sup> (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016)<sup>[c]</sup>.

Modelos isotérmicos	Parámetros	Adsorción en										
		C. mandarina	C. mandarina modificada (ácido cítrico)	Carbón activado [a]	C. Nodicaulis [a]	U. rígida [a]	C. yuca modificada (ácido cítrico) [b]	C. limón modificada (ácido cítrico) [b]	C. ñame [c]	C. ñame modificada (ácido cítrico) [c]	Bagazo de palma [c]	Bagazo de palma modificada (ácido cítrico) [c]
	Co (mg/L)	100	100	96,1	96,1	96,1	100	100	100	100	100	100
Langmuir	R <sup>2</sup>	0,984	1,000	0,960	0,830	0,670						
	q <sub>max</sub> (mg/g)	22,718	20,380	180,320	321,230	85,120	1,592	0,677	28,060	385,800	43,440	356,860
	b (g/mg)	0,256	0,702	0,090	0,010	0,070	72,466	72,466	0,460	0,001	0,110	0,003
Freundlich	R <sup>2</sup>	0,464	0,384	0,891	0,827	0,608						
	k <sub>f</sub> (mg/g) <sup>1-1/n</sup>	13,661	3,551	27,000	7,670	14,060	0,001	1,908	10,190	0,000	8,020	0,004
	n	8,889	-208,320	2,280	1,440	2,560	0,483	0,372	2,500	0,274	2,564	0,319

Los valores representados en la tabla 2 muestra la capacidad maxima de adsorcion del  $Hg^{+2}$  ( $q_e$  max) y la constante de equilibrio de adsorcion (b (g/mg)) que representan altas capacidades para adsorber este ion metalico ( $Hg^{+2}$ ). En los datos experimentales obtenidos para las cascara de mandarina modificadas y no modificadas se encontró una alta correlación en los parámetros de las cascara de mandarina sin modificar  $R^2 = 0.9841$  y  $R^2 = 0.9997$  para las cascara de mandarina modificadas con ácido acético experimentales.

## 5 CONCLUSIONES

En general los resultados obtenidos por la cascara de mandarina modificada y sin modificar con ácido cítrico presentan un porcentaje de remoción alto. Por tanto, señala que es un buen material bioadsorbente para la eliminación de iones de  $Hg^{+2}$  en disoluciones acuosas. Así mismo, a futuro puede contribuir y ser una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales en presencia de este ion metálico ya que la técnica que se implementó para determinar la concentración del adsorbato es práctica y ligeramente económica. Además, el recurso natural (cascara de mandarina) actualmente no tiene un uso científico y es muy fácil la obtención de esta.

La caracterización permite concluir que se encuentra constituida por carotenoides, lignocelulósica, hemicelulosa, lignina y celulosa. De acuerdo con los grupos funcionales detectados por las vibraciones que generan los principales grupos funcionales que representan las macromoléculas de las cascara de mandarina y la modificación de ácido cítrico genera un leve estiramiento en los picos permitiendo que la adherencia del ion  $Hg^{+2}$  sea un poco mas rápida, sin embargo, se aconseja optar por otra caracterización ya que

experimentalmente no se visualizó cambios drásticos cuando se realizó la modificación de ácido cítrico.

De acuerdo con las condiciones experimentales (Temperatura, pH, concentración, velocidad de agitación y tamaño de partícula del bioadsorbente), la cinética de adsorción de  $Hg^{+2}$  sobre la cascara de mandarina es muy rápida y el equilibrio se alcanza entre los 100 a 150 minutos de iniciar el proceso. Además, el mejor modelo cinético que explica el comportamiento a través del tiempo fue el de Pseudo segundo orden como se había reportado anteriormente, ya que corroboro el proceso de bioadsorción del  $Hg^{+2}$ .

El modelo que mejor ajuste isotérmico presento para las cascara de mandarina es Langmuir, se establece que la superficie del adsorbente presenta un específico número de sitios, capaces de reaccionar y a su vez enlazarse con una molécula del ion  $Hg^{+2}$ , presentando una adsorción en monocapa sin internaciones entre moléculas adsorbidas, según lo establece el modelo véase la tabla 2.

De acuerdo con el análisis estadístico en el porcentaje de remoción de  $Hg^{+2}$ , se determinó un comportamiento inversamente proporcional ya que a medida que la concentración aumenta el porcentaje de remoción disminuye.

Se concluye, entonces, que la cascara de mandarina modificada y sin modificar tiene la capacidad de adsorber en dos sitios activos de la biomasa, de acuerdo con el modelo cinético Pseudo segundo orden. Además, presenta una adsorción en monocapa sin interacciones entre moléculas adsorbidas según el modelo isotérmico Langmuir que es sin lugar aduda, el mejor ajuste que representa el comportamiento experimental.

## 6 AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por permitirme culminar esta etapa académica y personal de mi vida, por el apoyo incondicional de mi familia, por mi equipo de investigación que nos permite interactuar y compartir conocimientos sobre el tratamiento de aguas, a nuestro docente Andrés Suarez, junto con la docente Laura Conde por su dedicación y esfuerzo, han hecho sin lugar a duda, un gran aporte científico e intelectual a lo largo de mis periodos académicos, finalmente agradezco a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por el préstamo de instrumentación, equipos, laboratorios y reactivos, a todo el grupo de apoyo del centro de control, auxiliares y de más gremio de la universidad.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Abdić, Š., Memić, M., Šabanović, E., Sulejmanović, J., & Begić, S. (2017). Adsorptive removal of eight heavy metals from aqueous solution by unmodified and modified agricultural waste: tangerine peel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1645-7>
- Al-Qahtani, K. M. (2016). Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science*.

<https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.09.001>

- Benavente, M. (2007). Remoción de mercurio de efluentes mineros por biosorción : un caso de estudio en la ciudad de La Libertad , Chontales , Nicaragua, *20(02)*, 47-55.
- Cardona Gutiérrez, A., Vargas, D., & Pedreguera, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). *Ingeniería*, *1*. Recuperado a partir de <http://www.revista.ingenieria.uady.mx/Vol17/evaluacion.pdf>
- Coca, M., González-Benito, G., & García-Cubero, M. (s. f.). Chapter 18 - Chemical Oxidation With Ozone as an Efficient Pretreatment of Lignocellulosic Materials. En *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery* (pp. 409-429). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00018-9>
- Cortes L & Menjivar J. (2015). Adsorción de metales pesados en andisoles, vertisoles y ácidos húmicos / Adsorption of heavy metals in andisols, vertisols and humic acids. *Acta Agronómica VO - 64*, (1), 61. <https://doi.org/10.15446/acag.v64n1.43677>
- Matus, I., Paniagua, M., & Benavente, L. (2011). Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano. *Nexo Revista Científica*, *24(1)*, 20-32.
- Osores, F., Rojas, E., & Hermógenes, C. (2012). Minería informal e ilegal y contaminación con mercurio en Madre de Dios: Un problema de salud pública. *Acta Med Per*, *29(1)*. Recuperado a partir de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1728-59172012000100012](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1728-59172012000100012)
- Rincón, A., & Vásquez, A. (2005). composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. *scielo2*, *55*. Recuperado a partir de [http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0004-06222005000300013&lang=pt](http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-06222005000300013&lang=pt)
- Sánchez, J., & Cameselle, C. (2017). Biosorción de mercurio (Hg<sup>2+</sup>) usando materiales sólidos residuales como adsorbentes. *Afinidad*, *74(577)*, 18-25.
- Tejada-Tovar, C. (2015). Kinetics of Adsorption in Mercury Removal Using Cassava (*Manihot esculenta*) and Lemon (*Citrus limonum*) Wastes Modified with Citric Acid, *19(2)*, 283-298.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials, *18(34)*, 123-7799.
- Tejada, C., Herrera, A., & Nunez, J. (2016). REMOVAL OF LEAD USING RESIDUAL BIOMASS OF ORANGE PEEL AND CORNCOB. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, *19(1)*, 169-178. Recuperado a partir de [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0123-42262016000100020](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-42262016000100020)
- Tejada, C., Herrera, A., & Ruiz, E. (2016). Kinetic and isotherms of biosorption of Hg ( II ) using citric acid treated residual materials Cinética e isoterms de bioadsorción de Hg ( II ) usando materiales residuales tratados con ácido cítrico, *127(1)*, 117-127.
- Tejada, L., Marimón, W., & Medina, M. (2014). Artículo de investigación original Evaluation of the potential of fruit peels in obtaining bioethanol. *Hechos Microbiol*, *5(1)*, 4-9. Recuperado a partir de <http://www.udea.edu.co/hm>
- Torab-Mostaedi, M. (2013). Biosorpcija lantana i cerijuma iz vodenih rastvora pomo??u kore mandarine (*Citrus reticulata*): Ravnote??na, kineti??ka i termodinami??ka ispitivanja. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*.

<https://doi.org/10.2298/CICEQ120128043T>

Torres, J. (2015). Nuevos desiertos avanzan detrás de la fiebre del oro. *El tiempo*, p. 3. Recuperado a partir de <http://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-16460299>

Valdés, H., Sánchez-Polo, M., & Zaror, C. A. (2011). Impacto del tratamiento con ozono sobre las propiedades superficiales del carbón activado. *Impact of ozone treatment on activated carbon surface properties.*, 19(2), 174-185. Recuperado a partir de <http://ezproxy.utadeo.edu.co:2048/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=fua&AN=78201780&lang=es&site=eds-live&scope=site>