

Remoción de plomo de soluciones acuosas usando cáscara de yuca modificada con ácido cítrico

Removal of lead from aqueous solution using cassava peel modified with citric acid

Alberto Albis¹, Jader Martínez², María Severiche³, José García⁴

¹Doctor en ciencias químicas, Universidad del Atlántico, albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co

²Ingeniero químico, Universidad del Atlántico, jaderemartinez@mail.uniatlantico.edu.co

³Ingeniero químico, Universidad del Atlántico, mariamonicaseveriche9305@hotmail.com

⁴Ingeniero químico, Universidad del Atlántico, josec-04@hotmail.com

Fecha de recepción: 24/07/2016 Fecha de aceptación del artículo: 15/12/2016

Resumen

En este trabajo se estudió la capacidad de adsorción de plomo usando cáscara de yuca modificada con ácido cítrico como medio adsorbente; se realizó la caracterización de la biomasa antes y después de la modificación y el análisis cinético del proceso de adsorción. Los factores experimentales que se estudiaron en el proceso de remoción de plomo fueron el tiempo y la temperatura de contacto de la cáscara de yuca con el ácido cítrico, el tiempo de secado después de la impregnación, la temperatura y tiempo de terminación de secado en horno y la relación biomasa-ácido (%p/p). Los resultados muestran que la biomasa fue esterificada exitosamente, lo que se tradujo en adsorciones del metal de hasta un 95% con tiempos de equilibrio entre 20 y 25 minutos. La cinética pudo ser ajustada al modelo de pseudo-segundo orden.

Palabras clave

Ácido cítrico, Cáscara de yuca, Isotermas, Plomo, Remoción.

Abstract

In this study, the removal of lead using cassava peel modified with citric acid as adsorbent was studied. The biomass was characterized before and after the chemical modification and the kinetics of the adsorption process was evaluated. The experimental factor studied in the removal process of lead were time

and temperature of reaction of cassava peel and citric acid; time of drying after reaction and biomass: acid ratio. Results show a successful esterification of biomass, yielding removals of lead up to 95 % with equilibrium times between 20 and 25 minutes. Adsorption kinetics was adjusted to a pseudo-second order model.

Keywords

Cassava peel, Citric acid, Isotherm, Lead, Removal.

1. Introducción

Desde que el sector agroindustrial produce una amplia variedad de productos básicos de consumo masivo, este mismo se ha transformado en un índice de desarrollo social [1]. No obstante, muchos de sus ámbitos no son solamente responsables de producción de productos beneficiosos sino también de varios desechos sólidos. La industria de la yuca tampoco es la excepción. La mayoría de los residuos sólidos generados en el procesamiento de la raíz de yuca se usa como alimento para animales y biofertilizantes. La cáscara de yuca corresponde aproximadamente del 3 al 5% de la masa de las raíces y anualmente se producen alrededor de once millones de toneladas de cáscara en el mundo entero [2]. Ya que la yuca es un cultivo plantado a escala mundial en gran producción y con un enorme potencial de crecimiento, se estima que las tasas antes mencionadas ascenderán considerablemente en el futuro.

Otro problema referente a la actividad industrial y agroindustrial es que esta es causante de contaminación del entorno por desecho de metales pesados, hecho que causa gran preocupación y llama la atención de investigadores y agencias ambientales que intervienen en el control de la contaminación del agua [3], especialmente cuando la bioacumulación de metales en la fauna y flora acuática afecta a la población humana y causa efectos fisiológicos irreversibles por disfunciones metabólicas.

Existen varias técnicas para reducir la contaminación, pero todas presentan desventajas, especialmente altos costos de instalación y mantenimiento. Entre los principales métodos convencionales, los siguientes son los más empleados: precipitación química, oxidación o reducción, filtración, coagulación, tratamientos electroquímicos, procesos de separación por membrana y extracciones de fases sólidas. Algunos métodos están restringidos por no ser factibles técnica o económicamente, especialmente cuando los metales están disueltos en grandes volúmenes de agua en concentraciones relativamente bajas [4].

El proceso de adsorción es una alternativa para reciclar aguas de desecho. De hecho, esta tecnología está siendo implementada extensamente para eliminar contaminantes orgánicos de soluciones acuosas. Mientras el carbón activado es uno de los adsorbentes más ampliamente usado, su alto costo es una gran desventaja ya que su producción involucra activaciones físicas y químicas, así como altas condiciones de temperatura y presión controladas. Por esto, el uso de carbón activado a gran escala en la actualidad, en el reciclaje de grandes volúmenes de agua contaminada o efluentes industriales no es una opción viable.

Otra investigación comprende el uso de biomasa vegetal molida para eliminar iones metálicos y pesticidas. Algunas de las ventajas en el uso biomasa vegetal para el tratamiento de aguas residuales incluyen facilidad operativa, procesamiento de bajo costo, capacidades de adsorción razonables, remoción selectiva de iones metálicos, plantas de remoción de materiales, y fácil regeneración. Sin embargo, la biomasa no tiene siempre una muy alta capacidad de adsorción, que es una de las principales restricciones para su uso en remediación de aguas. Sin embargo, algunos autores ya reportan el uso de modificaciones

químicas simples y biosorbentes de bajo costo para aumentar la capacidad de adsorción sin aumentar el costo final del producto [5,6], y, de ese modo, su uso generalizado puede extenderse.

En consecuencia, la biomasa vegetal se trata químicamente con reactivos de bajo costo, tales como ácidos o bases, provocando un aumento en la capacidad de remoción del metal. Varios estudios informan que las modificaciones químicas realizadas a los biosorbentes pueden introducir grupos funcionales dentro de la estructura de los adsorbentes o aumentar su porosidad, con un aumento de su capacidad de adsorción [6-8].

En esta investigación se evaluó la capacidad de absorción de la cáscara de yuca modificada con ácido cítrico, buscando aumentar los grupos funcionales éster para la eliminación de Pb (II) en soluciones acuosas.

2. Metodología

2.1. Equipos

Para la determinación de la concentración de plomo se utilizó un Espectrómetro S2 PICOFOX de fluorescencia de rayos X de reflexión total (Bruker). La adquisición del espectro infrarrojo de las muestras de biomasa modificada y no modificada se realizó utilizando un espectrofotómetro de Luz infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) IR Affinity (Shimadzu).

Para la determinación del pH de las muestras se utilizó un pH-metro Thermo electronic corporation modelo orion 210 A.

Las modificaciones se llevaron a cabo en un horno Esco isotherm.

2.2. Reactivos

La cáscara de yuca, se recolectó en el municipio de Juan de Acosta, departamento del Atlántico. El Ácido Cítrico utilizado fue grado técnico. Los reactivos Nitrato de Plomo y Acetona, se adquirieron de ABC-RD. Para preparar las soluciones de plomo se utilizó agua desionizada con resistividad mayor a 15 M Ω m. Los reactivos Ácido Clorhídrico, Ácido Sulfúrico, Ácido Nítrico y Bromuro de Potasio, fueron

adquiridos de Merck. El estándar de Galio de 1000 mg/L se obtuvo de Sigma-Aldrich.

2.3. Preparación de la cáscara de yuca

La cáscara de yuca se lavó, se secó al sol por un periodo de tiempo de aproximadamente 12 horas, para después colocarse en un horno en donde se reguló la temperatura de secado en 105°C durante 24 horas. Luego se redujo el diámetro de la yuca a través de un molino y se tamizó hasta clasificar el diámetro de partícula. Para evitar humedad en muestra final, se almacenó el producto en bolsas plásticas selladas herméticamente [9-11].

Después de tamizada la yuca fue sometida a pruebas preliminares de lavado con agua destilada, con base (NaOH) y con ácido (HCl). Se encontró que el lavado con ácido era más efectivo para la remoción, por lo que se procedió a lavar la cáscara con ácido clorhídrico a una concentración de 0,1 M durante 1 hora, se escurrió el ácido remanente con papel filtro y nuevamente se procedió a lavar 1 hora más, con agitación continua. Luego fue colocada a secar al horno durante 24 horas a 90°C. Por último se realizó un lavado con agua destilada con el fin de remover el ácido restante, repitiendo este último tres veces consecutivas, con agitación constante y se colocó a secar al horno a 90°C durante 24 horas [10].

2.4. Modificación de la cáscara de yuca

Para la modificación de la cáscara de yuca se pesan aproximadamente 3 g de biomasa de cáscara de yuca que son mezclados con el ácido cítrico a relaciones másicas que van desde 2/5 hasta 1/5. La modificación se realizó con la ayuda de un Termorregulador.

La biomasa de cáscara de yuca es mezclada a agitación constante con el ácido cítrico con un tiempo de 2 h a 4 h (Tiempo de contacto), a unas temperaturas de 40°C a 80°C (Temperatura de contacto). Luego la biomasa es secada en el horno a 50°C durante un intervalo de 4 h a 12 h (Tiempo de secado). Después de que se cumple el tiempo de secado, se lavó con agua desionizada. Esta biomasa es colocada a secar nuevamente en el horno en un intervalo de temperatura que se va a ir variando de 120°C a 180°C (Temperatura de terminación) y un tiempo de calentamiento que va de 90 a 180 minutos (Tiempo de terminación) [9,12].

El pH de las muestras es controlado con una solución buffer con pH de 5, según lo recomendado por la literatura. Se agregó 1% del peso en ácido sulfúrico con el fin de acelerar la reacción de esterificación [13].

2.5. Ensayos de remoción

Se colocan en contacto 0.2 g de cáscara de yuca modificada con ácido cítrico con 21 mL de una solución de 80 mg/L de nitrato de plomo. Esta mezcla es colocada en agitación continua a 400 rpm durante 30 minutos. El pH de la muestra se ajustó a 5.0. Luego es filtrada y se extrae una alícuota de 100 µL que es almacenada en un tubo eppendorf. A esta muestra se le agregan 20 µL de la solución estándar de galio de 10 mg/L, para luego agitarse durante un minuto en el vortex. Se depositan 10 µL de la mezcla en un disco (Portamuestra) y se coloca a secar durante 1 minuto a 115°C. La muestra de biomasa mezclada con galio se introduce en el Espectrofotómetro de Fluorescencia de rayos X S2 Picofox, para la medición de la concentración de plomo. La cantidad en miligramos de plomo que es adsorbido por gramo de biomasa se conoce como capacidad de adsorción y se halla mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] V \quad (1)$$

En donde C_0 es la concentración inicial de plomo en la solución, C_e es la concentración de equilibrio de plomo, V es el volumen de la disolución y m es la masa de biosorbente utilizada en el ensayo.

El porcentaje de remoción se expresa de la siguiente forma:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

2.6. Diseño de experimentos

Se utilizó un diseño factorial con punto central para este experimento, pues se busca observar de qué manera influyen k factores y descubrir si interaccionan entre ellos. El diseño permite explorar experimentos que están planeados de forma que se varían simultáneamente varios factores, pero se evita que se cambien en la misma dirección. La descripción de los

experimentos a realizar ha sido tabulada a partir de los resultados arrojados por el software estadístico StatgraphicsCenturion®.

Las variables que se manipularon en este estudio fueron:

- Tiempo de contacto de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) con el ácido cítrico.
- Temperatura de contacto de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) con el ácido cítrico.
- Tiempo de secado de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) con el ácido cítrico.
- Temperatura de terminación de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido cítrico.
- Tiempo de terminación de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido cítrico.
- Relación Biomasa – Ácido.

Los rangos de operación de los factores estudiados se encuentran tabulados en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros y rangos de operación para la modificación con ácido cítrico de la cáscara de yuca

Factores	Bajos	Altos
Tiempo de contacto (h)	2	4
Temperatura de contacto (°C)	40	80
Tiempo de secado (h)	4	12
Temperatura de Terminación (min)	120	180
Tiempo de terminación (min)	90	180
Relación Biomasa- Ácido (%p/p)	1.5	2.5

2.7. Modelos cinéticos

2.7.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible expresado en la ec. (1), se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del biosorbente [14]. Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3)$$

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

En donde q_t (mg/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo t , q_e (mg/g) es la cantidad adsorbida en el equilibrio y k_1 (s^{-1}) es la constante cinética de primer orden. Linealizando [15] la ec. (4) se tiene que:

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_1 t \quad (5)$$

2.7.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden

En el modelo mostrado en la ec. (6) el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa [15]. La ecuación del modelo se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

En donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (mg/g*s). Integrando y linealizando la ecuación anterior llegamos a la ec. (7).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

2.8. Isotermas de adsorción en equilibrio

Cualquier tipo de adsorción en sólidos porosos se ve afectada por la temperatura, la presión, el pH y el tamaño de partícula. Experimental y matemáticamente el proceso se cuantifica a temperatura constante obteniéndose ecuaciones que describen el proceso a las que se le llama isotermas de adsorción y en su gran mayoría son empíricas [16].

2.8.1. Modelo de Freundlich

La isoterma desarrollada por Freundlich describe el equilibrio entre superficies heterogéneas y no asume capacidad de adsorción en monocapa. La ecuación de Freundlich [17] es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Linealizando se tiene que:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso en equilibrio (mg/g), C_e es la

concentración de equilibrio de soluto en la solución contenedora (mg/L), K_F es una constante que indica la capacidad relativa de adsorción del adsorbente (mg/g) y la constante $1/n$ indica la intensidad de adsorción.

2.8.2. Modelo de Langmuir

El modelo matemático de Langmuir [18] se expresa en su forma lineal en la ecuación (10).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (10)$$

Donde C_e es la concentración del ion en el equilibrio (mg/L); q_e es la cantidad absorbida en el equilibrio por unidad de masa (mg/g); q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg/L) y K_L es la constante de Langmuir relacionada con las fuerzas de interacción entre adsorbente-absorbato.

2.8.3. Modelo de Flory- Huggins

La isoterma de Flory-Huggins [19] tiene la siguiente forma:

$$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} * \log(1 - \theta) \quad (11)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (12)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio del soluto en la solución contenedora (mg/L); C_0 es la concentración inicial (mg/L) y K_{FH} y n_{FH} son los parámetros de Flory -Huggins.

3. Resultados

3.1 Caracterización de la cáscara

Los ensayos dieron como resultado que la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) tiene un pH de 5.2 [10]. La cáscara de yuca modificada con ácido cítrico presentó un pH de 2.88, debido a los tres grupos carboxilos -COOH presentes en el ácido cítrico que pueden perder un protón y producir un ion citrato, los cuales son buenos para controlar soluciones ácidas [20].

La densidad aparente de la cáscara de yuca, según la norma ASTM D- 2854-70, sin modificar fue de 0.20574 g/ml con un porcentaje de humedad de la muestra de 7.29%; por otro lado, la densidad de la muestra de cáscara de yuca modificada presentó una densidad

aparente de 0.20911 g/ml con un porcentaje de humedad de la muestra de 7.29%.

Se determinaron los grupos funcionales presentes en la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada y no modificada, indicados en los espectros del FTIR en el intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

El espectro FTIR muestra que la cáscara de yuca modificada y sin modificar, presentan una banda amplia entre 3200 y 3500 cm^{-1} , lo cual indica que la biomasa es factible para procesos de remoción de metales pesados puesto que entre estos intervalos encontramos grupos O-H, principalmente compuestos de alcoholes y fenoles, estos serán los facilitadores de la captación de los iones de plomo.

Cuando se comparan las muestras de cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido cítrico y la no modificada en la Figura 1, se puede observar que el adsorbente modificado tiene fuertes características de vibración en la banda del grupo carboxilo de 1000 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} . Esto refleja el resultado de la esterificación con ácido cítrico. Los picos de 3340 cm^{-1} confirma la existencia de cantidades elevadas de grupos carboxílicos -COOH ($2500\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$) en el estiramiento que se observa en la cáscara de yuca modificada con ácido cítrico [21, 22].

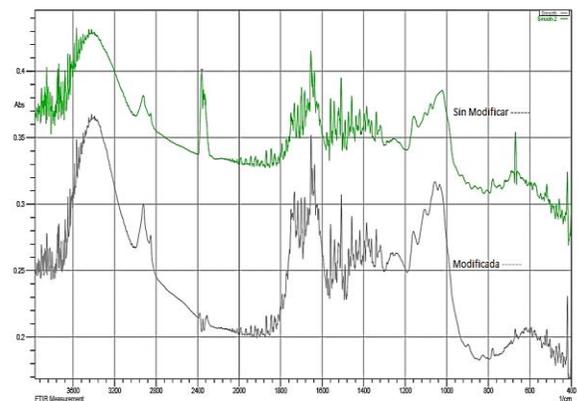


Figura 1. Espectros IR de la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido cítrico y sin modificar

En el intervalo de frecuencia entre 1650 y 1700 cm^{-1} se pueden apreciar los cambios estructurales del adsorbente una vez ha sido esterificado.

La tabla 2 resume los resultados de los análisis próximos y últimos hechos a la cáscara antes y después de la esterificación.

Tabla 2. Análisis Últimos y Próximos.

		Cáscara de yuca	Cáscara de yuca modificada
Análisis Último	C (%)	40.21	48.11
	H (%)	6.6	5.99
	O (%)	52.29	44.69
	N (%)	0.9	1.22
Análisis Próximo	Humedad (%)	7.29	6.17
	Cenizas (%)	1.92	1.15
	Volátil (%)	8.15	70.78
	Carbono fijo (%)	82.64	21.9
	Azufre (%)	0.04	0.18
	GCV (Btu/lb)	7403	8490

El contenido de lignina en la cáscara de yuca modificada con ácido cítrico presentó un valor de 6.3 %, similar al valor encontrado en la literatura que fue de 6% [23]. En algunos reportes [11,24] describen la estrecha participación de la lignina en el proceso de retención de cationes en residuos agroindustriales, por lo que entre mayor sea el porcentaje de lignina, se presentará una mayor capacidad de adsorción por parte de la Biomasa. El carbono fijo es la parte que no es volátil y que se quema en estado sólido; en la Tabla 2 se registra una alta disminución de este carbono, producto de la esterificación que transfiere átomos de carbono de la biomasa unidos a los grupos hidroxilo -OH a los ácidos carboxílicos -COOH, generando de esta forma grupos éster que aumentan ramificaciones laterales ricas en carbono que son susceptibles a la volatilización en el proceso de pirólisis, lo que se traduce en un gran aumento en el porcentaje de materia volátil, como se evidencia en la Tabla 2; de esta forma, el ácido cítrico actúa como catalizador en la pirólisis durante la prueba de análisis proximal.

3.2. Análisis de la adsorción de plomo

Se realizaron ensayos de remoción de plomo con cáscara de yuca, para los cuales se obtuvo un promedio de 86.8% de remoción, acorde con la literatura y en promedio una capacidad adsorptiva de 6.19 mg/g con una desviación estándar de 7.4, según lo encontrado en

la literatura [22], mientras que para la cáscara de yuca modificada se encontró en promedio 95 % de porcentaje de remoción y para la capacidad de adsorción un promedio de 7.20 mg/g con una desviación estándar de 5.6; Por lo que se puede observar que la capacidad de adsorción de la cáscara de yuca modificada aumenta en buena medida en comparación con la cáscara sin modificar. Los resultados de experimentos de remoción, de la cáscara de yuca modificada utilizando ácido cítrico, arrojaron un aumento de hasta 9% en la adsorción de plomo, a comparación con la cáscara sin modificar.

En estudios recientes, utilizando el ácido cítrico como agente modificador para remover metales pesados, se encontró un aumento en la remoción de hasta un 75,8% [25]; de igual forma remociones de 2,2% [11] que parecen no ser significativas. Para nuestra investigación la cáscara de yuca presentó remoción alta de metales pesados, incluso sin recibir algún tipo de alteración a los sitios activos. En la Tabla 3 encontramos el ensayo que presentó mayor porcentaje de remoción.

Tabla 3. Parámetros del Punto central en el diseño de experimentos

Factor	Óptimo
Tiempo de contacto	3 h
Temperatura de contacto	60°C
Tiempo de secado	8 h
Temperatura de terminación	150°C
Tiempo de terminación	135 min
Relación Biomasa - Ácido	2

3.3. Cinética de adsorción

Se determinó la cinética de adsorción utilizando el ensayo de remoción de plomo analizado en el segmento anterior, tomando los parámetros que reportan mayor porcentaje de captación de plomo. Se agregó 1 gramo de cáscara de yuca modificada a dos soluciones de 100 ml con concentraciones de plomo de 75 mg/L y 40mg/L. La mezcla se agitó continuamente por 60 minutos y 40 minutos, respectivamente, para las concentraciones presentadas, en los cuales se tomaron alícuotas de 1 ml que posteriormente fueron analizadas en el

espectrómetro de rayos X, para determinar la cantidad de iones presentes de plomo.

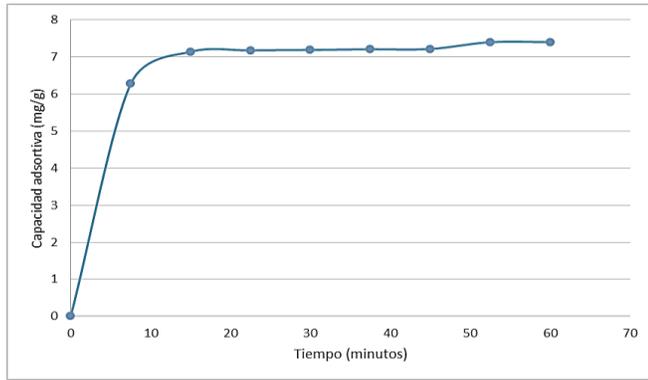


Figura 2. Capacidad de adsorción en el tiempo: Solución de 75 mg/L de plomo adsorbido con cáscara de yuca modificada con ácido cítrico.

En las Figuras 2 y 3 podemos observar la capacidad de adsorción de las dos muestras a lo largo del tiempo.

La solución de 75 mg/L en 20 minutos alcanza el equilibrio, con una capacidad de adsorción que va de 0 a 7 mg/g en tan solo 10 minutos. Comparando con la solución de 40 mg/L, se puede evidenciar que a una baja concentración de plomo, la solución llega al equilibrio de una manera más rápida que va de 15 a 20 minutos, que a una concentración de 75 mg/L.

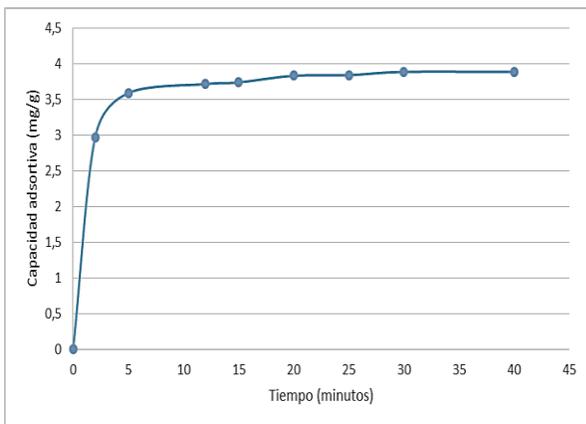


Figura 3. Capacidad de adsorción en el tiempo: Solución de 40 mg/L de Plomo adsorbido con cáscara de yuca esterificada con ácido cítrico.

3.3.1. Ajuste a modelo de pseudo-primer o y de pseudo-segundo orden

Los parámetros característicos obtenidos mediante regresión de estos modelos para dos concentraciones

iniciales de plomo se resumen en la tabla 4. Las Figuras 4-7 muestran los ajustes y en concordancia con los coeficientes de determinación plasmados en la Tabla 4, se concluye que la adsorción se ajusta con una alta precisión al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla 4. Resumen de parámetros cinéticos.

Concentración inicial (mg/L)	40	75	
q_e (mg/g)	3.88	7.40	
Pseudo-primer orden	K_1 (s ⁻¹)	0.181	0.0896
	R ²	0.867	0.738
Pseudo-segundo orden	K_2 (mg/g*s)	0.00723	0.0024
	R ²	0.9997	0.9993

No se presenta linealidad según lo observado en las Figuras 4 y 5 por lo que el modelo de Pseudo primer orden no se ajusta a los datos obtenidos.

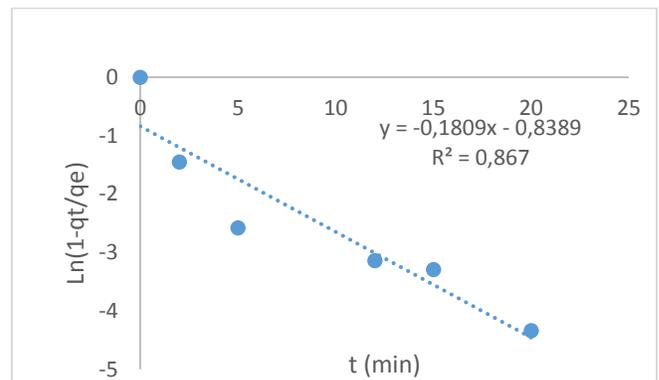


Figura 4. Modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de iones de plomo en una solución de 40 mg/L.

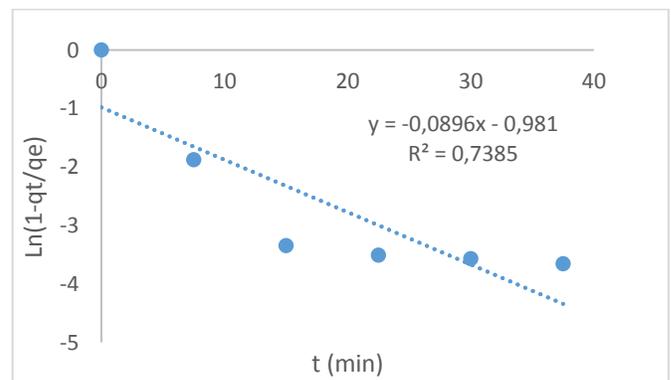


Figura 5. Modelo de Pseudo primer orden para la adsorción de iones de plomo en una solución de 75 mg/L.

El preciso ajuste al modelo de pseudo-segundo orden sugiere que el proceso está controlado por la adsorción química o quimisorción, involucrando fuerzas de atracción debidas a las valencias o intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato; cabe anotar que las interacciones físicas eficaces también pueden conducir a esta situación.

Se pudo observar a través de la cinética que cuando la concentración de plomo era alta el porcentaje de remoción es menor (85%) y cuando la concentración de plomo era menor, aumentaba el porcentaje de remoción (98%). Este comportamiento se debe a la mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción a bajas concentraciones por lo que gran parte de las moléculas de plomo pueden ser removidas. La capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la concentración de plomo, esto se debe a que un gradiente de concentración bajo causa un transporte lento, por la disminución del coeficiente de difusión, este aumenta al aumentar la concentración y ocasiona un transporte más rápido y en consecuencia aumenta la capacidad de adsorción de la cáscara utilizada [26].

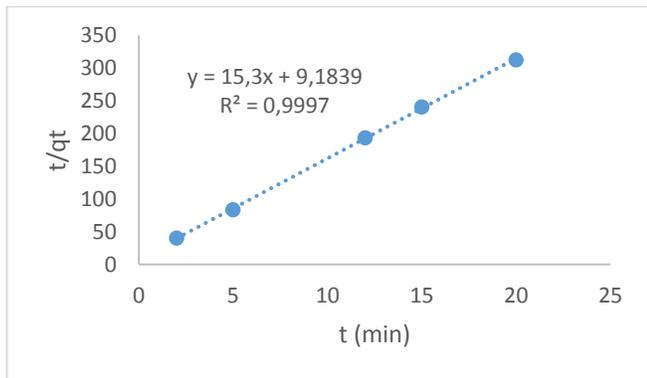


Figura 6. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de plomo en una solución de 40 mg/L.

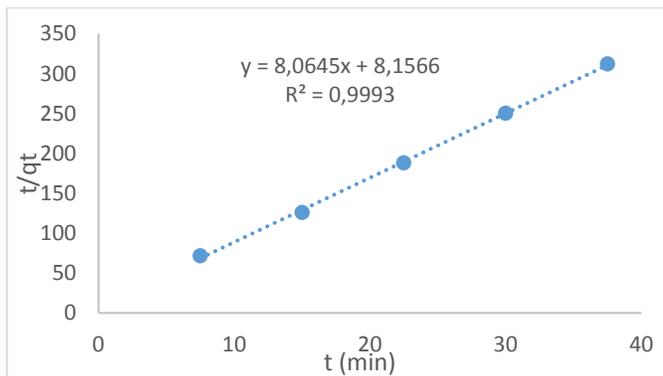


Figura 7. Modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de iones de plomo en una solución de 40 mg/L.

3.4. Isotermas de adsorción

El análisis se llevó a cabo colocando en contacto el 1% en peso de la cáscara de yuca modificada con 50 ml de solución de nitrato de plomo a distintas concentraciones, por un tiempo de 1 hora para asegurar el equilibrio de la adsorción. Las isotermas se realizaron a temperaturas de 25°C, 35°C y 45°C, reguladas por un termostato en un baño de agua. En la Figura 8 se pueden apreciar los resultados obtenidos. Por otra parte, las Figuras 9 a 11 muestran los ajustes a las formas lineales de los modelos de Freundlich, Langmuir y Flory-Hugins. La Tabla 5 consigna los valores de los parámetros típicos de cada modelo.

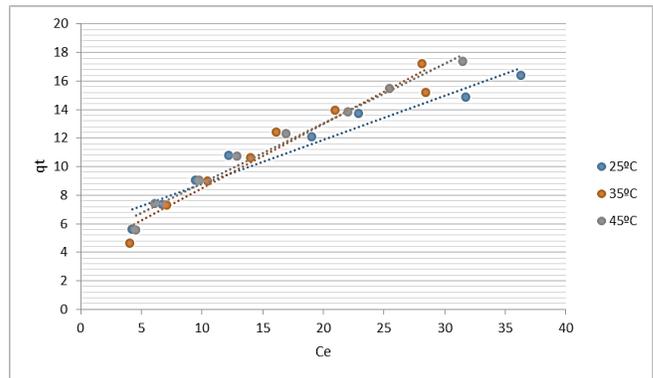


Figura 8. Isoterma para la adsorción de plomo a partir de cáscara de yuca modificada con ácido cítrico a 25°C, 35°C y 45°C.

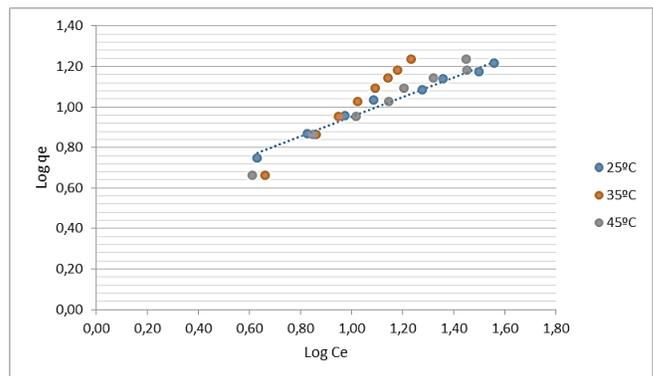


Figura 9. Isotermas de Freundlich para la adsorción de plomo a 25°C, 35°C y 45°C

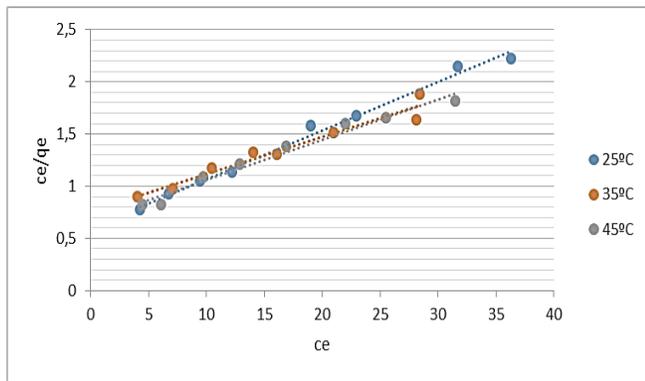


Figura 102. Isotermas de Langmuir para la adsorción de plomo a 25°C, 35°C y 45°C.

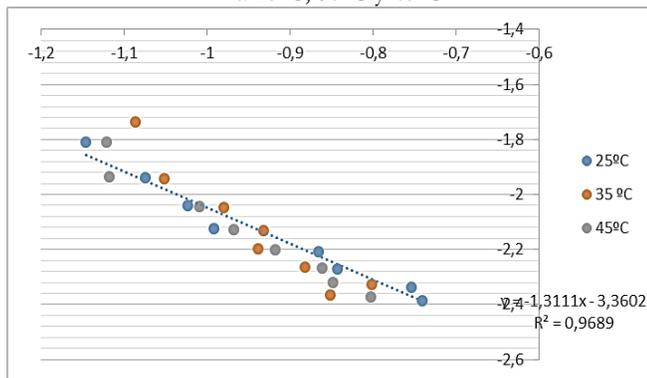


Figura 11. Isotermas de Flory Huggins para la adsorción de plomo a 25°C, 35°C y 45°C.

Tabla 5. Parámetros en la adsorción de plomo para las isotermas de Freundlich, Langmuir y Flory Huggins.

Temperatura	25°C	35°C	45°C
Freundlich			
n	2,06	1,57	1,78
Kf (mg/g)	1,59	1,34	1,49
R ²	0,98	0,98	0,99
Langmuir			
K _L (l/mg)	21,41	28,08	25,77
q _m (mg/g)	2,65	2,02	2,22
R ²	0,99	0,95	0,97
Flory Huggins			
n _{FH}	-1,31	-2,09	-1,59
K _{FH}	0,034	0,016	0,025
R ²	0,96	0,91	0,97

Para una temperatura de 25°C el mejor ajuste se presenta en la isoterma de Langmuir (Figura 9), esto podría suponer que la adsorción a esta temperatura se establece formando una monocapa en la cual las fuerzas de atracción entre los iones de plomo y el adsorbente son bastante fuertes por lo que podía

suponer el predominio de procesos de quimiadsorción. Como se supone que la adsorción es en monocapa, se dice que los sitios activos son equivalentes a nivel molecular por lo que el aumento de temperatura incrementa la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, aumentando la probabilidad de su escape de la superficie [27]. Para las temperaturas de 35°C y 45°C, presenta levemente un mejor ajuste la isoterma de Freundlich (Figura 10) que la isoterma de Langmuir y Flory Huggins (Figura 12), por lo que se podría pensar que las fuerzas de atracción son de tipo Van der Waals y que por tanto se produce la adsorción multicapa, predominando adsorción física e intercambio iónico.

4. Conclusiones

Se pudo observar que la modificación de la cáscara de yuca con ácido cítrico se dio de manera efectiva debido al estiramiento en la banda de 1742 cm⁻¹ que se presentó en el espectro del FTIR, en donde se evidenció el proceso de esterificación. La cáscara de yuca modificada con ácido cítrico se muestra como un gran adsorbente para la remoción de plomo, pues tiene un porcentaje de remoción de hasta 99% con un tiempo de equilibrio que oscila entre los 20 a 25 minutos. La capacidad de remoción de plomo por parte de la cáscara de yuca modificada fue de 95 % en promedio, ligeramente mayor que 86 % para la cáscara de yuca sin modificar, señalando que la reacción de esterificación realmente posibilitó el aumento de sitios activos. La reacción de esterificación incrementó la capacidad adsorbente para la remoción de plomo, pasando de un valor en promedio de 6,19 mg/g a un valor promedio de 7,20 mg/g con la cáscara de yuca modificada con ácido cítrico. La influencia de la concentración fue un factor importante en los ensayos de remoción, pues la cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido cítrico tiene porcentajes de remoción más altos cuando se utilizan soluciones de plomo a bajas concentraciones. La cinética del proceso de adsorción de plomo fue de Pseudo-segundo orden, por lo que se puede suponer que el proceso es controlado por quimisorción. El tiempo al llegar al equilibrio es menor cuando se remueve una concentración baja de plomo. En el equilibrio del proceso se estableció para la cáscara modificada un mejor ajuste con la isoterma de Freundlich.

Referencias

1. de Paula Lana, R. (2009). Rational use of nonrenewable natural resources: biological, economical and environmental aspects, *Brazilian Journal of Animal Science*, 38, 330–340.
2. Schwantes, D., Goncalves, A.C. Jr., Casarin, J., Pinheiro, A., Pinheiro I. G., and Coelho, G. F. (2015). Removal of Cr (III) from contaminated water using industrial waste of the cassava as natural adsorbents, *African Journal of Agriculture Research*, 10, 46, 4241-4251.
3. Goncalves, A. C. Jr., Nacke, H., Schwantes D., and Coelho, G. F. (2014). Heavy metal contamination in brazilian agricultural soils due to application of fertilizers, *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*, 4, 1, 105-135.
4. Balci, B., Keskinan, O. and Avci, M. (2011) Use of BDST and an ANN model for prediction of dye adsorption efficiency of Eucalyptus camaldulensis barks in fixed-bed system, *Expert Systems with Applications*, 38, 1, 949–956
5. Coelho, G., Goncalves Jr. A., Schwantes, D., A. Miola, A., Suzaki, P. and Dos Santos, M. (2014). Modification of Pinus elliotti with hydrogen peroxide in removal of Cd(II) from aqueous solution, *Revista SimREA*, 2, 1, 52–56. 2014.
6. Dos Santos, V., De Souza, J., Tarley, C., Caetano, J. and Dragunski, D. (2011). Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane Bagasse In Natura and chemically modified, *Water, Air, and Soil Pollution*, 7. 216,1–4, 351–359.
8. Dos Santos, V., Tarley, C., Caetano, J. and Dragunski. D. (2010). Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium, *Water Science & Technology*, 62, 2, 457–465.
9. Schwantes D., Goncalves, A.C. Jr., Coelho, G. F., Campagnolo, M. A., Cardoso, D., Teixeira, C. R., Miola, A. and Völz. E. (2016). Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater. *Journal of chemistry*, 2016, 1-2.
10. Monroy, J., Mendoza, D., Bonilla, A., and Pérez, M. (2015) Chemical modification of Byrsonima crassifolia with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2867-2880.
11. Romero, P. (2012). *Remoción de cromo (IV) en un medio acuoso mediante el uso de la cáscara de yuca (Manihot Esculenta)*, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.
12. Alemán, A. (2012). *Evaluación de la esterificación sobre cascarilla de arroz como estrategia para incrementar la capacidad de remoción del colorante rojo básico* 46, Universidad Nacional, Medellín, Colombia.
13. Cerino, F., Díaz, P., García, R. Soto, E., Gómez, R., Garza, M. et al. (2013) Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10, 611-622.
14. Giraldo L. and Moreno, J. (2006) "Relación entre la entalpía de inmersión de un carbón activado en soluciones acuosas de Pb²⁺ y los parámetros de adsorción" *Revista Colombiana de Química*, 35.
15. Akzu, Z. (2001). Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 21, 3, 285–294.
16. Ho, Y. and McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 5, 451–465.
17. Giraldo, L. and Moreno, J. (2004). Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo, *Revista Colombiana de Química*, 33, 87-97.
18. Wan Nahg, W. and Hanafiah, M. (2008). Removal of heavymetal ions fromwastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresource Technology*, 99, 10, 3935–3948.

19. Njoku, V., Oguzie, E., obi, C., Bello, O. and Ayuk, A. (2011). Adsorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions onto a Nigerian natural clay," *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 5, 5, 346–353.
20. Flory, P. (1942). Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys*, 10, 51-6.
21. Pauley, J. and Testerman, M. (1954) Basic Salts of Lead Nitrate Formed in Aqueous Media1, *Journal of the American Chemical Society*, 76, 4220-4222.
22. Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. and Liu, Z. (2006) Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw, *Journal of hazardous materials*, 137, 865-870.
23. Marshall, W., Chatters, A., Wartelle, L. and McAloon A. (2001) Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger, *Industrial Crops and Products*, 14, 191-199.
24. Mosquera, A., Arzuza, S. (2015) *Remoción de mercurio (II) en solución acuosa con residuo industrial de una planta procesadora de almidón de yuca (Manihot esculenta)*, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.
25. Camargo, M. (2015) Evaluación de la adsorción de Mercurio (II) sobre carbón activado obtenido desde raquis de maíz, *Mesa IEST-Dimensión Académica*,
26. Kütahyalı, C., Sert, Ş., Çetinkaya, B. Yalçıntaş, E. and Acar, M. (2012) Biosorption of Ce (III) onto modified *Pinus brutia* leaf powder using central composite design, *Wood science and technology*, 46, 721-736.
27. Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A. and Charris, D. (2013) Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado, *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 16, 263-271.
28. Martín, J. (1990) *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones.