

Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico

Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid

Alberto Albis A.¹, Alexandra J. López², María C. Romero²

¹ Doctor en Ciencias. Grupo de Investigación Bioprocesos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Atlántico. Barranquilla-Colombia. ² Ingeniero Químico. Grupo de Investigación Bioprocesos. Facultad de Ingeniería. Universidad del Atlántico. Barranquilla-Colombia.
E-mail: albertoalbis@uniatlantico.edu.co

Recibido 19/06/2016
Aceptado 04/04/2017

Cite this article as: A. Albis, A. López, M. Romero, "Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid", *Prospectiva*, Vol 15, N° 2, 60-73, 2017.

RESUMEN

Este trabajo reporta la modificación de la cáscara de la yuca con ácido fosfórico para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas. Se utilizó una metodología experimental con diseño compuesto central 3²+estrella, variando la temperatura de modificación de la cáscara de yuca (113°C a 127°C), la relación biomasa- ácido fosfórico (1:0.5 a 1:1.5) y la concentración inicial del colorante (100 a 800 mg/L), utilizando como variables de respuesta el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción. Se encontró que, para el porcentaje de remoción del colorante, la variable más importante es la temperatura y que la capacidad de adsorción se favorece a concentraciones altas de colorante. La cáscara de yuca modificada a la temperatura más alta (127°C) y relación másica de biomasa- ácido 1:1 presentó mayores valores tanto para el porcentaje de remoción como para la capacidad de adsorción, los cuales fueron de 99.984% y 79.975 mg/g, respectivamente. La cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden lo cual sugiere que el proceso se realiza por quimisorción, además, ajustó con las isotermas de Freundlich, lo que sugiere que la adsorción se realiza en múltiples capas.

Palabras clave: Cáscara de yuca; Azul de metileno; Remoción; Adsorción; Cinética; Isotermas de equilibrio.

ABSTRACT

This work reports the modification of cassava peel using phosphoric acid for the removal of methylene blue from aqueous solutions. A central composite design 3²+star was employed using as manipulated variables the temperature of modification (113 ° C to 127 ° C), the biomass- phosphoric acid ratio (1: 0.5 to 1: 1,5) and the initial concentration of dye (100 to 800 mg/L); the response variables of the experiment were the percentage of removal and the adsorption capacity. It was found that for the percentage of removal of dye, the most important variable is the temperature, and that the adsorption capacity is favored at high concentrations of dye. The cassava peel modified at the highest temperature (127 ° C) and biomass:acid mass ratio 1:1 showed higher values for both the removal percentage and the adsorption capacity, which were 99.984% and 79.975 mg / g, respectively. The adsorption kinetics was best adjusted to a pseudo second order kinetic model, which indicates that the process is carried out by chemisorption, also, the process was adjusted to Freundlich isotherms, indicating that the adsorption is carried out in multiple layers.

Key words: Cassava peel; Methylene blue; Removal; Adsorption; Kinetics; Equilibrium isotherms.

1. INTRODUCCIÓN

Los colorantes son compuestos altamente coloreados y difíciles de descomponer biológicamente [1], los desechos de pigmentos en aguas residuales se consideran un tipo de contaminante objetable debido a su alta toxicidad tanto para el ecosistema como para la salud humana [2]. Esto ha creado una gran preocupación medioambiental acerca de las condiciones de los cuerpos de agua, lo que ha llevado a la necesidad de buscar técnicas eficaces para remover estos pigmentos de los efluentes y solucionar los problemas de contaminación [3].

Uno de los colorantes más utilizados, tanto en las industrias como a nivel de laboratorio, es el azul de metileno, ya que es un colorante modelo para colorear fácilmente cualquier superficie y para realizar experimentos científicos, además es abundante y fácil de obtener [4]. El azul de metileno es un colorante utilizado en la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimenticia, de plásticos, papel, educativa, investigativa, entre otras [5]. Las descargas de estas industrias contiene tintes los cuales son altamente visibles a bajas concentraciones y producen problemas de contaminación como aumento de la demanda química de oxígeno y de la toxicidad, además de la disminución de la penetración de la luz y por ende de la fotosíntesis, sin mencionar, el efecto estético sobre la superficie del agua [6-8].

La adsorción con diferentes materiales absorbentes de bajo costo, se ha visto como una tecnología eficaz para la remoción de trazas de contaminantes en soluciones acuosas [9]. Actualmente existe una alta generación de desechos agrícolas de bajo costo [10], algunos de estos desechos agrícolas son la cáscara de arroz, la cáscara de coco, la cáscara de tamarindo, la cáscara de yuca, entre otros [11], los cuales mediante una modificación física o química han dado muy buenos resultados en procesos de adsorción de colorantes [12].

Este trabajo evaluó la perspectiva del proceso de remoción del azul de metileno a partir de un adsorbente de bajo costo (*Manihot esculenta*) modificado con ácido fosfórico, se analizaron soluciones con concentraciones específicas de azul de metileno y se estudiaron las condiciones de equilibrio y cinética de remoción.

1.1 Modelos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son la representación gráfica de la relación entre la cantidad adsorbida por una unidad de peso de adsorbente y la concentración de adsorbato restante en un medio de ensayo a una temperatura constante bajo condición de equilibrio [13].

En este trabajo se exploraron diferentes modelos de adsorción que se mencionan a continuación.

1.1.1 El modelo de isoterma de Freundlich

La ecuación de isoterma de equilibrio de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para la descripción de la adsorción de múltiples capas con la interacción entre las moléculas adsorbidas [12], la cual se presenta en la ecuación 1.

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

Donde:

K_F : constante de isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

n : intensidad de adsorción

C_e : concentración de equilibrio del adsorbato (mg/L),

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

1.1.2 El modelo de isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir [13] describe la superficie como homogénea asumiendo que todos los sitios de adsorción tienen igual afinidad con el adsorbato y que la adsorción en un punto no afecta la adsorción en el punto adyacente. Se presenta en la ecuación 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \quad (2)$$

Donde:

Q^0 : capacidad de adsorción de monocapa (mg/g)

b : recíproco de la concentración a la que se alcanza la mitad de la saturación del adsorbente.

1.1.3 El modelo de isoterma de Flory-Huggins

El modelo de isoterma de Flory-Huggins [14] deriva el grado de cobertura de superficie adsorbido sobre adsorbente, expresa la viabilidad y la naturaleza espontánea de adsorción. La ecuación de la isoterma de Flory-Huggins es como se muestra en la ecuación 3.

$$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} * \log(1 - \theta) \quad (3)$$

Donde θ indica el grado de cobertura de la superficie del adsorbente, K_{FH} y n_{FH} son las constantes de equilibrio Flory-Huggins (L/mg). El grado de cobertura de la superficie del adsorbente se calcula utilizando la ecuación 4.

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (4)$$

1.2 Modelos cinéticos

La elucidación de la cinética de sorción es esencial para el diseño del sistema de adsorción y para definir su viabilidad global [15]. En este trabajo se exploraron los siguientes modelos cinéticos:

1.2.1 Modelo de pseudo primer orden

La ecuación de Lagergren es la más ampliamente aplicada, esta fue la primera ecuación de velocidad para la sorción de los sistemas líquido-sólido basado en la capacidad sólida [16]. Este modelo se define mediante la ecuación 5.

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

Donde:

q_i : cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente en el tiempo, (mg g⁻¹).
 K_1 : constante de velocidad de pseudo primer orden, (s⁻¹).

1.2.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay [17] y dado a conocer en 1999. En el modelo de pseudo segundo orden la ecuación cinética está representada por la ecuación 6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Donde:

K_2 : constante de velocidad de pseudo segundo orden, (g mg⁻¹ s⁻¹).

1.2.3 Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del biosorbente son heterogéneos [18] y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Se define mediante la ecuación 7.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

Donde α (g mmol⁻¹ s⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción (g mmol⁻¹ s⁻¹) y β es la constante de desorción.

1.2.4 Modelo de Difusión Intrapartícula

La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intrapar-

tícula está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido. La ecuación que define la difusión intrapartícula viene dada por la ecuación 8.

$$q_t = k \times \sqrt{t} \quad (8)$$

Donde k (mmol g⁻¹ s^{-1/2}) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

La cáscara de yuca se obtuvo del municipio de San Juan de Betulia, departamento de Sucre, Colombia. El azul de metileno, grado analítico fue obtenido de ABC Laboratorios. El ácido fosfórico 85%, grado analítico, fue adquirido de J.T Baker. El agua utilizada para preparar todas las soluciones fue destilada y desionizada. Todos los demás reactivos utilizados fueron grado analítico.

2.2 Equipos

La determinación de la concentración de azul de metileno se realizó espectrofotométricamente utilizando un espectrofotómetro Evolution 60S (Thermo Scientific). Los análisis de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro FTIR IRAffinity-1 (Shimadzu) utilizando el método de pastillas de KBr. La determinación de la cantidad de fósforo de la muestra se realizó en un espectrómetro TXRF S2 Picofox (Bruker).

2.3 Preparación de las muestras

La cáscara de yuca se secó al sol durante 3 días, luego se molió hasta tamaño de partícula entre 0.5 y 1 mm, se lavó con agua desionizada hasta pH constante y por último, se secó en horno a 105°C por 24 horas. La muestra se guardó en un desecador para su posterior uso.

2.4 Modificación de la cáscara de yuca

La muestra de cáscara de yuca seca se mezcló con ácido fosfórico concentrado en relación variable de 1:0.5 a 1:1.5 peso/peso, posteriormente se calentó en un horno a temperaturas variables de 113 a 127°C a un tiempo de reacción constante de 14 horas. La cáscara de yuca modificada se lavó con agua destilada y una solución 0.08 M de bicarbonato de sodio hasta pH de 7.3, se secó a 80°C por 3 horas y se tamizó a tamaños de partícula entre 0.150 -0.250 mm.

2.5 Caracterización de la cáscara de yuca modificada y sin modificar

Las cáscaras de yuca modificada y sin modificar se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} ; análisis próximo: contenido de humedad (ASTM D3173), material volátil (ASTM 3175), contenido de cenizas y carbono fijo (ASTM D-3172); análisis último utilizando la norma ASTM D3176.

Por otro lado, la cáscara de yuca modificada con mejores cualidades adsorbentes se caracterizó mediante el índice de yodo para el que se utilizó la Norma Técnica Colombiana (NTC) 4467, y densidad aparente según la Norma ASTM D-2854-70. Además, se analizó el contenido de fósforo en las cáscaras de yuca sin modificar y después de modificar mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF).

2.6 Preparación de las soluciones

Se preparó una solución "stock" de 1000 mg/L de azul de metileno disolviendo 1.000 g de azul de metileno en 1000 mL de agua destilada, esta solución se diluyó para preparar las soluciones requeridas de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 mg/L.

2.7 Ensayos de adsorción con azul de metileno

Se tomaron Erlenmeyers de 50 mL y se introdujeron 20 mL de solución de azul de metileno en concentraciones de 100 a 800 mg/L. posteriormente, se adicionaron 0.2 g de yuca modificada y se sometió a agitación durante 3 horas.

La capacidad de adsorción de azul de metileno en el equilibrio se puede calcular con la ecuación 9.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (9)$$

Donde q_e es la cantidad de adsorción en el equilibrio, C_0 es la concentración inicial en la fase líquida del co-

lorante, C_e es la concentración en equilibrio en la fase líquida del colorante, V es el volumen de solución y W es la masa del adsorbente usado.

El porcentaje de remoción se calculó mediante la ecuación 10.

$$\% \text{Remoción} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

2.8 Cinética de adsorción

Para la determinación de la cinética de adsorción, la cáscara de yuca modificada se puso en contacto con una solución de azul de metileno a una concentración inicial de 465 mg/L. Se tomaron alícuotas de 10 ml a diferentes tiempos y los datos se ajustaron a los diferentes modelos descritos anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de la cáscara de yuca modificada y sin modificar

En la tabla 1 se presentan las principales características de la cáscara de yuca sin modificar y modificada a 127°C y relación biomasa:ácido de 1:1, donde se resaltan algunas diferencias entre ellos, que pueden servir para entender su comportamiento en los procesos de adsorción.

Como se puede observar en la tabla 1, en el análisis próximo tanto la cáscara modificada como la cáscara de yuca sin modificar tienen un bajo contenido de humedad lo que favorece la molienda e inhibe las posibles aglomeraciones, el contenido de materia volátil aumenta en la cáscara de la yuca modificada lo cual puede deberse a un posible efecto catalítico del ácido fosfórico durante la pirólisis en los ensayos de los análisis próximos [19]; por otro lado el porcentaje de cenizas es bajo y similar en las dos cáscaras; el contenido de carbono fijo es superior en la cáscara de yuca sin modificar, lo cual concuerda con el posible efecto catalítico del ácido fosfórico; finalmente el contenido de azufre en ambas cáscaras es bajo, lo cual es favorable para el control de la contaminación del medio ambiente, en un posible proceso de disposición de residuos.

Tabla 1. Resultados de la caracterización de la cáscara de la yuca sin modificar y modificada a 127 °C y relación biomasa:ácido 1:1.**Table 1.** Characteristics of non-modified cassava peel and cassava peel modified at 127 °C and biomass:acid ratio of 1:1.

| Parámetro | Cáscara de yuca sin modificar | Cáscara de yuca modificada (temperatura de reacción 127 °C, relación biomasa:ácido 1:1) |
|--|-------------------------------|---|
| Análisis próximos en base seca | | |
| Humedad residual (%) | 7.29 | 7.75 |
| Materia Volátil (%) | 8.15 | 54.40 |
| Ceniza (%) | 1.92 | 6.8 |
| Carbono Fijo (%) | 82.64 | 31.05 |
| Azufre (%) | 0.04 | 0.07 |
| Análisis último | | |
| Carbono (%) | 40.21 | 51.45 |
| Hidrógeno (%) | 6.60 | 5.055 |
| Nitrógeno (%) | 0.90 | 0.527 |
| Oxígeno (%) | 52.29 | 42.96 |
| Otros parámetros | | |
| Fósforo (g/kg) | 0.31 | 14.7 |
| Área Superficial, basado en índice de yodo (m ² /g) | - | 320 |
| Densidad aparente (g/ml) | 0.41 | 0.545 |

En el análisis último se puede observar que la yuca modificada posee menor contenido de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, y mayor contenido de carbono en comparación con su precursor. Se infiere que el carbono e hidrógeno encontrados en la cáscara modificada constituyen la formación de hidrocarburos complejos en mayor medida que en su precursor, por otro lado, el menor contenido de oxígeno en la yuca modificada indica un menor grado de oxidación de éste en comparación a su precursor. La concentración de fósforo de la cáscara de yuca modificada es significativamente alta en comparación con la de la cáscara de yuca sin modificar, lo que sugiere que sí hubo una modificación química en términos de inclusión de grupos fosfatos en el adsorbente.

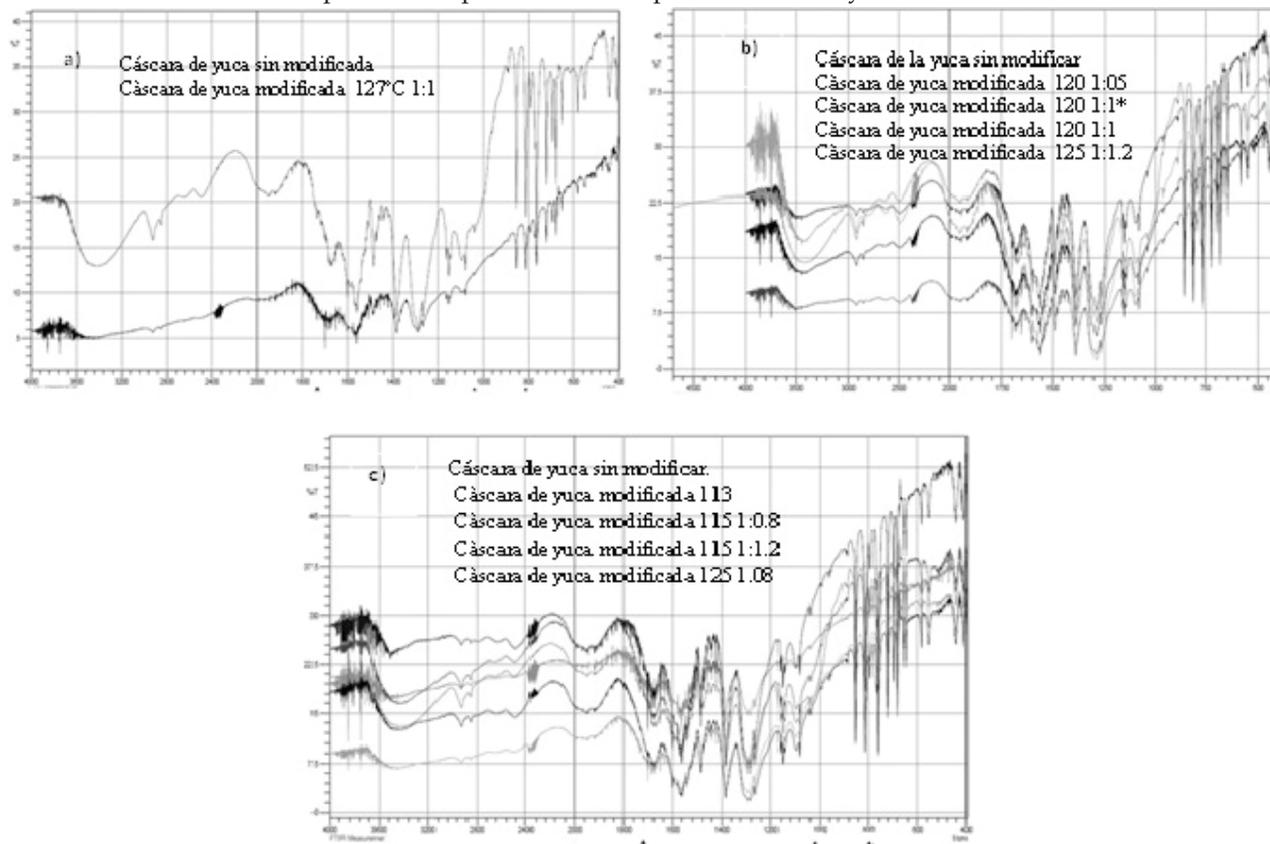
En la figura 1.a se presenta el espectro de la cáscara de la yuca sin modificar y la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico a 127°C, relación biomasa:ácido 1:1 con la que se obtuvieron los mejores resultados. La banda 3640-3610 cm⁻¹ presenta estiramientos O-H que refleja la presencia de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, además de fenoles, ácidos

carboxílicos y humedad. Además, presenta una banda entre 500-600 cm⁻¹ que representa flexiones de materia mineral. Se observa una banda entre 600-900 cm⁻¹, que corresponde a estiramientos C-H, los cuales señalan la presencia de vibraciones de hidrógenos enlazados en varias localidades de anillos aromáticos, característicos de la lignina contenida en la cáscara de la yuca. La banda entre 1000-1100 cm⁻¹ representa estiramientos de C-O-C destacando la presencia de éteres, se observa una banda entre 1580-1650 cm⁻¹ que representa flexiones de N-H los cuales señalan la presencia de aminas primarias. Se observa una banda entre 1760-2000 cm⁻¹ muestra sobretonos que son característicos de aromáticos monosustituidos. Se presenta una banda entre 2300-2400 cm⁻¹ que muestra sobretonos característicos de enlaces de carbonos conjugados o disustituidos insaturados o posiblemente CO₂ adsorbido producto de la descarboxilación de la biomasa. El espectro FTIR de cáscara de *Manihot esculenta* sin modificar sugiere una mayor presencia de alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, aromáticos en comparación a la cáscara de yuca modificada, esto podría ser causado por la destrucción de estos grupos catalizadas por el ácido fosfórico aún a temperaturas tan bajas como las utilizadas en la mo-

dificación.

Figura 1. Espectros FTIR para la cáscara de yuca sin modificar y modificada con diferentes relaciones de ácido fosfórico:biomasa y temperaturas de reacción. El orden de los espectros es de arriba hacia abajo tal y como aparecen listados.

Figure 1. FTIR spectra of non-modified cassava peel and cassava peel modified using several biomass:phosphoric acid ratios and reaction temperatures. Spectra order is up to down as they are listed.



De igual manera en la figura 1.b y 1.c pueden observarse las cáscaras modificadas a distintas relaciones biomasa:ácido comparadas con la cáscara de la yuca sin modificar, donde se puede observar las mismas flexiones y picos, solo variando el grado de concentración dependiendo de cada relación aplicada, concluyendo así

que las cáscaras de yuca modificada conservan en gran medida las características químicas y estructurales de su precursor.

1.2 Análisis de la remoción de azul de metileno

Los resultados de las variables de respuesta capacidad de adsorción y porcentaje de remoción se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de remoción y capacidad de adsorción en el equilibrio para la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas bajo las condiciones estudiadas.**Table 2.** Percent removal and adsorption capacity at equilibrium for the removal of methylene blue aqueous solutions under the conditions studied.

| Temperatura de reacción (°C) | Relación biomasa: ácido | Concentración inicial de azul de metileno (mg/L) | Porcentaje de remoción (%) | Capacidad de adsorción q_e (mg/g) |
|------------------------------|-------------------------|--|----------------------------|-------------------------------------|
| 127 | 1:1 | 400 | 99.984 | 39.994 |
| 120 | 1:0.5 | 400 | 99.893 | 39.957 |
| 125 | 1:0.8 | 600 | 99.925 | 59.955 |
| 115 | 1:1.2 | 600 | 99.930 | 59.958 |
| 120 | 1:1.5 | 400 | 99.955 | 39.982 |
| 125 | 1:1.2 | 200 | 99.958 | 19.992 |
| 120 | 1:1 | 100 | 99.896 | 9.990 |
| 113 | 1:1 | 400 | 99.890 | 39.956 |
| 120* | 1:1 | 700 | 99.944 | 69.961 |
| 115 | 1:0.8 | 600 | 99.864 | 59.918 |
| 120 | 1:1 | 400 | 99.946 | 39.978 |
| 115 | 1:1.2 | 200 | 99.874 | 19.975 |
| 125 | 1:0.8 | 200 | 99.945 | 19.989 |
| 120 | 1:1 | 400 | 99.944 | 39.977 |
| 125 | 1:1.2 | 600 | 99.969 | 59.981 |
| 115 | 1:0.8 | 200 | 99.722 | 19.944 |

Al realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos en la matriz del diseño experimental, se puede observar, a través del análisis de los efectos principales, que para el porcentaje de remoción la variable más influyente es la temperatura de modificación de la cáscara de yuca, ya que al aumentar la temperatura de 115 a 125°C el porcentaje de remoción aumenta de 99.88% a 99.98%, la relación biomasa:ácido y la concentración inicial del colorante influyen en menor medida. Por otro lado, la capacidad de adsorción se favorece a concentraciones altas de azul de metileno.

3.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas mostradas en la figura 2 se agruparon por relaciones de biomasa:ácido fosfórico. Para ello se

usaron los datos de remoción del colorante a las concentraciones iniciales de 300 a 800 mg/L. Obteniéndose un mejor ajuste con el modelo de Freundlich, como se muestra en la figura 2 para el ensayo realizado con la cáscara de yuca modificada a 120 °C y relación biomasa:ácido fosfórico 1:1.5. Las isotermas de Freundlich para la adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca modificada se aprecian en la figura 3 y los parámetros del modelo en la tabla 3.

Como se puede observar en la figura 2, los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Flory-Huggins presentaron bajos coeficientes de correlación, lo que confirma la no aplicación de éstos modelos para la descripción del proceso de adsorción de azul de metileno en la cáscara de yuca modificada.

Figura 2. Isotermas para la adsorción de azul de metileno usando como adsorbente cáscara de yuca modificada con relaciones de biomasa:ácido fosfórico 1:1.5 a) Freundlich, b) Langmuir y c) Flory-Huggins.

Figure 2. Isotherms for the adsorption of methylene blue using as adsorbent peel cassava modified with biomass relation: phosphoric acid ratio 1:1.5 a) Freundlich, b) Langmuir y c) Flory-Huggins.

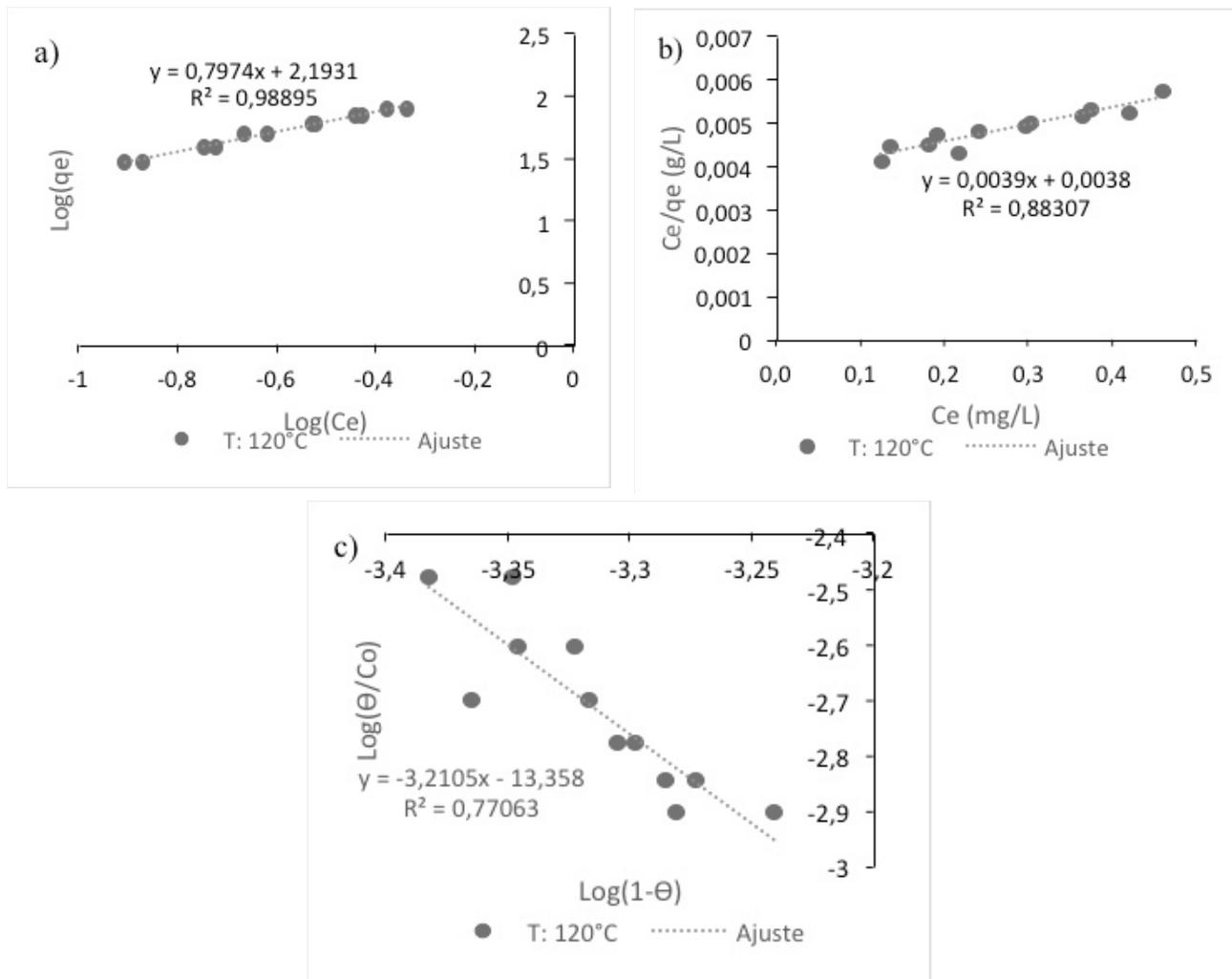
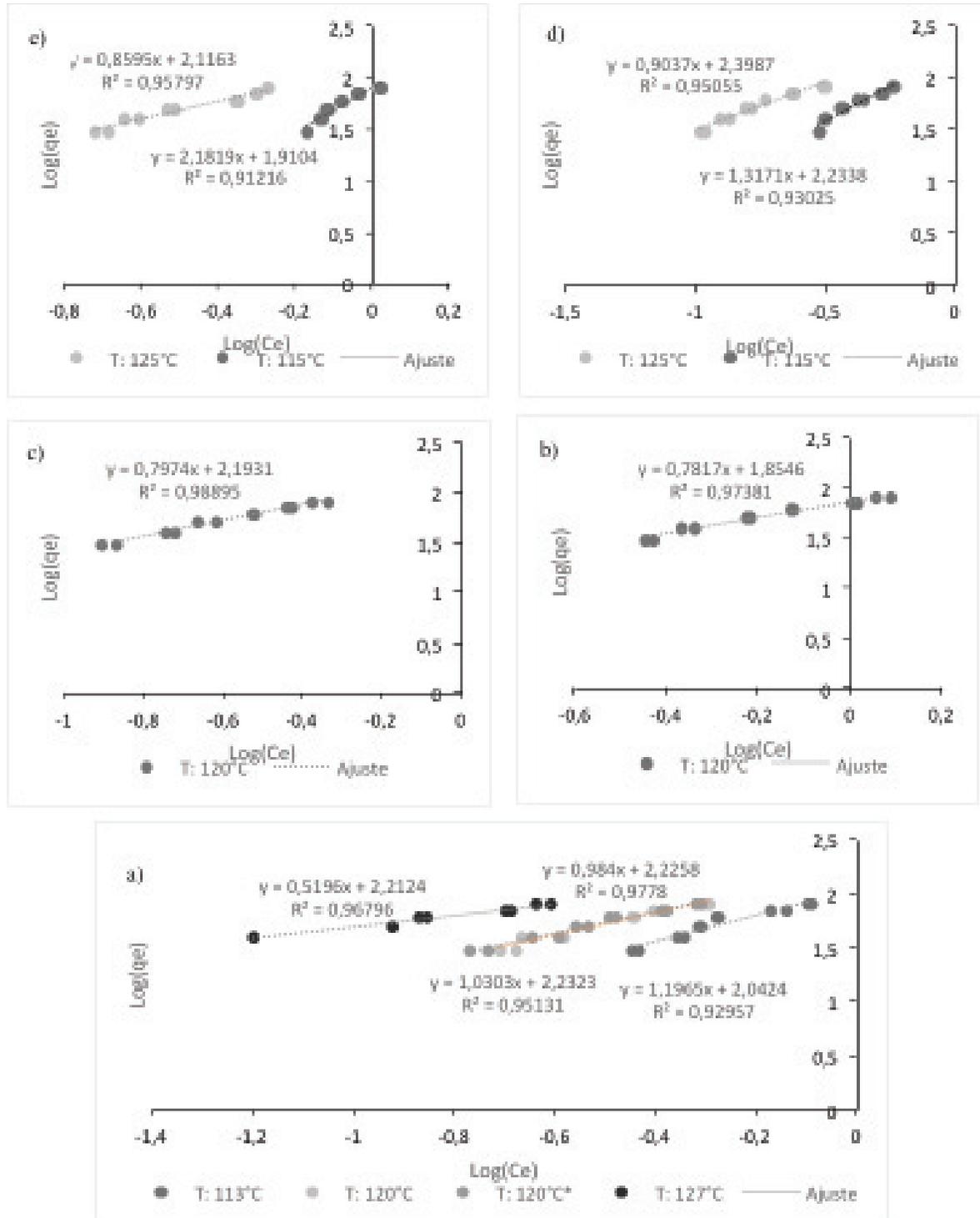


Figura 3 Isotherma de Freundlich para la adsorción de azul de metileno usando como adsorbente cáscara de yuca modificada con relaciones de biomasa:ácido fosfórico a) 1:0.8, b) 1:1.2, c) 1:1.5, d) 1:0.5, e) 1:1
Figure 3. Freundlich isotherms of the adsorption of methylene blue using modified cassava peels with cassava peel: phosphoric acid ratio of a) 1:0.8, b) 1:1.2, c) 1:1.5, d) 1:0.5, e) 1:1



Según la teoría de Freundlich, n revela si la adsorción es favorable: cuando $n < 1$ la adsorción es desfavorable, cuando $n = 1$ la adsorción es lineal, cuando $n > 1$ la adsorción es favorable [20]. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede inferir que se obtuvo una adsorción favorable para la cáscara de yuca modificada

a las temperaturas altas de 120, 125 y 127°C, siendo la más favorable ésta última. La mayor adsorción con la cáscara modificada a temperaturas altas se explica por una mayor extensión de la modificación a estas temperaturas, lo cual al final aumenta la cantidad de sitios activos de adsorción.

Tabla 3. Parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de azul de metileno sobre cáscara de yuca modificada con diferentes relaciones de biomasa:ácido fosfórico y temperaturas de reacción.

Table 3. Calculated parameters of Freundlich isotherm for the adsorption of methylene blue on modified cassava peel with several biomass:phosphoric acid ratios and reaction temperatures.

| Relación biomasa:ácido fosfórico | Temperatura (°C) | n | kf (mg/g) | R ² |
|----------------------------------|------------------|-------|-----------|----------------|
| 1:1 | 127 | 1.925 | 9.138 | 0.928 |
| | 120 | 1.016 | 9.261 | 0.008 |
| | 120* | 0.971 | 9.321 | 0.025 |
| | 113 | 0.836 | 7.709 | 0.210 |
| 1:0.8 | 125 | 1.163 | 8.300 | 0.958 |
| | 115 | 0.458 | 6.756 | 0.911 |
| 1:1.2 | 125 | 1.107 | 11.009 | 0.950 |
| | 115 | 0.759 | 9.335 | 0.930 |
| 1:1.5 | 120 | 1.254 | 8.963 | 0.989 |
| 1:0.5 | 120 | 1.279 | 6.389 | 0.973 |

3.4 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se estudió para la cáscara de yuca modificada que mostró mejores cualidades adsorbentes, esto es, la cáscara modificada que se activó a una temperatura de 127°C y una relación en peso de biomasa:ácido de 1:1, los ajustes a los modelos cinéticos se muestran en la figura 4. El mejor ajuste se encontró para el modelo de pseudosegundo orden. Este resultado concuerda con otras investigaciones en las cuales para la adsorción de compuestos en solución acuosa utilizando biomasa modificada y sin modificar, el modelo de pseudosegundo orden es el que da mejores resultados [21, 24].

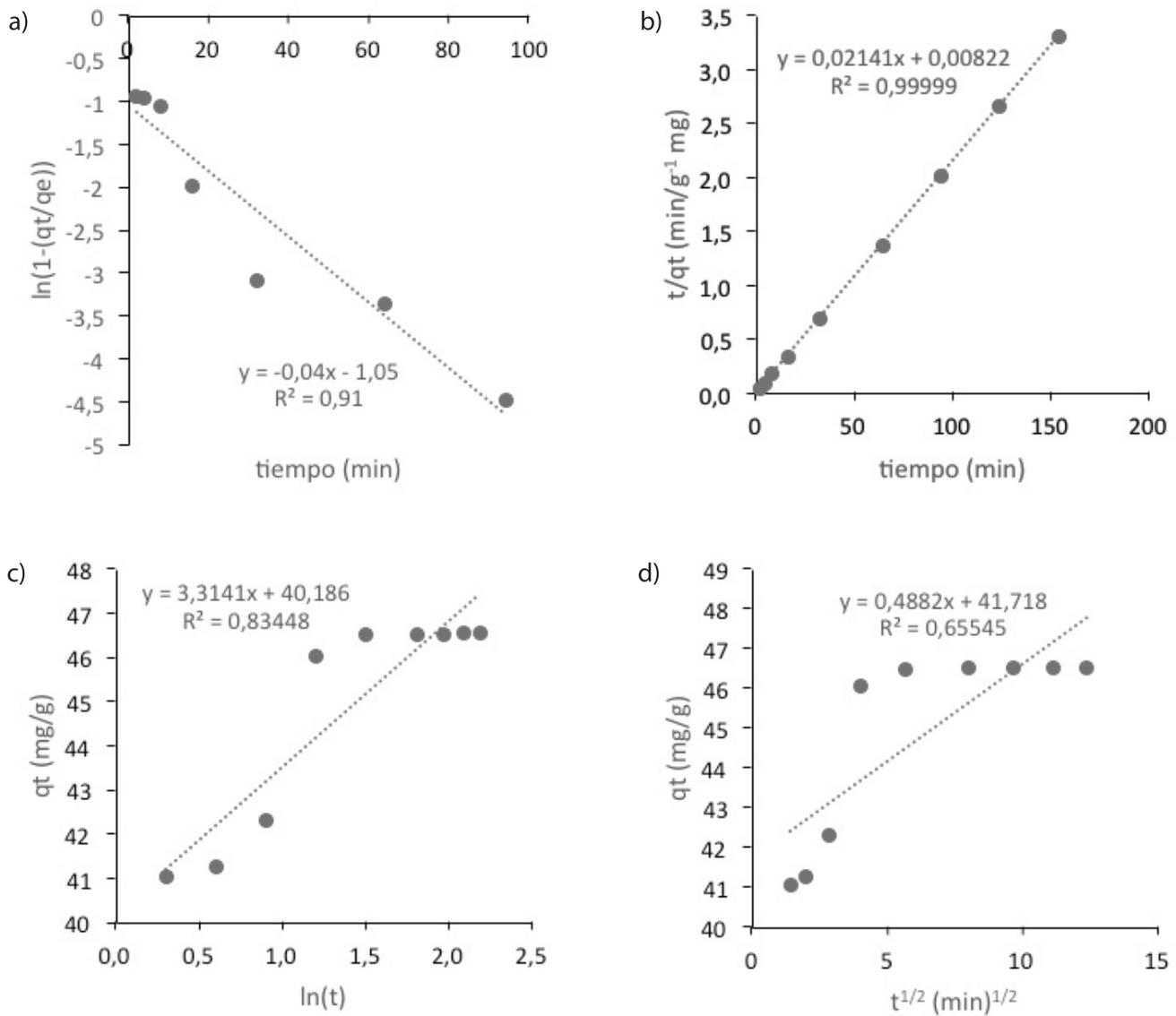
En la figura 4 a) se muestra el modelo de pseudo primer orden, se observa linealidad en los primeros 8 minutos que es donde la adsorción se da de manera más rápida y luego se desvía. El modelo de Elovich mostrado en la figura 4 c) no presenta linealidad en ningún momento del período de adsorción. El modelo de intrapartícula ayuda a identificar las diversas etapas de proceso de adsorción (transferencia de masa externa y difusión de los poros) mostrando una serie de zonas lineales de los datos de adsorción. En la figura 4 d) se puede observar la naturaleza multilineal, esto es, la presencia de dos curvas lineales. Lo que indicó que la primera parte lineal corresponde a la transferencia de masa externa o película de difusión durante los primeros 8 minutos, luego de éste tiempo la difusión de poros o difusión intrapartícula domina en el segundo tramo lineal. Dado al bajo coeficiente

de correlación obtenido, este modelo no describe del todo el proceso de cinética de adsorción. Por otro lado, la figura 4 b) representa el modelo de pseudo segundo orden, se puede observar que los datos de adsorción mantienen su perfil lineal durante todo el período de tiempo, además presenta el mayor valor del coeficiente de correlación, lo que sugiere la aplicabilidad de éste modelo para el proceso de adsorción. Esto indica 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.

Los parámetros de la ecuación de este modelo son $q_e = 46.696$ mg/g, el cual se aproxima al valor experimental obtenido, y su respectiva constante de velocidad k_2 es de 0.056 g.mg⁻¹.min⁻¹ (9.3×10^{-4} g.mg⁻¹.s⁻¹). Una observación reportada anteriormente por Ballesteros L. y Villanueva L. [24] afirman que los constante cinética de pseudosegundo orden en la remoción de azul de metileno utilizando como adsorbente carbón activado granular comercial para una concentración inicial de colorante de 1000 mg/L es $k_2 = 3.5 \times 10^{-5}$ g.mg⁻¹.s⁻¹. Como se puede observar, la constante de velocidad de los carbones activados comerciales es mucho menor que la de la cáscara de la yuca modificada con ácido fosfórico, por lo que la velocidad de adsorción es mayor en esta última, para la cual el equilibrio se alcanza a los 124 minutos mientras que para los carbones comerciales se logra a los 600 minutos.

Figura 4. Modelos de cinética de adsorción de a) pseudo primer orden, b) pseudo segundo orden, c) Elovich, d) Intrapartícula.

Figure 4. Kinetic model a) pseudo first order, b) pseudo second order, c) Elovich, d) Intraparticle.



3.5 Superficies de respuesta

En la figura 5 se muestran las superficies de respuesta para el porcentaje de remoción a las concentraciones iniciales de azul de metileno de 100 a 800 mg/L, con

base a los resultados obtenidos para la cáscara de la yuca modificada a distintas relaciones biomasa-ácido y en la tabla 4 se observan los respectivos coeficientes de correlación.

Figura 5. Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de azul de metileno a las concentraciones iniciales de adsorbato de a) 100 mg/L, b) 200 mg/L, c) 300 mg/L, d) 400 mg/L, e) 500 mg/L, f) 600 mg/L, g) 700 mg/L, h) 800 mg/L.

Figure 5. Response surface for percentage of removal of methylene blue at several concentrations of the adsorbate a) 100 mg/L, b) 200 mg/L, c) 500 mg/L, d) 600 mg/L, e) 700 mg/L, f) 800 mg/L.

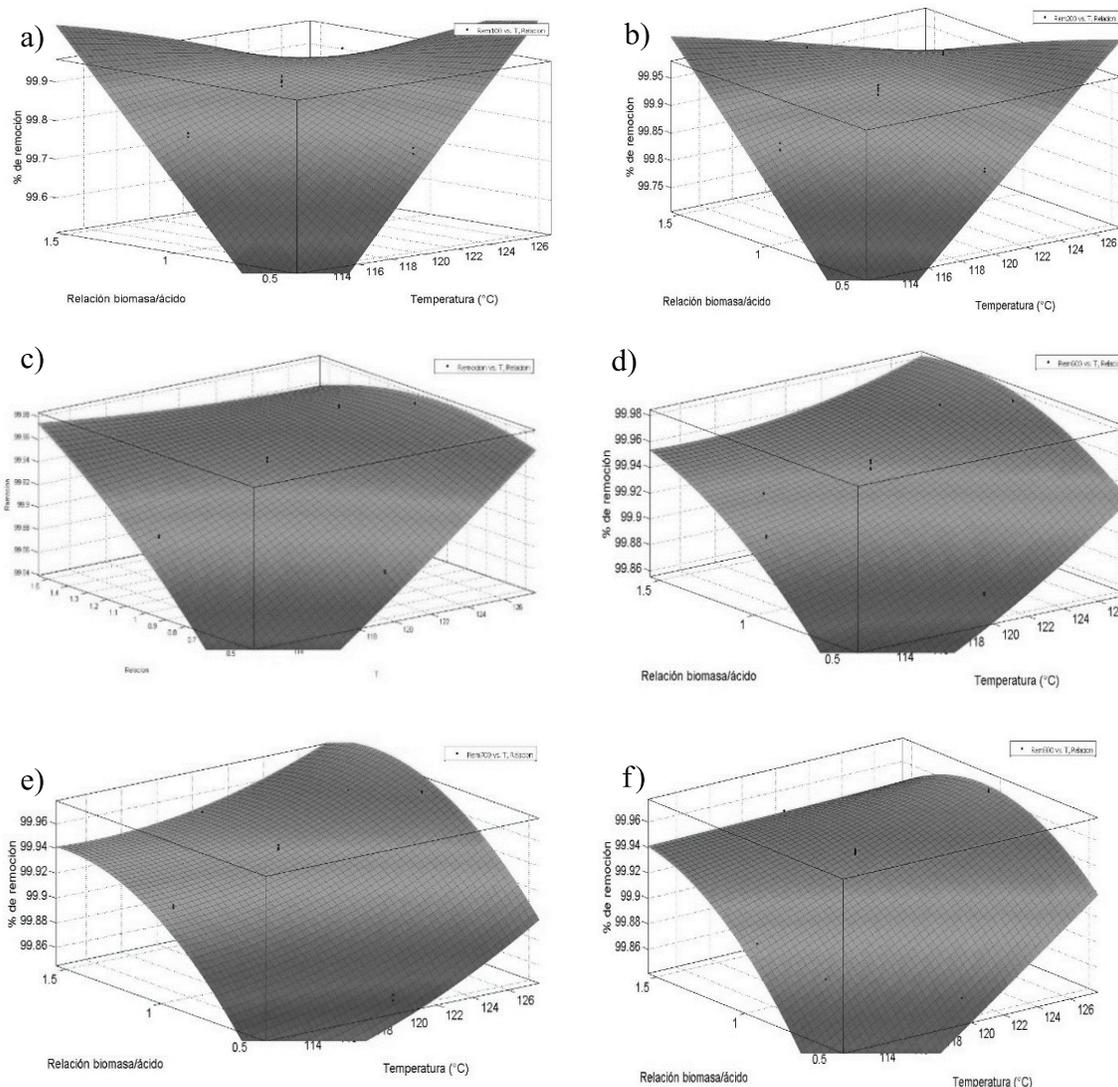


Tabla 4. Coeficientes de correlación para la superficie de respuesta del porcentaje de remoción

Table 4. Correlation coefficients for the response surface of percentage removal

| Concentración inicial de azul de metileno (mg/L) | R ² |
|--|----------------|
| 100 | 0,773 |
| 200 | 0,782 |
| 300 | 0,833 |
| 400 | 0,890 |
| 500 | 0,932 |
| 600 | 0,920 |
| 700 | 0,974 |
| 800 | 0,99 |

Cómo se puede observar en la Figura 5, al aumentar la temperatura de modificación y la relación biomasa:ácido fosfórico aumenta el porcentaje de remoción de azul de metileno. Además, de acuerdo con los ajustes mostrados en la tabla 4, el porcentaje de remoción se favorece a concentraciones altas de azul de metileno, lo cual sugiere que aún a estas concentraciones no hay saturación del adsorbente, a pesar de la baja área superficial del mismo, lo cual, aunado con los resultados de las isotermas de adsorción, sugiere nuevamente adsorción en múltiples capas.

4. CONCLUSIONES

Se encontró que la cáscara de la yuca modificada es un buen adsorbente para el azul de metileno, la capacidad de adsorción de la yuca modificada aumenta al aumentar las concentraciones iniciales del colorante y el porcentaje de remoción tiene un ligero aumento del 99.88% al 99.98% al aumentar la temperatura de 115 a 125 °C. Se obtuvieron diferencias significativas en los espectros IR y contenidos de fosfatos al caracterizar la cáscara de yuca sin modificar y la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico, lo que evidencia una modificación efectiva. Se observó un buen ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich con un R^2 cercano a 1. La cinética de adsorción de azul de metileno se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, lo que sugiere que el proceso está controlado por la adsorción química o quimisorción.

REFERENCIAS

- [1] S. Sivakumar, P. Senthilkumar, and V. Subburam, "Carbon from cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution", *Bioresource Technology*, 80 (3), 233-235, 2001.
- [2] M. Yang, "A current global view of environmental and occupational cancers", *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 29 (3), 223-249, 2011.
- [3] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, "Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review", *Chemical engineering journal*, 157 (2), 277-296, 2010.
- [4] S. Funar-Timofei, W. M. Fabian, L. Kurunzi, M. Goodarzi, S. T. Ali, and Y. Vander Heyden, "Modelling heterocyclic azo dye affinities for cellulose fibres by computational approaches", *Dyes and Pigments*, 94 (2), 278-289, 2012.
- [5] C. T. Benatti, C. R. G. Tavares, and T. A. Guedes, "Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology", *Journal of Environmental Management*, 80 (1), 66-74, 2006.
- [6] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review", *Journal of hazardous materials*, 177 (1), 70-80, 2010.
- [7] M. Mohammed, A. Shitu, and A. Ibrahim, "Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review", *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(1), 91-102, 2014.
- [8] N. Kannan and M. M. Sundaram, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study", *Dyes and Pigments*, 51 (1), 25-40, 2001.
- [9] M. Otero, F. Rozada, L. Calvo, A. Garcia, and A. Moran, "Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge", *Dyes and Pigments*, 57 (1), 55-65, 2003.
- [10] A. Kurniawan, A. N. Kosasih, J. Febrianto, Y.-H. Ju, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism", *Chemical engineering journal*, 172 (1), 158-166, 2011.
- [11] E. Forgacs, T. Cserhati, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review", *Environment international*, 30 (7), 953-971, 2004.
- [12] L. A. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, and M. A. Montes-Morán, "Optimizing the preparation of carbonaceous adsorbents for the selective removal of textile dyes by using Taguchi methodology", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 9-20, 2014.
- [13] A. Mittal, L. Kurup, and J. Mittal, "Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers", *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1), 243-248, 2007.
- [14] M. Horsfall and A. I. Spiff, "Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass", *Acta chimica slovenica*, 52 (2), 174-181, 2005.
- [15] K. V. Kumar, V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, "Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash", *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (1), 14-21, 2005.
- [16] L. K. Wang, V. Ivanov, J.-H. Tay, and Y.-T. Hung, *Environmental biotechnology* vol. 10: Springer Science & Business Media, 2010.
- [17] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465, 1999.
- [18] C. Cheung, J. Porter, and G. McKay, "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char", *Water Research*, 35 (3), 605-612, 2001.

- [19] S. Zuo, Z. Xiao, and J. Yang, "Evolution of gaseous products from biomass pyrolysis in the presence of phosphoric acid", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 236-240, 2012.
- [20] M. Özacar and İ. A. Şengil, "A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust", *Process Biochemistry*, 40 (2), 565-572, 2005.
- [21] A. Benhouria, M. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and B. Hameed, "Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue", *Chemical engineering journal*, 270, 621-630, 2015.
- [22] S. K. Theydan and M. J. Ahmed, "Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 116-122, 2012.
- [23] A. Albis, L. Cajar, M. Domínguez,, "Sorption kinetic analysis of Cr (VI) in aqueous solutions at concentrations of 10-20 mg/L using bitter cassava peel (*Manihot esculenta*)", *Prospect*, Vol 13, N° 2, 64-71, 2015.
- [24] L. Ballesteros and L. Villanueva, "Remoción de azul de metileno en medio acuoso mediante dos tipos de carbón activado granular comercial: Norit, Merck. Experimentos en lotes.," *Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería Universidad del Atlántico, Puerto Colombia*, 2015.