

Remoción de colorantes azul brillante y violeta de metilo de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico

CHEMICAL ENGINEERING

Removal of dyes brilliant blue and methyl violet from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid

Alberto R. Albis^{1§}, Esnaider Romero-Arteta¹, Jaime Vesga-Cohen¹

¹Universidad del Atlántico, Facultad de Ingeniería, Puerto Colombia, Colombia

§albertoalbis@uniatlantico.edu.co, eromeroa@mail.uniatlantico.edu.co, jvesga@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido: 25 de agosto de 2021 – Aceptado: 1 de noviembre de 2021

Abstract

In this paper, the ability of cassava peel modified with phosphoric acid to remove Methyl Violet and Brilliant Blue FCF from aqueous solutions was evaluated. The best temperature conditions (127 °C) and biomass/acid ratio (1:1) were determined for the modification of cassava peel, using the Methylene Blue Index method. Then, the adsorption capacity of the cassava peel selected in the removal of the Brilliant Blue and Methyl Violet dyes was evaluated, finding values of percentage of removal and maximum adsorption capacity of 16.1% and 0.00207 mmol / g for Brilliant Blue, and 97.95% and 0.0249 mmol / g for Methyl Violet, achieving equilibrium in 285 and 330 minutes, respectively. The data of the adsorption kinetics of each of the dyes were adjusted to the pseudo- first order and pseudo- second order models: the adsorption of Violet of Methyl was better represented by the pseudo-second order model, whereas the adsorption data of Bright Blue was better fitted to the pseudo-first order model. To study the adsorption equilibrium, the data were adjusted to the Langmuir, Freundlich, and

Cómo citar:

Romero-Arteta E, Vesga-Cohen J, Albis AR. Remoción de colorantes azul brillante y violeta de metilo de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico.

INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD, 2022; e21811545. <https://doi.org/10.25100/iyc.v24i2.11545>

Este trabajo está licenciado bajo una Licencia Internacional Creative Commons Reconocimiento–NoComercial–CompartirIgual 4.0



Tekim models, showing that the Freundlich model has the best fitting to the experimental values. n_f values indicate the favorability in the adsorption processes for each dye. Finally, in the thermodynamic analysis it was determined that the adsorption of both dyes occurs spontaneously and is also favored with the increase in temperature, proving to be an endothermic process.

Keywords: Adsorption; Methyl violet; Brilliant blue, Kinetics; Isotherms.

Resumen

En este trabajo se evaluó la capacidad de la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico para remover violeta de metilo y azul brillante de soluciones acuosas. Se determinaron las mejores condiciones de temperatura (127 °C) y relación biomasa/H₃PO₄ (1:1) para la modificación de la cáscara de yuca, utilizando el método de índice de azul de metileno. Luego se evaluó la capacidad de adsorción de la cáscara de yuca en la remoción de los colorantes azul brillante y violeta de metilo, encontrando valores de porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción de 16.1 % y 0.00207 mmol/g para el azul brillante y 97.95 % y 0.0249 mmol/g para el violeta de metilo, logrando el equilibrio en 285 y 330 minutos, respectivamente. Los datos de la cinética de adsorción de violeta de metilo fueron mejor modelados por la ecuación de pseudo segundo orden, mientras que la representación de los datos de adsorción de azul brillante se ajustó más al modelo de pseudo primer orden. Para estudiar el equilibrio de adsorción, los datos se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin, encontrándose que el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta a los valores experimentales. Los valores de n_f indican la favorabilidad en los procesos de adsorción de cada colorante. Por último, en el análisis termodinámico determinó que la adsorción de ambos colorantes se da de manera espontánea y además se ve favorecida con el aumento de la temperatura, evidenciando un proceso endotérmico.

Palabras Clave: Adsorción, Violeta de metilo, Azul brillante, Cinética, Isotermas.

1. Introducción

El uso industrial de los colorantes sintéticos se ha convertido en uno de los principales problemas de contaminación, ya que se descargan grandes volúmenes de agua contaminada y esto provoca una coloración no deseada de los cuerpos de agua y afecta su calidad. En la literatura se encuentran diversas investigaciones para el tratamiento de las aguas residuales contaminadas por colorantes, esto, debido al gran efecto negativo y a la problemática ecológica que estos generan en los cuerpos de agua, ya que limitan la penetración de los rayos solares, incluso a bajas concentraciones, afectando el crecimiento de microorganismos fotosintéticos, además de ser muy resistentes a la degradación⁽¹⁻³⁾. Se debe tener en cuenta que, en general, el uso de colorantes implica una contaminación del entorno en caso de entrar en contacto directo con los vertimientos de aguas residuales, lo cual se relaciona con una problemática a nivel ambiental si no se cuenta con el debido tratamiento.

Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados en la industria, un ejemplo de esto es el cristal violeta que es empleado con frecuencia en procesos de tinción, tinción histológica, agente dermatológico, medicina forense, y ha sido catalogado como un colorante catiónico altamente tóxico, incluso a concentraciones muy bajas⁽⁴⁾; mientras que el colorante Azul Brillante FCF es ampliamente utilizado en la industria alimentaria; este colorante también presenta usos en la industria cosmética, farmacéutica, además de teñir productos para el cuidado de la salud oral como los enjuagues bucales y ser utilizado para el control de plantas acuáticas⁽⁵⁾.

Existen diversas técnicas físicas y químicas para tratar aguas contaminadas con colorantes sintéticos, como: coagulación y floculación combinadas con filtración y flotación, precipitación-floculación, oxidación con ozono, filtración con membranas, ósmosis inversa, entre otras, las cuales producen efluentes que cumplen con las normas de vertimiento, pero la mayoría de estas técnicas son costosas⁽⁶⁾. La adsorción es uno de los métodos físicos mayormente empleado en

el tratamiento de efluentes contaminados, principalmente para la remoción de aquellos contaminantes que son fácilmente biodegradables, convirtiéndose en una alternativa adecuada para la eliminación de colorantes, sin embargo, el empleo de carbón activado comercial es un proceso sumamente costoso ⁽⁷⁾. Por esta razón se buscan otras alternativas de tratamiento, como la utilización de desechos agroindustriales modificados químicamente.

Georgin et al. ⁽⁸⁾ utilizaron la cáscara de *Caesalpinia echinata* modificada mediante tratamiento químico con ácido, con el fin de eliminar azul brillante y azul de metileno de soluciones acuosas que contenían algunas sales y colorantes para simular las aguas industriales; W. Astuti *et al.*, usaron cenizas de carbón para remover violeta de metilo, en este proceso intervinieron tanto la adsorción física como la química, esto debido a la composición del adsorbente ⁽⁹⁾; C. Lavado *et al.*, estudiaron la biosorción del azul de metileno usando los cladodios de la tuna, en su investigación, estudiaron la influencia de los parámetros que afectan el proceso de adsorción ⁽¹⁰⁾. Por otra parte, la modificación de la biomasa con diferentes ácidos se ha utilizado para remover sustancias como colorantes y metales pesados: se han utilizado el ácido fosfórico ⁽¹¹⁾, el ácido cítrico ^(12,13), ácido oxálico ⁽¹²⁾, y biomásas sin modificar ^(13,14).

En este trabajo se determinaron aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso de adsorción, en solución acuosa, de los colorantes azul brillante y violeta de metilo sobre cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico.

2. Metodología

2.1. Preparación de la cáscara de yuca

La cáscara de yuca fue obtenida en el municipio de Malambo-Atlántico-Colombia. Se lavó y posteriormente secó al sol durante 72 horas. Las

muestras se molieron en un triturador de alimento, se tamizaron y se utilizó la fracción de tamaños de partículas entre 0.25 - 0.50 mm. A continuación, se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH constante (pH inicial= 3-4, pH final= 6). Finalmente, se secó a 110 °C durante 24 horas en un horno de convección forzada con termostato (Esco Isotherm, modelo OFA-32-8) y luego se almacenó en bolsas con cierre hermético ^(15,16).

2.2. Caracterización de la cáscara de yuca

La composición de la biomasa se determinó a través de los análisis próximo y último. El análisis próximo proporciona el contenido de humedad (ASTM D3302), materia volátil (ASTM D3175), ceniza (ASTM D3174) y carbono fijo (ASTM D3172). El análisis último sirve para evaluar la constitución elemental de una muestra. Para esto se siguió la norma ASTM D3176 (1974), donde se incluyen la determinación del hidrógeno, nitrógeno, azufre, ceniza y el cálculo de oxígeno.

2.3. Selección de las condiciones óptimas de modificación

La determinación de las mejores condiciones de modificación se realizó a través de un diseño experimental factorial multinivel con ayuda del software Statgraphics XVI. Se estudiaron las variables, temperatura de modificación (127, 136, 144, 153, 171 y 170 °C) y relación cáscara de yuca/H₃PO₄ (1:0.5; 1:1 y 1:1.5). Los rangos de estudios se tomaron teniendo en cuenta los resultados de ⁽¹¹⁾. Se utilizaron como variables de respuesta el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción de azul de metileno ⁽¹⁷⁾.

2.3.1. Modificación de la cáscara de yuca

Las muestras de cáscara de yuca se mezclaron con ácido fosfórico en relación en peso variable y luego se calentaron en un horno a temperaturas también variables, según el diseño experimental,

durante un tiempo de reacción constante de 14 horas. Posteriormente, cada lote se lavó con agua destilada y una solución de bicarbonato de sodio toda la noche para remover el ácido residual. Las muestras se secaron en un horno de convección forzada (Esco Isotherm, modelo OFA-32-8) donde se reguló la temperatura a 80 °C por 3 horas y se tamizaron, escogiéndose la fracción con tamaños de partícula entre 0.250 – 0.5 mm ⁽¹¹⁾.

2.3.2. Preparación de la solución de azul de metileno

Se pesaron 800 mg del colorante azul de metileno en una balanza analítica, se disolvió en un beaker agregándole 200 mL de agua destilada y luego se transfirió a un matraz aforado de 1000 mL y se completó el volumen con agua destilada para obtener una solución correspondiente a la solución stock de 800 mg/L. La curva de calibración se preparó realizando diluciones de la solución stock con agua destilada para obtener soluciones a diferentes concentraciones conocidas (1 - 15 mg/L). A cada solución, se le midió la absorbancia en un espectrofotómetro UV-vis Evolution 60S (Thermo Scientific) ^(11,14).

2.3.3. Pruebas de remoción de azul de metileno

Para evaluar cada uno de los lotes de cáscara de yuca modificada, se realizaron pruebas de remoción con azul de metileno y se determinó la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción a través de la Ec.1 y Ec.2, respectivamente ⁽⁹⁾:

$$q = V \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) \quad (1)$$

$$\% \text{remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (2)$$

Donde q es la cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio (mmol/g), V el volumen de la solución de colorante (L), C_i la concentración inicial del colorante (mmol/L), C_f la

concentración final del colorante (mmol/L) y m la masa de adsorbente (g) ⁽⁵⁾.

La solución stock se diluyó para crear soluciones de concentraciones conocidas (100 – 800 mg/L), luego se tomaron 20 mL de cada una de estas soluciones en Erlenmeyer de 100 mL y se le adicionaron 0.2 gramos de un lote de cáscara de yuca modificada y se agitaron a 150 rpm en un shaker durante 3 horas ⁽¹¹⁾. Esta prueba se realizó para cada lote de yuca modificada por triplicado.

2.4. Caracterización de la cáscara de yuca modificada

La cáscara de yuca modificada y no modificada se caracterizaron usando espectroscopia IR por el método de la pastilla de KBr. La captura del espectro se realizó en un espectrofotómetro (FTIR Shimadzu IRAffinity-1), en el rango de 500 a 4000 cm^{-1} ⁽¹⁶⁾. Adicionalmente, a la cáscara de yuca modificada se le determinó el punto de carga cero empleando el método usado por F. Amaringo *et al.* Se añadieron 20 mL de agua destilada a Erlenmeyers de 100 mL, luego se ajustó el pH con la ayuda de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. A cada una de las soluciones, se le añadieron 0.2 g de cáscara de yuca modificada y se sometió a agitación constante por 48 horas a temperatura ambiente. Luego se midió el pH a cada solución. Los datos resultantes obtenidos fueron graficados en un plano cartesiano; el punto de carga cero correspondió al punto donde la curva de pH final en función del pH final corta la diagonal ⁽¹⁷⁾.

2.5. Curvas de calibración

Se prepararon soluciones stock para el violeta de metilo y el azul brillante con concentraciones de 100 mg/L y 102 mg/L, respectivamente. Posteriormente, se realizaron las curvas de calibración. Para esto se prepararon diluciones a diferentes concentraciones conocidas. La preparación de las soluciones stock para el violeta de metilo y el azul brillante se realizaron con agua

destilada y buffer pH 2.0, respectivamente. A cada solución, se le midió la absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis (Evolution 60S Thermo Scientific) usando una longitud de onda de 585 nm, para el violeta de metilo, y de 630 nm para el azul brillante y se graficaron los datos y determinó la curva que relaciona la concentración y la absorbancia ⁽⁵⁾. Cada dilución se hizo por duplicado.

2.6. Cinética de adsorción

La medición de la cinética de adsorción se llevó a cabo utilizando 20 mL de colorante con una concentración de 100 mg/L. Se añadieron 0.2 g de cáscara de yuca modificada y se sometió a agitación constante. A medida que transcurría el tiempo, se retiraron y filtraron alícuotas para determinar las concentraciones finales por espectrofotometría UV-Vis.

2.7. Modelos cinéticos de adsorción

Para determinar el mecanismo de adsorción del colorante con la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico, se ajustaron los datos experimentales a los modelos cinéticos de adsorción en su forma linealizada.

2.7.1. Modelo de pseudo primer orden

Se basa en que a cada ion le corresponde un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente y en que la transferencia de masa es la etapa controlante en el proceso. Además, plantea que la adsorción se da por el diferencial de concentraciones del adsorbato en solución y en superficie ⁽¹⁸⁾. La Ec.3 es la ecuación linealizada que corresponde a este modelo:

$$\log(q_{eq} - q(t)) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

Donde, q_{eq} cantidad de adsorbente en el equilibrio ($mmol/g$), $q(t)$ cantidad de adsorbente en el tiempo t (min), y k_1 la constante de cinética (min^{-1}).

2.7.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo señala que la adsorción se da en más de un sitio activo del adsorbente ⁽¹⁸⁾ y su forma linealizada se muestra es la Ec.4.

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q} t \quad (4)$$

Donde, q_{eq} cantidad de adsorbente en el equilibrio ($mmol/g$), $q(t)$ cantidad de adsorbente en el tiempo t (min), k_2 constante de velocidad ($g/mmol \cdot min$).

2.8. Isotermas de adsorción

Para estas pruebas se tomaron muestras de solución de colorantes a diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80 y 100 mg/L), se añadieron 0.2 g de cáscara de yuca modificada y se sometió a agitación constante a 150 rpm y temperatura también constante hasta el tiempo de equilibrio. Estas pruebas se repitieron variando la temperatura de operación (20, 25, 30 y 35 °C) ⁽⁵⁾. Los resultados obtenidos se ajustaron a los siguientes modelos de isotermas de adsorción.

2.8.1. Langmuir

Este modelo describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente. El modelo Langmuir (Ec.5) representa la distribución de equilibrio de adsorbato entre las fases sólida y líquida ⁽¹⁹⁾.

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{Q_0 K_L}\right) \frac{1}{C} + \frac{1}{Q_0} \quad (5)$$

Donde, C es la concentración de equilibrio del adsorbato (mmol / L), q indica la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente en equilibrio (mmol / g), Q_0 representa la capacidad de cobertura monocapa (mmol / g), K_L es la constante de isoterma de Langmuir (L / mmol).

2.8.2. Freundlich

El modelo de Freundlich, describe una adsorción de múltiples capas en una superficie heterogénea. Su expresión linealizada, se presenta en la Ec.6 (20,21).

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C \quad (6)$$

Donde, K_f es la constante de la isoterma de Freundlich ($mmol^{1-(1/n)} L^{1/n} g^{-1}$), y n_f es la intensidad de adsorción.

2.8.3. Temkin

Este modelo presenta un factor que considera la interacción adsorbente – adsorbato y, además, supone que el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las moléculas presentes en la capa de adsorción al aumentar la capacidad de adsorción (22). En la Ec.7 se presenta la forma linealizada de la ecuación de Temkin.

$$q = B \ln K_t + B \ln C \quad (7)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (8)$$

Donde, K_t es la constante de la isoterma de Temkin (L/mmol), b_t es la constante relacionada con el calor de adsorción (g J/mol²), R es la constante universal de los gases (J/mol · K) y T la temperatura absoluta (K).

2.9. Análisis termodinámico

Para determinar la espontaneidad del proceso de adsorción, y si este requiere adsorber energía (endotérmico) o liberarla (exotérmico), se determinaron los parámetros termodinámicos, tales como la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía. El valor de la constante de equilibrio se estima aproximándolo a la constante de Langmuir, $K_c \cong K_L$ (23-26). Entonces, la energía libre de Gibbs se calcula a partir de la Ec.9.

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (9)$$

Donde, R es la constante de gas ideal, T es la temperatura absoluta y K_L es la constante de Langmuir.

Lo anterior es válido para soluciones diluidas de adsorbato cargados, soluciones con cualquier concentración de adsorbato sin carga o soluciones con cualquier concentración de adsorbato con carga débil (27-29).

La energía libre de Gibbs se relaciona con la entalpía y la entropía mediante la Ec.10:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Igualando las Ec.9 y Ec.10, se obtiene la Ec.11:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

Las propiedades termodinámicas de los procesos de adsorción del violeta de metilo y azul brillante en la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico se estimaron con la Ec.11, realizando un gráfico de $\ln K_L$ en función de T^{-1} usando los valores de la constante de Langmuir previamente determinados.

3. Resultados

3.1. Caracterización de la cáscara de yuca sin modificar

En la Tabla 1 se encuentran resumidos los resultados de los análisis próximo y último de la cáscara de yuca sin modificar. Se puede apreciar que la biomasa presenta un alto contenido de materia volátil y carbono, y bajo contenido de nitrógeno y azufre, valores que concuerdan con los reportados por Albis *et al.* ⁽¹⁴⁾. En los análisis próximos se puede observar que la cáscara de yuca tiene un bajo contenido de humedad lo que favorece la molienda y disminuye la formación de posibles aglomeraciones.

Tabla 1. Resultados de análisis próximo y últimos de la cáscara de yuca no modificada.

Propiedad	Valor
Análisis próximo	
Humedad %	6.22
Ceniza %	6.81
Materia volátil %	72.4
Carbono fijo %	14.57
Poder calorífico (kcal/kg)	3968
Análisis último	
Azufre %	0.08
Carbono %	44.4
Nitrógeno %	1.63
Hidrógeno %	5.78
Oxígeno %	40.85

Fuente: propia

3.2. Selección de condiciones óptimas de modificación de la cáscara de yuca

Para observar el efecto de las variables de temperatura de modificación y la relación de biomasa:ácido sobre el porcentaje de remoción, se realizó una curva de superficie de respuesta (Figura 1). Se observa que existe un pico en las coordenadas 127°C y relación 1:1.5 donde se obtiene un valor de 99.954% de colorante removido, sin embargo, en las coordenadas 127°C y relación 1:1, se obtiene un valor muy similar de remoción, 99.946%.

Para seleccionar la relación biomasa:ácido óptima usada en la modificación de la cáscara de yuca, se analizaron los resultados obtenidos en la remoción de azul de metileno utilizando los lotes de cáscara de yuca modificada a 127 °C. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de remoción obtenidos para cada ensayo y se puede evidenciar que el valor más alto se obtiene con una relación de 1:1.5, sin embargo, en este trabajo se seleccionó la relación 1:1 ya que con esta, se utiliza menor cantidad de ácido y los resultados obtenidos con este lote, son muy parecidos a los obtenidos con la relación 1:1.5 (Tabla 2) . De esta forma no sólo obtenemos una buena remoción, sino que también se ahorran recursos ya que se disminuye en un 33 % el consumo de ácido fosfórico usado en la modificación de la cáscara de yuca.

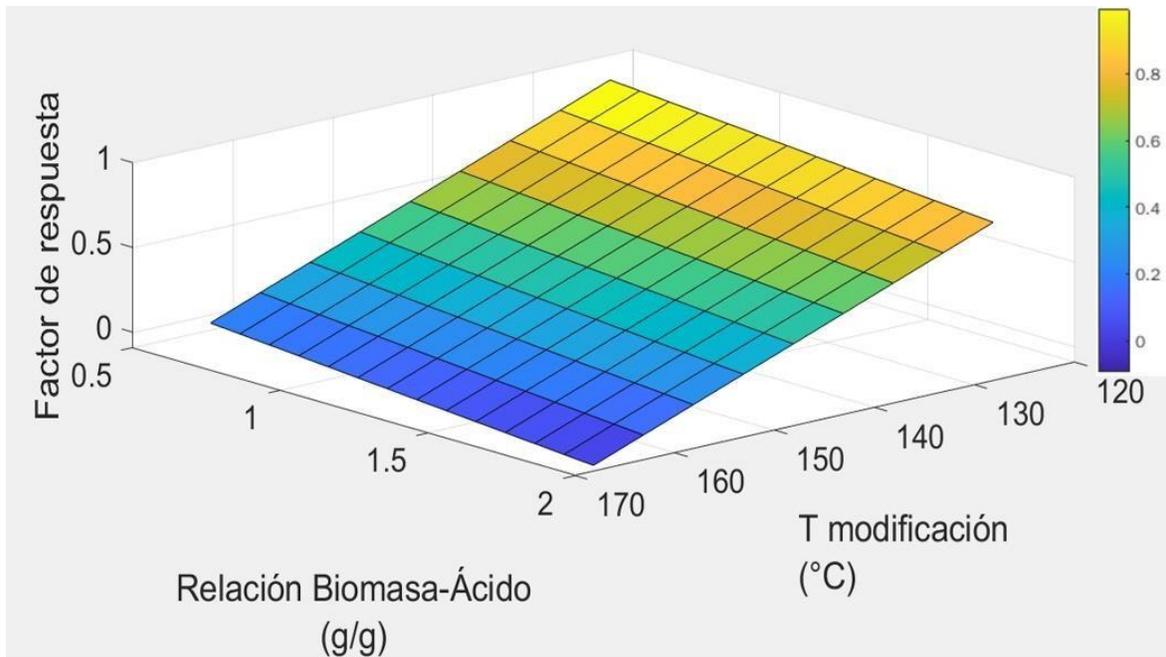


Figura 1. Superficie de respuesta con variables dependientes de temperatura de modificación y relación Biomasa-Ácido. Fuente: propia

Tabla 2. Valores de ensayos de remoción usando lotes de cáscara de yuca modificada a 127 °C

T (°C)	Biomasa/H ₃ PO ₄	Concentración (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	q(mg/g)
127	1:1.5	100	99.954	9.996
127	1:1	100	99.946	9.995
127	1:1.5	400	99.874	39.950
127	1:1.5	300	99.872	29.961
127	1:1	400	99.855	39.942
127	1:1	300	99.844	29.953
127	1:1.5	500	99.838	49.919
127	1:1.5	200	99.825	19.965
127	1:1	200	99.805	19.961
127	1:1.5	600	99.797	59.878
127	1:1	500	99.790	49.895
127	1:1	600	99.789	59.874
127	1:1.5	100	99.769	9.979
127	1:1.5	600	99.686	59.812
127	1:1.5	700	99.644	69.751

Fuente: propia.

3.3. Espectrometría FTIR de la cáscara de yuca modificada y no modificada

En el espectro FTIR realizado para la cáscara de yuca sin modificar (Figura 2) se puede observar la banda OH entre 3600-3200 cm^{-1} , lo que indica presencia de alcoholes y humedad en la muestra; esto último se confirma con la flexión presentada en 1628 cm^{-1} que corresponde al estiramiento O-H. Los picos observados en 2920 y 2850 cm^{-1} son producidos por los grupos alifáticos C-H al igual que los observados entre 1450 y 1365 cm^{-1} . La banda que se encuentra entre 1180 y 1000 cm^{-1} representa el estiramiento C-O-C destacando la presencia de ésteres ^(11,12,14).

En el espectro FTIR de la cáscara de yuca modificada encontramos menor presencia de alcoholes y de humedad en la muestra, además desaparece la banda que destaca la presencia de ésteres, la posible causa de la destrucción de estos grupos podría ser la impregnación de la muestra con ácido fosfórico. Por el contrario, aparecen nuevos estiramientos correspondientes a enlaces C-P en 650 cm^{-1} y CP-H en 1400 cm^{-1} , además de

una banda entre 880 y 960 cm^{-1} que podría ser un estiramiento simétrico del enlace P-O-C. Lo anterior confirma la modificación de la muestra a causa del ácido fosfórico ⁽³⁰⁻³²⁾.

3.4. Punto de carga cero

El punto de carga cero indica el pH donde la superficie del adsorbente adquiere una carga neutra. Esto quiere decir que, si el adsorbente se encuentra en una solución con pH mayor al punto de carga cero, su superficie será negativa, atrayendo iones de carga positiva de la solución; de igual manera si el pH es menor, su superficie será positiva y atraerá iones de carga negativa. En la Figura 3, se observa que la curva interseca la diagonal en un valor cercano a 4.38, el cual corresponde al punto de carga cero.

Este valor nos indica que la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico posee carga neutra a este pH, de ahí que, para realizar las pruebas de remoción del colorante azul brillante, se modificó el pH a la solución por debajo del punto de carga cero debido a la naturaleza aniónica del colorante.

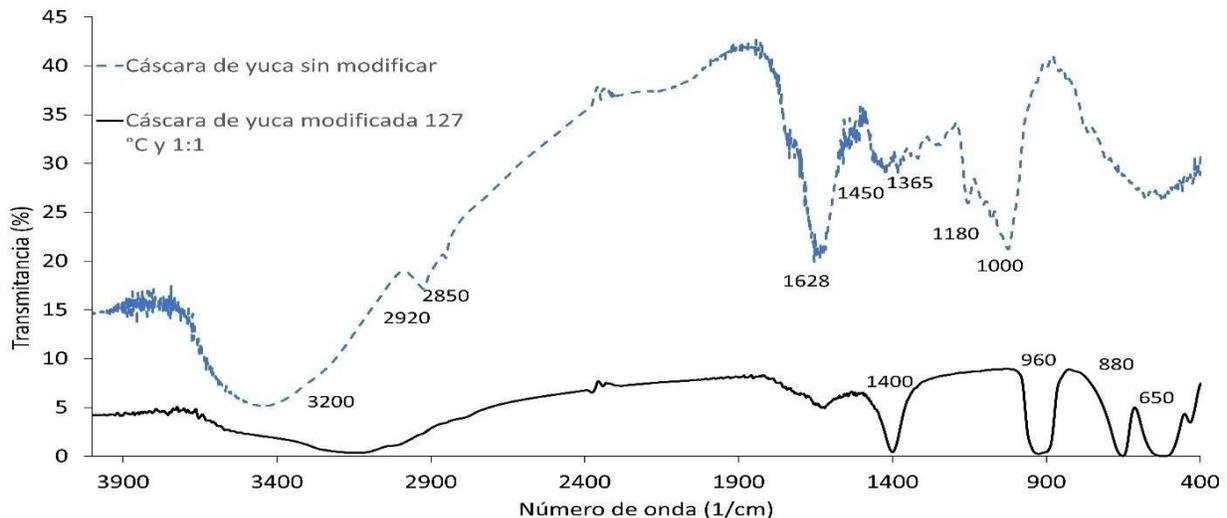


Figura 2. Espectro FTIR de la cáscara de yuca y cáscara de yuca modificada a 127°C y relación biomasa:ácido 1:1. Fuente: propia.

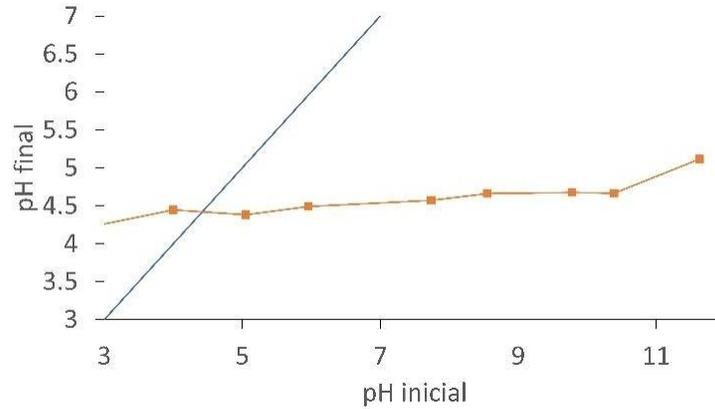


Figura 3. Cálculo del punto de carga cero de la cáscara de yuca modificada. Fuente: propia

3.5. Cinética de adsorción

En la Figura 4 se muestran la adsorción de los colorantes violeta de metilo y azul brillante en función del tiempo. Se puede notar que después de un tiempo, tanto el porcentaje de remoción como la capacidad de adsorción permanecen prácticamente constantes; a este punto se le denomina punto de equilibrio, el cual indica el

tiempo al que se ha alcanzado la capacidad máxima de adsorción.

Se puede evidenciar que el equilibrio en la remoción con el colorante violeta de metilo se alcanza a los 330 min, llegando a valores cercanos a lo 98 % de remoción y 0.0249 mmol/g (9.810 mg/g) de capacidad de adsorción. Cabe anotar que a partir de los 45 min ya se

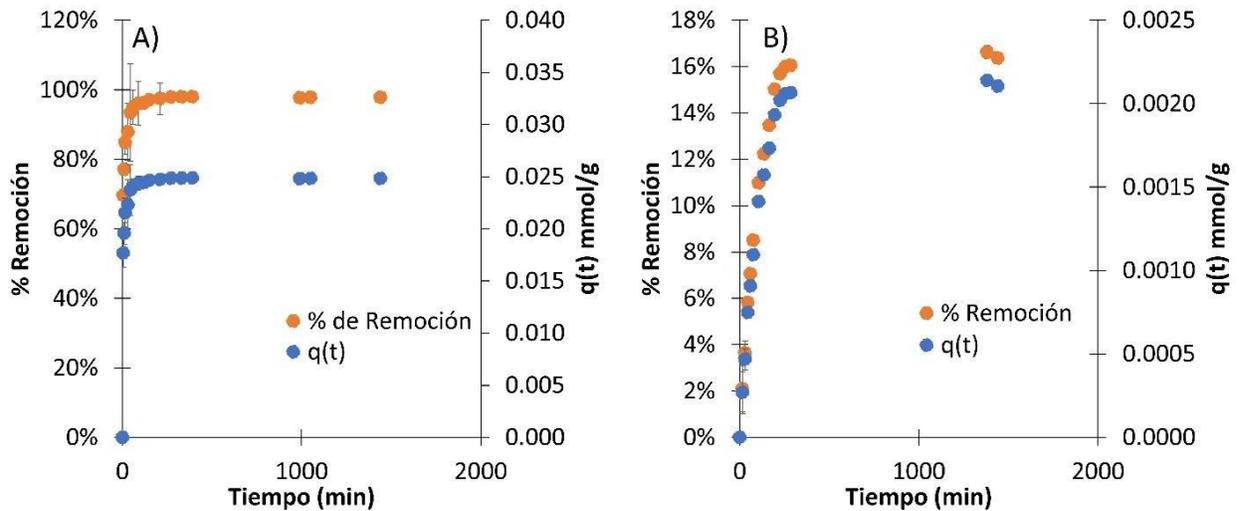


Figura 4. Cinética de adsorción de colorantes usando cáscara de yuca modificada con H_3PO_4 con relación biomasa:ácido de 1:1 a 127 °C, dosis de biomasa: 10 g/L, Temperatura: 25°C A) Violeta de metilo, Concentración inicial: 100 mg/L, B) azul brillante, pH:2.1, Concentración inicial: 102 mg/L. Fuente: propia

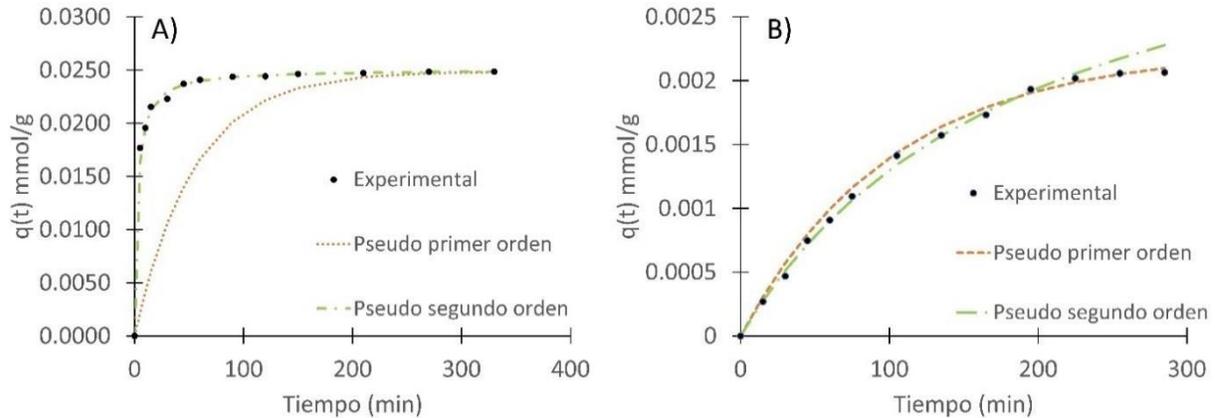


Figura 5. Ajustes de modelos cinéticos para la adsorción de colorantes en cáscara de yuca modificada con H_3PO_4 en relación biomasa: ácido de 1:1 a 127 °C, dosis de biomasa: 10 g/L, Temperatura: 25°C, A) violeta de metilo, B) Azul brillante, pH 2.1. Fuente: propia

obtienen remociones superiores al 93 % y después de 150 min superiores al 97 %, lo que significa un buen rendimiento en menor cantidad de tiempo. Por el contrario, los valores obtenidos con el azul brillante no son muy buenos, ya que se obtuvieron valores inferiores al 17% en cuanto a porcentaje de remoción y una capacidad máxima de remoción de 0.00214 mmol/g (1.70 mg/g) en 23 horas, la cual es 10 veces inferior a la obtenida en la remoción del violeta de metilo.

3.6. Ajustes a los modelos cinéticos de adsorción

En la Figura 5 se reflejan los datos experimentales ajustados a los modelos cinéticos de adsorción de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden. Se puede evidenciar que para ambos casos se obtiene un mejor ajuste en el modelo de Pseudo segundo orden. Esto indica que la adsorción química controla el proceso, lo que implica que estén actuando fuerzas de atracción debido al intercambio de electrones entre la cáscara de yuca modificada y el colorante ⁽¹²⁾.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros calculados para cada modelo cinético y el ajuste de cada uno de ellos a los datos experimentales. Los coeficientes de correlación muestran que el

modelo de pseudo primer orden ajusta mejor para la adsorción de azul brillante, sugiriendo un proceso de adsorción física, mientras que el modelo de pseudo segundo orden ajusta mejor los datos de la adsorción de violeta de metilo, sugiriendo en este caso una adsorción más fuerte, de tipo químico. Estos resultados contrastan con los reportados en otras investigaciones, donde se utilizaron borra de café y corteza de naranja para remover azul brillante, obteniéndose un mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden ⁽⁵⁾. En el caso de la adsorción de violeta de metilo sobre carbón activado a partir de cáscara de coco ⁽³³⁾, los resultados concuerdan con los obtenidos en nuestro trabajo, observándose un mejor ajuste utilizando el modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 3. Parámetros del ajuste a los modelos cinéticos

Modelo	Colorante	q_{eq} (mmol/g)	K (min^{-1})	R^2
Pseudo primer orden	Violeta de metilo	0.0249	0.0184	0.9098
	Azul brillante	0.00224	0.00981	0.9908
Pseudo segundo orden	Violeta de metilo	0.0251	14.8	0.9999
	Azul brillante	0.00384	1.33	0.9815

Fuente: propia

3.7. Isotermas de adsorción

En la Tabla 4 se observan los parámetros obtenidos para cada modelo de isoterma de adsorción y el coeficiente de correlación obtenido en cada caso. Se aprecia que el mejor ajuste se obtiene aplicando la isoterma de Freundlich, lo que sugiere la formación de varias capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente después de haberse formado la primera capa ⁽¹²⁾; resultados similares, se obtuvieron en investigación realizada por Aljeboree, donde se ajustaron los datos experimentales de equilibrio a los modelos de Temkin, Langmuir y Freundlich, obteniendo con este último modelo los mejores resultados ⁽³³⁾. La variable n_f nos indica la favorabilidad de la adsorción: para valores de $n_f < 1$ la adsorción es desfavorable, para $n_f = 1$ la adsorción es lineal, mientras que para $n_f > 1$ la adsorción se considera favorable ⁽¹⁴⁾. De lo anterior se puede concluir que para cada colorante la adsorción es favorable y dicha favorabilidad aumenta a medida que se incrementa la temperatura.

Cabe resaltar que también se obtiene un buen ajuste a los datos experimentales con la isoterma de Langmuir, ya que los valores de R^2 son superiores a 0.9289 en la remoción del azul brillante y 0.9756 para el violeta de metilo; además en el caso de la remoción del violeta de metilo a 25 y 30 °C se obtiene un mejor ajuste usando este modelo de isoterma. El buen ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir muestra que cualquiera de los dos puede utilizarse para describir los resultados de las isotermas de adsorción ⁽³⁴⁾.

En la Figura 6 y 7 se observa el ajuste de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin a la curva experimental en la adsorción de cada colorante. En ellas se puede constatar la cercanía de cada uno de los modelos a los datos experimentales, confirmando además el ajuste que se obtuvo con cada uno ellos.

3.8. Parámetros termodinámicos

De la Figura 8 se obtuvieron los valores de la constante de Langmuir necesarios para

Tabla 4. Parámetros de los modelos de adsorción

Violeta de metilo				
Temperatura (°C)	25	30	35	40
Langmuir				
Q_0 (mmol/g)	0.0629	0.0616	0.0272	0.0243
K_L (L/mmol)	99.0	118.3	540.8	860.3
R^2	0.9981	0.9965	0.9761	0.9746
Freundlich				
K_F (mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1.79	1.86	0.682	0.517
n_f	1.20	1.22	1.58	1.74
R^2	0.9978	0.9931	0.9907	0.991
Temkin				
$b_t \times 10^{-6}$ (g J/mol ²)	0.24788	0.25433	0.33978	0.38175

K_t (L/mmol)	1652	1916	3775	5551
R^2	0.9383	0.9437	0.906	0.902
Azul brillante				
Langmuir				
Q_0 (mmol/g)	0.00259	0.00244	0.00246	0.00251
K_L (L/mmol)	21.55	29.10	34.62	44.61
R^2	0.9748	0.982	0.9764	0.9289
Freundlich				
K_F (mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	0.00660	0.00580	0.00570	0.00560
n_f	1.84	2.09	2.24	2.45
R^2	0.9768	0.9946	0.999	0.964
Temkin				
$b_t \times 10^{-6}$ (g J/mol ²)	3624	3982	4073	4120
K_t (L/mmol)	146	196	233	307
R^2	0.9353	0.9674	0.9804	0.9454

Fuente: propia

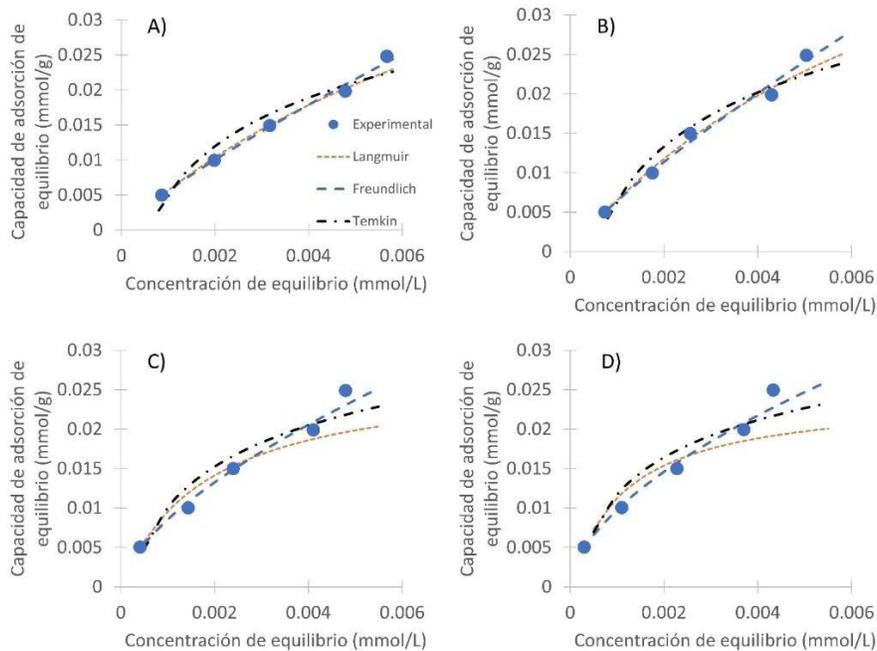


Figura 6. Representación de los modelos de isotermas ajustados a las temperaturas a. 25 °C, b. 30 °C, c. 35 °C y d. 40 °C para la remoción de violeta de metilo en cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico. Dosis de biomasa: 10 g/L, Temperatura: 25°C. Fuente: propia

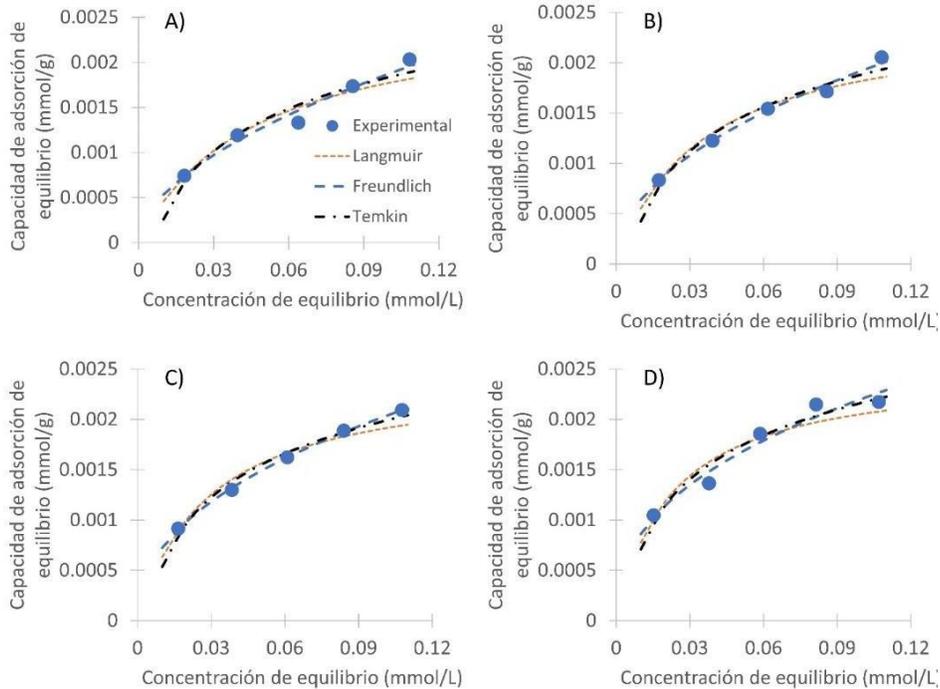


Figura 7. Representación de los modelos de isotermas ajustados a las temperaturas a. 25 °C, b. 30 °C, c. 35 °C y d. 40 °C para la remoción de azul brillante en cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico. Dosis de biomasa: 10 g/L, Temperatura: 25°C, pH: 2.1. Fuente: propia

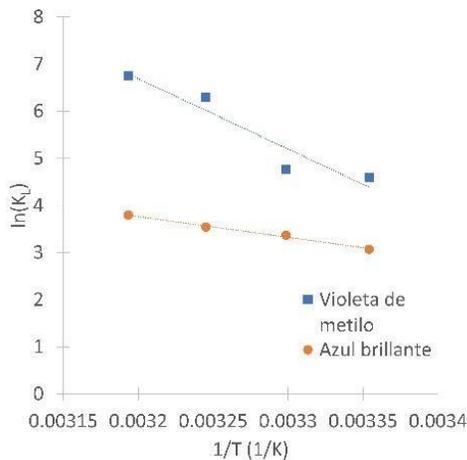


Figura 8. Diagrama de van't Hoff para la adsorción de a) violeta de metilo y b) azul brillante sobre cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico. Fuente: propia

determinar los parámetros de entropía y entalpía del proceso de adsorción de los colorantes violeta de metilo y azul brillante, mientras que los valores

de energía libre de Gibbs se calculan usando la Ec.11. Los resultados se pueden observar en la Tabla 5. Para ambos colorantes, los valores de energía libre de Gibbs fueron negativos, lo que significa que el proceso es espontáneo, además se puede observar que los valores de ΔG disminuyen a medida que aumenta la temperatura indicando que la espontaneidad se ve favorecida.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos de la adsorción de violeta de metilo y azul brillante sobre cáscara de yuca.

Violeta de metilo				
T (K)	K_L (L/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (J/mol)
298	98.97	-10.89		
303	118.27	-13.15		
308	540.75	-15.42	0.43	1.24
313	860.33	-17.68		
Azul brillante				

T (K)	K_L (L/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔH (J/mol)
298	21.6	-7.66		
303	29.1	-8.40	0.15	36.6
308	34.6	-9.14		
313	44.6	-9.88		

Fuente: propia

Los valores positivos de la entalpía indica que la adsorción de ambos colorantes sobre la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico es un proceso endotérmico, y que es favorable para la adsorción el aumento de la temperatura, obteniéndose mayores valores de porcentajes de remoción y capacidad de adsorción, lo que concuerda con lo reportado por Aljeboree *et al.*⁽³³⁾, donde se utiliza cáscara de coco para remover violeta de metilo. Generalmente, la magnitud del cambio de la entalpía estándar para la adsorción física está en el rango de los 0 kJ/mol a 20 kJ/mol, mientras que la quimisorción está en el rango de los 80-200 kJ/mol; de 20 kJ/mol a 80 kJ/mol existe tanto la adsorción física como la química^(23,24). En este trabajo, para el violeta de metilo se observa un valor de 124 kJ/mol indicando que se da un proceso de quimisorción; por otro lado, para el azul brillante el valor del cambio de entalpía fue de 36.6 kJ/mol, indicando que coexisten tanto la fisisorción como la quimisorción.

Por otro lado, el valor positivo de ΔS obtenido en las pruebas de adsorción del violeta de metilo y azul brillante, refleja la afinidad del adsorbente por el colorante en solución y algunos cambios estructurales en el adsorbato, adsorbente y el solvente, lo que favorece la adsorción.

4. Conclusiones

En este trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de la cáscara de yuca modificada con ácido fosfórico en la remoción de los colorantes violeta de metilo y azul brillante. Se encontró que para el violeta de metilo se presenta una buena

adsorción, ya que se alcanzan valores cercanos al 98 % de remoción con una capacidad máxima de adsorción de 0.0249 mmol/g en 285 min. Por otro lado, el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción que se presentan con el azul brillante son muy bajas, logrando valores de tan sólo 17 % y 0.00214 mmol/g alcanzando el equilibrio en 330 min, indicando que para este caso no es favorable utilizar cáscara de yuca modificada con H_3PO_4 para remover este colorante.

El punto de carga cero de la cáscara de yuca modificada fue de 4.38, lo que indica que la superficie de la cáscara de yuca a este pH adquiere carga neutra. Debido a esto, al ser el azul brillante un colorante de naturaleza aniónica, se hizo necesario modificar el pH de la solución a 2.1 por debajo del punto de carga cero; de esta forma, superficie de la cáscara se cargó positivamente y se pudo remover un poco de este colorante. Sin embargo, la remoción de azul brillante fue muy baja (17 %); ya que al parecer la cantidad de cargas positivas en la superficie de la cáscara de yuca modificada no fue suficiente.

Se encontró que la cáscara de yuca modificada con relación biomasa/ácido de 1:1 a 127 °C presenta el mejor comportamiento en la remoción del azul de metileno obteniéndose valores cercanos 99.95 % de porcentaje de remoción. Además, se observó que no es necesario aumentar la cantidad de ácido fosfórico utilizado en la modificación para aumentar la remoción, ya que se obtienen valores muy cercanos al anterior por lo que no se justifica un mayor consumo de este reactivo.

Se evidencia que, para la remoción de ambos colorantes, la isoterma de Freundlich presenta un mejor ajuste a los datos experimentales a diferentes temperaturas con un R^2 varía entre 0.9910 a 0.9978 para el violeta de metilo y 0.9640 a 0.9990 para el azul brillante. Además, los valores de n_f indican que los procesos son favorables y dicha favorabilidad aumenta a

medida que se incrementa la temperatura de 25 a 40 °C, ya que el valor de n_f para el violeta de metilo pasa de 1.2 a 1.74 y para el azul brillante de 1.84 a 2.45.

Los valores de energía libre de Gibbs fueron negativos para la adsorción del violeta de metilo y el azul brillante, lo que significa que el proceso es espontáneo y se favorece al aumentar la temperatura. Los valores positivos de la entalpía indican que ambos procesos son de naturaleza endotérmica, además se confirma el predominio de la adsorción química ya que los valores obtenidos están por encima de 20 kJ/mol. Los valores positivos del cambio de entropía, indica la probabilidad de que se presente reversibilidad en el proceso.

5. Referencias

- (1) Ríos N. Eliminación de colorantes de soluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Rev Iberoamericana Polím.* 2013;14(5):256–63.
- (2) Hynes NRJ, Kumar JS, Kamyab H, Sujana JAJ, Al-Khashman OA, Kuslu Y, et al. Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review. *J Cleaner Prod.* 2020 Nov 1;272:122636. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.12.2636>
- (3) Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci Total Environ.* 2020 May 15;717:137222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- (4) Riaño N. Degradación del cristal violeta presente en aguas residuales mediante la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno a partir de óxidos de Mn-Cu a condiciones moderadas [Trabajo de grado en Internet]. Bogotá: Universidad de América; 2018. Disponible en: <http://52.0.229.99/handle/20.500.11839/6963>
- (5) Torres A, Vanegas G. Evaluación de la capacidad de adsorción de la corteza de naranja, bagazo de caña de azúcar y borra de café para la remoción del colorante azul brillante FCF [Trabajo de grado en Internet]. Bogotá: Universidad Distrital Francisco José de Caldas; 2018. Disponible en: <https://repository.udistrital.edu.co/handle/11349/14019>
- (6) Fernandez J, Henao L, Pedroza A, Quevedo B. Inmovilización de hongos ligninolíticos para la remoción del colorante reactivo 5. *Rev Col Biotecnol.* 2009;11(1):59–72.
- (7) Aranda M, Valladare M. Remoción de colorantes en agua aplicando materiales de origen natural como adsorbentes. *Rev Latinoamer Ambiente Cien.* 2018;9(21):563–75.
- (8) Georjin J, de O. Salomón YL, Franco DSP, Netto MS, Piccilli DGA, Foletto EL, et al. Successful adsorption of bright blue and methylene blue on modified pods of *Caesalpinia echinata* in discontinuous system. *Environ Sci Poll Res.* 2021 Feb 15;28(7). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11210-3>
- (9) Astuti W, Chafidz A, Wahyuni E, Prasetya A, Bendiyasa M, Abasaeed A. Methyl violet dye removal using coal fly ash (CFA) as a dual sites adsorbent. *J Environ Chem Eng.* 2019;7(5):103262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103262>

- (10) Lavado C, Sun R, Castro T. Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Rev Soc Quím Perú*. 2020;86(3):231–45. DOI: <http://dx.doi.org/10.37761/rsqp.v86i3.297>
- (11) Albis Arrieta AR, López Rangel AJ, Romero Castilla MC. Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid. *Prospectiva*. 2017 Jul 6;15(2):60–73. DOI: <https://doi.org/10.15665/rp.v15i2.777>
- (12) Albis A, Martínez J, Severiche M, Garcia J. Remoción de plomo de soluciones acuosas usando cáscara de yuca modificada con ácido cítrico. *Avances Inv Ing*. 2016 Dec 1;13(2):1–11. DOI: <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.2.254>
- (13) Fonseca J, Albis A, Montenegro AR. Evaluation of zinc adsorption using cassava peels (*Manihot esculenta*) modified with citric acid. *Contemp Eng Sci*. 2018;11(72). DOI: <https://doi.org/10.12988/ces.2018.87364>
- (14) Albis Arrieta A, Llanos Reales H, Galeano Gil J, García Moreno D. Adsorción de azul de metileno utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada químicamente con ácido oxálico. *Rev ION*. 2019 Jan 30;31(2):99–110.
- (15) Albis Arrieta AR, Martínez J, Santiago P. Removal of zinc (II) from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*): column experiments. *Prospectiva*. 2017 Feb 22;15(1):16–28. DOI: <https://doi.org/10.15665/rp.v15i1.773>
- (16) Albis A, Arzuza S, Mosquera A. Remoción de Mercurio (II) en solución acuosa usando residuo industrial de yuca (*Manihot esculenta*). *Prospectiva*. 2019;17(2):33–9. DOI: <https://doi.org/10.15665/rp.v17i2.1951>
- (17) Vesga J, Romero E. Remoción de colorantes azul brillante y violeta de metilo de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico [Trabajo de grado]. Puerto Colombia: Universidad del Atlántico; 2020.
- (18) Reyes E, Robles A. Bioadsorción de azul directo 86 en solución acuosa por biomasa inmovilizada de *Chlorella* sp. y cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) pretratada [Trabajo de grado]. Barranquilla: Universidad del Atlántico; 2016.
- (19) Amaringo F. Determinación del punto de carga cero y el punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Rev Inv Agraria Ambiental*. 2013;4(2):27–36.
- (20) Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem Eng Res Design*. 2016 May;109:495–504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- (21) Hall K, Eagleton L, Acrivos A, Vermeulen T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind Eng Chem Fundamen*. 1966;5(2):212–23.
- (22) Freundlich HM. Acerca de la adsorción en solución. *Z Phys Chem*. 1906;57:385–471.
- (23) McKay G. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater. Hong Kong: CRC Press; 1995. 100 p.
- (24) Penedo M, Michel E, Vendrell F, Salas D. Adsorción de níquel y cobalto sobre

- carbón activado de cáscara de coco. *Tecnol Quím.* 2015;35(1):110–24.
- (25) Castellar G, Mendoza E, Angulo E. Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca. *Rev MVZ Córdoba.* 2019;24(2):7231–8. DOI: <https://doi.org/10.21897/rmvz.1700>
- (26) Subbaiah M v, Kim D -s. Adsorption of methyl orange form aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic. *Ecotoxicol Environ Safety.* 2016;128:109–17. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.016>
- (27) Thitame P, Shukla SR. Adsorptive removal of reactive dyes form aqueous solution using activated carbon synthesized from waste biomass materials. *Int J Environ Sci Technol.* 2016;13(2):561–70. DOI: [10.1007/s13762-015-0901-3](https://doi.org/10.1007/s13762-015-0901-3)
- (28) Aryal M, Liakopoulou-Kyriakides M. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on phosphate biosorption from aqueous solutions by Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass: Common ion effect. *Coll Surf A: Physicochem Eng Aspects.* 2011 Aug;387(1–3):43–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.019>
- (29) Liu Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *J Chem Eng.* 2009;54(7):1981–5. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc800661q>
- (30) Anastopoulos L, Kyzas GZ. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *J Mol Liq.* 2016;218:174–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>
- (31) Scheufele FB, Módenes AN, Borba CE, Ribeiro C, Espinoza-Quiñones FR, Bergamasco R, et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chem Eng J.* 2016 Jan;284:1328–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085>
- (32) Socrates G. *Infrared and Raman Characteristic group frequencies: Tables and Charts.* New York: John Wiley and Sons; 2004. 235 p.
- (33) Daasch L, Smith C. *Infrared spectra of phosphorus compounds.* *Anal Chem.* 1951;23(6):853–68.
- (34) Guo Y, Rockstraw DA. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous Mesoporous Mat.* 2007;100(1–3):13–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.006>
- (35) Aljeboree AM, Alkaim AF, Al-Dujaili AH. Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon. *Desalination Water Treat.* 2015 Mar 27;53(13):3656–67. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.877854>
- (36) Hincapié Mejía G, Cardona Cuervo S, Ríos LA. Absorption thermodynamic study of azoic dye with by means of a lignocellulosic waste in aqueous medium. *Ing Desarrollo.* 2018 Jan 1;36(1):97–118. DOI: <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10941>