

## ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REMOCIÓN DE LOS IONES Cd(II) EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE LA CÁSCARA DE NARANJA

Adolfo La Rosa-Toro G<sup>\*a</sup>, Andy A. Cardenas Riojas<sup>a</sup>, Sandy L. Calderon Zavaleta<sup>a,b</sup>,  
Ulises Quiroz Aguinaga<sup>a,c</sup>, Golfer Muedas Taipe<sup>a</sup>

### RESUMEN

El aprovechamiento de desechos vegetales para la obtención de carbón activado se ha empleado en los últimos años para la remoción de contaminantes metálicos pesados en aguas. Por ello, este estudio presenta la obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja (CACN) reciclada, sintetizado por dos procesos de activación y luego tratamiento térmico, para la remoción de iones cadmio, Cd(II), debido a su toxicidad alta. Las caracterizaciones por espectroscopía Raman y FTIR, indicaron la presencia de los grupos funcionales característicos del carbón. La evaluación del área superficial calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), arrojó un área superficial específica de 154,96 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y una distribución de tamaño de poro de 6,70 nm y 12,39 nm calculada por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda). El proceso de remoción en diferentes electrólitos soportes, se evaluó por el método electroquímico de voltamperometría de onda cuadrada (VOC), obteniéndose como electrólito óptimo para la remoción 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl. Además, el estudio del proceso cinético llevado a cabo en un tiempo de 6 horas, alcanzó una capacidad de remoción (qe) de Cd(II) de 7,52 g.g<sup>-1</sup> y un porcentaje de remoción (%R) de 60%. Este estudio establece que el proceso de adsorción del Cd(II) por el CACN, sigue un modelo de pseudo primer orden, representado por  $\text{Log}(q_{\text{max}} - qt) = 0,94 - 0,0024t$  con  $r^2 = 0,9134$ .

**Palabras clave:** remoción, carbón activado, cáscara de naranja, iones Cd(II), electroquímica.

<sup>\*a</sup> Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú. E-mail: toro@uni.edu.pe.

<sup>b</sup> Laboratorio Multifunción 1, Departamento de Ciencias, Universidad Privada del Norte, Av. Guardia Peruana 890, Chorrillos, Lima, Perú.

<sup>c</sup> Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Instituto Superior Tecnológico - TECSUP, Av. Cascanueces 2221, Santa Anita, Lima, Perú.

## ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE REMOVAL OF Cd(II) IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM ORANGE PEEL

### ABSTRACT

The use of vegetable waste to obtain activated carbon has been used in recent years for the removal of heavy metal contaminants in water. For this reason, this study presents the obtaining of activated carbon from recycled orange peel (OPAC), synthesized by two activation processes and then thermal treatment, for the removal of cadmium ions, Cd(II), due to its high toxicity. Characterizations by Raman and FT-IR spectroscopy indicated the presence of characteristic functional groups of carbon. The evaluation of the surface area calculated by the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method, yielded a specific surface area of 154,96 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and a pore size distribution of 6,70 nm and 12,39 nm calculated by the BJH method (Barrett-Joyner-Halenda). The removal process in different supporting electrolytes was evaluated by the electrochemical method of square wave voltammetry (SWV), obtaining 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl as the optimal electrolyte for removal. In addition, the study of the kinetic process carried out in a time of 6 hours, reached a removal capacity (q<sub>e</sub>) of Cd(II) of 7,52 g.g<sup>-1</sup> and a removal percentage (%R) of 60%. This study establishes that the Cd(II) adsorption process by OPAC follows a pseudo first order model, represented by  $\text{Log}(q_{\text{max}} - q_t) = 0,94 - 0,0024t$  with  $r^2 = 0,9134$

**Key words:** removal, activated carbon, orange peel, Cd(II) ions, electrochemistry.

### INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se consideran tóxicos para el medio ambiente, siendo uno de estos el ion cadmio, Cd(II), el cual es altamente tóxico, encontrándose en muchos casos en aguas de ríos y en el agua potable<sup>1</sup>. El Cd(II) es producido principalmente a partir de diversas actividades y fuentes, como desechos industriales, quema de carbón o petróleo, industrias de metales, baterías, fabricación de pintura y actividades de eliminación de desechos, produciendo un gran problema a la salud de las poblaciones aledañas<sup>2</sup>. Por este motivo, se han desarrollado varios métodos para eliminar los iones de metales pesados del agua, como el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la precipitación, la cementación y la adsorción<sup>3,4</sup>.

La adsorción se considera un método eficaz, eficiente y económico empleando carbón activado (CA)<sup>5</sup>. El CA es un adsorbente ampliamente utilizado, debido a su estructura porosa, que le proporciona una gran área superficial. Sin embargo, el alto costo del CA ha llevado al desarrollo de nuevos materiales eco-amigables con características similares pero con menores costos<sup>6</sup>, como lo son los CA obtenidos a partir de diferentes desechos de biomásas, como desechos agrícolas<sup>7</sup>, cascarilla de arroz<sup>8</sup>, semillas<sup>9</sup>, cáscaras de frutas, entre otros.

Existen diversos métodos para el control y evaluación del Cd(II), como la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectrometría de absorción atómica

de llama (FAAS) y espectroscopia de emisión atómica (AES)<sup>10</sup>. Sin embargo, estas técnicas presentan instrumentos costosos, alto costo de mantenimiento, procedimientos operativos complejos. Una forma eficaz y eficiente para la determinación de iones metálicos es la voltamperometría de onda cuadrada (VOC) con la cual se detecta concentraciones bajas en el orden de nmol.L<sup>-1</sup>; Además, según estudios previos, en los últimos años se han empleado diversos materiales eco-amigables (carbón activado proveniente de un desecho vegetal) en técnicas electroquímicas. Este uso se debe a su gran estabilidad y su bajo costo. La técnica de VOC se complementará con el proceso de adsorción para la cuantificación de iones cadmio(II) en aguas contaminadas<sup>11,12</sup>.

Por esta razón, en este artículo se preparó carbón activado a partir del desecho: cáscara de naranja (CACN) y se evaluó su proceso de remoción de Cd(II) en aguas; el cual se cuantificó mediante la técnica electroquímica de voltamperometría de onda cuadrada.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Reactivos y soluciones

Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura (resistividad  $\geq 18,2$  M $\Omega$ .cm a 25 °C) obtenida de un sistema de purificación Milli-Q (Millipore). La sal de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O se obtuvo de Sigma-Aldrich. Se preparó una solución madre de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> en 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. Se prepararon los electrolitos de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, tampón acetato, tampón Britton Robinson (TBR), tampón fosfato, KCl, NaCl, KOH, ácido acético, los cuales fueron adquiridos de Merck.

### 2.2. Síntesis del carbón activado a partir de la cáscara de naranja

La cáscara de naranja se cortó en trozos pequeños y se enjuagaron varias veces con agua ultrapura. Los trozos se secaron en una estufa a 100 °C durante 8 h para su posterior pulverización. Luego se pesó 60 g de polvo de cáscara de naranja y se mezcló con 15 g de ácido fosfórico en 100 mL de agua ultrapura; la mezcla resultante se llevó en una autoclave de acero inoxidable para su tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 2 h. A continuación, la muestra se lavó hasta pH 7, luego se secó a 60 °C durante 24 h. El sólido obtenido se mezcló con 5 mol.L<sup>-1</sup> de KOH a temperatura ambiente durante 24 h, se filtró y el sólido se secó en la estufa a 60 °C durante 48 h. El proceso de carbonización se llevó a cabo en un horno tubular bajo un flujo de gas nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta 800 °C durante 4 h. La muestra carbonizada se enjuagó con agua ultrapura hasta pH 7 y luego se secó a 100 °C por 24 h; y finalmente se obtuvo carbón activado a partir de la cáscara de naranja (CACN)<sup>13,14,15</sup>, la secuencia del proceso de síntesis se indica en la figura 1.

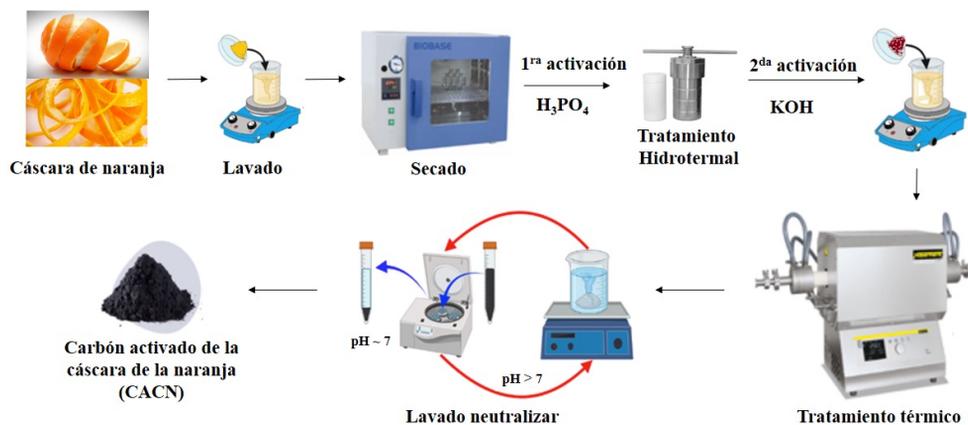


Figure 1. Esquema de la síntesis del carbón activado a partir de la cáscara de naranja.

### 2.3. Caracterización fisicoquímica del CACN

El análisis fisicoquímico del carbón activado a partir de cáscara de naranja (CACN) fue realizado utilizando un espectroscopio Raman Horiba Scientific y el FTIR Shimadzu IR prestige-21 para análisis vibracional de los grupos funcionales presentes. El análisis de la superficie BET fue realizado en un Micromeritics – Gemini VII 2390.

### 2.4. Evaluación de la remoción por métodos electroquímicos

El proceso de remoción se corroboró mediante las mediciones electroquímicas de voltamperometría de onda cuadrada (VOC) empleando un potenciostato-galvanostato PGSTAT204 Autolab (Eco-Chemie, Países Bajos) utilizando el software Nova. Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica de vidrio con una configuración de tres electrodos. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de  $Ag/AgCl$  ( $3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$ ) como electrodo de referencia y un electrodo de pasta de carbón como electrodo de trabajo.

La evaluación electroquímica se realizó en diferentes electrólitos de soporte como  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , tampón acetato, tampón Britton Robinson, tampón fosfato, ácido acético,  $KCl$ ,  $KOH$  y  $NaCl$ , y en presencia de  $Cd^{2+} 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para la obtención del electrólito óptimo y luego se obtuvo el tiempo óptimo para la remoción del  $Cd^{2+}$  mediante el CACN.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización fisicoquímica del CACN

El carbón activado sintetizado CACN y la cáscara de naranja se caracterizaron por espectroscopía Raman (figura 2a). En el espectro presentado se resaltan dos bandas, la banda D presente en  $1350\text{ cm}^{-1}$  que nos indica el desorden proveniente del carbón amorfo y cualquier defecto presente, lo cual demuestra que el carbón sintetizado está activado; además la banda G presente en  $1607\text{ cm}^{-1}$  es generado a partir de vibraciones de enlaces carbono-carbono debido a la alta grafitización. Adicionalmente, la ausencia de la banda  $G'$  de segundo orden armónico en aproximadamente  $2690\text{ cm}^{-1}$ , es debido al débil grado de perfección de la red cristalina justificado por el grado de desorden que poseen los carbones porosos. El análisis FTIR se muestra en la figura 2b. En el espectro presenta las vibraciones características de los anillos aromáticos del tipo  $\text{C}=\text{C}$  correspondientes a las vibraciones en  $1591$  y  $1461\text{ cm}^{-1}$ , además se encuentra presente el enlace  $\text{C}-\text{O}$  en  $989\text{ cm}^{-1}$ , y los enlaces  $\text{C}-\text{H}$  en  $869\text{ cm}^{-1}$  <sup>14,16</sup>.

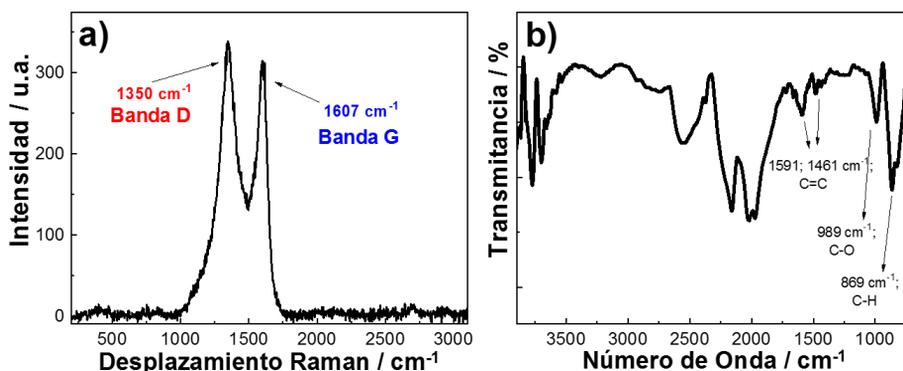


Figura 2. Análisis fisicoquímico del carbón activado por a) Espectroscopia Raman, laser 532 nm y potencia 10% y b) FTIR.

La figura 3 muestra la isoterma típica de adsorción-desorción de nitrógeno y su correspondiente distribución de tamaños de los poros presente en el carbón activado sintetizado. La isoterma obtenida es del tipo II (de acuerdo con la nomenclatura IUPAC), característica de los procesos de adsorción en sólidos porosos con presencia de mesoporos grandes o macroporos (figura 3a). El área superficial específica del carbón activado fue calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Los resultados arrojaron que el carbón activado presenta un área superficial específica de  $154,96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y una distribución de tamaño de poro de  $6,70\text{ nm}$  y  $12,39\text{ nm}$  calculada por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (figura 3b) <sup>15,16</sup>.

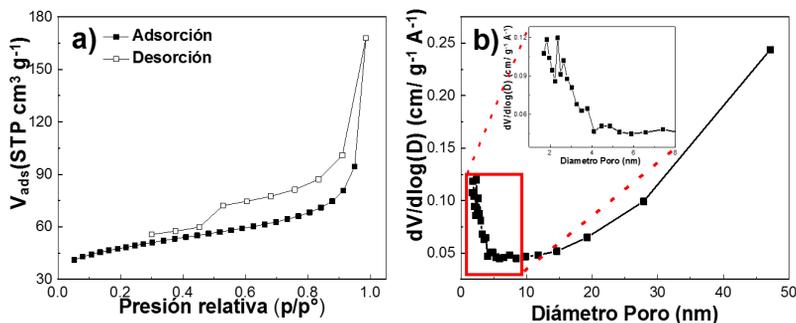


Figura 3. Análisis superficial de carbón activado. a) Isotherma de adsorción-desorción por el método BET y b) Distribución del tamaño del poro por el método BJH.

### 3.2. Evaluación electroquímica de la remoción de los iones Cd(II)

Para evaluar el proceso de remoción del Cd(II) se empleó la técnica electroquímica voltamperometría de onda cuadrada (VOC), mediante el análisis de las alturas de corriente del proceso de oxidación del cadmio (reacción 1). Primero fueron evaluados los diferentes electrolitos soportes mencionados a continuación: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tampón acetato, tampón Britton Robinson, tampón fosfato, ácido acético, KCl, KOH y NaCl. Este análisis se realizó debido a que la presencia y naturaleza química de los electrolitos puede producir cambios en el proceso de óxido-reducción de los iones cadmio lo cual significa una mayor cantidad de iones adsorbidos en la superficie del electrodo de pasta de carbón. Los resultados se muestran en la figura 4a, en donde se identificó el pico máximo para el proceso de oxidación del cadmio a un potencial de -0,75 V. Asimismo, en la figura 4b se observa el efecto de los electrolitos, comprendidas en diferentes valores de pH, durante la detección de Cd<sup>2+</sup>. Los resultados muestran que el uso del electrolito 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl (pH ~ 1) permite obtener una mayor señal de corriente de oxidación del cadmio lo cual contribuye al aumento de la sensibilidad del sensor de pasta de carbón y al mismo tiempo nos permite inferir que el proceso de adsorción de iones sobre una superficie carbonosa se ve favorecido en medio de HCl (pH ~ 1) tomando en cuenta las consideraciones teóricas del mecanismo y proceso de detección de iones metálicos por VOC<sup>17</sup>.



.... reacción 1

The effect of graphene, aloe and starch on melting temperatures (Tm) and heat of fusion

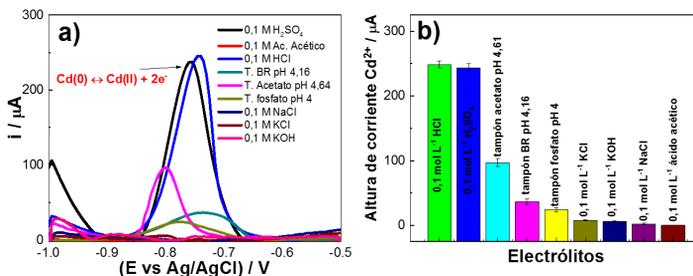


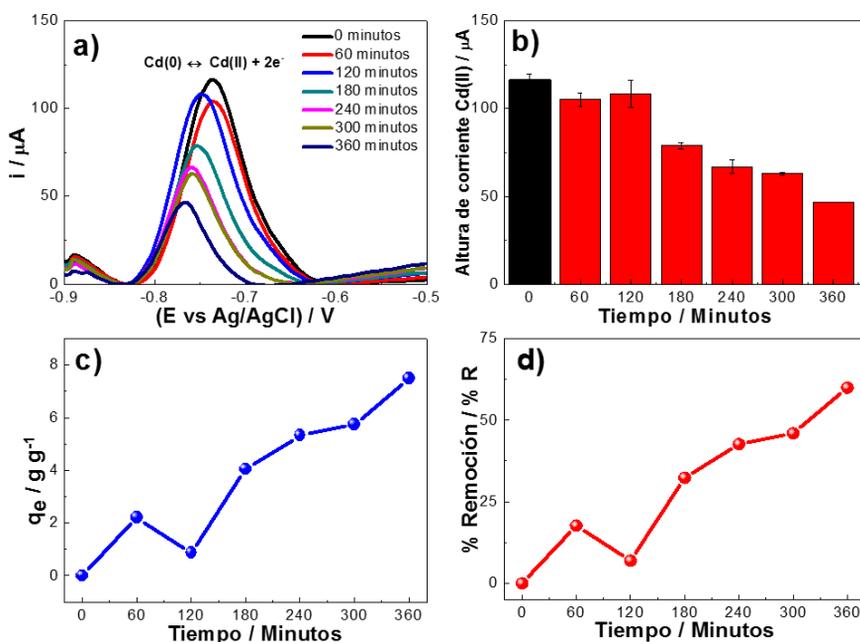
Figura 4. a) Análisis VOC de la oxidación Cd(II) en los diferentes electrolitos soportes, parámetros: frecuencia 10 Hz y amplitud 75 mV. b) Análisis de las alturas de corriente de la oxidación del Cd(II) en los diferentes electrolitos soportes.

Considerando los resultados anteriores, se procedió con el estudio de adsorción de  $\text{Cd(II)}$  en medio de  $\text{HCl}$  a diferentes intervalos de tiempo de 0, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Para determinar el equilibrio cinético y obtener la isoterma de adsorción, se aplicó VOC y se evaluaron las alturas de corrientes de oxidación del  $\text{Cd(II)}$  las cuales se indican en la figura 5a y 5b. Los resultados muestran que a un mayor tiempo de contacto entre el  $\text{Cd(II)}$  con el CACN, disminuye la altura de corriente de la señal de  $\text{Cd}$ ; lo que indica la efectiva remoción de  $\text{Cd(II)}$ . La capacidad de cantidad de  $\text{Cd(II)}$  retenido por el CACN y el porcentaje de adsorción representado por  $q_e$  y  $\%R$  se calcularon mediante las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad \dots \text{ecuación 1}$$

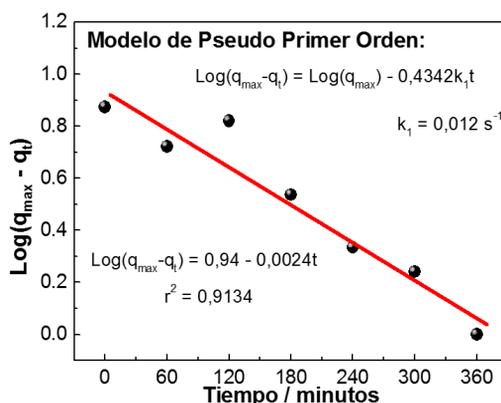
$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \dots \text{ecuación 2}$$

Dónde:  $C_i$  y  $C_f$  son la concentración inicial y final del  $\text{Cd(II)}$  en la solución ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) antes y después de la adsorción respectivamente,  $m$  es la masa del CACN (g), y  $V$  es el volumen de la solución (L). Los resultados del proceso de remoción se indican en la figura 5c y 5d. Se determinó una capacidad de remoción de  $7,52 \text{ g.g}^{-1}$  y un porcentaje de remoción del 60% de  $\text{Cd(II)}$ .



**Figura 5.** a) Análisis VOC de la oxidación  $\text{Cd(II)}$  en los diferentes intervalos de tiempo, parámetros: frecuencia 10 Hz y amplitud 75 mV. b) Análisis de las alturas de corriente de la oxidación del  $\text{Cd(II)}$ , empleando  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ . c) Evaluación de capacidad de remoción de  $\text{Cd(II)}$  y d) Porcentaje de remoción de (II).

El estudio nos presenta que el proceso de adsorción del Cd(II) por el CACN, sigue un modelo de pseudo primer orden indicado por la siguiente ecuación  $\text{Log}(q_{\text{max}} - q_t) = 0,94 - 0,0024t$  con  $r^2 = 0,9134$ , donde la etapa limitante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa del Cd(II) en la solución hacia superficie del carbón activado.



**Figure 6.** Análisis del modelo de pseudo primer orden de la remoción del Cd(II) mediante CACN.

## CONCLUSIONES

Se logró sintetizar carbón activado a partir de cáscara de naranja reciclada. En base a los resultados de caracterización por Raman, FTIR y BET se puede resaltar que el método de síntesis aplicado permitió la obtención de carbón activado con alta pureza y con características apropiadas para su uso como adsorbente. El estudio a partir de voltamperometría de onda cuadrada que evaluó el estado de oxidación del Cd(II) mediante la relación de alturas de corriente, permitió el estudio cinético para la remoción de Cd(II) en diferentes intervalos de tiempo con el ajuste a un modelo de pseudo primer orden. El porcentaje de remoción del CACN fue de 60% en un tiempo de 6 horas.

## AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú, por brindar los equipamientos e instalaciones. Los autores agradecen el apoyo financiero proporcionados por: Proyecto FC-F-5-2018 del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería y Proyectos de Investigación 2020 de la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ihsanullah, Al-Khaldi FA, Abusharkh B, Khaled M, Atieh MA, Nasser MS, et al. Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *J Mol Liq.* 2015; 204:255–263.
2. Mahmoud ME, Osman MM, Ahmed SB, Abdel-Fattah TM. Improved adsorptive removal of cadmium from water by hybrid chemically and biologically carbonaceous sorbents. *Chem Eng J.* 2011; 175: 84–94.
3. Kumar R, Chawla J, Kaur I. Removal of cadmium ion from wastewater by carbon-based nanosorbents: a review. *J Water Health.* 2015; 13: 18–33.
4. Satya A, Harimawan A, Haryani GS, Johir MdAH, Vigneswaran S, Kurniawan TA, et al. Integrated treatment of submerged membrane and adsorption using dried *Aphanothece* sp for removing cadmium from synthetic wastewater. *J Water Process Eng.* 2021; 41: 102022 doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102022.
5. Lo SF, Wang SY, Tsai MJ, Lin LD. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chem Eng Res Des.* 2012; 90: 1397–1406.
6. Ulmanu M, Marañón E, Fernández Y, Castrillón L, Anger I, Dumitriu D. Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents. *Water Air Soil Pollut.* 2003; 142: 357–373.
7. Ensuncho AE, Robles J, Carriazo JG. Adsorción del colorante amarillo anaranjado en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas. *Rev Soc. Quím Perú.* 2015; 81:135–147.
8. Naveda RA, Jorge PA, Flores L, Figueroa LV. Remoción de lignina en el pretratamiento de cascarilla de arroz por explosión con vapor. *Rev Soc Quím Perú.* 2019; 85:352–361.
9. Sun-Kou M, Obregón-Valencia D, Pinedo-Flores Á, Paredes-Doig AL, Aylas-Orejón J. Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas del aguaje. *Rev Soc Quím Perú.* 2014; 80:225–236.
10. Hai TL, Hung LC, Phuong TTB, Ha BTT, Nguyen BS, Hai TD, et al. Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchem J.* 2020; 153: 104456. doi: 10.1016/j.microc.2019.104456.
11. Liu H, Yu X, Chen H, Liu Y. Preparation of porous carbon-manganese dioxide nanocomposite for sensitive determination of cadmium ion. *Int J Electrochem Sci.* 2017; 12: 9736–9746.
12. Kokab T, Shah A, Nisar J, Khan AM, Khan SB, Shah AH. Tripeptide Derivative-Modified Glassy Carbon Electrode: A Novel Electrochemical Sensor for Sensitive and Selective Detection of Cd<sup>2+</sup> Ions. *Omega* 2020; 5 (17): 10123–10132.
13. Dhelipan M, Arunchander A, Sahu AK, Kalpana D. Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J Saudi Chem Soc.* 2017; 21: 487–494.

14. Wei Q, Chen Z, Cheng Y, Wang X, Yang X, Wang Z. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2019; 574:221–227.
15. Subramani K, Sudhan N, Karnan M, Sathish M. Orange Peel Derived Activated Carbon for Fabrication of High-Energy and High-Rate Supercapacitors. *ChemistrySelec.* 2017; 2(35): 11384–11392.
16. Xie Z, Guan W, Ji F, Song Z, Zhao Y. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. *J Chem.* 2014; 2014:491912. doi: 10.1155/2014/491912.
17. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2nd edition. Hoboken; Wiley; 2000.