

COMPARATIVE STUDY USING RAW AND TREATED CASSAVA AND LEMON RESIDUES IN THE REMOVAL OF NICKEL (II)

ESTUDIO COMPARATIVO DEL USO DE RESIDUOS DE MANDIOCA Y LIMÓN CRUDOS Y TRATADOS EN LA REMOCIÓN DE NÍQUEL (II)

Candelaria Tejada-Tovar¹, Diofanor Acevedo^{2*}, Angel Villabona-Ortiz¹, Nórída Pájaro-Gómez¹, María Otero¹

¹Research Group IDAB, Universidad de Cartagena. Cra. 6 #36-100, Cartagena-Colombia. ²Research Group IDAA, Universidad de Cartagena. Cra. 6 #36-100, Cartagena-Colombia (dacevedoc1@unicartagena.edu.co).

ABSTRACT

Increasing pollution of water bodies by heavy metals from different anthropogenic activities, mainly of industrial nature, generates a high level of danger due to accumulation. Within a given time, heavy metals reach high concentrations in living organisms, especially those around sites of discharge. The objective of this research was to evaluate the adsorption capacity of dried lemon (*Citrus limon*) and cassava (*Manihot esculenta* Crantz) peels, raw or treated with citric acid, to remove Ni (II) in synthetic aqueous solution with 100 mg L⁻¹ of metal. To assess adaptation and characterize these bio-adsorbents, biomasses were washed with distilled water. They were dried at 90 °C for 24 h and then ground in a mill. The modification of the cassava and lemon peels was carried out with 0.6 M citric acid; followed by adsorption and kinetic tests that were carried out in a discontinuous system. The biomaterials were characterized by chemical, elemental and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. We found that both biomasses are composed mostly of carbon and cellulose. The FTIR showed the presence of carboxyl, amino, carbonyl and hydroxyl functional groups, which intervene in the adsorption process. Lemon and cassava peels showed 95.8% adsorption capacity of Ni (II) ions, and 75.69% removal of the contaminants. The best adsorbent particle sizes were 0.5 mm for lemon, and 1 mm for cassava peel, the two biomasses at pH 6. The best fit of the experimental data was Freundlich's model and the pseudo-second-order model best described adsorption kinetics in the Ni (II) removal process. Treatment of the biomasses with citric acid did not render a significant improvement in metal removal. The best conditions

RESUMEN

La contaminación creciente de los cuerpos de agua por metales pesados de diferentes actividades antropogénicas, principalmente de carácter industrial, genera un nivel de peligrosidad alto por acumulación. Estos depósitos registrados en tiempo determinado, alcanzan concentraciones altas en los organismos vivos, en especial en los alrededores de los sitios de descarga. El objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de adsorción de cáscaras secas de limón (*Citrus limon*) y mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), crudas o tratadas con ácido cítrico, para remover Ni (II) en solución acuosa sintética con 100 mg L⁻¹ de metal. Para evaluar la adaptación y caracterizar estos bioadsorbentes, se lavaron las biomásas con agua destilada; se secaron a 90 °C durante 24 h y luego se molieron en un molino. La modificación de las cáscaras de mandioca y limón se realizó con ácido cítrico 0.6 M; seguido de pruebas de adsorción y cinética que se llevaron a cabo en un sistema discontinuo. Los biomateriales se caracterizaron por análisis químico, elemental y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En ambas biomásas se encontró que carbono y celulosa son los compuestos principales. La FTIR mostró la presencia de grupos funcionales de carboxilo, amino, carbonilo e hidroxilo, que intervienen en el proceso de adsorción. Las cáscaras de limón y mandioca mostraron un 95.8% de capacidad de adsorción de iones Ni (II) y 75.69% de eliminación de los contaminantes. Los mejores tamaños de partículas adsorbentes fueron 0.5 mm para la cáscara de limón y 1 mm para la de mandioca, las dos biomásas con pH 6. Los ajustes mejores de los datos experimentales fueron el modelo de Freundlich, y el modelo de pseudo-segundo orden que describió mejor la cinética de adsorción en el proceso de remoción de Ni (II). El tratamiento de las biomásas con ácido cítrico no aportó una mejora significativa en la remoción de metales. Las condiciones mejores para un proceso de adsorción eficiente se lograron al utilizar un tamaño

* Author for correspondence ♦ Autor para correspondencia.
Received: June, 2020. Approved: February, 2021.
Published as ARTICLE in Agrociencia 55: 145-158. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.47163/agrociencia.v55i2.2392>

for an efficient adsorption process were achieved using a specific particle size for lemon, 0.5 mm, and 1 mm for cassava residues.

Key words: soil amendments, residual biomass, adsorption, chemical treatment, Freundlich isotherms, *Manihot esculenta*.

INTRODUCTION

Sources of metal contamination are mainly of anthropogenic origin, such as agriculture, metallurgy, energy production, microelectronics, mining, sewage sludge, and waste disposal (Gorimbo *et al.*, 2018). Metallic contaminants can affect aquatic systems through runoff, leaching, and transport through mobile colloids (Genchi *et al.*, 2020). Once metals are cycling in the environment, they pose a serious risk to different ecosystems because of toxicological effects, and ability to migrate to the surface or groundwater (Manjuladevi *et al.*, 2018). Due to their persistence and potential for bioaccumulation and bioaugmentation, the removal of metals from water has become an essential environmental task (Singh and Shukla, 2017).

Nickel is one of the 25 most abundant elements in the crust of Earth, and is used in multiple industrial processes: electroplating, metallizing, painting and dusting, alloying, brass manufacturing, and crude oil extraction processes, among others. Also, in products used daily, such as clothing, batteries, cosmetics, and electronics (Manjuladevi *et al.*, 2018). In high concentrations it is toxic; it can cause dermatitis, pulmonary fibrosis, decreased body weight, cardiovascular disease, liver and kidney damage, gastrointestinal distress, and cancer in humans (Song *et al.*, 2017). Therefore, the World Health Organization recommends that the concentration of Ni (II) in water for human consumption should not exceed 5 mg L⁻¹ (WHO, 2007).

Among the approaches developed for metal removal in water, technologies based on biological methods, riparian bio-filters, bio-adsorbents or both, have emerged as cost-effective alternatives (Tejada-Tovar *et al.*, 2015). Bio-adsorption is a physiochemical process, defined as the removal of toxic substances by biological materials from a liquid or solid solution (Babarinde *et al.*, 2016).

Bio-adsorption applies to all kinds of organic and inorganic contaminants, and it can describe any system where an adsorbate interacts with a bio-

específico de partícula de 0.5 mm para residuos de limón y 1 mm para los residuos de mandioca.

Palabras clave: enmiendas del suelo, biomasa residual, adsorción, tratamiento químico, isoterma de Freundlich, *Manihot esculenta*.

INTRODUCCIÓN

Las fuentes de contaminación por metales son principalmente de origen antropogénico, como la agricultura, la metalurgia, la producción de energía, la microelectrónica, la minería, los lodos de depuradora y la eliminación de desechos (Gorimbo *et al.*, 2018). Los contaminantes metálicos pueden afectar los sistemas acuáticos a través de la escorrentía, la lixiviación y el transporte a través de coloides móviles (Genchi *et al.*, 2020). Una vez que los metales circulan en el medio ambiente, representan un riesgo grave para diferentes ecosistemas debido a los efectos toxicológicos y la capacidad de migrar a la superficie o al agua subterránea (Manjuladevi *et al.*, 2018). Debido a su persistencia y potencial de bioacumulación y bioaumentación, la remoción de metales del agua se ha convertido en una tarea ambiental esencial (Singh y Shukla, 2017).

El níquel es uno de los 25 elementos más abundantes en la corteza terrestre y se utiliza en múltiples procesos industriales: galvanoplastia, metalizado, pintura y espolvoreado, aleaciones, fabricación de látón y procesos de extracción de crudo, entre otros. Además, en productos de uso diario como ropa, baterías, cosméticos y electrónicos (Manjuladevi *et al.*, 2018). En concentraciones altas es tóxico; puede causar dermatitis, fibrosis pulmonar, disminución del peso corporal, enfermedad cardiovascular, daño hepático y renal, malestar gastrointestinal y cáncer en humanos (Song *et al.*, 2017). Por lo tanto, la Organización Mundial de la Salud recomienda que la concentración de Ni (II) en el agua para consumo humano no supere los 5 mg L⁻¹ (WHO, 2007).

Entre los enfoques desarrollados para la remoción de metales en el agua, como alternativas costo eficientes han surgido las tecnologías basadas en métodos biológicos, biofiltros ribereños, bioadsorbentes o ambos (Tejada-Tovar *et al.*, 2015). La bioadsorción es un proceso físico-químico, definido como la eliminación de sustancias tóxicas por materiales biológicos de una solución líquida o sólida (Babarinde *et al.*, 2016).

adsorbent. The resultant is an accumulation at the adsorbate / bio-adsorbent interface, and therefore a reduction in the adsorbate concentration in the solution (Tejada-Tovar *et al.*, 2019). Bio-adsorbents are studied and developed for the effective removal of heavy metals using agricultural, and industrial wastes including tea (Nigam *et al.*, 2019), coffee (Berhe *et al.*, 2015), coconut husk (Johari *et al.*, 2016), palm bagasse (Tejada-Tovar *et al.*, 2018), peat moss, flying ash, cellulose (Periyasamy *et al.*, 2017), orange peel (Rane *et al.*, 2017), and cocoa shells (Obike *et al.*, 2018).

In addition, these bio-adsorbents need additional modifications to increase active binding sites, and make them readily available for adsorption (Okoli *et al.*, 2017). In this context, the main objective of this research was to evaluate the use of waste materials, lemon and cassava dried peel, raw and treated with citric acid as a biomass source for the removal of Nickel (II).

MATERIALS AND METHODS

Adaptation and characterization of bio-adsorbents

In order to characterize the cassava and lemon peels as Ni (II) bio-adsorbents, impurities or other compounds that could affect the adsorption process were removed. The biomass was washed with abundant distilled water, dried in an oven at 90 °C for 24 h, and the size was reduced in a roller mill for 20 min. Then, grading was carried out in a screening machine by selecting the sizes: 0.355, 0.5 and 1 mm. After this pre-treatment, biomass was characterized by elemental and chemical analysis (Table 1). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to identify functional groups involved in the metal adsorption

La bioadsorción se aplica a todo tipo de contaminantes orgánicos e inorgánicos, y puede describir cualquier sistema en el que un adsorbato interactúe con un bioadsorbente. Esto da como resultado una acumulación en la interfaz adsorbato / bioadsorbente y por lo tanto, una reducción en la concentración de adsorbato en la solución (Tejada-Tovar *et al.*, 2019). Los bioadsorbentes se estudian y desarrollan para la eliminación efectiva de metales pesados con el uso de desechos agrícolas e industriales, como té (Nigam *et al.*, 2019), café (Berhe *et al.*, 2015), cáscara de coco (Johari *et al.*, 2016), bagazo de palma (Tejada-Tovar *et al.*, 2018), turba, cenizas volantes, celulosa (Periyasamy *et al.*, 2017), piel de naranja (Rane *et al.*, 2017), y cáscaras de cacao (Obike *et al.*, 2018).

Además, estos bioadsorbentes necesitan modificaciones adicionales para aumentar los sitios de unión activos y hacerlos disponibles fácilmente para la adsorción (Okoli *et al.*, 2017). En este contexto, el objetivo principal de esta investigación fue evaluar el uso de materiales de desecho de cáscaras secas de limón y mandioca, crudos y tratados con ácido cítrico como fuente de biomasa para la remoción de níquel (II).

MATERIALES Y MÉTODOS

Adaptación y caracterización de bioadsorbentes

Con el fin de caracterizar las cáscaras de mandioca y limón como bioadsorbentes de Ni (II), se eliminaron impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción. La biomasa se lavó con agua destilada abundante, se secó en estufa a 90 °C durante 24 h, y se redujo el tamaño en un molino de rodillos durante 20 min. Luego se realizó la clasificación en una máquina de cribado seleccionando los tamaños: 0.355, 0.5 y 1 mm.

Table 1. Chemical analysis of cassava and lemon peel before adsorption.
Cuadro 1. Análisis químico de la cáscara de mandioca y de limón antes de la adsorción.

Component	Cassava	Lemon	Method used
Carbon (%)	36.96	38.48	AOAC 949.14
Hydrogen (%)	3.98	4.98	AOAC 949.14
Nitrogen (%)	0.26	1.21	AOAC 984.13
Sulphur, mg L ⁻¹	0.12	0.09	Digestion – Nephelometry
Ash (%)	1.58	3.68	Thermogravimetry
Pectin (%)	2.84	5.41	Acid digestion – Thermogravimetry
Lignin (%)	2.2	7.22	Photocolorimetry
Cellulose (%)	18.47	18.49	Digestion - Thermogravimetry
Hemicellulose (%)	6.01	6.07	Digestion – thermogravimetry

process; a Shimadzu IRAinfinity-1S spectrophotometer was used with a frequency of 32 scans between 400 and 4000 cm^{-1} .

Treatment of the cassava and lemon peel with citric acid

The treatment was carried out using 0.6 M citric acid, mixing 40 g of the pre-treated biomass with 200 mL of the solution, agitated for 2 h at 3 RCF and 60 °C. Biomaterials were washed with distilled water to remove the acid residue, and dried at 55 °C for 24 h (Romero-Cano *et al.*, 2017).

Adsorption experiments

The synthetic solution of nickel ions at 100 mg L^{-1} was prepared by adding 0.275 g of nickel sulfate into 1 L of deionized water. The adsorption tests were carried out in a batch system at 25 °C in a shaking incubator IN-666 at 5 RCF and 25 °C for 24 h.

Adsorption tests were carried out by placing 0.5 g of bio-adsorbent in contact with 100 mL of solution at a concentration of 100 mg L^{-1} , in order to simulate the concentration of real water measured during the research. Initially, the adsorption experiments were performed with the unmodified biomass to determine the optimal adsorption pH (2, 4 and 6), and particle size (0.355, 0.5 and 1 mm). The final residual Ni (II) concentration was determined using a Buck Scientific Model 210 Variable giant pulse (VGP) Flame atomic absorption spectrometer at 228.8 nm (Tejada-Tovar *et al.*, 2019). The removal efficiency was calculated by equation 1, where respectively C_0 and C_e are defined as the initial and the remaining concentration in mg L^{-1} .

$$\text{Removal yield (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Adsorption kinetic and isotherms

The kinetic modeling of the adsorption process was analyzed by collecting aliquots after 10, 30, 60, 120, 180 and 240 min. Adsorption capacities q_e in mg g^{-1} , were quantified according to Equation 2, where V is the volume of the solution in L, and m is the mass of adsorbent in g.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

The experimental data were fitted to pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Elovich kinetic models, in order to analyze the nickel ion adsorption performance at the surface of the biomass. The setting parameters provide important information

Después de este pretratamiento, la biomasa se sometió a análisis elemental y químico (Cuadro 1). La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para identificar los grupos funcionales implicados en el proceso de adsorción de metales; se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu IRAinfinity-1S con una frecuencia de 32 barridos entre 400 y 4000 cm^{-1} .

Tratamiento de la cáscara de mandioca y limón con ácido cítrico

El tratamiento se realizó con 0.6 M de ácido cítrico, con la mezcla de 40 g de la biomasa pretratada y 200 mL de la solución; se agitaron durante 2 h, a RCF y a 60 °C. Los biomateriales se lavaron con agua destilada para eliminar el residuo ácido y se secaron a 55 °C durante 24 h (Romero-Cano *et al.*, 2017).

Experimentos de adsorción

La solución sintética de iones de níquel a 100 mg L^{-1} se preparó al añadir 0.275 g de sulfato de níquel en 1 L de agua desionizada. Las pruebas de adsorción se realizaron en un sistema discontinuo a 25 °C en una incubadora de agitación IN-666 en 5 RCF y 25 °C durante 24 h.

Las pruebas de adsorción se realizaron colocando 0.5 g de bioadsorbente en contacto con 100 mL de solución a una concentración de 100 mg L^{-1} , con el fin de simular la concentración de agua real medida durante la investigación. Al principio, los experimentos de adsorción se realizaron con la biomasa no modificada para determinar el pH de adsorción (2, 4 y 6) y el tamaño de partícula (0.355, 0.5 y 1 mm) óptimos. La concentración residual de Ni (II) final se determinó con un espectrómetro de absorción atómica de pulso variable (VGP) Buck Scientific modelo 210 a 228.8 nm (Tejada-Tovar *et al.*, 2019). La eficiencia de remoción se calculó por medio de la ecuación 1, donde C_0 y C_e respectivamente se definen como la concentración inicial y la restante en mg L^{-1} .

$$\text{Eficiencia de remoción (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Cinética de adsorción e isotermas

El modelado cinético del proceso de adsorción se analizó recolectando alícuotas después de 10, 30, 60, 120, 180 y 240 min. Las capacidades de adsorción q_e en mg g^{-1} se cuantificaron según la Ecuación 2, donde V es el volumen de la solución en L y m es la masa de adsorbente en g.

about the rate at which heavy metal ions are removed from the aqueous solution.

The equilibrium of Nickel adsorption on the bio-adsorbent was performed at the best found pH and particle size conditions, by varying the initial concentration in four levels: 25, 50, 75 and 100 mg L⁻¹. The experimental data were adjusted to Langmuir and Freundlich models using the Origin Pro8® software (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorbent characterization

Carbon and cellulose are the components with the highest presence in cassava and lemon peel (Table 1). These cellulose-based polysaccharides act as an ally in adsorption due to their structures, which include alcohols, acids, phenolic hydroxides, aldehydes and ethers groups, which are usually polar compounds, thus improving the ion exchange capacity of biomass (Tejada-Tovar *et al.*, 2019).

Figures 1 and 2 show the results of FTIR for biomasses treated with citric acid before and after Ni (II) ions adsorption. Figures 1 and 2 show the complexity of the used materials, in the number and shape of bands. Significant bands were found in the frequencies 3390.28 cm⁻¹ (NH), 2931.01 cm⁻¹ (C-C), 1652.11 cm⁻¹ (C=C), 1420.81 cm⁻¹ (C-C), 1339.79 cm⁻¹ (NO₂) and 1012.81 cm⁻¹. The presence of the hydroxyl (O-H) functional group between frequencies 3200 and 3650 cm⁻¹ was evident,

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y de Elovich para analizar el rendimiento de adsorción de iones de níquel en la superficie de la biomasa. Los parámetros de ajuste proporcionan información importante sobre la velocidad a la cual se eliminan los iones de metales pesados de la solución acuosa.

El equilibrio de adsorción de níquel sobre el bioadsorbente se realizó en las mejores condiciones de pH y tamaño de partícula encontradas, al variar la concentración inicial en cuatro niveles: 25, 50, 75 y 100 mg L⁻¹. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, con el software Origin Pro8® (OriginLab Corporation, Northampton, USA).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del adsorbente

El carbono y la celulosa son los componentes con presencia mayor en la cáscara de mandioca y limón (Cuadro 1). Estos polisacáridos con base de celulosa actúan como aliados en la adsorción debido a sus estructuras que incluyen alcoholes, ácidos, hidróxidos fenólicos, aldehídos y grupos de éteres, los cuales suelen ser compuestos polares que mejoran la capacidad de intercambio iónico de la biomasa (Tejada-Tovar *et al.*, 2019).

La Figura 1 y Figura 2 muestran los resultados de la FTIR para biomazas tratadas con ácido cítrico antes y después de la adsorción de iones Ni (II). La

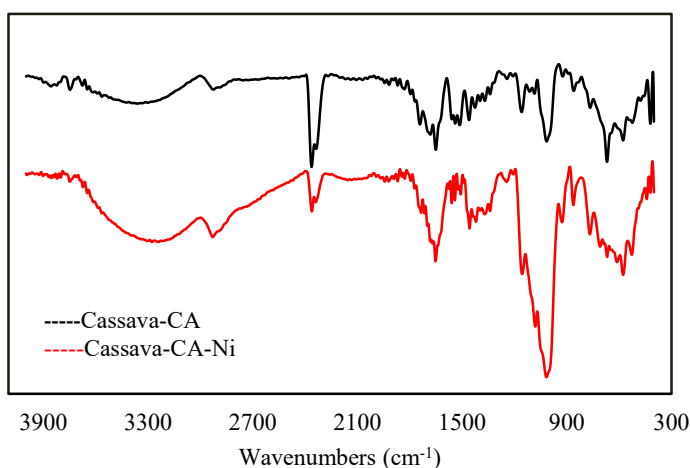


Figure 1. FTIR of treated cassava peel before and after Nickel (II) adsorption. CA: Citric acid.

Figura 1. FTIR de la cáscara de mandioca tratada, antes y después de la adsorción de níquel (II). CA: ácido cítrico.

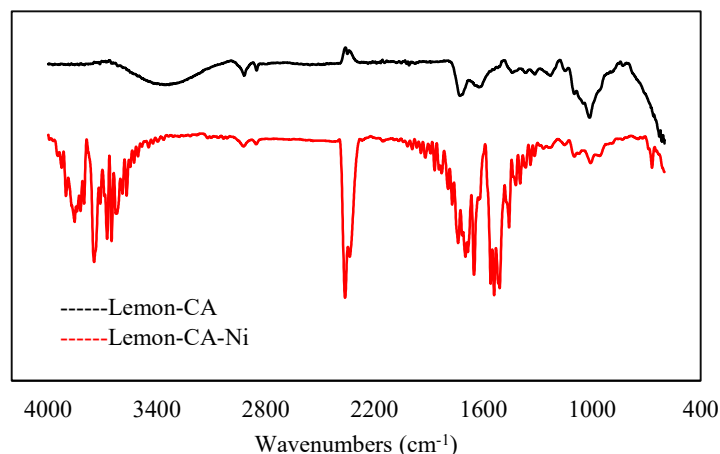


Figure 2. FTIR of treated lemon peel before and after Nickel (II) adsorption. CA: Citric acid.
Figura 2. FTIR de cáscara de limón tratada, antes y después de la adsorción de níquel (II). CA: ácido cítrico.

mainly in the band of 3400 cm^{-1} . A stretching and deformation of the C-H group was observed between the frequencies 2700 and 3000 cm^{-1} , and carboxylic acid corresponding to the band around 2400 cm^{-1} . Around the bands 1600 and 1650 cm^{-1} there was a stretching of the carbonyl group of the carboxylic acids of pectin, cellulose and hemicellulose; while between 900 and 1200 vibrations corresponded to the C-O group of alcohols and phenols, as reported by Mahdi *et al.* (2018).

In biomasses after nickel adsorption, changes in bands were remarkable, showing differences in the vibrations attributed to the incorporation of Nickel (II) in the surface of the biomasses, joined to those different functional groups in them. Changes in intensity and amplitude of bands are due to a variation in the absorption frequency; this indicates the union of the Nickel (II) ions mainly to the OH, CH and CO groups. Between 900 and 1800 cm^{-1} , the bands indicated the presence of aromatic rings in the lignin, and the characteristic stretching of C-O groups, such as aldehydes. The vibrations of the lower frequency bands (between 700 and 1300 cm^{-1}) mostly show interactions of inorganic groups, which are more present after the adsorption process in both cases.

The functional groups C=O and C-O indicated the presence of hemicellulose and lignin in the biomass, as the OH group indicated lignocellulosic molecules, and the C=C group expressed the aromatic

Figura 1 y Figura 2 muestran la complejidad de los materiales utilizados, en el número de bandas presentes y su forma. Bandas significativas se encontraron en las frecuencias 3390.28 cm^{-1} (NH), 2931.01 cm^{-1} (C-C), 1652.11 cm^{-1} (C=C), 1420.81 cm^{-1} (C-C), 1339.79 cm^{-1} (NO_2) y 1012.81 cm^{-1} .

La presencia del grupo funcional hidroxilo (O-H) se evidenció entre las frecuencias 3200 y 3650 cm^{-1} , en particular en la banda de 3400 cm^{-1} . Así como también se observó un estiramiento y deformación del grupo C-H entre las frecuencias 2700 y 3000 cm^{-1} y ácido carboxílico en la banda correspondiente a 2400 cm^{-1} . Entre las bandas 1600 y 1650 cm^{-1} se observó un estiramiento del grupo carbonilo de los ácidos carboxílicos de pectina, celulosa y hemicelulosa; mientras que las vibraciones entre 900 y 1200 correspondieron al grupo C-O de alcoholes y fenoles, de acuerdo con lo reportado por Mahdi *et al.* (2018).

En las biomásas, después de la adsorción de níquel, los cambios en las bandas fueron notables; mostraron diferencias en las vibraciones atribuidas a la incorporación de níquel (II) en la superficie de las biomásas, aunadas a los grupos funcionales diferentes que hay en las mismas. Los cambios en la intensidad y amplitud de las bandas se deben a una variación en la frecuencia de absorción; esto indica la unión de los iones de níquel (II) en especial a los grupos de OH, CH y CO. Entre 900 y 1800 cm^{-1} , las bandas indicaron la presencia de anillos aromáticos en la lignina y el estiramiento característico de los grupos

rings of lignin. These functional active groups which are present in the biomass are the main involved in the process of pollutant adsorption (Singh and Shukla, 2017; Bibaj *et al.*, 2019). In addition, when compared to FTIR after ion adsorption, there was a change around the band 1100 cm^{-1} , which corresponds to the stretching vibrations of the COO ionic carboxylic groups in the infrared (Dai *et al.*, 2018).

After the adsorption of Nickel (II) with the treated lemon peel, the increment of the bands respect to the cassava peel was observed. This suggests that there was a greater presence of metal in the lemon peel. This could be due to the greater number of active absorption centers in the biomaterial, because of the presence of components in its structure such as citronellal, linalool and citral. These compounds are rich in oxygenated functional groups (aldehydes, ketones, esters, and alcohols), as reported by Sudha *et al.* (2015).

Effect of pH and particle size in the adsorption

The effect of solution pH on the adsorption of metal ions in the different biomasses is a very important parameter in these studies. It can make a significant difference in the amount of metal adsorbed, because this factor affects solubility of metal ions and availability of the functional groups present in the cell wall of the biomass (Singh and Shukla, 2017). In Figure 3A a progressive increment

C-O, como los aldehídos. Las vibraciones de las bandas de frecuencias más bajas (entre 700 y 1300 cm^{-1}) muestran en su mayoría interacciones de grupos inorgánicos que están más presentes tras el proceso de adsorción en ambos casos.

Los grupos funcionales C=O y C-O indicaron la presencia de hemicelulosa y lignina en la biomasa, tal como el grupo OH indicó moléculas lignocelulósicas; y el grupo C=C expresó los anillos aromáticos de la lignina. Estos grupos activos funcionales presentes en la biomasa son los principales involucrados en el proceso de adsorción de contaminantes (Singh y Shukla, 2017; Bibaj *et al.*, 2019). Además, cuando se compara con FTIR después de la adsorción de iones, hubo un cambio alrededor de la banda 1100 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos iónicos carboxílicos COO en el infrarrojo (Dai *et al.*, 2018).

Después de la adsorción de níquel (II) por la cáscara de limón tratada, se observó el incremento de las bandas respecto a la cáscara de mandioca. Esto sugiere que hubo una mayor presencia de metal en la cáscara de limón. Esto podría deberse al mayor número de centros activos de absorción en el biomaterial, por la presencia de componentes en su estructura como citronelal, linalool y citral. Dichos compuestos son ricos en grupos funcionales oxigenados (aldehídos, cetonas, ésteres y alcoholes), de acuerdo con lo dicho por Sudha *et al.* (2015).

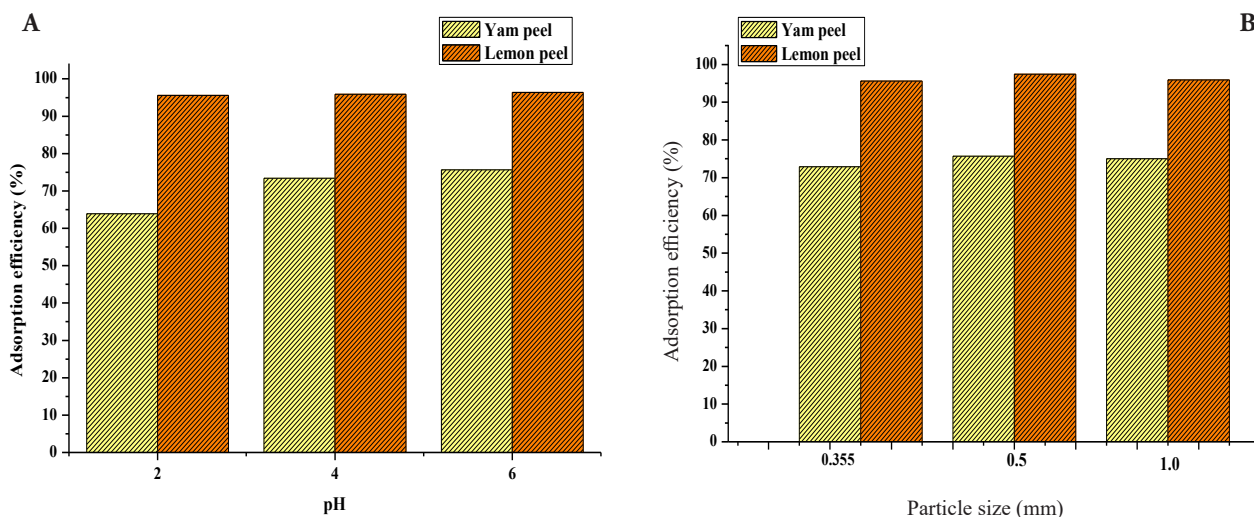


Figure 3. Effect of pH (A) and particle size (B) on the adsorption of Ni (II).

Figura 3. Efecto del pH (A) y el tamaño de partícula (B) sobre la adsorción de Ni (II).

is shown in the removal of nickel in the whole evaluated pH range (2 to 6), showing a significant increase in the removal yield in the pH interval of 2 to 4, with a less representative trend for pH 4 to 6.

A maximum point of removal (75.69%) was reached at pH 6 by cassava peel. With lemon, the process was similar but the removal rate was 96.4% at pH 6. These results show the clear influence of pH in the metal adsorption. It occurred because, by increasing the pH, OH-concentration on the surface of bio-adsorbent biomass also increased; thus, there was an increment in the adsorption of metal ions.

The results obtained in this study coincide with those by Yargıç *et al.* (2015), who reported that copper removing using tomato husk was favored by pH 8, and up to 92.08% of contaminant was removed. Putra *et al.* (2014) found that the best conditions to remove Cu (II), Pb (II) and Zn (II) were at pH 6 with removals of 3.89, 25.00 and 23.81 mg g⁻¹ with coconut sawdust, 34.48, 90.90 and 35.71 mg g⁻¹ with egg shell, and 3, 65, 21, 28 and 40 mg g⁻¹ with cane bagasse.

In our study, the best results occurred at pH 6 with capacities of 144.6 mg g⁻¹ and 113.53 mg g⁻¹ using lemon and cassava peels, respectively. Our results are superior to those reported with raw biomasses. The superior results obtained with the lemon peel would be due to the presence of components in its structure such as citronellal, linalool and citral, which are rich in oxygenated functional groups (aldehydes, ketones, esters and alcohols) that would provide more active centers of adsorption for the ions (Sudha *et al.*, 2015).

The influence of particle size on the adsorption process at pH 6 is shown in figure 3B. With the most favorable particle size 0.5 mm, the process of adsorption of nickel was 97.4% with lemon and 75.69% with cassava. When the size of particles decreased, the number of active centers per unit of mass was higher, due to the greater surface area of the small particle. Moreover, as the area of the internal surface increases, it also increases the number of pores per unit of mass, thus the amount of adsorbed metal rises. On the contrary, in the bigger, the percentage of adsorption decreased possibly due to an agglomeration of particles.

In order to evaluate the individual interaction and quadratic effects of the variables that influence the efficiency of Ni (II) removal, an analysis of variance (ANOVA) was carried out. The R² adjusted by the

Efecto del pH y el tamaño de partícula en la adsorción

El efecto del pH de la solución sobre la adsorción de iones metálicos en las diferentes biomásas es un parámetro muy importante en estos estudios. Puede marcar una diferencia significativa en la cantidad de metal adsorbido, porque este factor afecta la solubilidad de los iones metálicos y la disponibilidad de los grupos funcionales presentes en la pared celular de la biomasa (Singh y Shukla, 2017). La Figura 3A ilustra un incremento progresivo en la remoción de níquel en todo el intervalo de pH evaluado (2 a 6) y se puede notar un aumento significativo en el rendimiento de remoción en el intervalo de pH de 2 a 4, con una tendencia de forma menos representativa en pH de 4 a 6.

Un punto máximo de remoción (75.69%) se alcanzó en pH 6 con la cáscara de mandioca. Con el limón, el proceso fue similar pero se produjo una tasa de eliminación del 96.4% en pH 6. Estos resultados muestran la influencia clara del pH en la adsorción del metal. El fenómeno ocurrió porque al aumentar el pH, también se incrementó la concentración de OH en la superficie de la biomasa del bioadsorbente; por lo tanto, hubo un incremento en la adsorción de iones metálicos.

Los resultados de este estudio coinciden con los de Yargıç *et al.* (2015), quienes informaron que el proceso de remoción de cobre al usar cáscara de tomate se vio favorecido en pH 8, y se eliminó hasta 92.08% de contaminantes. Putra *et al.* (2014) encontraron que las condiciones mejores para remover Cu (II), Pb (II) y Zn (II) ocurren en pH 6, con valores de remoción de 3.89, 25.00 y 23.81 mg g⁻¹ con aserrín de coco, 34.48, 90.90, y 35.71 mg g⁻¹ con cáscara de huevo y 3, 65, 21, 28 y 40 mg g⁻¹ con bagazo de caña.

En nuestro estudio, los mejores resultados ocurrieron a pH 6, con capacidades de 144.6 mg g⁻¹ y 113.53 mg g⁻¹ cuando respectivamente se utilizaron cáscaras de limón y mandioca. Nuestros resultados son superiores a otros observados con biomásas crudas. Los resultados superiores obtenidos con la cáscara de limón podrían deberse a la presencia de componentes en su estructura, como el citronelal, linalol y citral, los cuales son ricos en grupos funcionales oxigenados (aldehídos, cetonas, ésteres y alcoholes) que proporcionarían centros más activos de adsorción de iones (Sudha *et al.*, 2015).

degrees of freedom (DF) was 0.95 for lemon peel, and 0.83 for cassava peel. F-values are shown in Table 2 for percentage removals of Ni (II); a confidence level of 95% was established for the p-value, so variables with $p < 0.05$ are considered significant (Ahmad and Alrozi, 2010). Thus, pH was the variable with a significant statistical influence on the process of nickel (II) removal (Table 2).

Adsorption kinetics

The adjustment of adsorption kinetics to pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models is shown in Figure 4. From the results, a fast adsorption is observed in the initial minutes, removing >90% of the contaminant in the first 30 min when all the adsorbents were used. Biomaterials saturation occurred around 90 min, and equilibrium was observed at 120 min, indicating that the availability of active sites in the biomass is reduced due to the occupation of them by the metal ion (Priyantha *et al.*, 2019).

On the removal of Nickel (II) by cassava husks after treatment, all models successfully adjusted the adsorption process ($R^2 > 0.95$) in all cases, as measured parameters show (Table 3). Ni (II) kinetics on raw and treated lemon peel was described by the pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models in all cases ($R^2 > 0.98$).

The fit of pseudo-first-order model indicated that chemical forces are involved in adsorption, and that metal uptake occurs at a single active site of the bioadsorbent (Garba *et al.*, 2016). The fit to the pseudo-second-order model, indicated that ions adsorption occurs by chemical reaction forming

La influencia del tamaño de partícula en el proceso de adsorción con pH 6 se muestra en la figura 3B. Con el tamaño de partícula más favorable (0.5 mm) el proceso de adsorción de níquel fue de 97.4% con cáscara de limón y 75.69% con cáscara de mandioca. Cuando el tamaño de las partículas disminuyó, el número de centros activos por unidad de masa fue mayor, debido al área superficial mayor de la partícula pequeña. Además, una área superficial interna mayor aumenta la cantidad de poros por unidad de masa, y cuanto mayor es la cantidad de poros por unidad de masa, mayor es la cantidad de metal adsorbido. Por el contrario, en el tamaño mayor, el porcentaje de adsorción disminuyó posiblemente debido a la aglomeración de las partículas.

Para evaluar la interacción individual y los efectos cuadráticos de las variables que influyen en la eficiencia de la remoción de Ni (II), se realizó un análisis de varianza (ANDEVA). El R^2 ajustado por los grados de libertad (DF) fue de 0.95 para la cáscara de limón y 0.83 para la cáscara de mandioca. Los valores F se incluyen en el Cuadro 2 para porcentajes de remoción de Ni (II); se estableció un nivel de confianza del 95% para el valor de p, por lo tanto, las variables con $p < 0.05$ se consideran significativas (Ahmad y Alrozi, 2010). Así, el pH fue la variable con influencia estadística significativa en el proceso de remoción de níquel (II) (Cuadro 2).

Cinética de adsorción

El ajuste de la cinética de adsorción a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich se muestra en la Figura 4. A partir de los resultados, se observa una adsorción rápida en los

Table 2. ANOVA for Nickel removal efficiency of cassava and lemon peel.

Cuadro 2. ANDEVA de la eficiencia de remoción de níquel con las cáscaras de mandioca y limón.

Variables	Cassava peel				Lemon peel			
	Sum of squares	DF	F-value	p-Value	Sum of squares	DF	F-value	p-Value
A:pH	110.339	1	9.43	0.050	2.100	1	10.86	0.0459
B:Particle size	0.07	1	0.01	0.944	0.0704	1	0.36	0.588
AA	10.020	1	0.86	0.423	2.240	1	11.58	0.0424
AB	0.116	1	0.01	0.927	0.003	1	0.01	0.9167
BB	19.2614	1	1.65	0.289	1.254	1	6.48	0.0843
Total error	35.106	3			0.580	3		
Corr.total	174.91	8			6.247	8		

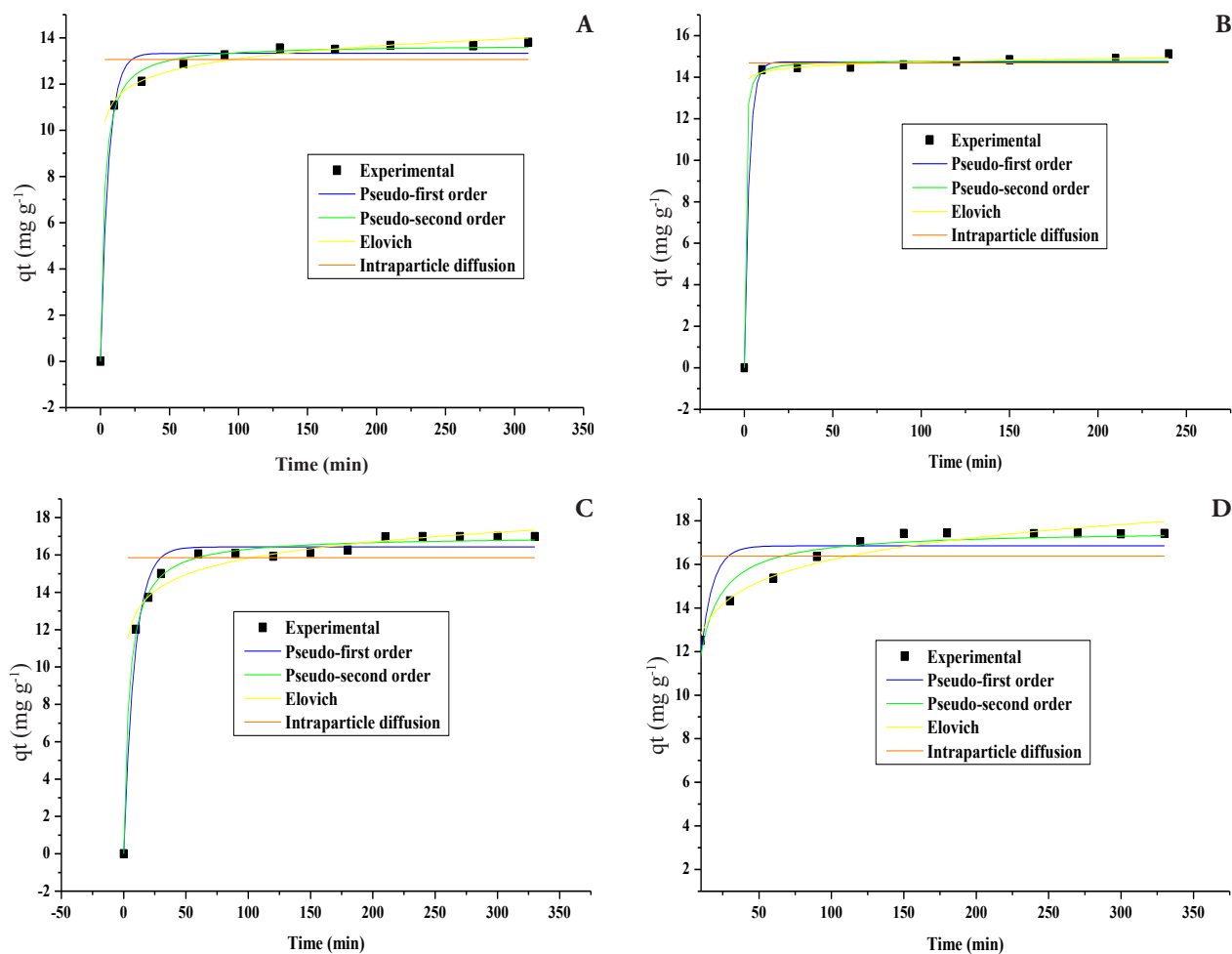


Figure 4. Adjustment of the kinetic Ni adsorption models with (A) raw cassava peel, (B) treated cassava peel, (C) raw lemon peel, and (D) treated lemon peel.

Figura 4. Ajuste de los modelos cinéticos de adsorción de Ni con (A) cáscara de mandioca cruda, (B) cáscara de mandioca tratada, (C) cáscara de limón cruda y (D) cáscara de limón tratada.

Table 3. Nickel adsorption kinetics parameters.

Cuadro 3. Parámetros de la cinética de adsorción de níquel.

Kinetic model	Parameters	Values			
		Cassava	Treated cassava	Lemon	Treated lemon
Pseudo-first-order	q_{e1} (mg g ⁻¹)	13.324	14.732	16.429	16.848
	k_1 (min ⁻¹)	0.1735	0.366	0.113	0.124
	R^2	0.986	0.998	0.981	0.963
Pseudo-second-order	q_{e2} (mg g ⁻¹)	13.707	14.817	17.020	17.566
	k_2 (min ⁻¹)	0.028	0.171	0.014	0.012
	R^2	0.997	0.999	0.996	0.990
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1.267	4.559	0.791	0.679
	β (g mg ⁻¹)	127356.711	3.34708E26	3444.697	895.819
	R^2	0.998	0.999	0.989	0.994
Intraparticle diffusion	k_{e3}	13.057	14.684	15.855	16.375
	R^2	0.959	0.998	0.897	0.901

chelates with two active sites in the biomass (Obike *et al.*, 2018).

According to the parameters q_e of both models, the treated biomasses showed a slightly higher performance than natural biomasses, which coincides with Priyantha *et al.* (2019) who used acetic acid treated peat shells. The α parameter of Elovich model was higher in the treated cassava peel than in the raw one, which suggests that the reduction in the adsorption rate with the increment of the adsorbed amount is higher in the treated biomass than in the raw biomass, according to Marques *et al.*, (2019) who used *Attalea funifera* fibers. The high value of α suggests that the adsorption occurred quickly in the initial minutes, while the high value recorded for β indicates that in this system, desorption can be easily achieved, facilitating the reuse of the biomaterial and the recovery of the metal (Marques *et al.*, 2019).

The value of the parameter k_3 of the intraparticle diffusion model suggests that the diffusion velocity during the process was high, and the graph did not cut the origin. Therefore, the diffusion is not the limiting step, and the process occur in several steps: in the first minutes there is surface adsorption or nickel molecules transport from the massive phase to the adsorbing surface. Then, the intraparticle diffusion of the ions in the pores of the adsorbent particles occur. Finally, the equilibrium stage showed gradual adsorption, dominated by porous diffusion, producing a multilayer process.

Thus, diffusion between particles participates in the adsorption process, but it cannot control the general adsorption of the metal molecules. More than one mechanism drives the adsorption process (El-Bahy and El-Bahy, 2017). The speed constants of adsorption of the pseudo-first-order and pseudo-second-order models express that the process of adsorption occurs more rapidly on the peel of cassava treated with citric acid.

Adsorption isotherms

The model of isotherms that best fitted the experimental adsorption data of Ni (II) ion in residual biomass of lemon and cassava, raw or treated with citric acid was the Freundlich model (Table 4). Then, we can say that the adsorption process occurs through the formation of multilayers from the surface towards the interior of the pores of the

minutos iniciales que eliminó >90% del contaminante en los primeros 30 min, cuando se utilizaron todos los adsorbentes. La saturación de los biomateriales ocurrió a los 90 min aproximadamente y el equilibrio se observó a los 120 min; lo cual indica que la disponibilidad de sitios activos en la biomasa se reduce debido a la ocupación de los mismos por el ion metálico (Priyantha *et al.*, 2019).

En la remoción de níquel (II) por las cáscaras de mandioca después del tratamiento, todos los modelos ajustaron exitosamente el proceso de adsorción ($R^2 > 0.95$) en todos los casos, como lo muestran los parámetros medidos (Cuadro 3). La cinética de Ni (II) en la cáscara de limón cruda y tratada se describió mediante los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en todos los casos ($R^2 > 0.98$).

El ajuste del modelo de pseudo-primer orden indicó que fuerzas químicas están involucradas en la adsorción y que la absorción de metales ocurre en un solo sitio activo del bioadsorbente (Garba *et al.*, 2016). El ajuste del modelo de pseudo-segundo orden indicó que la adsorción de iones ocurre por reacción química formando quelatos con dos sitios activos presentes en la biomasa (Obike *et al.*, 2018).

De acuerdo con los parámetros q_e de ambos modelos, las biomazas tratadas mostraron un comportamiento ligeramente superior a las biomazas naturales, lo cual coincide con Priyantha *et al.* (2019) quienes utilizaron costras de turba tratadas con ácido acético. El parámetro α del modelo de Elovich fue mayor en la cáscara de mandioca tratada que en la natural; esto sugiere que la reducción en la tasa de adsorción con el incremento de la cantidad adsorbida es mayor en la biomasa tratada que en la cruda, de acuerdo con Marques *et al.*, (2019) quienes usaron fibras de *Attalea funifera*. El valor alto de α sugiere que la adsorción ocurrió rápidamente en los minutos iniciales, mientras que el valor alto registrado para β indica que en este sistema se puede lograr desorción fácilmente; hecho que facilita el reúso del biomaterial y la recuperación del metal (Marques *et al.*, 2019).

El valor del parámetro k_3 del modelo de difusión intra partícula sugiere que la velocidad de difusión durante el proceso fue alta y la gráfica no recortó el origen. Por lo tanto, la difusión no es el paso limitante y el proceso tiene lugar en varios pasos: en los primeros minutos se produce la adsorción superficial o el transporte de moléculas de níquel desde

Table 4. Isotherms study on the adsorption of Ni (II) in lemon and cassava peel.
Cuadro 4. Estudio de isotermas para la adsorción de Ni (II) en cáscaras de limón y mandioca.

Parameters	Lemon - Ni	Langmuir		
		Lemon CA - Ni	Cassava - Ni	Cassava CA - Ni
q_m	7.4	6.43984639	8.51295	5.98
b	9245366.12	9245366.123	70.849505	46.21
R^2	0.12	0.3803	0.3871	0.46

Parameters	Lemon - Ni	Freundlich		
		Lemon CA - Ni	Cassava - Ni	Cassava CA - Ni
K_F	0.53	0.401534	0.14	0.43
n	1.30	1.6890539	0.73	0.64
R^2	0.91	0.8592	0.92	0.90

adsorbent, with different activation energies due to the heterogeneity of the active centers, as reported by Gorimbo *et al.*, (2018) and Bibaj *et al.*, (2019). Therefore, the surface of the biomasses is assumed to be heterogeneous and during the adsorption process multilayers are formed on the surface of the biomaterials (Bibaj *et al.*, 2019). Then, active sites that could be adsorption sites are occupied at first by strong bonds, but this strength decreases as Ni (II) ions occupy those active sites.

Treated biomass showed lower capacity at the equilibrium, which might be due to a carboxylation that would show the chemical modification of biomass; however, it was not completed, and there was no addition of these groups into the biomaterial. Therefore, other biomaterials modifications should be performed in order to insert carboxyl and hydroxyl groups to those structures, such as modification by sulfuric acid, nitric acid or strong bases (NaOH or KOH). The k_f parameter is higher when the dye is adsorbed onto the treated biomass, indicating greater selectivity to the metal. The values of Freundlich constant n (Table 3), are in the range 1-10 for raw and treated cassava peels, indicating that the chemical bonds formed between ions and the adsorbent are strong, which favors the formation of different layers in the adsorbent (Long *et al.*, 2018).

CONCLUSIONS

Both biomasses are composed mostly of carbon and cellulose. Analyses showed the presence of

la fase masiva hasta la superficie adsorbente. Luego, tiene lugar la difusión intra partícula de los iones en los poros de las partículas adsorbentes. Por último, la etapa de equilibrio mostró una adsorción gradual dominada por la difusión porosa que actúa como un proceso en capas múltiples.

Por lo tanto, la difusión entre partículas participa en el proceso de adsorción, pero no puede controlar la adsorción general de las moléculas metálicas. Más de un mecanismo impulsa el proceso de adsorción (El-Bahy y El-Bahy, 2017). Las constantes de velocidad de adsorción de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden expresan que el proceso de adsorción ocurre más rápidamente en la cáscara de mandioca tratada con ácido cítrico.

Isotermas de adsorción

El modelo de isotermas que se ajustó mejor a los datos experimentales de adsorción del ion Ni (II) en la biomasa residual de limón y mandioca, cruda o tratada con ácido cítrico fue el modelo de Freundlich (Cuadro 4). Entonces, se puede decir que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación de capas múltiples desde la superficie hacia el interior de los poros del adsorbente, con energías de activación diferentes debido a la heterogeneidad de los centros activos, como lo documentaron Gorimbo *et al.*, (2018) y Bibaj *et al.*, (2019). Por eso podemos suponer que la superficie de las biomatas es heterogénea y que durante el proceso de adsorción se forman capas múltiples en la superficie de los biomateriales (Bibaj *et al.*,

carboxyl, amino, carbonyl and hydroxyl functional groups, which intervene in the adsorption process. Ni (II) adsorption yields were good with lemon (96%) and cassava (76%) peels, proven successful in the adsorption of metal from synthetic water.

The most appropriate conditions for the adsorption process were achieved using a particle size of 0.5 mm for lemon and 1 mm for cassava ground peels at pH 6. The pseudo-second-order model described best the adsorption kinetics of the metal, as did the Freundlich isotherms.

LITERATURE CITED

- Babarinde, A., K. Ogundipe, and K. T. Sangosanya. 2016. Comparative study on the biosorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): Kinetics, isotherms and thermodynamics. *Chem. Int.* 2: 89–102.
- Berhe, S., D. Ayele, A. Tadesse, and A. Mulu. 2015. Adsorption efficiency of coffee husk for removal of lead (II) from industrial effluents: Equilibrium and kinetic study. *Intern. J. Sci. Res. Pub.* 5: 753–859.
- Bibaj, E., K. Lysigaki, J. W. Nolan, A. Seyedsalehi, E. A. Deliyanni, A. C. Mitropoulos, and G. Z. Kyzas. 2019a. Activated carbons from banana peels for the removal of nickel ions. *Inter. J. Environ. Sci. Tech.* 16: 667–680.
- Dai, Y., Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao, Y. Chen, X. Zhang, F. Gao, and Y. Zhang. 2018. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere.* 211: 235–253.
- El-Bahy, S. M., and Z. M. El-Bahy. 2017. Immobilization of 2-amino pyridine onto poly (acrylonitrile-co-N, N-methylenebisacrylamide) nanoparticles for the removal of Hg (II), Cd (II) and Cr (III): Batch and column techniques. *J. Environ. Chem. Eng.* 5: 3560–3571.
- Garba, Z. N., N. I. Ugbaga, and A. K. Abdullahi. 2016. Evaluation of optimum adsorption conditions for Ni (II) and Cd (II) removal from aqueous solution by modified plantain peels (MPP). *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl Sci.* 5: 170–179.
- Genchi, G., A. Carocci, G. Lauria, M. S. Sinicropi, and A. Catalano. 2020. Nickel: Human health and environmental toxicology. *Inter. J. Environ. Res. Public Health.* 17: 679.
- Gorimbo, J., B. Taenzana, A. A. Muleja, A. T. Kuvarega, and L. L. Jewell. 2018. Adsorption of cadmium, nickel and lead ions: equilibrium, kinetic and selectivity studies on treated clinoptilolites from the USA and RSA. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 30962–30978.
- Johari, K., N. Saman, S. T. Song, C. S. Chin, H. Kong, and H. Mat. 2016. Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface treated coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 109: 45–52.
- Long, J., X. Huang, X. Fan, Y. Peng, and J. Xia. 2018. Effective adsorption of nickel (II) with *Ulva lactuca* dried biomass: isotherms, kinetics and mechanisms. *Water Sci. Tech.* 78: 156–164.

2019). Entonces, los sitios activos que podrían ser sitios de adsorción se ocupan en principio por enlaces fuertes, pero esta fuerza disminuye a medida que los iones Ni (II) ocupan estos sitios activos.

La biomasa tratada mostró capacidad menor en el punto de equilibrio, lo cual podría deberse a una carboxilación que mostraría la modificación química de la biomasa; sin embargo, no se completó y estos grupos no se agregaron al biomaterial. Por lo tanto, se deben realizar otras modificaciones de biomateriales para insertar grupos carboxilo e hidroxilo en esas estructuras, como la modificación por ácido sulfúrico, ácido nítrico o bases fuertes (NaOH o KOH). El parámetro k_f es mayor cuando el tinte se adsorbe sobre la biomasa tratada, lo que indica una selectividad mayor por el metal. Los valores de la constante n de Freundlich (Cuadro 3) se encontraron en el intervalo 1–10 para las cáscaras de mandioca cruda y tratada; esto indica que los enlaces químicos formados entre los iones y el adsorbente son fuertes, lo cual favorece la formación de capas diferentes en el adsorbente (Long *et al.*, 2018).

CONCLUSIONES

Las dos biomásas están compuestas principalmente por carbono y celulosa. Los análisis mostraron la presencia de grupos funcionales de carboxilo, amino, carbonilo e hidroxilo que intervienen en el proceso de adsorción. Buenos rendimientos de adsorción de Ni (II) ocurrieron con el uso de cáscaras de limón (96%) y mandioca (76%); biomateriales que han demostrado éxito en la adsorción de metales del agua sintética.

Las condiciones más adecuadas para el proceso de adsorción se lograron con un tamaño de partículas de cáscara molida de 0.5 mm para limón y 1 mm para mandioca, en pH de 6. El modelo de pseudo-segundo orden describió mejor la cinética de adsorción del metal, así como lo hicieron las isotermas de Freundlich.

—Fin de la versión en Español—

—*—

- Mahdi, Z., Q. J. Yu, and A. El Hanandeh. 2018. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. *J. Environ. Chem. Eng.* 6: 1171–1181.
- Manjuladevi, M., R. Anitha, and S. Manonmani. 2018. Kinetic study on adsorption of Cr (VI), Ni (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from *Cucumis melo* peel. *Appl. Water Sci.* 8: 36.
- Marques, B. S., T. S. Frantz, T. R. S. A. C. Junior, L. A. de Almeida Pinto, and G. L. Dotto. 2019. Adsorption of a textile dye onto piaçava fibers: kinetic, equilibrium, thermodynamics, and application in simulated effluents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26: 28584–28592.
- Nigam, M., S. Rajoriya, S. R. Singh, and P. Kumar. 2019. Adsorption of Cr (VI) ion from tannery wastewater on tea waste: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 7: 103188.
- Obike, A. I., J. C. Igwe, C. N. Emeruwa, and K. J. Uwakwe. 2018. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Fe (II) adsorption from aqueous solution using cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 22: 182–190.
- Okoli, C. P., P. N. Diagbaya, I. O. Anigbogu, B. I. Olu-Owolabi, and K. O. Adebawale. 2017. Competitive biosorption of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions using chemically treated moss biomass (*Barbula lambarenensis*). *Environ Earth Sci. Springer Berlin Heidelberg*. 76: 1–10.
- Periyasamy, S., V. Gopalakannan, and N. Viswanathan. 2017. Fabrication of magnetic particles imprinted cellulose based biocomposites for chromium(VI) removal. *Carbohydr. Polym.* 174: 352–359.
- Priyanthaa, N., L. B. L. Lim, S. Mallikarathnaa, and T. P. K. Kulasoorya. 2019. Enhanced removal of Ni (II) by acetic acid-modified peat. *Desal. Water Treat.* 137: 162–173.
- Putra, W. P., A. Kamari, S. N. M. Yusoff, C. F. Ishak, A. Mohamed, N. Hashim, and I. M. Isa. 2014. Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions using selected waste materials: Adsorption and characterisation studies. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* 4: 25–35.
- Rane, N. M., S. P. Shewale, S. V. Admane, and R. S. Sapkal. 2017. Adsorption of hexavalent chromium by using sweet lime and orange peel powder. Edited by: Bharat A. Bhanvase, Rajendra P. Ugwekar, Raju B. Mankar. *Novel Water Treatment and Separation Methods*. Apple Academic Press. pp: 101–114.
- Romero-Cano, L. A., H. García-Rosero, L. V. Gonzalez-Gutierrez, L. A. Baldeño-Pérez, and S. R. Carrasco-Marín. 2017. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. *J. Cleaner Prod.* 162: 195–204.
- Singh, S., and S. R. Shukla. 2017. Theoretical studies on adsorption of Ni(II) from aqueous solution using *Citrus limetta* peels. *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 36: 864–872.
- Song, X., S. S. F. Kenston, L. Kong, and J. Zhao. 2017. Molecular mechanisms of nickel induced neurotoxicity and chemoprevention. *Toxicology*. 392: 47–54.
- Sudha, R., K. Srinivasan, and P. Premkumar. 2015. Removal of nickel (II) from aqueous solution using Citrus Limettioides peel and seed carbon. *Ecotoxic. Environ. Saf.* 117: 115–123.
- Tejada-Tovar, C., A. Herrera-Barros, y J. Nuñez-Zarur. 2015. Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. *Invest. Andina*. 17: 1355–1367.
- Tejada-Tovar, C., A. Villabona, L. Acevedo, E. López, and D. Acevedo. 2018. Study of the effect of temperature in the removal of Ni (II) on African Palm bagasse (*Elaeis guineensis*). *Int. J. ChemTech Res.* 11: 32–44.
- Tejada-Tovar, C., A. Gonzalez-Delgado, and A. Villabona-Ortiz. 2019. Characterization of residual biomasses and its application for the removal of lead ions from aqueous solution. *Appl. Sci.* 9: 4486.
- Tejada-Tovar, C., E. Ruiz-Paternina, A. Herrera-Barros, and R. Ortega-Toro. 2019. Characterization and use of agroindustrial by-products in the removal of metal ions in aqueous solution. *Journal Tek.* 8: 151–158.
- WHO (World Health Organization). 2007. Nickel in drinking-water. Background document for preparation of WHO *Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, Switzerland; pp. 2–4; https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/Nickel110805.pdf?ua=1 (Consulta: junio 2020).