

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE Cu(II) EN MEDIO
ACUOSO UTILIZANDO EL ALBEDO DE LA CÁSCARA
DE NARANJA

EDGAR SOTO HUARINGA

Asesor:
Lic. CHRISTIAN JACINTO H.

LIMA - PERU
2009

*A mi Mamá Betty
A mi Papá Florencio
A Albino, Anela, Juana y Karina, mis hermanos
A Christian Jacinto, mi profesor y asesor
A todos los profesores que me apoyaron
A todo el personal del laboratorio N° 12 y 33
Les agradezco mucho*

INDICE

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

RESUMEN	1
CAPITULO I: INTRODUCCION	4
1.1 ANTECEDENTES	5
1.2 PLANTEAMIENTO	8
1.3 JUSTIFICACIÓN	8
1.4 HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN	9
1.5 OBJETIVOS	9
CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO	10
2.1 GENERALIDADES	11
2.2 UTILIZACIÓN DE RESIDUOS	12
2.2.1 Utilización de residuos de naranja	13
2.3 PARTES DE LA FRUTA DE LA NARANJA	14
2.3.1 Estructura del albedo	15
2.4 SORCIÓN DE METALES PESADOS POR RESIDUOS DE ORIGEN VEGETAL	15
2.4.1 La cáscara de naranja como sorbente	16
2.4.2 Propiedades y características del cobre(II)	17
2.5 COMPOSICIÓN DE LA PARED CELULAR	19
2.5.1 Monosacáridos de la pared celular	18
2.5.2 Polisacáridos de la pared celular	20
2.5.2.1 La celulosa	20
2.5.2.2 La hemicelulosa	21
2.5.2.3 La lignina	21

2.5.2.4	La pectina.....	21
2.5.3	Degradación de las pectinas	24
2.5.3.1	Despolimerización	25
2.5.3.2	Desmetilación	25
2.5.4	Enzimas pectolíticas, (pectinasas)	25
2.5.4.1	Las pectinesterasas (PE, pectina pectilhidrolasa)	25
2.5.4.2	Las enzimas despolimerizantes o despolimerazas	26
2.5.4.3	Las protopectinas	27
2.6	PROCESO DE SORCIÓN	27
2.6.1	Mecanismos de sorción	27
2.6.2	Quimisorción y Fisorción	28
2.6.3	Equilibrio de sorción	30
2.6.4	Isoterma de sorción	31
2.6.4.1	Isoterma de Lagmuir	32
2.6.4.2	Isoterma de Freundlich	33
2.6.4.3	Otras isotermas.....	34
2.6.5	Comparación de sorbentes	36
2.6.5.1	Comparación por medio de la capacidad máxima “ q_{max} ”	36
2.6.5.2	Comparación por medio de la pendiente “b”	37
2.6.5.3	Comparación por medio del “porcentaje de remoción”	38
2.6.5.4	Comparación por medio del “pH”	39
CAPITULO III: TECNICA EXPERIMENTAL		40
3.1	MATERIALES DE PARTIDA	41
3.2	INSTRUMENTACIÓN	41
3.3	METODOLOGÍA	42
3.3.1	Tratamiento de la muestra	42
3.3.1.1	Extracción del albedo.....	42
3.3.1.2	Evaluación de diferentes tratamientos	43

3.3.1.3	Evaluación de parámetros en el tratamiento del albedo.....	44
3.3.2	Proceso de sorción	47
3.3.2.1	Efecto del pH	47
3.3.2.2	Efecto del dosaje	47
3.3.2.3	Efecto de la temperatura	48
3.3.3	Cinética de sorción	48
3.3.3.1	Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente	49
3.3.3.2	Efecto de la concentración inicial del cobre(II).....	49
3.3.4	Caracterización química del albedo	50
3.3.4.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	50
3.3.4.2	Análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica.....	51
3.3.4.3	Microscopia electrónica de barrido SEM	51
 CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISUSIONES		52
4.1	ANTECEDENTES	53
4.2	LA MUESTRA DE PARTIDA	53
4.3	TRATAMIENTO PREVIO DE LA MUESTRA	54
4.3.1	Evaluación de diferentes tratamientos	55
4.3.1.1	Primera etapa: Limpieza del material	55
4.3.1.2	Segunda etapa: Hidrólisis	57
4.3.1.3	Análisis de etapas.....	59
4.3.2	Evaluación de parámetros en el tratamiento del albedo	63
4.3.2.1	Temperatura del proceso en el tratamiento del albedo	64
4.3.2.2	Cantidad de NaOH y CaCl ₂ en el tratamiento del albedo	66
4.3.2.3	Eficiencia de los tratamientos efectuados	68
4.4	PROCESO DE SORCIÓN	71
4.4.1	Efecto del pH	71
4.4.2	Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente	77
4.4.3	Efecto de la temperatura	80

4.5	CINÉTICA DE SORCIÓN	82
4.5.1	Variación del pH durante el tiempo de sorción	82
4.5.2	Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente	86
4.5.3	Efecto de la concentración inicial del cobre(II)	95
4.6	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL ALBEDO	100
4.6.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	100
4.6.2	Análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica	107
4.6.3	Microscopia electrónica de barrido SEM	110
	CAPITULO V: CONCLUSIONES	112
	CAPITULO VI: GLOSARIO	115
	CAPITULO VII: BIBLIOGRAFÍA	117
	CAPITULO VIII: ANEXOS	128

INDICE DE ILUSTRACIONES**CAPITULO I: INTRODUCCION**

Figura 1.1	Curva del porcentaje de sorción vs. pH de la solución acuosa de Cd(II) por sorbentes derivados del tratamiento del albedo de naranja.	6
------------	---	---

CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO

Figura 2.1	Partes de la fruta de naranja.	14
Figura 2.2	Volumen de producción de productos agrícolas en el Perú (1991-2005).	16
Figura 2.3	Diagrama pC vs. pH [diagrama (-log concentración Cu(II) vs. (-log[H ⁺])].	18
Figura 2.4	Representación de la pared celular.	18
Figura 2.5	Estructura de los monosacáridos presentes en la pared celular.	20
Figura 2.6	Porción de molécula de celulosa.	20
Figura 2.7	Porción de molécula de pectina.	22
Figura 2.8	Diagrama de la pectina en forma de canales.	23
Figura 2.9	Representación esquemática del modelo caja de huevo para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación.	23
Figura 2.10	Modelo de la isoterma de Langmuir.	32
Figura 2.11	Comparación por medio de la pendiente 'b' de Langmuir.	37
Figura 2.12	Comparación por medio del porcentaje de remoción, (a) El porcentaje de remoción de A es mayor que B (b) El porcentaje de remoción de B es mayor que B	38
Figura 2.13	Caso hipotético - Comparación por medio del pH.	39

CAPITULO III: TECNICA EXPERIMENTAL

Figura 3.1	Sistema para el análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica en la caracterización del material sorbente.	51
------------	---	----

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISUSIONES

Figura 4.1	Visualización del material sorbente al presentarse sin y con tratamiento previo.	55
Figura 4.2	Estructura del limoneno, componente principal del aceite esencial de naranja.	56
Figura 4.3	Reacción del calcio(II) con las funciones ácidas de las sustancias pécticas.	56
Figura 4.4	Gráficas de los valores hallados en la remoción debido a materiales derivados de diferentes tratamientos efectuados al albedo a soluciones acuosas del ión cobre(II) a valores de pH (a) 2,1 y (b) 3,8.	61
Figura 4.5	Esquema de las etapas requeridas para el acondicionamiento del albedo.	62
Figura 4.6	Gráficas de los valores hallados en la remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de diferentes muestras de albedo obtenidas a distintas temperaturas por etapa del proceso para la obtención del material sorbente.	65
Figura 4.7	Esquema de las temperaturas requeridas para el acondicionamiento del albedo.	65
Figura 4.8	Gráficas de los valores hallados en la remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de la cantidad de NaOH y CaCl ₂ requeridos en la primera y segunda etapa del proceso efectuado al albedo para la obtención del material sorbente.	67
Figura 4.9	Esquema de las cantidades de CaCl ₂ y NaOH requeridas en el tratamiento del albedo.	67

Figura 4.10	Análisis del porcentaje de remoción de cobre(II) por cada tratamiento efectuado al albedo de la naranja en la obtención del material sorbente a concentraciones iniciales de cobre(II) de: (a) 91,0 y (b) 17,9 mg.L ⁻¹	69
Figura 4.11	Porcentaje de contribución de los tratamientos en la remoción del cobre(II).	70
Figura 4.12	Gráfica q vs. pH en el rango de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 µm del material sorbente luego de la sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II) a 20 °C.	72
Figura 4.13	Reacciones de ionización que ocurren en la molécula de celulosa Camire y Clydesdale (1989).	73
Figura 4.14	Linealizaciones de isotermas de mediante el modelo Langmuir a rangos de malla, (a) 250-500 y (b) 500-800 µm a 20 °C.	74
Figura 4.15	Isotermas del modelo de Langmuir a rangos de malla, (a) 250-500 y (b) 500-800 µm a 20 °C.	77
Figura 4.16	Efecto de la cantidad de sorbente sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de sorción (Ola A., 2007).	78
Figura 4.17	Análisis de isotermas, efecto del dosaje a rangos de malla (a) 250-500 y (b) 500-800 µm a 20 °C.	79
Figura 4.18	Análisis de isotermas, efecto del rango de malla a dosajes (a) 0.25 y (b) 0,50 g.L ⁻¹ a 20 °C.	79
Figura 4.19	Efecto de la temperatura en la capacidad de sorción (mg.g ⁻¹) a concentraciones de cobre(II) (a) 19,2 y (b) 92,0 mg.L ⁻¹	81
Figura 4.20	Variación del pH durante el tiempo de sorción, análisis a partir de la concentración inicial de cobre(II) a rangos de malla (a) 250-500 y (b) 500-800 µm.	82
Figura 4.21	Unión de los iones H ₃ O ⁺ con el sorbente en una primera etapa para luego ser desplazados por el ión cobre(II) en	83

	una segunda etapa.	
Figura 4.22	Variación del pH durante el tiempo de sorción, análisis a partir del dosaje empleado a rangos de malla (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	84
Figura 4.23	Los sitios de sorción pueden darse mediante cargas superficiales 'Q', las cuales indican la posibilidad de interacción intermolecular, mientras que los sitios activos 'A' indican la interacción mediante un enlace químico.	85
Figura 4.24	Comparaciones de las cinéticas de sorción a un mismo: (a) (b) rango de malla y (c) (d) dosaje.	88
Figura 4.25	Linealizaciones mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden, a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	89
Figura 4.26	Gráfica Ln C vs. Tiempo, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Externa a distintos dosajes, evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	92
Figura 4.27	Gráfica q vs. $t^{1/2}$, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Interna a distintos dosajes, evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	94
Figura 4.28	Cinética de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	95
Figura 4.29	Linealizaciones al modelo cinético de pseudo segundo orden a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	96
Figura 4.30	Gráfica Ln C vs. Tiempo, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Externa a distintas	98

	concentraciones iniciales de cobre(II), obtenidos a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm	
Figura 4.31	Gráfica q vs. $t^{1/2}$, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Interna a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), obtenidos a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .	99
Figura 4.32	Espectros de absorción de IR del albedo de naranja.	102
Figura 4.33	Espectros de absorción de IR de las muestras M0 y M1.	103
Figura 4.34	Espectros de absorción de IR de las muestras M1 y M2.	104
Figura 4.35	Espectros de absorción de IR de las muestras M2 y M3.	105
Figura 4.36	Espectros de absorción de IR de las muestras M3 y M4.	106
Figura 4.37	Espectros de absorción de IR de muestras M4, M4-19mg/L y M4-92mg/L.	107
Figura 4.38	Análisis de titulación potenciométrica del total de (a) sitios básicos, (b) grupos carboxílicos fuertes y (c) grupos carboxílicos totales.	108
Figura 4.39	Microscopia electrónica de barrido SEM de las muestras M0, M4 y M4+Cu(II).	111

INDICE DE CUADROS**CAPITULO II: FUNDAMENTO TEORICO**

Tabla 2.1	Compuestos principales que constituyen la estructura del albedo de naranja.	15
-----------	---	----

CAPITULO III: TECNICA EXPERIMENTAL

Tabla 3.1	Evaluación de diferentes tratamientos.	44
Tabla 3.2	Evaluación de la temperatura en el tratamiento del albedo.	45
Tabla 3.3	Evaluación de la cantidad de NaOH y CaCl ₂ en el tratamiento del albedo.	46
Tabla 3.4	Evaluación de la eficiencia del proceso.	46
Tabla 3.5	Evaluación del efecto del pH en el proceso de sorción.	47
Tabla 3.6	Evaluación del efecto del dosaje en el proceso de sorción.	47
Tabla 3.7	Evaluación del efecto de la temperatura en el proceso de sorción.	48
Tabla 3.8	Evaluación del efecto del dosaje y tamaño del sorbente en la cinética de sorción.	49
Tabla 3.9	Evaluación del efecto de la concentración inicial del cobre(II) en la cinética de sorción.	49
Tabla 3.10	Análisis de espectroscopia infrarroja FT-IR en la caracterización del material sorbente.	50

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISUSIONES

Tabla 4.1	Efectos generados en la estructura del material nativo (albedo de naranja) al aplicarse diferentes tratamientos para la obtención del material sorbente.	58
Tabla 4.2	Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución ácida acuosa (pH 2) originada por materiales derivados	59

	de diferentes tratamientos efectuados al albedo.	
Tabla 4.3	Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución ácida acuosa (pH 4) originada por materiales derivados de diferentes tratamientos efectuados al albedo.	60
Tabla 4.4	Evaluación de parámetros de temperatura y cantidad de constituyentes que conforman las etapas del proceso para la obtención del material sorbente a partir del albedo de naranja.	63
Tabla 4.5	Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de las temperatura de los diferentes tratamientos por etapa efectuados al albedo para la obtención del material sorbente.	64
Tabla 4.6	Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de la cantidad de NaOH y CaCl ₂ requeridos en la primera y segunda etapa del proceso efectuado al albedo para la obtención del material sorbente.	66
Tabla 4.7	Características de las muestras que comprenden cada tratamiento en el proceso de obtención del material sorbente a partir del albedo de naranja.	68
Tabla 4.8	Porcentajes de remoción de diferentes correspondientes a cada tratamiento efectuado al albedo de la naranja para la obtención del material sorbente.	68
Tabla 4.9	Capacidades de sorción (mg.g ⁻¹) del sorbente en solución acuosa de cobre(II) a distintos valores de pH a 20 °C.	72
Tabla 4.10	Análisis de isotermas mediante modelos de Langmuir y Freundlich.	75
Tabla 4.11	Efecto del dosaje y rango de malla mediante evaluación de parámetros de Langmuir.	77
Tabla 4.12	Efecto de la temperatura mediante análisis de la	80

	capacidad de sorción (mg.g^{-1}) del cobre(II) por el sorbente.	
Tabla 4.13	Ecuaciones diferenciales de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden	86
Tabla 4.14	Parámetros determinados de las ecuaciones de los modelos cinéticos de sorción de pseudo-primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden en la sorción del cobre(II) por el material sorbente.	87
Tabla 4.15	Tabla de parámetros característicos de los Modelos de Cinéticos de Difusión Externa e Interna.	92
Tabla 4.16	Valores estimados del modelo de difusión externa de la sorción de cobre(II).	93
Tabla 4.17	Valores estimados del modelo de difusión interna de la sorción de cobre(II).	94
Tabla 4.18	Valores estimados de los modelos de cinética de sorción a 250-500 y 500-800 μm a distintas concentraciones de cobre(II).	97
Tabla 4.19	Valores estimados del modelo de difusión externa de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II).	98
Tabla 4.20	Valores estimados del modelo de difusión interna de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II).	100
Tabla 4.21	Muestras representativas de cada etapa del tratamiento del albedo.	101
Tabla 4.22	Mili equivalentes de grupos carboxílicos presente por gramo del sorbente.	109

RESUMEN

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

Existen muchas investigaciones relacionadas al uso de materiales de origen vegetal distinguiendo entre ellas las orientadas a la remoción de metales en soluciones acuosas. Para tal finalidad, el presente trabajo se centró en el uso del albedo de la naranja para la remoción de cobre(II) tomando en consideración que este material es actualmente un producto de desecho.

Antes de efectuarse el estudio, se extrajo manualmente el albedo de las superficies que están en contacto con él como son la cáscara y la pulpa, obteniéndose el material deseado y cuyos tratamientos posteriores eran dirigidas para otorgarle mayor resistencia e incremento de la capacidad sorbente. Los resultados obtenidos indicaron dos etapas en el tratamiento del albedo. La primera etapa referente a la limpieza previa del material, debido a sustancias que disminuyen la capacidad de remoción del ión metálico incluyendo la poca resistencia hacia una agitación continua en medio acuoso. La segunda etapa orientada a aumentar los sitios de sorción mediante un proceso de hidrólisis interno. El resultado final mejoraba considerablemente las características sorbentes del material de partida siendo analizado mediante parámetros que rigen el proceso de sorción como el pH (3,0 – 5,5), tamaño de partícula (200 – 800 μm), dosaje (0,25 y 0,50 g.L^{-1}) y temperatura (6 – 60 $^{\circ}\text{C}$). obteniendo su mayores valores alrededor de pH 5, tamaño de partícula de 250-500 μm , dosaje de 0,5 g.L^{-1} y a un rango de temperatura de 6 a 20 $^{\circ}\text{C}$.

La capacidad de sorción del albedo se mostró mediante el estudio de las isotermas, también se llevo a cabo el estudio del tiempo de sorción caracterizado por el análisis cinético, obteniéndose de ello el mecanismo que presenta el material durante su exposición con el ión cobre(II) identificando dos etapas durante la cinética constituidos por la competencia entre los iones hidronio y cobre(II), además se identificó que la superficie externa del sorbente es el que incide con mayor porcentaje en la remoción del ión metálico que lo ocasionado por la superficie interna, teniendo esta última mayor incidencia sobre el ión hidronio. También se realizó el estudio de las posibles especies químicas involucradas mediante el análisis con FT-IR dando como resultado que, los grupos carboxílicos del albedo podrían ser

los responsables de los enlaces químicos entre el metal y el sorbente pero no son determinantes para el desempeño del sorbente; además, mediante la Titulación Potenciométrica se comprobó que había menor cantidad de estos grupos en el sorbente final en relación al sorbente de partida; además mediante la Microscopia SEM se determinó que el sorbente final una superficie con mayores porosidades que lo presentado por el sorbente de partida.

1. INTRODUCCION

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

1.1. ANTECEDENTES

Se ha estado estudiando el uso de materiales de origen vegetal para la eliminación de componentes químicos. Por ejemplo, los estudios de remoción de cobre(II) ha sido efectuado con distintos tipos materiales entre las cuales podemos mencionar lo realizado por Zümriye Aksu y col. (2006) con remolacha seca; Kathrine C. y Hans B. H. (2007) con fibra de coco; H. Benaïssa y M.A. Elouchdi (2007) con hojas secas de girasol, Murat D y col. (2008) con álamo; Yuh-Shan Ho (2006) con fibra de grano de palma; Isabel V. y col. (2004) con desecho del tallo de la uva; F. Vegliò (2003) con residuos de oliva; Yuh-Shan Ho (2003) con helecho; Acemioğlu (2004) con aserrín de pino. Además de tratamientos químicos para optimizar la remoción de cobre(II) modificando la estructura química del sorbente como lo reportado por H. Soner Altundogan y col. (2007) quienes utilizaron hidróxido de sodio y ácido cítrico en el tratamiento de la remolacha; Stéphanie S. y col. (2007) utilizaron salvado de trigo modificado con tetrazomacrocíclico lipofílico y F.E. Okieimen y col. (2005) quienes utilizaron materiales celulósicos con injertos del polímero poliacrilonitrilo.

Algunos investigadores reportan los grupos funcionales que generan el enlace con cobre(II) y por consiguiente la sorción del sorbente de estudio, por ejemplo Konstantinou M. (2007) indica la formación en complejos de cobre(II) en la superficie durante la sorción con oliva y cuya responsabilidad recaería en grupos fenolicos y carboxílicos, estos grupos fueron igualmente reportados por Patricia M. y col. (2002) durante la sorción de cobre(II) por paja de trigo y cuyo pH óptimo se registro a valores de 5.8; Zacaria R. y col. (2002) también indicaron estos grupos para la sorción de cobre(II) con la pulpa de la remolacha; Jolly, G. y col. (2006) utiliza compuestos lignocelulósicos previamente tratados con agentes oxidantes como permanganato de potasio (KMnO_4) o periodato de sodio (NaIO_4) creando grupos oxigenados como alcohol y ácidos carboxílicos, asimismo atribuye a la formación de enlaces doblemente insaturados de entidades de lignina Torres *et al.*, (1992).

Los estudios previos acerca del comportamiento sorbente del albedo de la naranja fueron llevados a cabo en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería el año 2004, reportando una buena capacidad de retención de Cd(II) sobre el sorbente, las conclusiones en la que se habían llegado fueron que se obtenía buenos resultados al efectuar un tratamiento previo con NaOH a la muestra de albedo, pero las partículas tendían a ser débiles en su estructura física por lo que durante las pruebas de sorción estas partículas tendía a desmoronarse, esto fue comprobado también al efectuar estudios cinéticos ya que los valores de retención disminuían conforme iba incrementándose el tiempo. Otra conclusión obtenida fue que el pH óptimo se encontraba a valores mayores a 5. La Figura 1.1 muestra la sorción a diferentes pH a tratamientos ácidos (BTH), básicos (BTOH), y sólo la muestra de albedo seco previamente lavada con agua desionizada (BTN) (Proyecto de Tesis II, Edgar Soto H., 2004).

Se propuso además que el proceso de sorción era ocasionado posiblemente por la celulosa ya que se ejercía la remoción del ión metálico aún con la ausencia de pectina en el albedo.

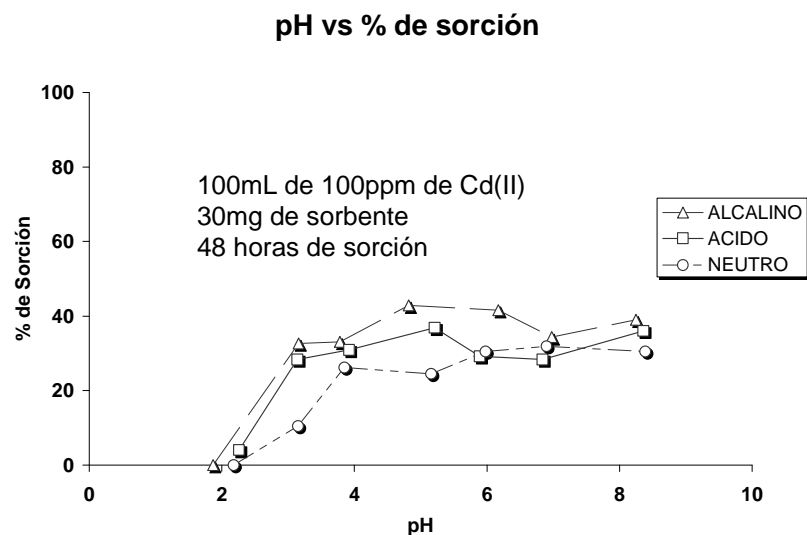


Figura 1.1.- Curva del porcentaje de sorción vs. pH de la solución acuosa de Cd(II) por sorbentes derivados del tratamiento del albedo de naranja.

Nelson J. T. (2003) estudió la remoción del plomo por *cáscara* de naranja (no se especifica claramente el término denominado *cáscara*, por lo que entendemos a la parte llamada albedo) donde reportó que los grupos funcionales que originaban la remoción del plomo, eran los grupos carboxílicos contenidos en la pectina, dicha propuesta podría ser apoyada por Schiewer S. y Patil SB. (2007) ya que se podría utilizar como biosorbentes a la frutas que contengan una gran cantidad de pectina, ellos proponían a las frutas cítricas, manzanas y uvas como potenciales biosorbentes, las conclusiones en las que llegan son que las frutas cítricas son las más promisorias debido a la alta captación de metales y a la estabilidad física, además señalan que la captación es rápida entre 30 y 80 minutos, indican también que depende del tamaño de la partícula y que en la mayoría de los casos siguen un modelo cinético de segundo orden y que cumplen con la isoterma de Langmuir, las capacidades de sorción bordean los 0,5 a 0,9 meq.g⁻¹ por muestra seca. Recientemente se han realizado más estudios con respecto a este tema por ejemplo Xiaomin Lia (2007) utilizó la cáscara de naranja modificada primero con ácido cítrico y posteriormente con NaOH a 80 °C para la remoción de cadmio(II), además encontró un pH óptimo de 6, estabilizándose el tiempo de sorción en 120 minutos a un dosaje de óptimo de 4,3 g.L⁻¹, Arami Mokhtar (2005) lo utilizó para la remoción de tintes textiles reportando que las mayores capacidades de sorción se originaban a pH ácido y utilizando valores de dosaje entre 8 y 4 g.L⁻¹ y cuya cinética de sorción se ajustaba a un pseudo segundo orden. Annadurai Gurusamy y col. (2002) también utilizaron la cáscara de naranja para la remoción de tintes textiles, y encontraron que a pH alcalino la remoción sería óptima además identificaron que el proceso intraparticular como la etapa limitante de la cinética.

1.2. PLANTEAMIENTO

De acuerdo a las investigaciones presentadas existe la posibilidad de obtener un sorbente de origen vegetal cuyas interacciones de especies contenidas en él faciliten la remoción de cobre(II).

En este estudio se evaluará al albedo como sorbente para la remoción en solución acuosa del ión cobre(II) enfocándose en posibles tratamientos para su uso efectivo y el efecto que tendría al exponerlo a variaciones de parámetros de sorción planteando a partir de ello posibles mecanismos involucrados en el proceso.

1.3. JUSTIFICACIÓN

La contaminación por cobre es una problemática que aqueja nuestro país, según estudios realizados por el IMARPE (Instituto del Mar del Perú, organismo que monitorea la contaminación de elementos metálicos que se produce a lo largo de la costa peruana), indica que en el litoral se ubican una gran variedad de industrias como las textiles, curtiembres, papeleras, mineras y petroquímicas, cuyas aguas residuales vierten una serie de elementos metálicos tóxicos peligrosos para el ecosistema marino y la salud humana como plomo, cadmio, mercurio entre otros. Las áreas que presentan mayor concentración en trazas de metales en sedimentos en la costa peruana es la bahía Ferrol-Chimbote principalmente cobre, cadmio y plomo. En el caso de cobre, alcanzó como valor máximo 100 ug.g^{-1} , mientras que la bahía de Callao el valor máximo fue de 40 ug.g^{-1} y en Pisco hubo valores que fluctuaron entre 60 a 80 ug.g^{-1} . (Guadalupe S., 1998) siendo el Límite Máximo Permisible del cobre según la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de 1500 ug.g^{-1} (G. Montes R., 2004).

La ingestión de niveles altos de cobre pueden producir náusea, vómitos y diarrea. Cantidades muy altas de cobre pueden dañar el hígado y los riñones y pueden aún causar la muerte. La absorción gastrointestinal es la principal vía de

entrada del cobre para los sujetos no laboralmente expuestos. Los órganos principales que almacenan cobre son: hígado, corazón, cerebro, riñón y músculos (Adelstein et al., 1961; Owen, 1965; Schroeder et al., 1976; Sumino et al., 1975).

1.4. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN

El albedo de naranja contiene en su estructura moléculas orgánicas cuyos grupos funcionales podrían ejercer la sorción del ión metálico, a esto se le sumaría otras posibles interacciones que pudieran ocurrir en la superficie del sorbente; además de las posibles modificaciones hechas usando métodos aplicados por otros investigadores para optimizar la sorción y por las cuales permitirían la remoción del cobre(II) utilizando el mayor potencial posible de este material como sorbente.

1.5. OBJETIVOS

1. Evaluar diversos tratamientos del albedo para mejorar la remoción del cobre(II).
2. Identificar las posibles interacciones que existe entre el sorbente y el cobre(II).
3. Evaluación de la cinética de sorción del cobre(II).

2. FUNDAMENTO TEORICO

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

2.1. GENERALIDADES

La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de los metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de separación. En este sentido, existen varios procesos que están siendo investigados con el fin de retirar metales pesados de residuos líquidos, destacando entre ellos: la precipitación extracelular, la biosorción y la captación a través de biopolímeros purificados y de otras moléculas especializadas derivadas de células microbianas, basadas las dos últimas en la capacidad de los metales para unirse por distintos mecanismos a materiales biológicos (Pagnanelli y col., 2005).

El término “biosorción” se ha acuñado para describir el fenómeno de captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos (adsorción física, complejación, intercambio iónico, etc.) (Veglió y Beolchini, 1997; Zouboulis y col., 1999; Volesky, 2001; Davis y col., 2003; Gravilescu, 2004; Baytak y Turkes, 2005 y Zhang y Banks, 2006). Esto implica que el mecanismo de eliminación no está controlado metabólicamente. En contrapartida, el término bioacumulación describe un proceso activo, donde la eliminación de los metales requiere de la actividad metabólica de un organismo vivo.

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas, tanto de mantenimiento como evitando el suplemento de nutrientes. Sin embargo las células vivas pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales.

La biosorción es una de las tecnologías más prometedoras para la retirada de metales tóxicos de las aguas residuales ya que al tratarse de un proceso con características únicas lo convierte en una alternativa potencial a los procesos convencionales, entre otras cuestiones, porque es un proceso generalmente rápido y que resulta muy interesante para la extracción de iones metálicos a bajas

concentraciones de grandes volúmenes de agua (Brady y col., 1999; Pagnanelli y col., 2000; Deng y Ting, 2005a y Zhou y col., 2005).

Un proceso de biosorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbato, esto es, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida.

2.2. UTILIZACIÓN DE RESIDUOS

Una problemática actual con respecto a la conservación medioambiental es en la forma como otorgarle utilidad a los desperdicios o residuos ocasionados por la actividad comercial o por actividades humanas; actualmente existe algunos procesos dedicados al reciclaje como medida para la protección del medio ambiente, pero por motivos obvios estos métodos no son aplicados a los productos de origen biológico; donde, el comercio de las mismas suele utilizar una parte de ellos, es decir la parte que le genera alguna utilidad y descartando aquellas partes no consideradas útiles, generando así desechos y un costo para poder deshacerse de ellos.

Actualmente existen algunas posibles aplicaciones útiles a este tipo de desechos, como la posible obtención de: bioetanol, forraje para animales, fertilizantes, nutraceuticos, fuente de material (micro) biológico, entre otros. Además; la aplicación de este tipo de residuos como material sorbente esta siendo muy estudiada en la actualidad.

2.2.1. Utilización de residuos de naranja

Cada una de las partes de la naranja posee ciertas características que hacen posible su uso, actualmente se sabe de la utilidad de ciertas partes de la naranja las cuales están destinadas para la extracción de aceite esencial de naranja, la obtención de pectina cítrica, concentrado para animales y vitamina E; Así pues, para la obtención de aceite esencial se requiere de la parte externa de la naranja conocida como flavedo; dicho aceite es actualmente usado por la industria alimenticia y farmacéutica, quienes los consumen en grandes cantidades y generalmente lo importan con altísimos costos. De la extracción del albedo (capa blanca entre la cáscara y la pulpa) se obtiene, mediante hidrolización ácida la pectina cítrica, que es un espesante usado comúnmente en la industria alimenticia y que gracias a su origen natural posee propiedades curativas como la reducción del colesterol en la sangre.

Los concentrados para animales son elaborados con el bagazo de la naranja (fibra blanca que queda después de la extracción del zumo), rico en fibra y carbono, elemento que combinado con otros componentes en distintas proporciones, se convierte en un alimento balanceado para diferentes animales: en el caso de las vacas el carbono ayuda a evitar la podredumbre de los cascos y para los conejos es un apetitoso manjar; incluso se ha investigado el uso de la cáscara como alimento para peces (Moreno A. M. y col., 2000).

En el caso de las semillas de la naranja, estas son usadas para la obtención de vitamina E, pero es una alternativa que aun es objeto de análisis pues las naranjas provienen de cultivos tecnificados y el número de semillas tiende a desaparecer, lo que obligaría a un estudio de factibilidad para determinar cual alternativa generaría mayores utilidades en el aprovechamiento económico y de recursos. (Diana M. R., 2003).

Además se están encontrando otros usos para la utilización de residuos de la industria de jugos de naranja, así por ejemplo como fuente de fibra dietética en la elaboración de alimentos (Sáenz Carmen y col., 2007), también como fuente de

energía tales como la elaboración de bioetanol (proyecto zumosoil, 2007), biogás (Centro Tecnológico Ainia, España).

2.3. PARTES DE LA FRUTA DE LA NARANJA

La naranja está compuesta de pericarpio y semilla (Figura 2.1). Las paredes, del ovario originan el pericarpio, y bien resguardada dentro de este, se hallará la semilla, resultado de la maduración del óvulo. Las partes de pericarpio son:

- Exocarpo (flavedo; presenta vesículas que contienen aceites esenciales),
- Mesocarpo (albedo; pomposo y de color blanco) y
- Endocarpo (pulpa; presenta tricomas con jugo).

En el caso de la naranja tenemos que la fruta cítrica es bastante compleja. Está compuesta por una cáscara gruesa que le proporciona protección contra los daños. La superficie exterior se conoce como exocarpo y contiene el aceite y los pigmentos de la cáscara. Seguidamente está la capa blanca esponjosa llamada mesocarpo, que es rica en pectina. El jugo interior que contiene el endocarpo está dividido en varios segmentos donde se encuentran los sacos de jugo individuales y las semillas, si las hay. Por último hay un centro esponjoso o placenta.

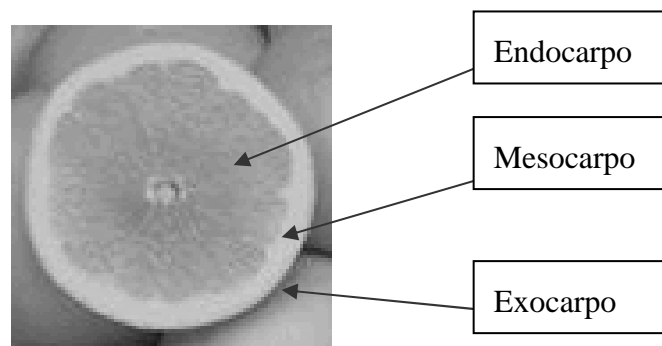


Figura 2.1.- Partes de la fruta de naranja.

2.3.1. Estructura del albedo

El albedo o mesocarpio de la naranja es la parte blanca esponjosa que se encuentra entre el endocarpo (pulpa) y el exocarpo (flavedo) y cuya finalidad es de servir de unión entre las partes mencionadas. La Tabla 2.1 indica los compuestos que conforman la estructura del albedo indicando que los compuestos que prevalecen son los azúcares, entre los cuales predomina la glucosa (63%), la fructosa (20%) y la sacarosa (16%).

Tabla 2.1.- *Compuestos principales que constituyen la estructura del albedo de naranja.*

COMPOSICIÓN DEL ALBEDO	
Agua	75,0 %
Azúcares	9,0 %
Celulosa y lignina	6,5 %
Sustancias pépticas	4,0 %
Glucósidos (principalmente hesperidina)	3,5 %
Ácidos orgánicos	1,5 %
Otras sustancias	0,5 %
TOTAL	100,0 %

Fuente: Ángel Fálder Rivero, "Enciclopedia de los Alimentos", 2003

2.4. **SORCIÓN DE METALES PESADOS POR RESIDUOS DE ORIGEN VEGETAL**

Los metales pesados son sustancias altamente tóxicas, presentes en las aguas debido tanto a fuentes antropogénicas y naturales. Son causantes de graves daños en los seres vivos y son capaces de permanecer largo tiempo en el entorno, circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que se incorporan a las cadenas alimentarias. Por lo tanto, es necesario evitar la entrada de metales tóxicos en los medios acuáticos, y sobretodo, que las industrias reduzcan la concentración de metales hasta unos niveles que no generen problemas de toxicidad. La biosorción es

una tecnología que representa una alternativa a los tratamientos convencionales de recuperación de metales pesados en aguas. Dicha tecnología permite la reutilización de residuos procedentes de procesos agrícolas e industriales.

2.4.1. **La cáscara de naranja como sorbente**

Actualmente hay expectativa en la utilización de desechos o residuos generadas por el comercio, en especial existe en nuestro país un notorio comercio de jugo de naranja, las cuales obviamente generan desechos y que generalmente no generan ninguna utilidad; entre los desechos podemos encontrar lo que comúnmente se denomina cáscara de naranja que esta conformada por dos partes claramente visibles, el flavedo (parte externa de color amarillo) y el albedo (parte interna esponjosa de color blanco), este ultimo es de interés dentro de los estudios de sorción puesto que contiene pectina en su estructura y que junto con las manzanas y uvas se consideran como potenciales materiales sorbentes, pero además se considera que el fruto cítrico es la más promisoría entre las otras (Schiewer S. y Patil SB., 2007).

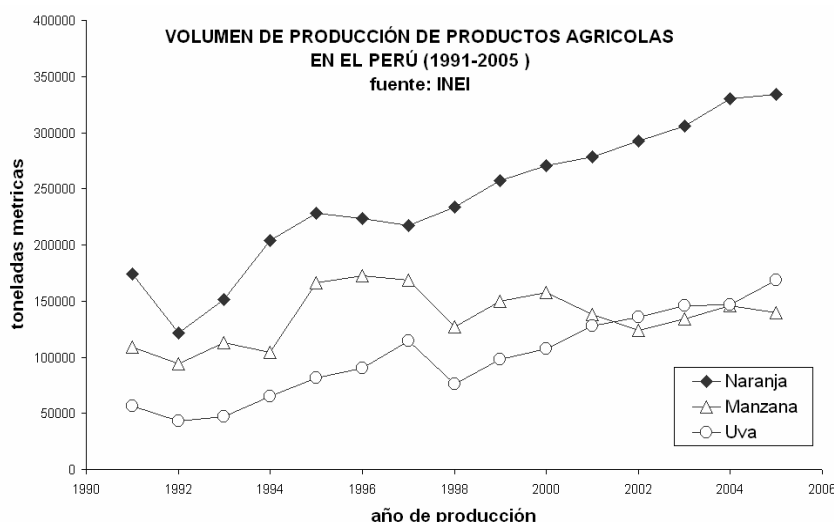


Figura 2.2.- Volumen de producción de productos agrícolas en el Perú (1991-2005)
Fuente: “Oferta y Demanda Global” 1991-2005, Dirección Nacional de Cuentas Nacionales, INEI.

Al realizar un análisis de la producción en nuestro país de estos frutos (naranja, uva, manzana) se observa que la producción de naranja supera a la producción de uva y manzana tal y como se muestra en la Figura 2.2; además, hay que indicar la accesibilidad de obtener los desechos de dichas frutas, obteniendo la naranja una mayor ventaja en este punto.

2.4.2. Propiedades y características del cobre(II)

El cobre posee varias propiedades físicas que propician su uso industrial en múltiples aplicaciones, siendo el tercer metal, después del hierro y del aluminio, más consumido en el mundo. En la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común el +2, aunque también hay algunos con estado de oxidación +1. La coloración azul del cobre(II) se debe a la formación del ión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. El cobre precipita más frecuentemente como hidróxido de cobre $[\text{Ksp Cu}(\text{OH})_2 = 10^{-19.32}]$ a niveles de pH intermedios (típicamente pH 6.5–12). La precipitación depende de la concentración de cobre, la presencia de otros aniones y cationes, temperatura, y tiempo para el equilibrio termodinámico (Jensen, 2003). La Figura 2.3 demuestra la distribución individual de hidróxido complejos de cobre(II) en agua pura como función del pH e identifica donde se forma el precipitado de hidróxido de cobre. El cobre pasa a ser principalmente de la forma $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ a valores de pH bajos, y el dominio progresivo de las especies $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]^-$ y $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (o en sus formas simplificadas $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$) a medida que se incrementa el pH.

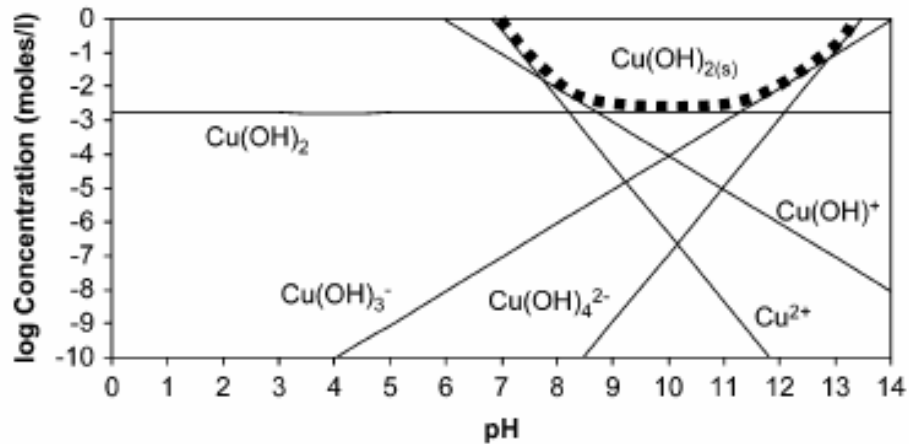


Figura 2.3.- Diagrama pC vs. pH [diagrama $(-\log \text{concentración Cu(II)})$ vs. $(-\log[H^+])$]. Fuente: “Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response”, J.D. Cuppett et al., 2006.

2.5. COMPOSICIÓN DE LA PARED CELULAR

La pared celular es una estructura dinámica y altamente organizada compuesta por polisacáridos, proteínas y compuestos de naturaleza fenólica (Carpita y Gibeaut, 1993).

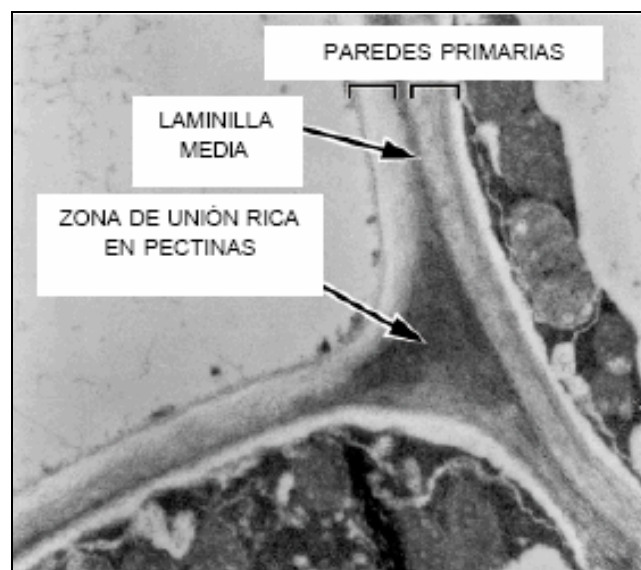


Figura 2.4.- Representación de la pared celular.

No todas las funciones de la pared celular son estructurales, sino que algunas moléculas pueden participar en procesos de reconocimiento celular, reacciones metabólicas de síntesis y degradación o aspectos regulatorios. La laminilla media consiste en una capa rica en compuestos de naturaleza péctica que forma la interfase entre las paredes celulares de células vecinas. Interiormente a ésta se encuentra la pared celular primaria.

2.5.1. **Monosacáridos de la pared celular**

Los hidratos de carbono son los principales componentes de las paredes celulares y forman su matriz estructural. Los polisacáridos constituyentes de las paredes celulares se encuentran formados por largas cadenas de monosacáridos unidos covalentemente en diferentes posiciones. Si bien los monosacáridos existentes en la naturaleza son muy numerosos, sólo unos pocos se encuentran formando parte de los componentes de las paredes celulares vegetales (Carpita y McCann, 2000). La D-manosa y la D-galactosa son epímeros de la D-glucosa y poseen los OH en posición axial en los carbonos 2 y 4 respectivamente (Figura 2.5). El carbono 6 de estos tres azúcares puede oxidarse a grupos carboxílicos para formar ácido D-manurónico, D-galacturónico y D-glucurónico, respectivamente. La remoción del grupo carboxílico del ácido glucurónico (GlcA) forma la D-xilosa. A partir del GlcA también puede formarse un azúcar ramificado complejo denominado D-apiosa. También se encuentra un epímero de la glucosa llamado L-arabinosa. Finalmente la deshidratación del carbono 6 de la D-glucosa y D-manosa da lugar a la formación de otros dos azúcares presentes en la pared celular: la L-ramnosa y la L-fucosa.

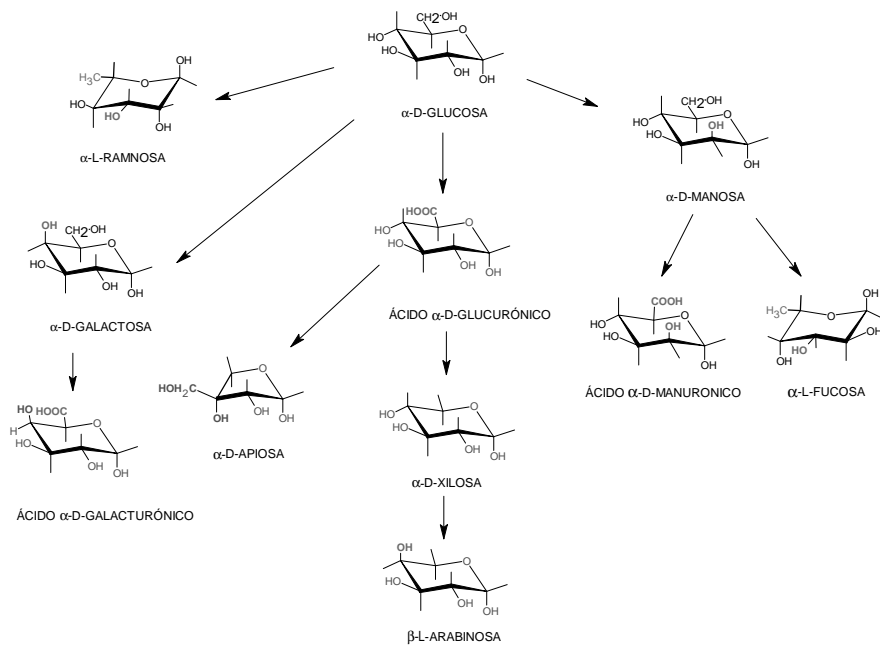


Figura 2.5.- Estructura de los monosacáridos presentes en la pared celular. Fuente: Carpita y Mc Cann, 2000.

2.5.2. Polisacáridos de pared celular

2.5.2.1. La celulosa

Es el polisacárido más común encontrado en el reino vegetal, consiste en un polímero no ramificado formado por moléculas de D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos β (1 \rightarrow 4) (Figura 2.6) y su función principal es asegurar la rigidez de la pared celular vegetal. Las microfibrillas de celulosa forman una estructura paracristalina estabilizada por puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, con cadenas orientadas de manera paralela y antiparalela (Tomme et al., 1995).

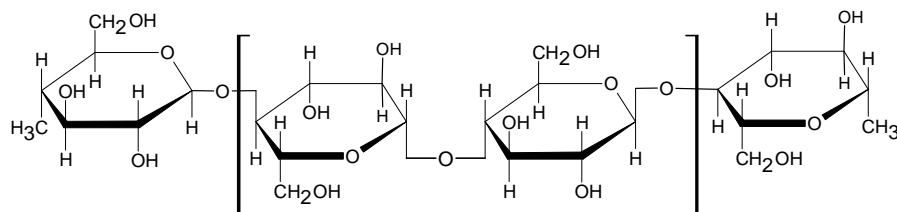


Figura 2.6.- Porción de molécula de celulosa.

La hidrólisis completa de la celulosa a partir de ácidos produce D-(+)-glucosa como único monosacárido. Tratamientos alcalinos de la celulosa se pueden encontrar en la industria del algodón en un proceso denominado *mercerizado*, que consiste en impregnar a las fibras de algodón (celulosa) con una solución fría de hidróxido de sodio 15 a 30 por ciento ($> 3N$). Las fibras de algodón sufren un “hinchamiento” puesto que el álcali es adsorbido por la celulosa, formándose el celulosato de sodio.

2.5.2.2. La hemicelulosa

Se trata de glucanos que pueden unirse mediante puentes de hidrógeno a la celulosa; pueden encontrarse recubriendo las microfibrillas o actuando de puente entre microfibrillas formando una red (Brummell y Harpster, 2001). En plantas existen dos grupos mayoritarios de hemicelulosas: el xiloglucano (XiG) y el glucuron-arabinoxilano (GAX).

2.5.2.3. La lignina

Es la sustancia más abundante en la matriz de la pared celular de las plantas leñosas. Es un polímero formado por restos fenilpropanoides, derivados de los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico, unidos entre sí por enlaces éter (C-O-C) o C-C. Debido al carácter hidrofóbico que posee desplaza el agua de las paredes celulares secundarias, aumentando la resistencia química y la rigidez de la pared. Las ligninas son polímeros insolubles en ácidos y solubles en álcalis fuertes como el hidróxido de sodio (Sun Y, Chen J., 2002). La hemicelulosa y los polisacáridos pécticos, así como la lignina, interactúan con las fibras de celulosa, creando una estructura rígida a lo largo de la pared celular vegetal.

2.5.2.4. La Pectina

Deriva de la palabra griega “Pekos” (denso, espeso, coagulado), es una sustancia mucilaginoso de las plantas superiores. Esta sustancia se asocia con la celulosa y le otorga a la pared celular la habilidad de absorber grandes cantidades de

agua. La celulosa tiene un importante rol en la estructura ya que le da rigidez a las células, mientras que la pectina contribuye a su textura. La pectina cítrica se obtiene del extracto en ácido diluido del mesocarpio (porción blanca de la corteza), de frutos cítricos. Consiste principalmente en ácidos poligalactúricos parcialmente metoxilados (Figura 2.7).

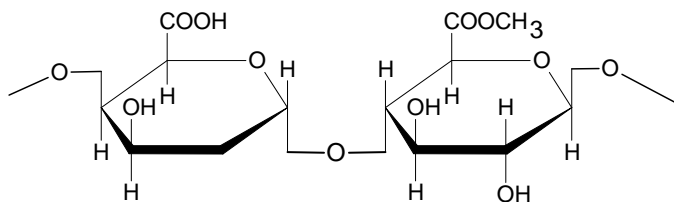


Figura 2.7.- Porción de molécula de pectina.

Las sustancias pécticas llenan los espacios intercelulares o sea, la laminilla central, en los tejidos vegetales. En los tejidos jóvenes, especialmente los frutos, las pectinas se encuentran presentes en cantidades tan abundantes que a menudo forman canales anchos, apartando entre sí a las células (Figura 2.8). En el maduramiento de las frutas ocurren variaciones en la metilación, es decir con la maduración disminuye el grado de metilación. (Beatriz H. S., UNAM)

La pectina precipita fácilmente en soluciones acuosas mediante el agregado de alcohol o acetona, con la formación de un coágulo gelatinoso, el cual se disolverá nuevamente en agua. Esta coagulación también puede lograrse mediante la acción de una mezcla de sales tales como el sulfato de aluminio junto con hidróxido de amonio, formándose entonces hidróxido de aluminio, cuyas partículas coloidales poseen carga de signo opuesto a la de la pectina (la pectina es un coloide cargado negativamente). (Braverman, 1980). Las pectinas derivadas de distintas fuentes varían ampliamente en sus propiedades gelificantes debido a las diferentes longitudes de sus cadenas de ácido poligalacturónico y al distinto grado de esterificación con metanol de su carboxilo.

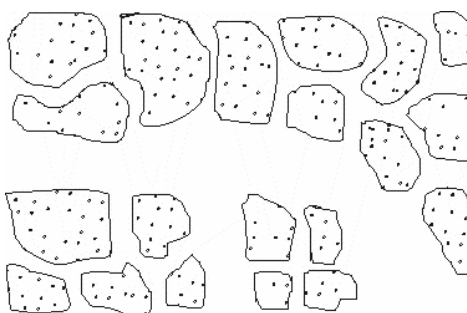


Figura 2.8.- Diagrama de la pectina en forma de canales.

Las pectinas pueden sufrir hidrólisis por ácidos o álcali o por la acción de enzimas apropiadas. La primera etapa de dicha hidrólisis es la eliminación de un número variable de grupos metoxilos, quedando finalmente como ácido poligalacturónico, también llamado ácido péctico, completamente libre de metoxil. Los numerosos compuestos intermedios, que aún posee un número variable de estos grupos, dan origen a una gran cantidad de ácidos pectínicos.

Los enlaces de calcio implican otros grupos funcionales aparte de los grupos carboxilo. En este sentido, la interacción fuerte entre el calcio con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo de la pectina ha sido descrita como una estructura llamada *caja de huevo* como se aprecia en la Figura 2.9 (Rees *et al.*, 1982).

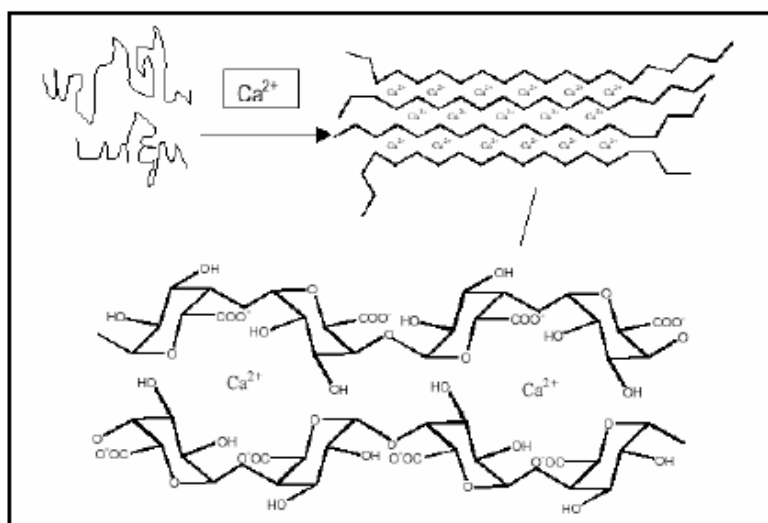


Figura 2.9.- Representación esquemática del modelo *caja de huevo* para la gelificación de pectina de bajo grado de esterificación.

Las pectinas también se pueden clasificar según el proceso de extracción de la pared celular en tres tipos: pectinas solubles en agua, extraíbles con agua o soluciones salinas; pectinas solubles en quelantes, extraíbles mediante soluciones de agentes quelantes de calcio, como el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), CDTA (ácido ciclohexanodiaminotetraacético) o hexametáfosfato; y protopectinas, extraíbles con soluciones alcalinas o ácidos diluidos calientes (Van Buren, 1991).

Las pectinas solubles en agua, están formadas básicamente por homogalacturonano. El ácido galacturónico está esterificado con alcohol metílico, siendo el grado de metilación variable según el origen de la pectina.

Las pectinas solubles en agentes quelantes tienen una composición similar pero pueden presentar un 2% de ramnosa, principalmente sustituyendo al ácido galacturónico en la cadena principal, y del 10 al 20% de otros azúcares en forma de cadenas laterales.

Las protopectinas presentan una estructura de la molécula similar pero con un alto contenido de azúcares neutros, principalmente galactosa y arabinosa. La protopectina es una matriz de sustancia péctica que por hidrólisis da lugar a la pectina o al ácido pectínico. La protopectina es el término utilizado para describir las sustancias pécticas insolubles en agua encontradas en los tejidos vegetales y de las cuales se forman las sustancias pécticas solubles (Kilara, 1982).

2.5.3. **Degradación de las pectinas**

La pectina cítrica se puede degradar de dos maneras diferentes. Existen dos tipos de degradaciones, las cuales son Despolimerización y Desmetilación.

2.5.3.1. Despolimerización

El calentamiento en medio ácido o la acción de las hidrolasas (pectinasas), origina algunas incisiones de la cadena en trozos más cortos. La acción de estas enzimas se lleva a cabo a un pH óptimo de 4 o menos. En la despolimerización sólo se produce la ruptura de los restos de ácido galacturónico no metilado. (Beatriz H. S., UNAM).

2.5.3.2. Desmetilación

Durante el madurado de las frutas ocurren variaciones en la mutilación, es decir con la maduración disminuye el grado de mutilación. La acción de alcoholes aún en frío, de ácidos, álcalis y de enzimas como la pectinometilesterasa produce la desesterificación de las pectinas (Beatriz H. S., UNAM).

2.5.4. Enzimas pectolíticas, (pectinasas)

Las enzimas pectolíticas catalizan las diversas etapas de la degradación de las pectinas (Margarita S. L., 2004). Las pectinasas se clasifican en tres tipos principales:

2.5.4.1. Las pectinesterasas (PE, pectina pectilhidrolasa)

También conocidas como pectina metil esterasas, es la que cataliza la eliminación hidrolítica de los grupos metoxilo (saponificación) de la molécula de la pectina, la actividad óptima de este tipo de enzima es a pH 7,5. Se ha comparado la actividad de esta enzima ligada sobre la pectina de la pared celular con la de la enzima soluble que actúa sobre la pectina de la pared celular, ambas tienen su máxima actividad a pH 7,5. Gerhartz reporta la inactivación de este tipo de enzimas a 80 °C (Gerhartz, 1990), aunque esta enzima es inactivada en algunos estudios a 60°C (Nelson J. T., 2003) y a 90 °C (Clara C., 1996).

Esta enzima no siempre se encuentra presente en las rutas ricas en pectinas, mientras que los tomates y todas las frutas cítricas contienen PE en abundancia. Estas enzimas son sintetizadas por hongos, bacterias, levaduras y plantas superiores (Alkorta *et al.*, 1998). Las pectinesterasas de levaduras son activas a pH entre 3 y 5, y las bacterianas entre 7 y 8. (Margarita S. L., 2004).

2.5.4.2. Las enzimas despolimerizantes o despolimerazas

Se clasifican atendiendo a tres aspectos, que se refieren al modo de ataque al esqueleto de ácido poligalacturónico. Estos aspectos siguen los siguientes criterios (1) El mecanismo químico de ruptura de los enlaces esta dado por hidrólisis o transeeliminación; (2) La naturaleza del sustrato preferido: pectina o ácido poligalacturónico; y (3) El modo de corte del polímero: endo o exo (Alkorta *et al.*, 1998; Kashyap *et al.*, 2001). Las enzimas despolimerizantes pueden romper los enlaces $\alpha(1-4)$ glucosídicos entre los monómeros de ácido galacturónico de las pectinas por hidrólisis (hidrolasas) o por transeeliminación (liasas).

Las *hidrolasas* rompen los enlaces entre los monómeros de ácido galacturónico por adición de agua. Son activas a pH ácido y pueden ser inhibidas por el ión calcio (Guevara *et. at.*, 1997). Se pueden dividir en dos grupos principales atendiendo al sustrato que hidrolizan (a) Las poligalacturonasas o *pectato hidrolasas*, degradan la pectina desmetilada, es decir, el ácido poligacturónico o pectato y (b) Las polimetilgalacturonasas o *pectina hidrolasas*, degradan el polímero metilado, la pectina.

Las *liasas*, también llamadas transeeliminadas, rompen los enlaces glucosídicos por β -eliminación. Según el sustrato sobre el que actúen sea pectina o ácido poligalacturónico se clasifican en (a) Poligalacturonato liasas o *pectato liasas*, y (b) Polimetilgalacturonato liasas o *pectina liasas*, respectivamente.

2.5.4.3. Las protopectinasas

Son enzimas que solubilizan la protopectina. Se clasifican en dos tipos (a) Tipo A, degrada el ácido poligalaturónico de la protopectina y (b) Tipo B, degrada las cadenas de polisacáridos que conectan el ácido poligalacturónico con otros constituyentes de la pared celular.

2.6. PROCESO DE SORCIÓN

El proceso de sorción se debe a la atracción entre una superficie sólida, el adsorbente y un vapor (o un soluto en una disolución), resultante de la interacción de fuerzas desde la superficie del adsorbente hacia las moléculas o iones del adsorbato.

2.6.1. Mecanismos de sorción

Una vez que la sorción se asocia exclusivamente a la captación pasiva de iones metálicos, puede ser excluido el mecanismo de transporte a través de la membrana celular que sólo tiene lugar con células vivas y que se relaciona con un sistema de defensa activo por parte de los microorganismos que reaccionan frente a la presencia de iones metálicos tóxicos.

Por otra parte, los átomos y moléculas son retenidos siempre por los sólidos por fuerzas de cohesión del tipo Van der Waals. En el interior de un cuerpo sólido, los átomos y moléculas está completamente rodeado por otros, de esta manera sus fuerzas atractivas están satisfechas por todos los lados. En contraste con esto, los átomos y moléculas que se encuentran en la superficie de los sólidos tiene solo parcialmente equilibradas sus fuerzas atractivas que únicamente pueden ser neutralizadas por otros átomos o moléculas que puedan unirse a la superficie dando lugar al fenómeno de adsorción.

Se considera que las especies adsorbidas forman una capa monomolecular en superficie del adsorbente. Así mismo, se considera que la adsorción está generalmente limitada a moléculas con peso molecular menor de 2000, puesto que algunos de los lugares o sitios superficiales pueden tener accesibilidad limitada (Wagner y Jula, 1981 y Dechow, 1989).

Para la fijación de metales pesados en la biosorción se han sugerido una serie de mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del biosorbentes. Así, que puede ocurrir vía:

1. Complejación o quelación el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
2. Adsorción física se incluyen aquí los fenómenos asociados a fuerzas de Van de Waals. En este caso la biosorción es rápida y reversible.
3. Intercambio iónico: propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.
4. Precipitación: El mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.

2.6.2. Quimisorción y Fisorción

La quimisorción (o la adsorción química) es adsorción en que las fuerzas involucradas son fuerzas químicas del mismo tipo que opera en la formación de compuestos químicos. El problema de distinguir entre el quimisorción y fisorción es básicamente el mismo en distinguir en interacción química y física. Ninguna distinción completa puede hacerse tomándose en cuenta la existencia de casos intermedios, por ejemplo, adsorción que involucra enlaces de hidrógeno fuerte o transferencia de carga débil.

Algunos rasgos que caracterizan la quimisorción incluyen:

- (a) El fenómeno se caracteriza por la especificidad química;
- (b) Los cambios en el estado electrónico pueden ser perceptibles por medios físicos convenientes (por ejemplo UV, espectroscopia infrarrojo o de microonda, la conductibilidad eléctrica, la susceptibilidad magnética);
- (c) La naturaleza química del adsorbato(s) puede alterarse por disociación de la superficie o reacción de tal manera que en el desorción las especies originales no pueden recuperarse; en este sentido la quimisorción no puede ser reversible;
- (d) La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud como el cambio de energía en una reacción química entre un sólido y un fluido: así la quimisorción, como las reacciones químicas en general, puede ser exotérmicas o endotérmicas y las magnitudes de los cambios de energía pueden ir de muy pequeño a muy grande;
- (e) El paso elemental en la quimisorción involucra a menudo una energía de activación;
- (f) Donde la energía de activación para la adsorción es grande (adsorción), el verdadero equilibrio puede lograrse despacio o en la práctica nada.
- (g) Desde que las moléculas del adsorbente están unidas a la superficie por enlaces químicos, ellos normalmente ocuparán ciertos sitios de adsorción en la superficie y sólo una capa de moléculas quimisorbidas se forma (monocapa).

La fisisorción (o la adsorción física) es adsorción en que las fuerzas involucradas es el fuerza intermolecular (fuerzas Van der Waals) del mismo tipo como los responsables de la imperfección de los gases reales y la condensación de vapores, y que no involucra un cambio significativo en los modelos orbitales electrónicos de las especies involucrados. El término adsorción de Van der Waals es sinónima a la adsorción física, pero su uso no se recomienda.

Algunos rasgos que caracterizan la quimisorción incluyen:

- (a) El fenómeno es uno general y ocurre en cualquier sistema sólido/fluido, aunque ciertas interacciones moleculares específicas pueden ocurrir, surgiendo de

- propiedades geometrías particulares o electrónicas del adsorbente y/o adsorbivo;
- (b) La evidencia para la perturbación de los estados electrónicos de adsorbente y adsorbato es mínima;
 - (c) Las especies adsorbidas son químicamente idénticas con aquéllos en la fase fluida, de manera que la naturaleza química del fluido no sea alterada por la adsorción y el desorción subsecuente;
 - (d) La energía de interacción entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente es del mismo orden de magnitud.

Las diferencias fundamentales entre fisisorción y quimisorción son:

- (a) Tipo de enlace: van der Waals en fisisorción y covalente en quimisorción.
- (b) Energía de activación: cero en fisisorción y alta en quimisorción.
- (c) Velocidad: alta en fisisorción, baja en quimisorción.
- (d) Estructura molecular: no cambia en fisisorción y cambia en quimisorción.
- (e) Alcance: largo en fisisorción, corto en quimisorción.
- (f) Entalpía (valor absoluto): baja en fisisorción, alta en quimisorción.
- (g) Capas: multicapas en fisisorción, monocapas en quimisorción.
- (h) Especificidad: baja en fisisorción, alta en quimisorción.

2.6.3. Equilibrio de sorción

Debido a la gran afinidad del sorbente por el sorbato, este último es atraída hacia el sólido y es contenida allí por diferentes mecanismos. La cantidad retenida en este proceso en el equilibrio es establecida entre la cantidad de *sorbente* y la diferencia de la especie *sorbato* y su porción remanente en la solución (residuo final o concentración en equilibrio C_f). El grado de la *afinidad* del sorbente por el sorbato es determinado por la distribución entre las fases sólidas y líquidas.

La calidad del material sorbente es evaluada de acuerdo a que cantidad del sorbato es atraída y retenida (*'inmovilizada'*). Para este propósito es costumbre

determinar la captación del metal (q) por el biosorbente como la cantidad de sorbato inmovilizado por unidad de sorbente en fase sólida (peso, volumen, etc.).

El cálculo de la cantidad de metal está basado sobre el balance de materia en la sorción del sistema ($\text{mg metal} / \text{g de sorbente seco}$): el sorbato la cual desaparece de la solución; deba de estar en el sólido. Análogamente, la cantidad de metal que no es confinada por el sorbente aparece en la solución, la cual puede ser calculada mediante la expresión (2.1).

$$q = \frac{V \times (C_i - C_f)}{S} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

V es el volumen de solución metálica en contacto (batch) con el sorbente [L]:

C_i y C_f son la concentración inicial y del equilibrio (residual) del metal de la solución respectivamente. Ellos tienen que ser determinados analíticamente [mg.L^{-1}].

S es la cantidad del (bio)sorbente añadido sobre la base seca.

Unidades de q :

(peso del metal/peso de sorbente)

(peso del metal/volumen del sorbente)

(moles del metal/peso del sorbente)

(miliequivalentes del metal/peso del sorbente)

2.6.4. Isotermas de sorción

Ya que los procesos del sorción tienden a ser exotérmicos y también que las mismas pueden que variar con la temperatura, la temperatura constante durante el proceso de sorción es un requisito básico. Las isotermas de sorción están trazadas por la sorción de captación (q) y la concentración final en equilibrio del sorbato residual en la solución (C_f). Esta simple relación puede ser expresarse en variaciones ligeramente diferentes. La biosorción no es necesariamente fuertemente exotérmica como otras reacciones de adsorción físicas. El rango de temperatura para las

aplicaciones de biosorción es considerada relativamente estrecha, aproximadamente entre 10 a 70 °C, disminuyendo el problema de sensibilidad de temperatura así a un grado grande.

2.6.4.1. Isoterma de Langmuir

El cálculo más sencillo de una isoterma se basa en la hipótesis de que todas las posiciones son equivalentes y de que la capacidad de una molécula para unirse es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. En la Figura 2.10 se ilustra el modelo matemático de Langmuir. Uno de los parámetros importantes es el que se indica con la pendiente b , el modelo 1 indica que tiene menor afinidad al sorbato a concentraciones iniciales bajas de este último, y a concentraciones altas aumenta su captación ($q_{\max 1}$). todo lo contrario ocurre con el modelo 2, que tiene afinidad por el sorbato a concentraciones iniciales bajas, pero a concentraciones altas del sorbato disminuye ($q_{\max 2}$).

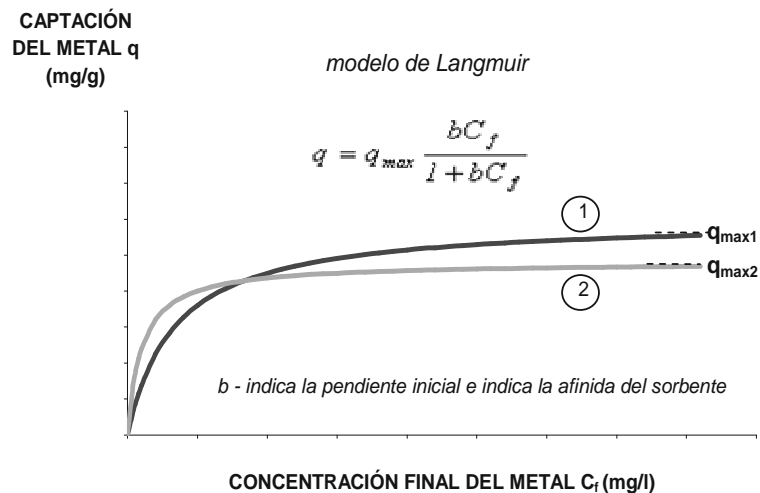


Figura 2.10.- Modelo de la isoterma de Langmuir.

El equilibrio se basa en la siguiente ecuación (**A**: Sorbato; **M**: Sorbente):



Dando como resultado la siguiente relación matemática:

$$q = q_{max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

q_{max} : es la captación del máxima del sorbato bajo condiciones dadas; por ejemplo (mg/g);

b : es un coeficiente relacionado a la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

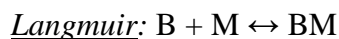
La relación de Langmuir puede ser trazada linealmente graficando $(1/q)$ vs. $(1/C_f)$ o (C_f/q) vs. C_f

2.6.4.2. Isoterma de Freundlich

Esta basado en las desviaciones que ocurre en la isoterma de Langmuir, la cual este último consideraba que todas las posiciones de adsorción son equivalente e independientes, cosa que no representaba bien la captación por lo se sugería posiciones más favorables energicamente, contradiciendo entonces la hipótesis de Langmuir. Freundlich teniendo en cuenta este hecho propuso el siguiente modelo matemático:

$$q = kC_f^{(1/n)} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde k y n son las constantes de Freundlich; y junto a Langmuir asumieron el tipo de unión por sitios libres, no de un intercambio iónico. El modelo matemático del fenómeno de la ecuación de Langmuir y el intercambio constante iónico debido a la unión de un ión metálico M (por simplicidad un ión monovalente) que reemplaza a un protón H sobre un sitio complejo B, están relacionados según:



$$[B]_t = [B] + [BM]$$

$${}^{BM}K^* = \frac{[BM]}{[BH][M]} \quad (\text{Ec. 2.5})$$



$$[B]_t = [BH] + [BM]$$

$${}^{BM}K = \frac{[BM][H]}{[BH][M]} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Por lo tanto: ${}^{BM}K^* = \frac{{}^{BM}K}{[H]} \quad (\text{Ec. 2.7})$

Pueden pronunciarse las diferencias entre los dos modelos sobre todo a concentraciones bajas del ión metálico (Crist R.H., 1994). La aproximación por intercambio iónico es probablemente más cercana a la realidad que el simple modelo de Langmuir, pero ambos no satisfacen completamente. La suposición del valor de la constante por sitios libres puede ser razonable a un sistema a pH constante. Y no se puede sostener para sistemas a pH variables. La capacidad del intercambio del catión tiende a subir con el incremento del pH sobre el punto isoeléctrico. Modelando la competitividad de unión de metales y protones usando solamente un intercambio iónico metal-protón la constante se simplifica. Debe incluir por lo menos una reacción dónde un catión reacciona con un sitio libre.

2.6.4.3. Otras isothermas:

Otras isothermas que encontramos son la de isoterma de BET, que es la que más se utiliza para el estudio de la sorción en multicapas.

$$q = \frac{BQC_f}{(C_s - C)[1 + (B-1)(C_f/C_s)]} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

C_s es la constante de saturación del soluto.

B es una constante relativo a la energía de interacción con la superficie.

Q es el número de moles del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en forma de una monocapa completa sobre la superficie.

Dubinin-Radushkevich (DR), propusieron la siguiente isoterma:

$$\ln q = \ln q_m - BE^2 \quad (\text{Ec. 2.9})$$

B es un constante relacionado con la energía de sorción.

E es potencial *polanyi*, $E = RT \ln(1 + 1/C_f)$

Otros normalmente presentan la relación de la isoterma de sorción registrados en tablas y que aparecen en la literatura de la biosorción. Es necesario comprender que estas relaciones no reflejan los principios subyacentes fisicoquímicos del proceso de sorción y que en la mayoría de los casos incluso no puede entenderse bien. Para los propósitos prácticos son simplemente modelos matemáticos del fenómeno capaz de describir la relación q vs. C_f , como experimentalmente son observados. En esta capacidad no pueden ofrecer ninguna pista importante acerca del mecanismo de la sorción.

El modelo de Langmuir se usa a menudo por lo que contiene dos parámetros (q_{\max} y b) y por la cual es fácilmente entendible, por lo que ellos reflejan dos características importantes del sistema del sorción (Holan, 1993; Holan, 1994; Volesky, 1995). Las suposiciones tomadas para el desarrollo de estas relaciones se originaron del trabajo hecho con el carbón activado como un sorbente en fase sólida para las especies moleculares. La capa monomolecular considerada para la deposición del sorbato implica la superficie base de la adsorción la cual no es el caso para la biosorción.

Es innecesario decir que, para diferentes sistemas de sorción y mecanismos fuera del alcance de estas suposiciones, la aplicación y el ataque de las ecuaciones modelos son una cuestión de oportunidad. Ellas se vuelven simplemente en relaciones matemáticas que pasan a ser capaz de satisfacer los datos experimentales. El problema con la biosorción es que normalmente no hay mucha información específica disponible sobre los mecanismos que envuelve la sorción.

El concepto usual del sorbente en fase sólida con poros físicos y ‘area superficial’ etc. No puede estar tan cerca de la estructura real, la apariencia y la conducta del material biosorbente. Particularmente junto con los iones metálicos como especies sorbato, los biosorbentes pueden aparecer como geles, ‘invisible’ para los iones pequeños y protones. Realmente el proceso de intercambio iónico al parecer juega un papel importante en la biosorción, por lo menos un ión dentro de la estructura molecular del sorbente se intercambia con otra venida de afuera. Esto lleva a condiciones siempre cambiantes en el sistema de sorción debido al flujo de ‘intercambio’ de iones que se lleva en el sorbente dentro del ambiente líquido. Eso es hasta que el equilibrio de sorción se establezca.

2.6.5. Comparación de sorbentes

La comparación del biosorbente se da experimentalmente, todo ello bajo las mismas condiciones (temperatura, pH, etc.), la cual se compara gráficamente teniendo en cuenta a una misma línea de concentración final y a la cual la capacidad de captación de metal (q).

2.6.5.1. Comparación por medio de la máxima captación del metal “ q_{max} ”

A menudo se necesita comparar el desempeño de los materiales sorbentes. El caso más simple es cuando hay solamente una especie sorbato en el sistema. La comparación de la sorción de la única especie sorbato se basa en el mejor desempeño dentro de una curva isotérmica completa de sorción del sorbato. Para que la

comparación de dos o más sorbentes sea buena, siempre debe hacerse bajo las mismas condiciones. Éstos pueden restringirse por factores ambientales la cual la sorción se lleva a cabo (pH, temperatura, fuerza iónica, etc.), estas no necesariamente pueden ser extensamente tan exactos. Es importante comparar el desempeño de la sorción por ejemplo bajo el mismo pH hasta que las isotermas pudieran variar con el pH. El desempeño del sorbente usualmente significa su captación (q). Los sorbentes pueden compararse por sus valores q_{\max} respectivos que son calculados por ejemplo de encajando el modelo isotérmico de Langmuir el modelo isotermo a los datos experimentales reales (si encaja). Esta aproximación es factible si allí existe la característica meseta del q_{\max} de sorción (saturación máxima del sorbente). Algunas isotermas no podrían exhibir un comportamiento asintótico que se representa fácilmente por la ecuación de Langmuir de una hipérbola. En general, obviamente se busca un buen sorbente con una capacidad de captación de sorción con q_{\max} altos.

2.6.5.2. Comparación por medio de la pendiente "b"

Una característica de la curva isotérmica de sorción es su pendiente inicial "b". Una curva con una pendiente inicial excesiva indica un sorbente que tiene una capacidad por el sorbato en el rango de concentraciones residuales bajos (C_f). Eso significa que el sorbente tiene una afinidad alta por las especies sorbidas. Esta afinidad se indica por el coeficiente b en la ecuación de Langmuir. A valores bajos de C_f , la afinidad de 'b' es mayor. Tal y como se aprecia en la Figura 2.11.

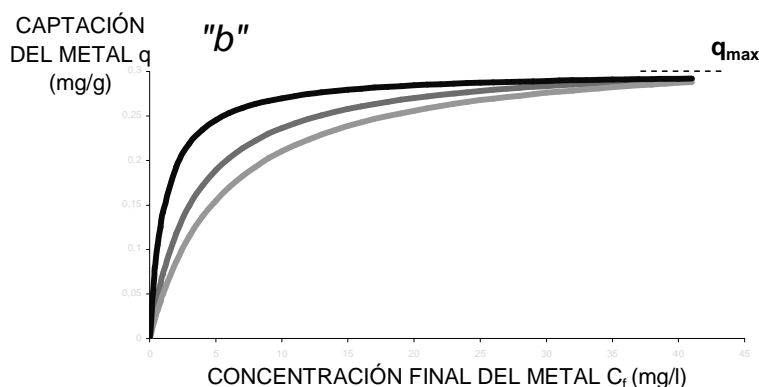


Figura 2.11.-
Comparación por medio de la pendiente 'b' de Langmuir.

2.6.5.3. Comparación por medio del “porcentaje de remoción”

Este criterio se basa en la toma de diferentes biosorbente, añadidas en soluciones iguales de sorbato (C_i), y al mismo volumen (V) a cada una. Al final del proceso de sorción sólo se tiene en cuenta los porcentajes de remoción que viene estar dados por:

$$\% \text{ de remoción: } \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \tag{Ec. 2.10}$$

Este método tiene un gran percance, por lo que no se sabe el comportamiento del sorbente en diferentes rangos de C_f (isoterma de sorción). Por lo que no se sabría si dos sorbentes por ejemplo en la Figuras 2.12 se presenta la comparación entre dos sorbentes.

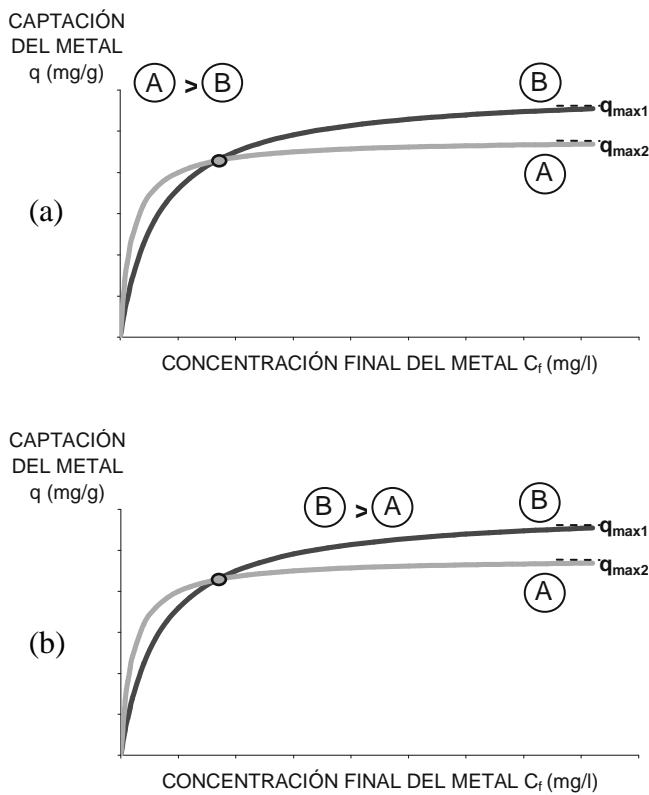


Figura 2.12.- Comparación por medio del porcentaje de remoción:

- (a) El porcentaje de remoción de A es mayor que B.
- (b) El porcentaje de remoción de B es mayor que A.

Así pues a concentraciones menores del sorbato, y a una misma línea de concentración final C_f , el sorbente A es mejor sorbente que B, caso contrario ocurre a concentraciones altas de C_f en la que el sorbente B es mejor que el sorbente A. Así pues esta simple prueba nunca revelaría este hecho. De hecho, en algunos casos, el método simplista del % de “remoción” podría llevar completamente a conclusiones engañosas en el desempeño relativo de sorción. Pudiendo servir sólo para el propósito de una primera orientación, quizás adecuado sólo para una orientación rápida y muy aproximada de los materiales sorbentes.

2.6.5.4. Comparación por medio del “pH”

Igualmente otro aspecto de comparación, es comparar, por ejemplo, 'el mejor' con 'el mejor': ósea el valor del pH óptimo para la óptima actuación de un sorbente no puede ser el mismo como para un mejor desempeño de otro. Si el parámetro que opera es tan simple como el pH que puede quizás ajustarse fácilmente en el proceso (Figura 2.13), la posibilidad de este ajuste debe de tenerse en cuenta. En todas las comparaciones es sumamente importante estar seguro que todos los parámetros de sistema de sorción externos permanecen de hecho iguales.

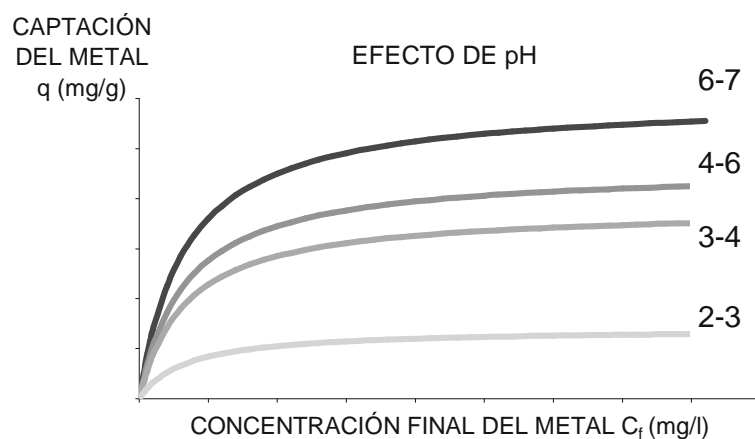


Figura 2.13.- Caso hipotético - Comparación por medio del pH.

3. TECNICA EXPERIMENTAL

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

3.1. MATERIALES DE PARTIDA

- Sorbente: Procedente de tratamiento(s) previo(s) realizado al albedo de la naranja, de variedad conocida comercialmente como tipo *extra*, siendo característico el alto contenido de albedo comparado con otra variedad de naranja.
- Agua desionizada de equipo Rovil.
- Agua destilada de equipo Sanyo Gallenkampplc.
- Cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (p.a.) de Fermont.
- Hidróxido de sodio (NaOH) (p.a.) de Fermont.
- Ácido clorhídrico (HCl) (p.a.) de Fermont.
- Ácido nítrico (HNO_3) (p.a.) de Fermont.
- Cobre electrolítico en polvo ($\text{Cu}_{(s)}$) (p.a.) de Fermont.

3.2. INSTRUMENTACIÓN

- pH metro marca Orion, modelo 420A.
- Espectrómetro FT-IR marca Shimatzu modelo 8300 FT-IR por técnica de reflectancia difusa.
- Microscopio Electrónico marca Hitachi modelo S500.
- Equipo de Absorción Atómica marca Perkin Elmer The AAnalyst 200.
- Estufa de Desecación marca Scientific, modelo Isoterm Oven.
- Balanza analítica marca Denver Instrument.
- Balanza marca Ohaus, modelo 700 series.
- Agitador magnético marca Laboratory Stirrer, model PL210.
- Juego de tamices A.S.T.M de 250, 500 y 800 μm .
- Material de laboratorio.

3.3. METODOLOGÍA

La parte experimental se basó en las siguientes experiencias:

- Tratamiento de la muestra.
- Proceso de sorción.
- Cinética de sorción.
- Caracterización química del albedo.

3.3.1. Tratamiento de la muestra

3.3.1.1. Extracción del albedo

Se utilizó como muestras las naranjas conocidas como naranja ‘Valencia’ y clasificadas por la calidad que poseen como naranjas del tipo *extra* (comercialmente se le denomina naranja *extra* debido al alto porcentaje de cáscara que poseen). Posteriormente se realizó la separación del flavedo (parte externa de color amarilla) de la parte blanca esponjosa que conforma su mesocarpio y que es llamado *albedo*, dicha separación fue realizada por un mecanismo comúnmente usado en el pelado de naranjas (ver Anexo 06), y que otorga mayor capacidad de pelado de varias muestras en menor tiempo. La separación de la parte interna de la naranja, denominada endocarpio, fue realizada mediante un pelador manual (ver Anexo 07 al 09), el albedo resultante fue pesado y se obtuvo la cantidad de albedo promedio por muestra de naranja, luego se procedió a cortar el albedo en trozos pequeños mediante una máquina cortadora de vegetales (ver Anexo 10).

3.3.1.2. Evaluación de diferentes tratamientos

El albedo, procedente del punto anterior, fue utilizado para someterlo a procesos fisicoquímicos (Tabla 3.1).

La *primera etapa* del proceso; fue en realizar la limpieza del material, aislándola lo más posible de sustancias que otorgarían resultados equívocos y que estarían fuera de nuestro estudio como por ejemplo enzimas, aceite esencial, pectinas solubles, entre otros.

- Tratamiento con agua: Se procedió calentado agua a 60 °C y luego se añadió el albedo fresco a razón de un gramo por cada 5 mL de agua, seguidamente se lavó con abundante agua desionizada y se secó a 60 °C, posteriormente se introdujo la muestra en etanol por 24 horas secándolo luego a 60 °C.
- Tratamiento con calcio: Se añadió una solución de cloruro de calcio a pH ~ (7 – 8) a la muestra en una relación de 1,9 gramos de cloruro de calcio por gramo de albedo fresco, se lavo con agua desionizada y se secó a 60 °C.

La *segunda etapa* del proceso; fue en realizar un proceso de hidrólisis al albedo, con procesos químicos basados en la exposición por soluciones acuosas de NaOH y HCl.

- Tratamiento con NaOH: Se añadió hidróxido de sodio en una relación de 1,6 gramos de hidróxido de sodio por gramo de muestra procedente de la primera etapa.
- Tratamiento con HCl: Se añadió 90 mL de una solución de ácido clorhídrico 0,2 M por gramo de muestra procedente de la primera etapa.

Tabla 3.1.- Evaluación de diferentes tratamientos.

[Cu ²⁺] inicial: 50 mg.L ⁻¹						
pH inicial: 2 y 4						
Rango de malla: 315-800 µm						
Dosaje: 0,25 g.L ⁻¹						
Tiempo de agitación: 7 días						
Temperatura: 20 °C						
Serie	PRIMERA ETAPA			SEGUNDA ETAPA		
	Sin Tratamiento	Tratamiento con agua (60 °C)	Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C)	Sin Tratamiento	Tratamiento con HCl (25 °C)	Tratamiento con NaOH (25 °C)
01	X	-	-	X	-	-
02	X	-	-	-	X	-
03	X	-	-	-	-	X
04	-	X	-	X	-	-
05	-	X	-	-	X	-
06	-	X	-	-	-	X
07	-	-	X	X	-	-
08	-	-	X	-	X	-
09	-	-	X	-	-	X

De acuerdo a los datos obtenidos de la Tabla 3.1, se definirían las evaluaciones del tratamiento a realizarse basándose en el porcentaje de remoción que presentaban.

3.3.1.3. Evaluación de parámetros en el tratamiento del albedo

Temperatura del proceso. (Tabla 3.2)

Las consideraciones tomadas fueron las siguientes:

- Evaluación de la temperatura de la primera etapa (limpieza).
- Evaluación de la temperatura de la segunda etapa (hidrólisis).

Cantidad de NaOH y CaCl₂. (Tabla 3.3)

Las consideraciones tomadas fueron las siguientes

- Evaluación de la cantidad requerida de CaCl₂ durante la primera etapa.
- Evaluación de la cantidad requerida de NaOH durante la segunda etapa.

Eficiencia del proceso. (Tabla 3.4)

Las consideraciones tomadas fueron las siguientes:

- Obtención de muestras de cada etapa del tratamiento y posterior evaluación de la capacidad de remoción del ión cobre(II) de cada una de ellas.

Tabla 3.2.- Evaluación de la temperatura en el tratamiento del albedo.

[Cu ²⁺] inicial:	50 mg.L ⁻¹				
pH inicial:	5,5				
Rango de malla:	315-800 μm				
Dosaje:	0,25 g.L ⁻¹				
Tiempo de agitación:	7 días				
Temperatura:	25 °C				
Serie	PRIMERA ETAPA			SEGUNDA ETAPA	
	Tratamiento con agua		Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C)	Tratamiento con NaOH	
	60 °C	100 °C		4 °C	25 °C
01	X	-	X	X	-
02	X	-	X	-	X
03	-	X	X	X	-
04	-	X	X	-	X

Tabla 3.3.- Evaluación de la cantidad de NaOH y CaCl₂ en el tratamiento del albedo.

[Cu ²⁺] inicial:	50 mg.L ⁻¹				
pH inicial:	5,5				
Rango de malla:	315-800 μm				
Dosaje:	0,25 g.L ⁻¹				
Tiempo de agitación:	7 días				
Temperatura:	25 °C				
Serie	PRIMERA ETAPA			SEGUNDA ETAPA	
	Tratamiento con agua (60 °C)	Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C)		Tratamiento con NaOH (25 °C)	
		1,9 g CaCl ₂ /g Muestra	0,19 g CaCl ₂ /g Muestra	1,6 g NaOH/g Muestra	0,16 g NaOH/g Muestra
01	X	X	-	X	-
02	X	X	-	-	X
03	X	-	X	X	-
04	X	-	X	-	X

Tabla 3.4.- Evaluación de la eficiencia del proceso.

[Cu] inicial:	50 mg.L ⁻¹			
pH inicial:	5,0			
Rango de malla:	250-800 μm			
Dosaje:	0,25 g.L ⁻¹			
Tiempo de agitación:	7 días			
Temperatura:	25 °C			
Serie	PRIMERA ETAPA			SEGUNDA ETAPA
	Tratamiento con agua (60 °C)	Lavado con etanol por 24 horas	Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C; 0,19 g CaCl ₂ /g Muestra)	Tratamiento con NaOH (25 °C; 0,16 g NaOH/g Muestra)
M0	-	-	-	-
M1	X	-	-	-
M2	X	X	-	-
M3	X	X	X	-
M4	X	X	X	X

3.3.2. Proceso de sorción

Los estudios realizados en este punto se enfocaron en hallar el modelo de isoterma que más se ajusta en la sorción del cobre(II) por el sorbente, asimismo se estudió el comportamiento de este mediante variaciones hechas al sistema de sorción, como son pH, dosaje, rango de malla y temperatura.

3.3.2.1. Efecto del pH

El estudio del efecto del pH en la sorción del albedo modificado se evaluó en soluciones de cobre(II) a valores de pH de 3, 4, 5 y 5,5, valores de rango de malla de 250-500 y 500-800 μm , a temperatura ambiental de 20 °C, dosaje de 0,25 gramos de sorbente por litro de solución de cobre(II), y tiempo de agitación de 7 días.

Tabla 3.5.- Evaluación del efecto del pH en el proceso de sorción.

Nº Muestras	pH	Rango de malla, μm	[Cu], mg.L^{-1}	Dosaje, g.L^{-1}	Tiempo de contacto, Días	T, °C
40	3 - 5,5	250-500/ 500-800	20 - 100	0,25	7	20

3.3.2.2. Efecto del dosaje**Tabla 3.6.- Evaluación del efecto del dosaje en el proceso de sorción.**

Nº Muestras	pH	Rango de malla, μm	[Cu], mg.L^{-1}	Dosaje, g.L^{-1}	Tiempo de contacto, Días	T, °C
20	5,0	250-500/ 500-800	20 - 100	0,25 / 0,50	7	20

Se realizó a un valor de pH constante (pH = 5,0) y variando el dosaje empleado de 0,25 a 0,50 g.L⁻¹.

3.3.2.3. Efecto de la temperatura

El estudio se realizó teniendo en cuenta los parámetros del punto anterior, variando esta vez el rango de temperatura a valores de 6, 20, 40, 60 °C a un dosaje de 0,50 g.L⁻¹ y a dos concentraciones iniciales de cobre(II).

Tabla 3.7.- Evaluación del efecto de la temperatura en el proceso de sorción.

Nº Muestras	pH	Rango de malla, μm	[Cu], mg.L ⁻¹	Dosaje, g.L ⁻¹	Tiempo de contacto, Días	T, °C
32	5,0	250-500/ 500-800	20 / 100	0,25 / 0,50	7	6 - 60

3.3.3. Cinética de sorción

El estudio cinético se basó en un sistema formado por la agitación constante de un litro de solución acuosa de cobre(II) homogeneizado mediante un agitador magnético extrayéndose pequeñas alícuotas durante el proceso para su posterior análisis, además de no alterar significativamente el volumen de la solución. Las alícuotas se extrajeron a intervalos de tiempo de 0, 5, 10, 20, 40, 60 y 120 minutos, las cuales se separaron en pequeños recipientes y se rotularon, todo el proceso estuvo a temperatura constante del medio ambiente (alrededor de los 20 °C) y a pH 5,0.

3.3.3.1. Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente

Este estudio se realizó teniendo en cuenta dos factores importantes, el dosaje empleado ($0,25$ y $0,50 \text{ g.L}^{-1}$) y el rango de malla ($250-500$ y $500-800 \mu\text{m}$); con tiempo de agitación de dos horas y toma de muestras de 10 mL por cada punto estudiado. Extrayéndose en total 5 muestras excluyendo las muestras inicial y final, el volumen total de la solución de cobre(II) fue de 1 Litro.

Tabla 3.8.- Evaluación del efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente en la cinética de sorción.

Nº Muestras	Intervalos de tiempo (min.)	pH	Rango de malla, μm	[Cu], mg.L^{-1}	Dosaje, g.L^{-1}	Tiempo de contacto, Horas	T, $^{\circ}\text{C}$
56	0 - 120	5,0	250-500/ 500-800	20 / 100	0,25 / 0,50	2	20

3.3.3.2. Efecto de la concentración inicial del cobre(II)

Este estudio se efectuó a cinco concentraciones iniciales de cobre(II) entre el rango de 20 y 100 mg.L^{-1} , a un dosaje determinado de $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ y a dos rangos de malla comprendidas de $250-500$ y $500-800 \mu\text{m}$, tomándose siete muestras por cada ensayo y el tiempo de duración fue de dos horas medidos en minutos.

Tabla 3.9.- Evaluación del efecto de la concentración inicial del cobre(II) en la cinética de sorción.

Nº Muestras	Intervalos de tiempo (min.)	pH	Rango de malla, μm	[Cu], mg.L^{-1}	Dosaje, g.L^{-1}	Tiempo de contacto, Horas	T, $^{\circ}\text{C}$
70	0 - 120	5,0	250-500/ 500-800	20 - 100	0,50	2	20

3.3.4. Caracterización química del albedo

En este trabajo se realizaron estudios para conocer la estructura del material sorbente haciéndose uso de técnicas como, Microscopía Electrónica de Barrido SEM que permite observar y amplificar la superficie de los materiales, Espectroscopia por Transformada de Fourier (FT-IR) y Análisis de Grupos Funcionales mediante Titulación Potenciométrica propuesto por Boehm's (1966). Para estudiar los posibles grupos funcionales responsables de la sorción.

3.3.4.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

En esta técnica experimental se utilizaron las muestras M0, M1, M2, M3 y M4, ya mencionadas anteriormente y que forman parte de cada etapa en el tratamiento de albedo; además se usó las muestras finales resultado de la exposición a soluciones de cobre(II) de 19,0 y 92,0 mg.L⁻¹ y que fueron denominadas M4-19,0 y M4-92,0. Las muestras se caracterizaban por ser partículas menores de 250 µm, y que posteriormente fueron mezclados con KBr en una relación de 1:29, esto quiere decir una parte muestra y veintinueve partes de KBr, luego de ser mezclados en un mortero de ágata se procedía a producir con ello una "pastilla" que serviría para el análisis con esta técnica.

Tabla 3.10.- Análisis de espectroscopia infrarroja FT-IR en la caracterización del material sorbente.

N° Muestras	Muestras	Tamaño de Partícula	T, °C
7	M0, M1, M2, M3, M4, M4-19,0 y M4-92,0	< 250 µm	20

3.3.4.2. Análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica.

Se basó en el análisis propuesto por Boehm's (1966) y de la cual se hace uso de bases conocidas tales como NaOH, NaHCO₃ y Na₂CO₃ y que posteriormente son usadas para titular las muestras del sorbente en un medio inerte (N₂) y que cuyo objetivo es identificar sitios ácidos de acuerdo a la fuerza mostrada. La titulación fue determinada potenciométricamente, las muestras que fueron analizadas por este método fueron M0, M1, M2, M3, y M4 ya mencionadas anteriormente.

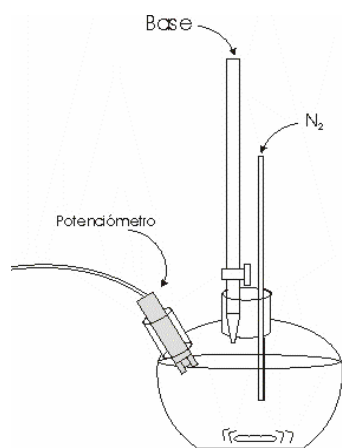


Figura 3.1.- Sistema para el análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica en la caracterización del material sorbente.

3.3.4.3. Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la caracterización estructural y micro morfológico de los materiales. El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas. En una micrografía SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas rugosas y relieves superficiales. En el SEM, el metalizado de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica. En este análisis se estudiaron las muestras M0, M4 y M4-19,0.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

4.1. ANTECEDENTES

La sección 1.1 describió algunos estudios realizados de la remoción del cobre(II) empleando materiales de origen vegetal; aumentando dicha remoción por exposición de los mismos a tratamientos previos y como consecuencia de ello el incremento de grupos funcionales, tales como grupos oxigenados (carboxílicos y alcohol) y/o grupos fenólicos otorgando de esa manera un mejor resultado en la remoción del cobre(II). En dicho capítulo también se indicaba lo realizado en un estudio anterior (Proyecto de Tesis II, 2004) con respecto a la capacidad sorbente del albedo de la naranja, y se determinó que la muestra tendía a aumentar dicha capacidad al realizarse un tratamiento previo. Las conclusiones obtenidas en ese entonces eran que se obtenían mejores resultados al exponer el material a soluciones acuosas de NaOH o HCl como tratamiento previo para la remoción de cadmio(II) con la finalidad de provocar hidrólisis internas en el albedo para la obtención de grupos funcionales que tuvieran un mejor desempeño en la sorción de la que mostraba el material sin tratar. Estos tipos de optimización por medios químicos a los sorbentes son muy estudiados por los investigadores tales como H. Sones Altundogan y col. (2007); Stéphanie S y col. (2007); F.E . Okieimen y col. (2005) entre otros. Así pues, dichas consideraciones se tomaban como base para la obtención del material sorbente y la evaluación de los parámetros que describen el proceso de sorción.

4.2. LA MUESTRA DE PARTIDA

La muestra de partida fue obtenida de la fruta de naranja proveniente de la provincia de Chanchamayo, y clasificada como variedad tipo *extra* con un peso de 290 +/- 20 g. por naranja. Estas muestras tenían la característica de poseer un alto porcentaje de albedo, cuyo valor se aproximaba al 11% w/w indicando que la cantidad de albedo bordeaba de 30 a 34 gramos por naranja además de un 13% w/w correspondiente al flavedo (parte amarilla). Los valores del porcentaje de humedad del albedo variaba entre 60 y 75 % y fueron obtenidos secando las muestras extraídas

de albedo previamente pesadas y luego secadas a 60 °C la diferencia en peso nos indicaba la humedad, al extraer el jugo de las naranjas, estas poseían un valor de pH de 3,4 y un volumen de 130 mL de jugo por naranja aproximadamente; además el diámetro aproximado de las naranjas bordeaba los nueve centímetros donde el espesor de la capa externa denominada flavedo poseía unos 2 milímetros y el del albedo unos 4 milímetros (ver Anexo 03 y 04).

Luego se acondicionó la muestra de albedo para que la sorción ejercida sea óptima, posteriormente se estudió las especies responsables de la sorción del material sorbente.

Para las evaluaciones de la sorción se escogió al cobre(II), a concentraciones de 20 a 100 mg.L⁻¹, y cuyo análisis se realizó mediante Absorción Atómica.

4.3. TRATAMIENTO PREVIO DE LA MUESTRA

El albedo de la naranja es un material de color blanquecino y al ser extraído de la naranja posee una consistencia frágil, que luego de cierto tiempo de exposición al medio ambiente o al ser secados, comienzan a poseer un color rojizo y olor característico debido a la degradación de los azúcares provocado por las enzimas presentes en él (Figura 4.1). En el presente trabajo se estudio como disminuir estas sustancias puesto que estarían fuera de nuestro estudio, para tal efecto se realizó diferentes tratamientos (Rodríguez, M. I., 1980; Gerhartz, 1990; Clara C., 1996; Guevara *et. at.*, 1997; Nelson J. T., 2003; Gierschner, 1981). Además, en estudios previos se observó el desprendimiento de material hidrosoluble (mayoritariamente pectina) luego de una exposición del material seco a un proceso de agitación en agua.



Figura 4.1.- Visualización del material sorbente al presentarse sin y con tratamiento previo.

4.3.1. Evaluación de diferentes tratamientos

Se evaluó la capacidad de remoción de distintos tratamientos a las cuales fueron sometidas las muestras de albedo de la naranja, por lo que se dividió en dos etapas diferenciadas entre sí por el efecto que poseen ante el material; la primera, relacionada con la limpieza, mientras la segunda, tiene por finalidad provocar hidrólisis internas en el albedo.

4.3.1.1. Primera etapa: Limpieza del material

La primera etapa; se enfocó a la limpieza del material con el objeto de remover lo más posible las sustancias que de alguna manera interrumpen el proceso de sorción o limiten la capacidades físicas del sorbente, entre ellas encontramos a las enzimas propias de la fruta, pectinas solubles, aceite esencial (proveniente del flavedo) y otros compuestos solubles en medio acuoso contenidas en el albedo. Podemos señalar como consecuencias de lo mencionado a: (1) la degradación por parte de las enzimas a las cadenas poliméricas que conforman la estructura de las sustancias pécticas del albedo y en donde se situarían los grupos funcionales capaces de desempeñarse como sitios activos; (2) la generación de una superficie débil (debida a las pectinas y compuestos hidrosolubles) la cual no sea capaz de soportar la

agitación mecánica impuesta en un proceso de sorción y la que obviamente vería mermada; (3) La eliminación de posibles interferencias en el proceso de sorción como es el caso de los restos de aceite esencial contenidas en el albedo cuyo componente principal es el d-limoneno ($C_{10}H_{16}$), inmisible en agua, además de poseer un porcentaje de hasta 90% en el contenido del aceite esencial de naranja.

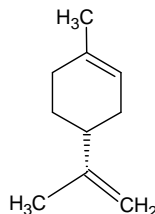


Figura 4.2.- Estructura del limoneno, componente principal del aceite esencial de naranja.

Para realizar la limpieza, este estudio se basó en técnicas usadas en otros trabajos, las cuales indicaban el uso de agua caliente entre 60 a 100 °C (Gerhartz, 1990; Clara C., 1996; Nelson J. T., 2003; Gierschner, 1981; Rodríguez, M. I., 1980) y calcio (Guevara *et. at.*, 1997) para la inactivación de las enzimas; además se sabe que la actividad de estas mismas son dependientes del pH tomándose este parámetro como parte del estudio en la evaluación de los tratamientos presentados. Por otro lado, el uso de Ca(II) formaría uniones con las funciones ácidas de las sustancias pécticas de la muestra de albedo donde produciría la insolubilización de las sustancias pécticas poco esterificadas y una reducción en el aumento de las altamente esterificadas (Doesburg, 1965; Beatriz H. S., UNAM) otorgando de esa manera una mejor resistencia al material cuando esta misma es expuesta a la agitación mecánica durante el proceso de sorción. Además, se usó alcohol etílico (Nelson J. T., 2003) para la extracción de aceite esencial de los restos de flavedo contenidas en las muestras de albedo.

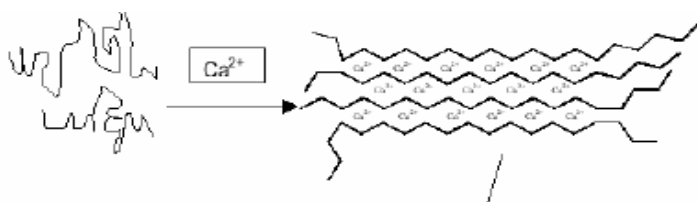


Figura 4.3.- Reacción del calcio(II) con las funciones ácidas de las sustancias pécticas.

4.3.1.2. Segunda etapa: Hidrólisis

La segunda etapa consistió en el tratamiento del albedo con soluciones acuosas de HCl y NaOH. Un tratamiento con NaOH está asociado con la solubilización parcial o total de la hemicelulosa, la lignina o compuestos fenólicos que se tenga (Eliel G., 2002; L.R. Carballo, 2004; Ariel R., 2004); además, la exposición del material con NaOH provocaría rupturas intramoleculares entre los enlaces de hidrógeno de la celulosa provocando un hinchamiento del material (Berger et al., 1994; Irma E. E., 1998), con la posible saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes (Sun y Cheng, 2002), como por ejemplo la lignina, u otros componentes de la hemicelulosa (José M. O. D., 2003). También está el hecho de que este tratamiento alcalino ocasiona la hidrólisis en los compuestos pécticos.

Un tratamiento con ácido (HCl) no provocaría un efecto significativo en la hidrólisis de la celulosa y de la hemicelulosa, donde esta última sería la más vulnerable a este tratamiento (Eliel G., 2002); más bien, estas hidrólisis son provocadas más eficientemente a temperaturas mayores de 170 °C para la hemicelulosa y mayores de 200 °C para la celulosa (Wyman, 1999; José M. O., 2003). Ahora, si el tratamiento no presentase dicho incremento de temperatura no habría una hidrólisis significativa de la hemicelulosa; además, este compuesto hace que la lignina está adherida a la celulosa (José M. O., 2003) provocando así que la lignina no se solubilice. También un tratamiento con HCl hace que la pectina contenida en el albedo se libere (Ariel R., 2004) provocando una hidrólisis entre enlaces covalentes existentes entre las moléculas pécticas y otros constituyentes celulares especialmente hemicelulosas y una asociación entre otros polímeros celulares mediante enlaces secundarios (Doesburg, 1965).

La Tabla 4.1 recoge los posibles efectos que surgirían al aplicar los tratamientos mencionados al material nativo; Así pues, el análisis de los resultados nos indicaría cual procedimiento es el adecuado dentro de los parámetros de sorción fijados para la obtención del sorbente final y que cuyo desempeño se ajuste a un

sistema de sorción deseado.

Tabla 4.1.- Efectos generados en la estructura del material nativo (albedo de naranja) al aplicarse diferentes tratamientos para la obtención del material sorbente.

<u>TRATAMIENTO</u>	<u>EFECTOS</u>	<u>REFERENCIAS</u>
<u>Primera Etapa: LIMPIEZA DEL MATERIAL</u>		
▪ Sin Tratamiento.	○ Ninguna	- -
▪ Tratamiento con agua.	○ Inactivación de enzimas (hidrolasas y pectinesterasas)	Gerhartz, 1990; Clara C., 1996; Nelson J. T., 2003; Gierschner, 1981; Rodríguez, M. I., 1980
▪ Tratamiento con Calcio.	○ Inactivación de enzimas (hidrolasas)	Guevara <i>et. at.</i> , 1997
<u>Segunda Etapa: HIDRÓLISIS</u>		
▪ Sin Tratamiento.	○ Ninguna	- -
▪ Tratamiento con NaOH.	○ Adsorción del álcali con posible formación de celulosato de sodio y con solubilización de la hemicelulosa. ○ Posible solubilización de la lignina. ○ Hidrólisis de la pectina formando ácido poligalacturónico.	Eliel G., 2002; L.R. Carballo, 2004; Ariel R., 2004; Berger <i>et al.</i> , 1994; Irma E. E., 1998; Sun y Cheng, 2002; José M. O. D., 2003.
▪ Tratamiento con HCl.	○ Celulosa y Hemicelulosa permanecen inalterados. ○ La Lignina no se solubiliza. ○ Libera la pectina unida a la pared celular unidas por enlaces covalentes	Eliel G., 2002; Wyman, 1999; José M. O., 2003; Ariel R., 2004; Doesburg, 1965

4.3.1.3. Análisis de etapas

A continuación se indica los porcentajes de remoción de 50 mg.L⁻¹ de cobre(II) a pH 2,1 por parte del sorbente resultante producto de los tratamientos (Tabla 4.2) efectuados al albedo. Los resultados indicaron que aquellas muestras de albedo que fueron sometidas a un tratamiento de inactivación de enzimas durante la primera etapa con agua a 60 °C obtuvieron mejores resultados comparadas con aquellas que no obtuvieron este tipo de tratamiento, además sugieren que las muestras que tuvieron cualquier tratamiento en la primera etapa mostraron un aumento en el porcentaje de sorción si tuvieron en la segunda etapa un tratamiento con NaOH. Por lo tanto, lo anterior indica que se obtiene mayor eficiencia en la sorción, si en la primera etapa del proceso para la obtención del material sorbente se realiza un tratamiento con agua a 60°C, además de aumentar dicha efectividad con un tratamiento en solución acuosa de NaOH durante la segunda etapa del proceso.

Tabla 4.2.- Porcentajes de remoción de 50 ppm del ión cobre(II) en solución ácida acuosa (pH 2,1) originada por materiales derivados de diferentes tratamientos efectuados al albedo.

PARAMETROS DE SORCIÓN [Cu ²⁺] inicial: 50 mg.L ⁻¹ pH inicial: 2,1 +/- 0,2 Rango de malla: 315-800 µm Dosaje: 0,25 g.L ⁻¹ Tiempo de agitación: 7 días Temperatura: 20 °C		2da ETAPA Hidrólisis		
		Sin Tratamiento	Tratamiento con HCl (25 °C)	Tratamiento con NaOH (25 °C)
1era ETAPA Limpieza del material	Sin Tratamiento	03	03	09
	Tratamiento con agua (60 °C)	21	17	24
	Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C)	03	11	11

Luego se estudió la remoción en una solución acuosa de cobre(II) a pH = 3,8 obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 4.3 cuya característica principal es el aumento de los valores del porcentaje de remoción del ión metálico comparado

con los valores obtenidos a pH 2,1 obteniendo un mejor desempeño en la remoción del ión metálico aquellas muestras tratadas con CaCl₂ y NaOH durante la primera y segunda etapa.

Tabla 4.3.- Porcentajes de remoción de 50 ppm del ión cobre(II) en solución ácida acuosa (pH 3,8) originada por materiales derivados de diferentes tratamientos efectuados al albedo.

PARAMETROS DE SORCIÓN [Cu ²⁺] inicial: 50 mg.L ⁻¹ pH inicial: 3,8 +/- 0,2 Rango de malla: 315-800 µm Dosaje: 0,25 g.L ⁻¹ Tiempo de agitación: 7 días Temperatura: 20 °C		2da ETAPA Hidrólisis		
		Sin Tratamiento	Tratamiento con HCl (25 °C)	Tratamiento con NaOH (25 °C)
1era ETAPA Limpieza del material	Sin Tratamiento	27	35	38
	Tratamiento con agua (60 °C)	46	59	35
	Tratamiento con CaCl ₂ (25 °C)	24	40	61

Por lo tanto de los resultados obtenidos tanto a pH 2,1 y 3,8 se deduce que:

(1) Es necesaria en la obtención del material sorbente una limpieza del material (primera etapa con Agua a 60 °C y CaCl₂) con el fin de eliminar la mayor cantidad de impurezas además de inactivar aquellas especies que probablemente ocasionarían algún tipo de daño en la estructura interna del mismo, es decir el albedo; ya que disminuiría su desempeño durante el proceso de remoción del cobre(II). Además, estos efectos también son reflejados en otros estudios como lo fue reportado por Jacques F. C. y María T. L. (2007) que trabajaron con los contenidos fenólicos y lignina contenidas en el albedo y flavedo de la naranja e indicaron que durante un tiempo de reposo a temperatura de 22 °C, las enzimas contenida en el albedo no variaría el contenido fenólico del mismo, pero la lignina decrecería disminuyendo de esa manera la resistencia y rigidez de la pared celular. También las enzimas actuarían sobre las sustancias pécticas presentes en el albedo provocando la degradación mediante ataque al esqueleto de la pectina.

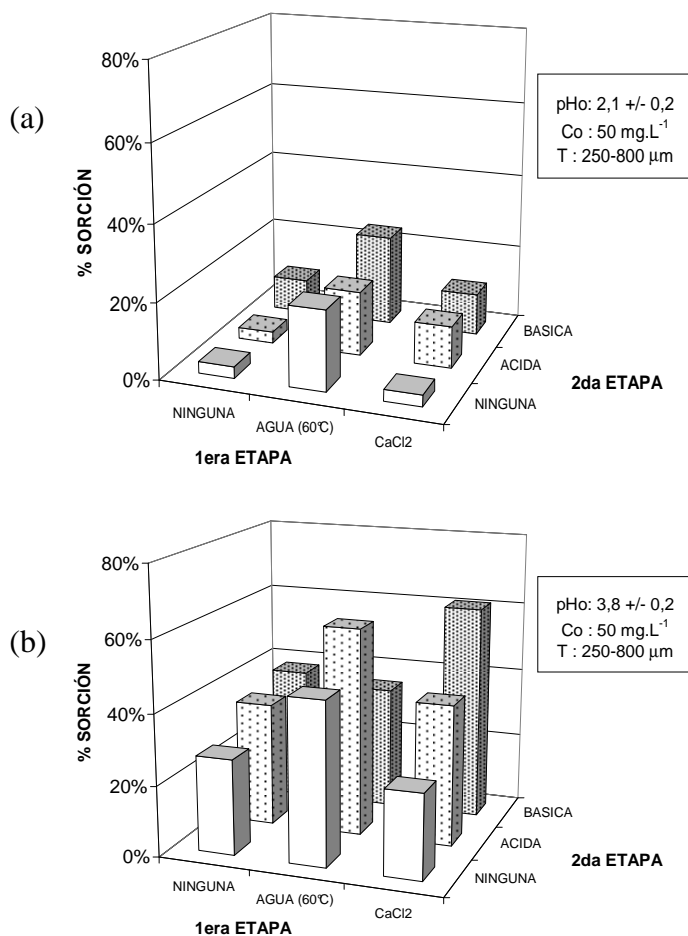


Figura 4.4.- Gráficas de los valores hallados en la remoción debido a materiales derivados de diferentes tratamientos efectuados al albedo a soluciones acuosas del ión cobre(II) a valores de pH (a) 2,1 y (b) 3,8.

(2) Los mismos resultados sugieren que en la segunda etapa del tratamiento del albedo se utilice una solución de NaOH, por lo que este mismo provocaría algunos efectos en los componentes del albedo principalmente en la hemicelulosa ya que según algunos trabajos (Eliel G., 2002; L.R. Carballo, 2004; Ariel R., 2004) es el componente que se solubilizaría totalmente al aplicarse este tratamiento, se desconoce si es que la lignina tendría el mismo o igual comportamiento pero también de alguna forma es afectada, los componentes tales como la pectina y la celulosa también son afectadas, la primera tendría una menor cantidad de material contenida en el albedo puesto que posee en su estructura componentes solubles en agua, pero también compuestos insolubles, a este último probablemente es la que sufre el tratamiento del NaOH modificando su estructura junto con la celulosa. Asimismo este tratamiento sugiere también el posible aumento en la formación de grupos

funcionales (o sitios activos) capaces de interactuar con el cobre(II) y de esa manera aumentar la capacidad de remoción del cobre(II) en la solución acuosa. Hay que tener presente la posibilidad de aumento de poros físicos en la superficie del material donde podrían tener lugar otros mecanismos de interacción con el cobre(II).

Hay que dejar en claro también que la muestra de albedo es dependiente de diferentes factores ajenos a nuestro propósito, relacionados con la cosecha del mismo, Roberto J. y col. (1989) realizaron un estudio en la cual detallan la variación de componentes presentes en el albedo tales como pectina, celulosa, hemicelulosa y polisacáridos durante temporadas del año en las cuales son cosechadas, y reportaron la existencia de temporadas donde existiría una menor cantidad de pectina y hemicelulosa.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente se propuso que en una primera etapa del tratamiento del albedo sea mediante una limpieza con agua y cloruro de calcio, y posteriormente un tratamiento con NaOH tal y como es representado en la Figura 4.5, asimismo en el presente trabajo se estudió algunos factores relacionados con este tratamiento propuesto.

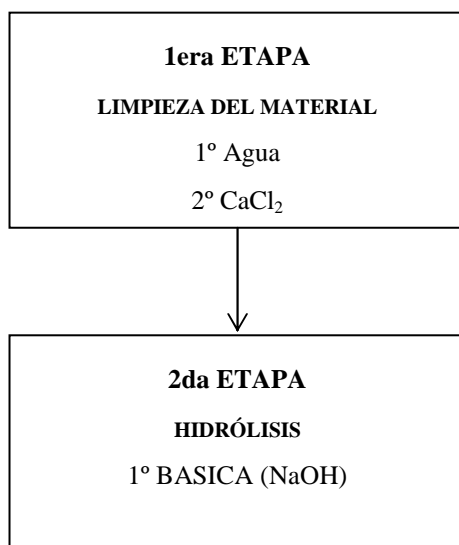


Figura 4.5.- Esquema de las etapas requeridas para el acondicionamiento

4.3.2. Evaluación de parámetros en el tratamiento del albedo

Se trató de establecer la temperatura por cual la limpieza ejercida por el agua (Primera Etapa) no afecte el producto final y por ende al porcentaje de remoción sino más bien procurar un aumento del mismo, este efecto se tomó como base a lo hallado en las referencias encontradas al respecto (Gerhartz, 1990; Clara C., 1996; Nelson J. T., 2003; Gierschner, 1981; Rodríguez, M. I., 1980), utilizando para ello valores de 60 y 100 °C para la exposición del albedo en agua.

Para la segunda etapa, se estudio la temperatura en que la solución de NaOH debería estar en contacto con el albedo produciendo de esa manera una mejora en la remoción del cobre(II) a partir del material resultante, tomándose para ello como base lo hallado en la referencia (Nelson J. T., 2003) siendo los valores de 4 y 25 °C los estudiados para la exposición del material en una solución de NaOH.

Otro punto de estudio se basó en estudiar la cantidad de NaOH y CaCl₂ necesario para obtener resultados deseados (estudiado en el punto 4.3.2.2), a continuación se representa en la Tabla 4.4 el resumen de lo expuesto.

Tabla 4.4.- Efecto de parámetros de temperatura y cantidad de NaOH y CaCl₂ que conforman las etapas del proceso en la obtención del material sorbente a partir del albedo de naranja.

Parámetro del tratamiento del albedo	1era ETAPA inactivación de enzimas	2da ETAPA hidrólisis
Temperatura del proceso	inactivación	hidrólisis
Cantidad de NaOH y CaCl ₂	g. CaCl ₂ / g. albedo	g. NaOH / g. albedo

4.3.2.1. Temperatura del proceso en el tratamiento del albedo

Se evaluó el efecto de la temperatura del proceso concerniente al lavado e hidrólisis del albedo variándose dichos valores de acuerdo a lo presentado en las referencias halladas a tratamientos realizados al albedo. Así pues, en los estudios anteriores se tomó en consideración el valor de 60 °C la temperatura de lavado con agua, pero además otros investigadores toman en consideración una temperatura de lavado cercana a los 100 °C (Gerhartz, 1990; Clara C., 1996; Nelson J. T., 2003; Gierschner, 1981; Rodríguez, M. I., 1980), en este estudio se evaluó ambos valores sumado además a la variación ejercida de la temperatura de hidrólisis con NaOH ya que un tratamiento similar fue llevado a cabo por Nelson J. T. (2003) indicando su desarrollo a una temperatura de 4 °C. Los resultados del estudio son mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5.- Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de las temperatura de los diferentes tratamientos por etapa efectuados al albedo para la obtención del material sorbente.

PARAMETROS DE SORCIÓN		2da ETAPA Hidrólisis	
[Cu ²⁺] inicial: 50 mg.L ⁻¹ pH inicial: 5,5 +/- 0,2 Rango de malla: 250-300 µm Dosaje: 0,25 g.L ⁻¹ Tiempo de agitación: 7 días Temperatura: 20 °C		Tratamiento con NaOH (4 °C)	Tratamiento con NaOH (25 °C)
1era ETAPA Limpieza del material Todas las muestras son tratadas posteriormente con EtOH y CaCl ₂	Tratamiento con agua (100 °C)	15	20
	Tratamiento con agua (60 °C)	10	30

Lo anterior sugiere que existe un mayor porcentaje de remoción del cobre(II) (30%) cuando el albedo fue expuesto durante la primera etapa en agua a 60 °C y en la segunda etapa con una solución acuosa de NaOH a 25 °C presentándose las siguientes características:

(1) El aumento de temperatura del agua usada en el lavado (correspondiente a la primera etapa del proceso) provoca una mayor solubilización de especies pécticas afectando de esa manera la resistencia del material. (2) La disminución de la temperatura del tratamiento con NaOH provoca menor hidrólisis de especies posiblemente hemicelulosa y la lignina, provocando menores sitios de sorción y por ende disminuyendo la remoción del cobre(II). Además dichos tratamientos disminuyen la resistencia por lo cual el material fue tratado luego con CaCl₂ para minimizar este efecto y otros ocasionados por las enzimas propias del albedo.

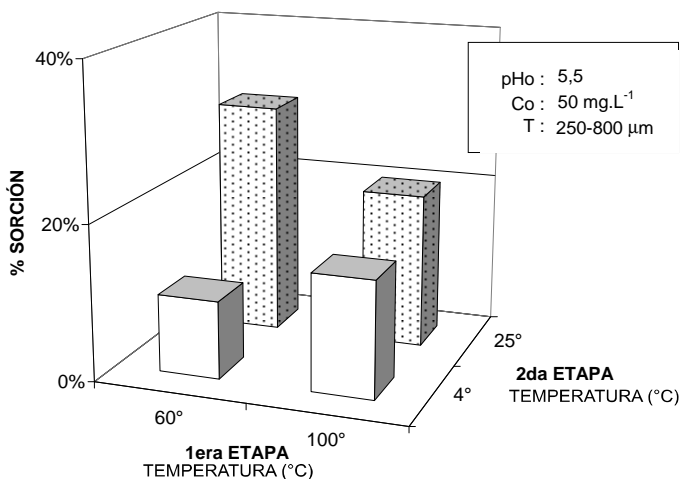


Figura 4.6.- Gráfica de los valores hallados en la remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de diferentes muestras de albedo obtenidas a distintas temperaturas por etapa del proceso para la obtención del material sorbente.

Como puede apreciarse en la Figura 4.6, se ha propuesto que en la primera etapa el albedo sea expuesto en agua a 60 °C en la primera etapa del proceso y posteriormente en NaOH a 25 °C en la segunda etapa del mismo, la Figura 4.7 representa el resultado de este estudio.

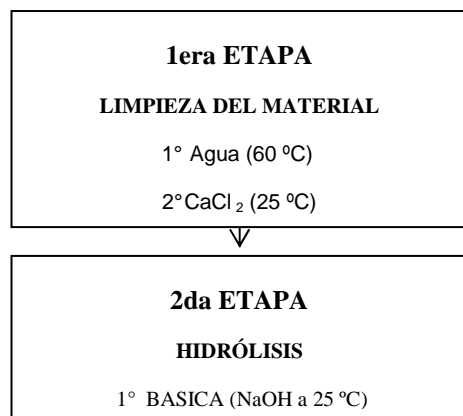


Figura 4.7.- Esquema de las temperaturas requeridas para el acondicionamiento del albedo

4.3.2.2. Cantidad de NaOH y CaCl₂ en el tratamiento del albedo

Se estudió la cantidad de NaOH y CaCl₂ requeridos para que el tratamiento total, para ello la cantidades utilizadas en los puntos anteriores eran de 1,9 gramos de cloruro de calcio por gramo de muestra para la primera etapa y de 1,6 gramos de hidróxido de sodio por muestra para la segunda etapa, estudiándose las variaciones a cantidades de 1,9 a 0,19 gramos de cloruro de calcio por gramo de muestra y de 1,6 a 0,16 gramos de NaOH por gramo de muestra para la primera y segunda etapa respectivamente, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6.- Porcentajes de remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de la cantidad de NaOH y CaCl₂ requeridos en la primera y segunda etapa del proceso efectuado al albedo para la obtención del material sorbente.

PARAMETROS DE SORCIÓN [Cu ²⁺] inicial: 50 mg.L ⁻¹ pH inicial: 5,5 +/- 0,2 Rango de malla: 250-800 µm Dosaje: 0,25 g.L ⁻¹ Tiempo de agitación: 7 días Temperatura: 20 °C		2da ETAPA Hidrólisis	
		Tratamiento con NaOH 1,6 g. de NaOH / g. de MUESTRA	Tratamiento con NaOH 0,16 g. de NaOH / g. de MUESTRA
1era ETAPA Limpieza del material	Tratamiento con CaCl ₂ 1,9 g. de CaCl ₂ / g. de MUESTRA	31	31
	Todas las muestras son tratadas anteriormente con Agua (60°C) y EtOH	Tratamiento con CaCl ₂ 0,19 g. de CaCl ₂ / g. de MUESTRA	30

Los datos sugieren que no existe una variación significativa en el porcentaje de remoción del cobre(II) con el material sorbente que ha sido expuesto a menores cantidades de NaOH y CaCl₂ para su tratamiento. La Figura 4.8 representa la gráfica de los valores hallados, observándose que el porcentaje de remoción del ión cobre(II) se mantiene alrededor del 30 %.

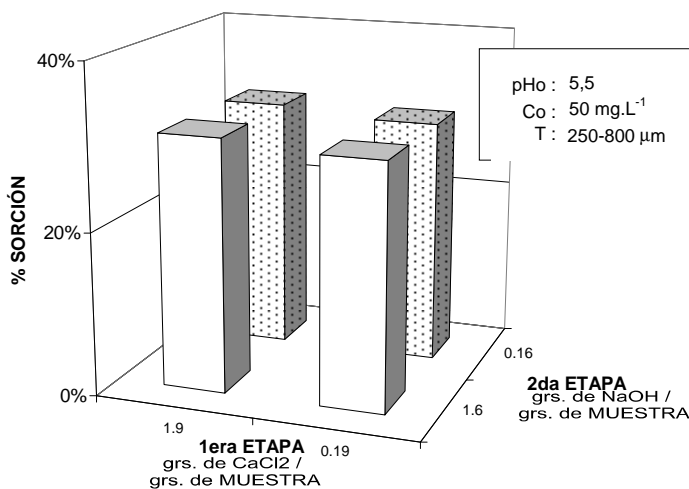


Figura 4.8.- Gráficas de los valores hallados en la remoción del ión cobre(II) en solución acuosa, análisis de la cantidad de NaOH y CaCl₂ requeridos en la primera y segunda etapa del proceso efectuado al albedo para la obtención del material sorbente.

La Figura 4.9 indica el resultado del análisis realizado de los puntos anteriores, donde se muestra en primer lugar la temperatura del agua de lavado, la cantidad de cloruro de calcio, expresado como gramos de cloruro de calcio; y por último la temperatura y cantidad de hidróxido de sodio requerido en el proceso.

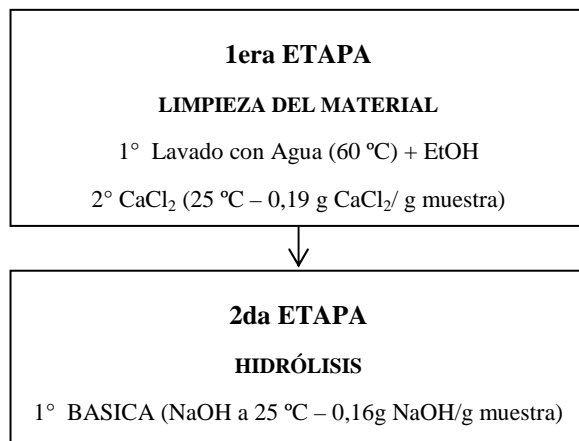


Figura 4.9.- Esquema de las cantidades de CaCl₂ y NaOH requeridas en el tratamiento del albedo.

4.3.2.3. Eficiencia de los tratamientos efectuados

El presente estudio verificó los planteamientos realizados anteriormente, por ello se realizó el estudio de la capacidad de remoción del cobre(II) de cada tratamiento realizado al albedo (Tabla 4.7).

Tabla 4.7.- Características de las muestras que comprenden cada tratamiento en el proceso de obtención del material sorbente a partir del albedo de naranja

MUESTRA	CARACTERÍSTICA
M0	Albedo sin tratamiento alguno;
M1	Muestra M0 sometido a un tratamiento con agua a 60 °C por 10 minutos;
M2	Muestra M1 con tratamiento de lavado etanolico;
M3	Muestra M2 con tratamiento con CaCl ₂
M4	Muestra M3 con tratamiento alcalino con NaOH

Para ello se extrajeron las muestras que representan las distintas etapas durante el tratamiento del albedo (M0, M1, M2, M3 y M4) para luego comparar los valores de remoción de cada tratamiento efectuado al estar en contacto a concentraciones iniciales de cobre(II) de 17,9 y 91,0 mg.L⁻¹ durante un lapso de 7 días a un dosaje específico de sorbente de 0,25 g.L⁻¹. Los resultados de esta prueba son mostradas en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8.- Porcentajes de remoción de diferentes correspondientes a cada tratamiento efectuado al albedo de la naranja para la obtención del material sorbente.

Dosaje (g.L ⁻¹)		0,25			
Conc. inicial Cu(II) (mg.L ⁻¹)		17,9		91,0	
Rango de malla (µm)		250-500	500-800	250-500	500-800
MUESTRAS % de remoción	M0	12,3	12,3	0,0	3,6
	M1	14,5	14,0	9,9	9,9
	M2	33,0	34,6	11,8	8,0
	M3	43,0	42,3	9,9	8,0
	M4	67,0	63,9	9,9	17,9

La tabla anterior sugiere que el aumento del porcentaje de remoción del cobre(II) aumenta a medida que el material es sometido a cada uno de los tratamientos mostrando que cada uno de los tratamientos interviene en la mejora del albedo como material sorbente. Este hecho es más notorio a concentraciones iniciales bajas de cobre(II) (Figura 4.10.b). Pero a concentraciones altas del metal no es distinguible dicho efecto, puesto que habría una mayor saturación en la remoción del metal otorgando en promedio una remoción alrededor de 8 a 11 % representativo del material (Figura 4.10.a)

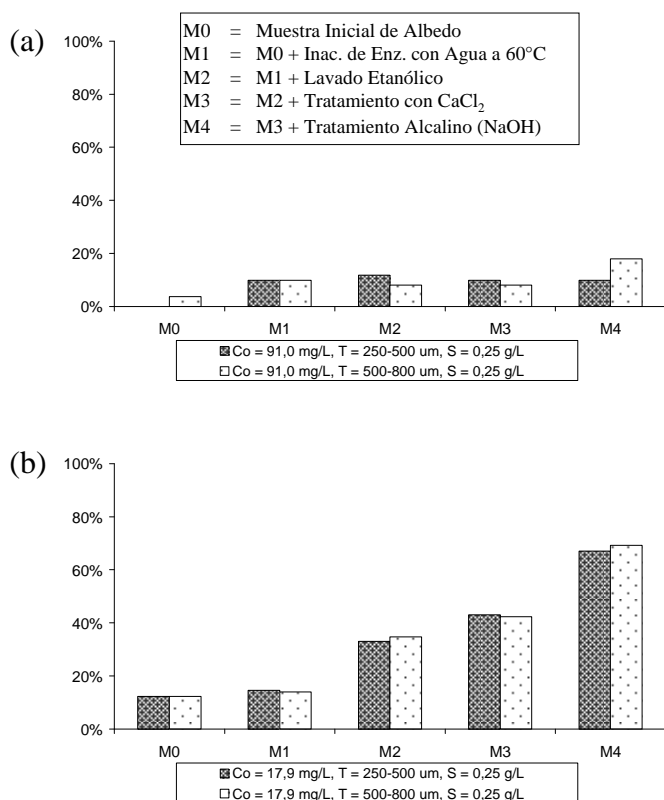


Figura 4.10.- *Análisis del porcentaje de remoción de cobre(II) por cada tratamiento efectuado al albedo de la naranja en la obtención del material sorbente a concentraciones iniciales de cobre(II) de: (a) 91,0 y (b) 17,9 mg.L⁻¹*

También se determinó el incremento mostrado por cada tratamiento sobre el incremento total del porcentaje de remoción desde la muestra nativa hasta la muestra final, para ello se baso en los datos presentados en la Tabla 4.8; donde la muestra final M4 presenta un porcentaje de remoción mayor a 5 veces el valor presentado por la muestra nativa M0; además, la diferencia de porcentaje de remoción entre ambas es mayor a 50 %; es decir, la muestra M4 realiza la sorción de más de la mitad de la

concentración inicial de cobre(II) de lo ejercido por la muestra nativa M0. El criterio que se tomó para determinar el aumento en el porcentaje de remoción a medida que se aplicaba un posterior tratamiento se realizó de la siguiente forma:

$$\% \text{ de aumento debido a } M_i = \frac{\% \text{ remoción}(M_i) - \% \text{ remoción}(M_{i-1})}{\% \text{ remoción}(M_4) - \% \text{ remoción}(M_0)} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Por ejemplo, la relación de la diferencia de los porcentajes de remoción de M1 y M0 entre la diferencia del porcentaje de remoción total desde la muestra M4 hasta M0 (Ec. 4.1) dio como resultado 4 %; esto quiere decir, que este resultado representaría la participación del tratamiento M1 sobre el aumento total del porcentaje de remoción desde el inicio hasta el final del proceso; el mismo análisis se realizó para los demás tratamientos (Figura 4.11).

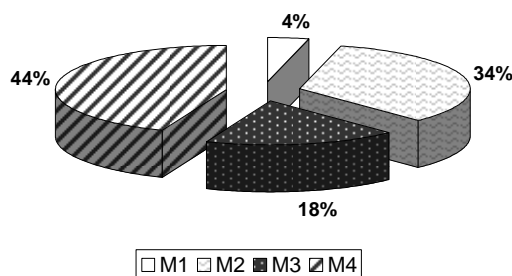


Figura 4.11.- Porcentaje de contribución de los tratamientos en la remoción del cobre(II).

Los resultados indican que en la primera etapa del proceso de acondicionamiento del albedo, que estaba dirigida a la limpieza del material y que estaba conformado por los tratamientos M1, M2 y M3 poseía un 56 % (4% de M1 + 34% de M2 + 18% de M3) en la participación sobre el aumento total del porcentaje de remoción, mientras que la segunda etapa del proceso de acondicionamiento, que estaba dirigida a la hidrólisis de especies internas en el albedo y que estaba conformada por el tratamiento M4, poseía un 44 %. Hay que indicar que existe una estrecha relación entre los tratamientos efectuados y que el anterior análisis debe considerarse como un indicador de cada tratamiento como un sistema para el proceso de acondicionamiento de la muestra y no tomarse como un indicador de cada tratamiento por separado.

4.4. PROCESO DE SORCIÓN

El proceso de sorción se basó en el estudio del producto final de los tratamientos efectuados y anteriormente evaluados, la muestra en la cual se van generar los estudios de sorción en adelante es la que denominamos anteriormente como M4, efectuándose evaluaciones de la misma, correspondiente a los parámetros de sorción y el efecto producido por variaciones de pH, dosaje, rango de malla y temperatura.

4.1.1. Efecto del pH

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos sorbentes. Según numerosos autores, la variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la sorción (Kappor y Virarraghanvan, 1997 y Nasruddin, 2002); así mismo la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre sorción de metales pesados indican la influencia del pH es debida al hecho de que los iones H_3O^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato.

Se estudio la influencia del pH para obtener una mayor eficiencia. Los valores tomados fueron de 3, 4, 5 y 5,5, rango de malla de 250-500 y 500-800 μm y un dosaje de 0,25 gramos de sorbente por litro de solución de cobre(II), los mismos que fueron evaluados a 20 °C con un tiempo de agitación de 7 días. Así pues, al término del proceso de sorción se evaluaron las concentraciones finales de cobre(II), obteniéndose las capacidades de sorción q expresadas en mg de cobre(II) por gramo de sorbente ($mg.g^{-1}$), y mostradas en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9.- Capacidades de sorción (mg.g^{-1}) del sorbente en solución acuosa de cobre(II) a distintos valores de pH a 20 °C.

Rango de malla (μm)	pH	Conc. de Cu(II) mg.L^{-1}				
		18,4 +/- 0,5	36,3 +/- 1,0	55,1 +/- 2,1	68,6 +/- 3,5	90,7 +/- 2,6
250-500	3	24,5	33,3	39,0	40,9	27,3
	4	50,6	50,9	51,7	52,7	54,0
	5	54,7	61,7	68,3	73,4	85,2
	5.5	51,6	53,6	63,8	67,7	77,2
500-800	3	31,4	36,5	35,5	33,2	31,2
	4	51,1	53,4	52,8	52,4	52,5
	5	53,0	55,7	61,6	65,3	73,0
	5.5	54,5	53,6	59,9	62,3	66,4

El análisis de los valores se realizó mediante gráficas de q vs. pH; con la finalidad de establecer el valor de pH que genere la mayor sorción sobre el ión metálico.

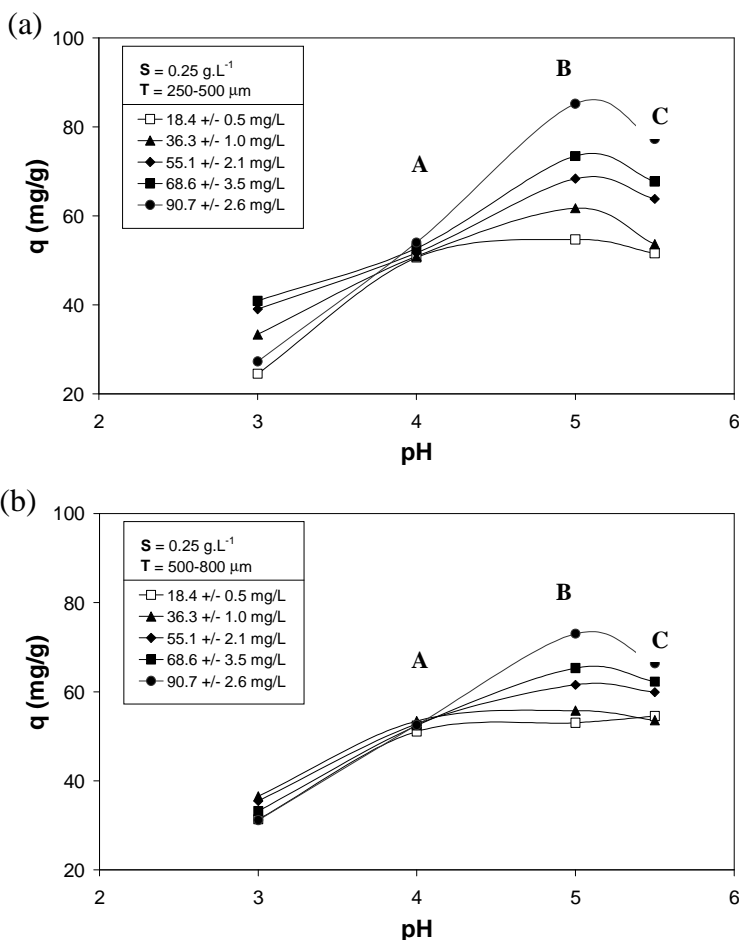


Figura 4.12.- Gráfica q vs. pH en el rango de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm del material sorbente luego de la sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II) a 20 °C.

La Figura 4.12.a correspondiente a la sorción de cobre(II) por parte del sorbente con rango de malla de 250-500 μm indica que la capacidad de sorción aumenta a medida que se incrementa el valor del pH inicial de la solución del ión metálico (sector A \rightarrow sector B). Este aumento llega hasta un valor de pH 5 (sector B), y sería debido a la disminución de la competencia existente entre los iones hidronio H_3O^+ y Cu^{2+} , ya que el primero disminuye su concentración al aumentar el pH del medio. Posteriormente con el aumento del pH, la capacidad de sorción del ión cobre (II) tiende a decrecer (sector B \rightarrow sector C).

El mismo efecto presentado a rango de malla de 250-500 μm también se presenta a 500-800 μm (Figura 4.12.b); es decir, que a pH 5 se encuentra la mayor capacidad de sorción para luego descender dichos valores (sector B \rightarrow sector C) posiblemente a la formación de cargas superficiales ocasionadas mayoritariamente por la molécula de celulosa (Figura 4.13), impidiendo de esa manera la cercanía del ión metálico que se encuentra en forma de aniones hidroxilo complejos (Ver Sección 2.4.2)

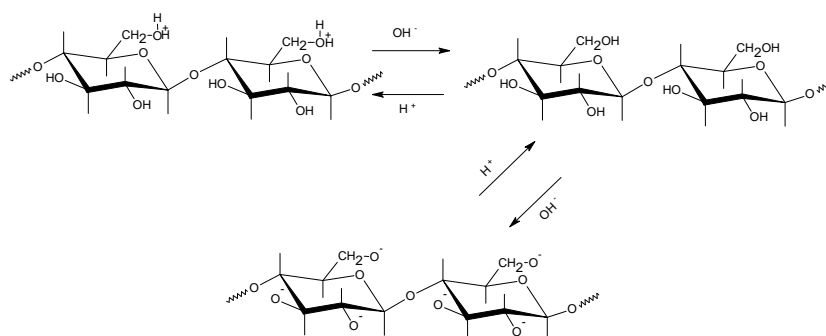


Figura 4.13.- Reacciones de ionización que ocurren en la molécula de celulosa Camire y Clydesdale (1989)

Además, la Figura 4.12.b se diferencia de la anterior (Figura 4.12.a), ya que los valores de las capacidades de sorción correspondiente a cada punto de pH son cercanos (sector B de las Figuras 4.12 (a) y (b)); además, de poseer menor valor (capacidad de sorción) a este rango de malla (500-800 μm) que lo mostrado a 250-500 μm evaluados a un mismo valor de pH. También se puede visualizar que los

valores de las capacidades de sorción son casi similares hasta pH 4 mostrando luego una inflexión de la tendencia seguida con el aumento de dichos valores posiblemente a un cambio en el mecanismo de sorción; es decir, que a valores mayores de pH 4 existiría nuevas interacciones entre el ión metálico y el sorbente que las presentadas anterior a este valor.

La posibilidad de que exista un mecanismo de fisisorción a medida que aumenta el pH, puede también atribuirse a la posible formación de estas cargas que dependen del pH del medio; así pues Camire y Clydesdale (1989) señalaron que la lignina, pectina y celulosa presentan elevadas capacidades de enlazamiento de calcio en condiciones alcalinas; además, Petra B. y Armando C. (2000) analizaron las propiedades sorbentes del salvado de arroz e indicaron la formación de cargas superficiales en la celulosa de este material, y que el resultado del estudio de las isotermas se ajustaban al modelo de Freundlich.

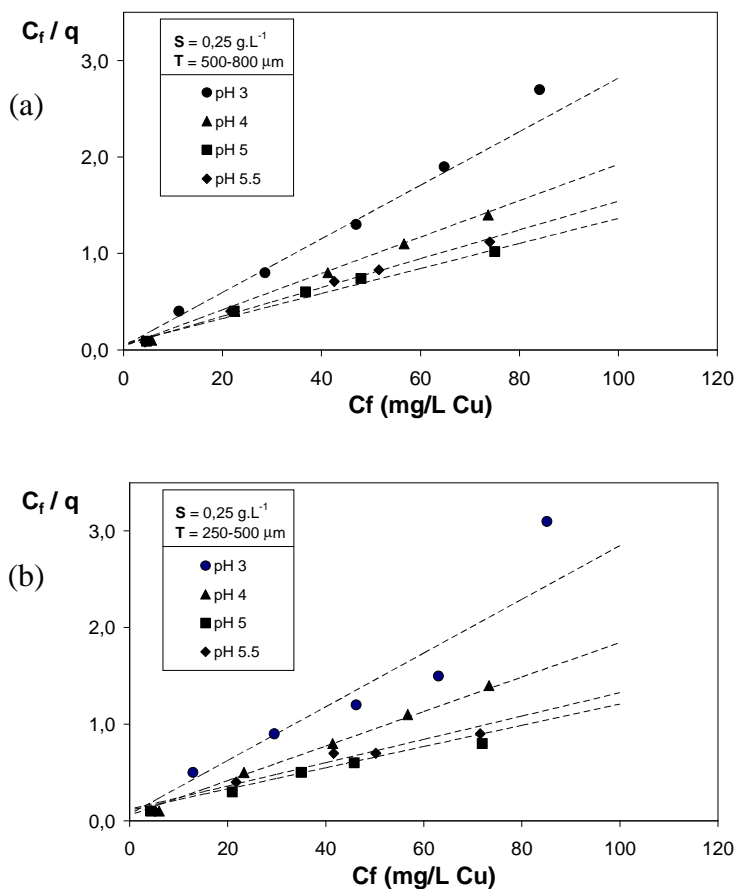


Figura 4.14.-
Linealizaciones de isotermas mediante el modelo de Langmuir a rangos de malla, (a) 250-500 y (b) 500-800 μm a 20 °C.

Asimismo se elaboró las gráficas q vs. C_f para el análisis de las isotermas de sorción mediante los modelos de Langmuir y Freundlich para cada valor de pH; obteniéndose así, los parámetros que componen dichos modelos (Tabla 4.10).

Tabla 4.10.- Análisis de isotermas mediante modelos de Langmuir y Freundlich.

MODELO DE LANGMUIR					MODELO DE FREUNDLICH				
(a)					(c)				
MALLA (µm)					MALLA (µm)				
250-500					250-500				
		q (mg.g⁻¹)	b (L.mg⁻¹)	R²			K	n	R²
pH inicial	3,0	36	0,4	0,884	pH inicial	3,0	-	-	<< 1
	4,0	56	0,3	0,999		4,0	48,2	45,7	0,690
	5,0	91	0,1	0,980		5,0	45,5	6,8	0,887
	5,5	83	0,1	0,952		5,5	38,6	7,0	0,790
(b)					(d)				
MALLA (µm)					MALLA (µm)				
500-800					500-800				
		q (mg.g⁻¹)	b (L.mg⁻¹)	R²			k	n	R²
pH inicial	3,0	36	0,7	0,993	pH inicial	3,0	-	-	<< 1
	4,0	53	0,5	0,999		4,0	-	-	<< 1
	5,0	77	0,2	0,985		5,0	27,3	4,4	0,800
	5,5	67	0,3	0,994		5,5	31,3	5,7	0,646

Los mismos sugieren que el proceso de sorción tiende a ajustarse en mayor medida al modelo de Langmuir (Figura 4.14) en todo el rango de pH estudiado; obteniéndose valores de R² de 0,88 a 0,99 a diferentes valores de pH y rangos de malla por lo que otorga la posibilidad de la existencia de monocapa puesto que el modelo de Langmuir parte del supuesto que (1) la adsorción tiene lugar únicamente en monocapa; además que (2) la superficie en donde se produce la adsorción es uniforme y todos sus centros activos son equivalentes; y (3) la probabilidad de que

una molécula de adsorbato sea adsorbida sobre la superficie es independiente de la ocupación de ésta. Por otro lado es poco habitual que estas hipótesis sean válidas en toda la región de concentraciones estudiada experimentalmente. Los valores de R^2 para el modelo de Freundlich son muy alejados de una linealización como en el caso que se presenta a pH 3 ($R^2 \ll 1$), pero un ajuste lineal tiende a producirse a pH 5 (R^2 de 0,80 a 0,89) presentándose a ambos rangos de malla.

La primera hipótesis del modelo de Freundlich coincide con la del modelo de Langmuir (adsorción en monocapa); sin embargo, en el modelo de Freundlich se admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas en los distintos centros activos, lo que trae como consecuencia que las otras dos hipótesis del modelo de Langmuir no sean asumidas por el de Freundlich. En efecto, si entre las moléculas adsorbidas existe interacción, entonces no todos los sitios activos son equivalentes y la probabilidad de que una molécula sea adsorbida en un sitio activo vacante no es ya independiente del recubrimiento, lo cual, a su vez, tiene como consecuencia que la entalpía de adsorción en este modelo sí dependa del grado de recubrimiento.

Cabe entonces la posibilidad que los valores obtenidos a pH 5 indiquen una situación de adsorción química en monocapa, para posteriormente incrementarse la adsorción a concentraciones más altas, debido a la superposición de multicapas en fisisorción. Caso contrario sucede a pH por debajo del valor de 5 en donde posiblemente existiría una adsorción química que se ajusta al modelo de Langmuir (Figura 4.15).

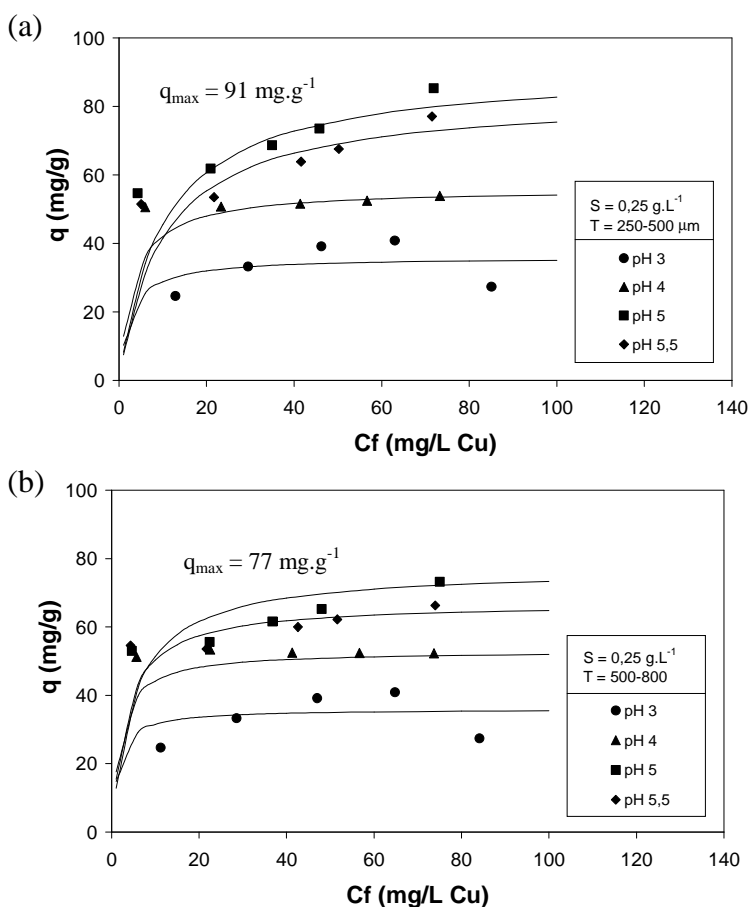


Figura 4.15.- *Isotermas del modelo de Langmuir a rangos de malla, (a) 250-500 y (b) 500-800 μm a 20 °C.*

4.1.2. Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente

El siguiente paso del estudio fue establecer la relación que existe al variar las cantidades de dosaje y rango de malla al valor de pH determinado anteriormente (pH 5). Los datos fueron ajustados al modelo de Langmuir y cuyos parámetros se muestran en la Tabla 4.11 donde los valores de R² varían desde 0,95 a 0,99.

Tabla 4.11.- *Efecto del dosaje y rango de malla mediante evaluación de parámetros de Langmuir.*

Dosaje (g.L ⁻¹)	0.25			0.50		
	q máx. (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	q máx. (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R ²
Rango de malla (μm)						
250-500	91	0,13	0,98	81	0,26	0,98
500-800	77	0,16	0,95	74	0,21	0,99

Se sabe que el incremento de la dosis del sorbente incrementa la capacidad de sorción y es debido al incremento en el área superficial del sorbente y la disponibilidad de más sitios de adsorción (Mall et al., 2006), a su vez trabajos realizados sobre la sorción del cobre(II) sobre algas marinas y carbón preparado a partir de estas indican que la capacidad de sorción disminuye a medida que se incrementa la dosis del sorbente; esta disminución de la capacidad de sorción llega hasta un límite donde permanece casi constante a pesar del aumento hecho en la cantidad de sorbente (Ola A., 2007), en la Figura 4.16 muestra lo referido anteriormente.

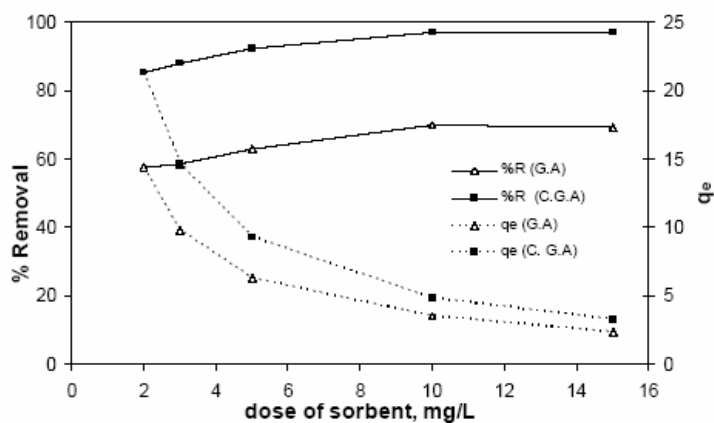


Figura 4.16.- Efecto de la cantidad de sorbente sobre el porcentaje de remoción y la capacidad de sorción (Ola A., 2007)

Para nuestro estudio evaluamos valores de dosaje de 0,25 y 0,50 g.L⁻¹, cuyo análisis de los valores (Tala 4.11) sugiere que:

(1) A un mismo rango de malla, la capacidad máxima de sorción ($q_{m\acute{a}x.}$) no mostraría un cambio significativo al aumentar la cantidad de sorbente de 0,25 a 0,50 g.L⁻¹ (Figuras 4.17 (a) y (b)), mostrando posiblemente el efecto mencionado por Ola A. (2007); es decir que la capacidad máxima de sorción ($q_{m\acute{a}x.}$) permanece casi constante a pesar del aumento hecho en la cantidad de sorbente.

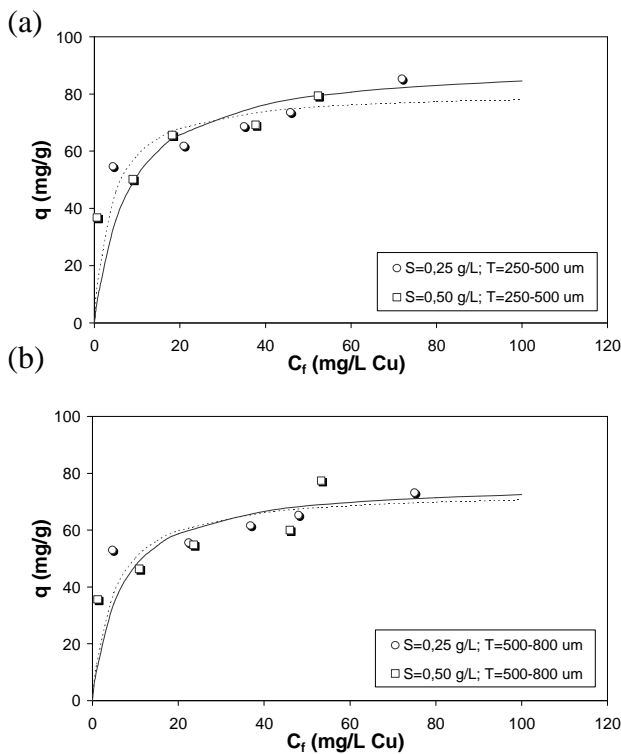


Figura 4.17.- *Isotermas, efecto del dosaje a distintos rangos de malla (a) 250-500 y (b) 500-800 μm a 20 °C.*

(2) A una misma cantidad de sorbente la sorción depende del área superficial ya que la capacidad máxima de sorción ($q_{máx.}$) aumenta cuando se disminuye el rango de malla (Figuras 4.18 (a) y (b)) aumentando de esa manera el área superficial y la disponibilidad de sitios activos.

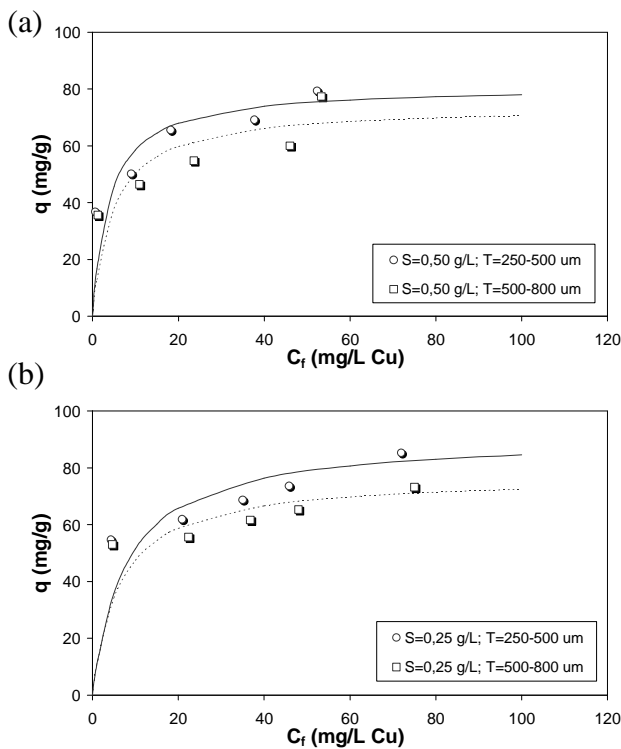


Figura 4.18.- *Isotermas, efecto del rango de malla a distintos dosajes (a) 0,25 y (b) 0,50 g.L⁻¹ a 20 °C.*

4.1.3. Efecto de la temperatura.

Es bien sabido que la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de sustrato varía con la temperatura, así como con la concentración de adsorbato en la disolución. Además termodinámicamente la constante b del modelo de Langmuir, puede ser utilizado para calcular lo cambios de entalpía H, energía libre, G y entropía, S. de acuerdo a las siguiente expresión (Eligwe y col., 1999; Banat y Al-Asheh, 2000 y Krissnhan y Anirudhan, 2003) donde, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

$$\Delta G = -RT \ln b \tag{Ec. 4.2}$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{Ec 4.3}$$

La Tabla 4.12 muestra los datos obtenidos de la sorción del cobre(II) a un dosaje de 0,50 g.L⁻¹ evaluados a un rango de temperatura de 6 a 60 °C, donde esta última fue el máximo valor al cual fue expuesto el material sorbente durante el tratamiento.

Tabla 4.12.- Efecto de la temperatura mediante análisis de la capacidad de sorción (mg.g⁻¹) del cobre(II) por el sorbente.

Rango de malla (µm)	Concentración inicial de cobre (mg.L ⁻¹)	Temperatura de Sorción (°C)	q (mg.g ⁻¹)
250	19,2	6	35,6
		20	37,2
		40	36,6
		60	37,2
	92,0	6	64,0
		20	64,0
		40	58,0
		60	56,0
500	19,2	6	37,2
		20	35,6
		40	37,2
		60	36,0
	92,0	6	64,0
		20	67,4
		40	59,4
		60	59,4

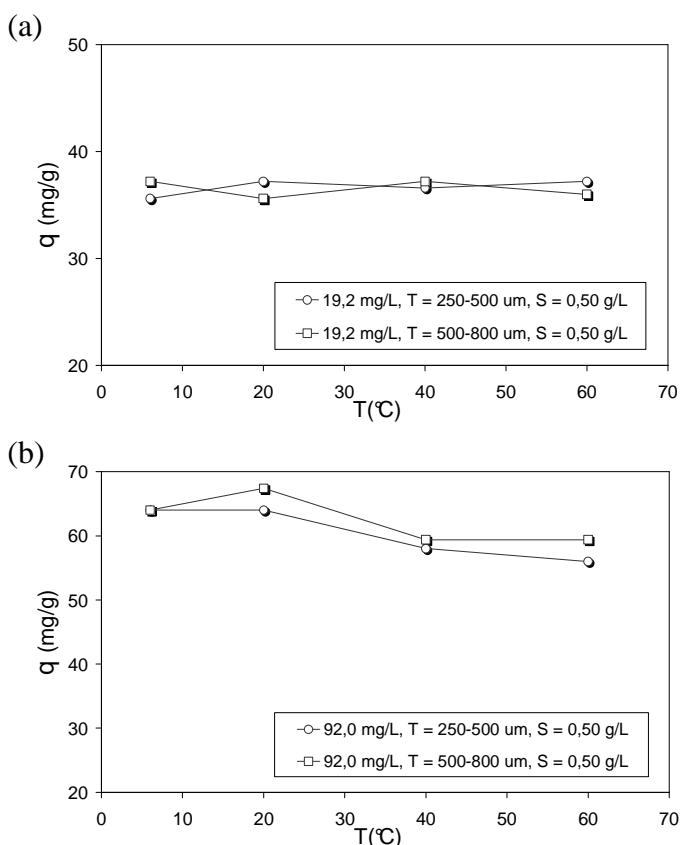


Figura 4.19.- Efecto de la temperatura en la capacidad de sorción (mg.g^{-1}) a concentraciones de cobre(II) (a) 19,2 y (b) 92,0 mg.L^{-1} .

Se determinó la variación de la capacidad de sorción con respecto al aumento de la temperatura (Suleman Qaiser y col., 2007) donde los valores hallados de la capacidad de sorción a concentraciones iniciales bajas cobre(II) como 19,2 mg.L^{-1} mostraron que el parámetro b del modelo de Langmuir (Ver Sección 2.6.5.2) no sufre cambios significativos a medida que aumenta la temperatura (Figura 4.19.a) indicando que existiría un fuerte interacción entre la especie de cobre(II) con el albedo modificado, del tipo química, por lo que se formaría un verdadero enlace químico entre adsorbato y sustrato, la cual no se vería afectada de manera significativa durante el aumento de la temperatura. Probablemente a concentraciones bajas de cobre(II) se realizaría una adsorción química cuya entalpía tendría un valor relativamente alto. La capacidad de sorción disminuye a concentraciones iniciales altas tal como 92,0 mg.L^{-1} a medida que aumenta la temperatura (Figura 4.19.b) así pues no sólo estaría involucrado un solo tipo de adsorción en esta etapa ya que posiblemente luego de una adsorción química se produciría una adsorción física, esta última es la que se ve afectada por el aumento de la temperatura, puesto que interacciones relativamente débiles y de largo alcance del tipo de van der Waals.

4.2. CINÉTICA DE SORCIÓN

Estos ensayos fueron llevados a cabo usando un litro de solución de cobre(II) a concentraciones iniciales de 19,0 y 92,0 mg.L⁻¹, rango de malla de 250-500 y 500-800 μm y cantidad de sorbente de 0,25 y 0,50 g.L⁻¹.

4.2.1. Variación del pH durante el tiempo de sorción

Los estudios realizados se basaron en las apreciaciones hechas de la gráfica pH vs. t (Figura 4.20) indicando la variación del pH durante el proceso de sorción a un dosaje específico de 0.50 g.L⁻¹ a distintos de rango de malla y concentraciones iniciales de cobre(II).

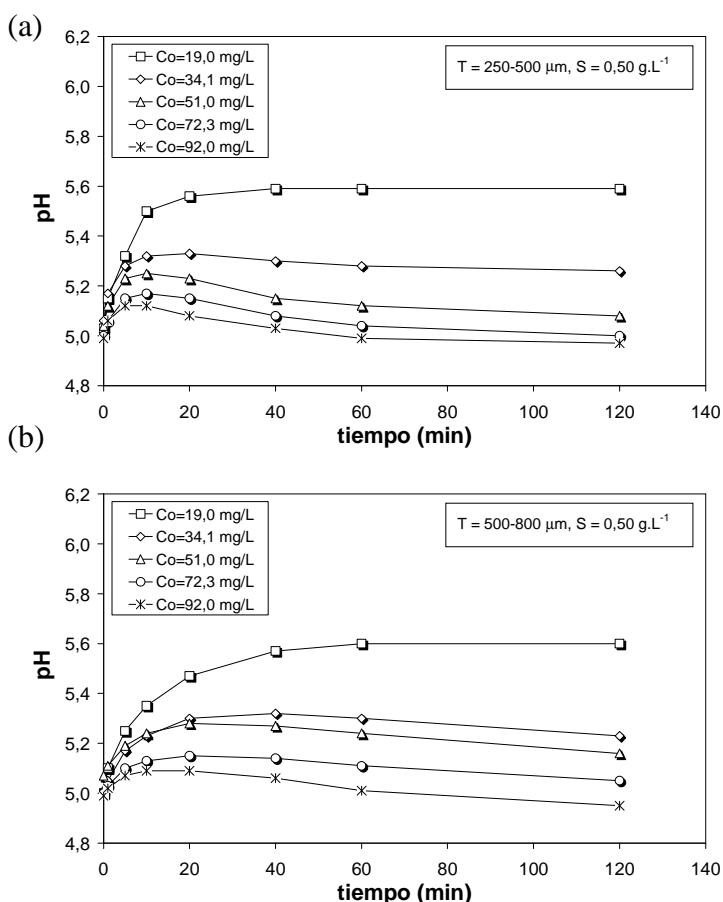
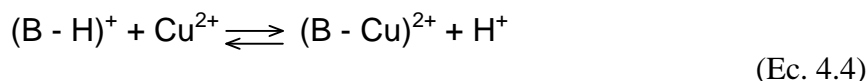


Figura 4.20.- Variación del pH durante el tiempo de sorción, análisis a partir de la concentración inicial de cobre(II) a rangos de malla (a) 250-500 y (b) 500-800 μm.

(a) La Figura 4.20 indica una competencia de las especies de carga iónica positiva (Cu^{2+} y H_3O^+) por los sitios de sorción ya que existe una mayor remoción del ión H_3O^+ (mayor variación del pH) a concentraciones bajas de cobre(II), y a medida que aumenta la concentración inicial del metal disminuye la remoción del ión H_3O^+ . De lo anterior podría establecer la siguiente ecuación en equilibrio, donde B representa los sitios de sorción.



(b) Además la Figura 4.20 indica que existe un aumento de la variación del pH hasta llegar a un punto máximo seguido luego por la disminución de dicha variación hasta llegar a un valor casi constante por lo que estaría representado en la unión inicial de los iones H_3O^+ con el sorbente en una primera etapa para luego ser desplazados por el ión cobre(II) en una segunda etapa, en todo caso se muestra la existencia de una mayor afinidad del cobre(II) para con el sorbente (Figura 4.21).

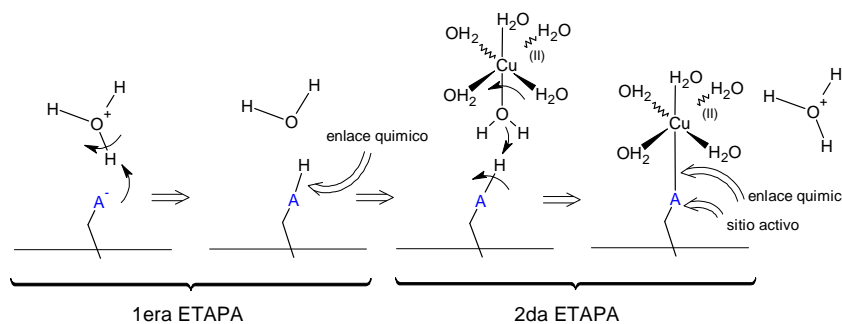
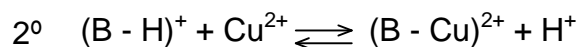
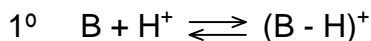


Figura 4.21.- Unión de los iones H_3O^+ con el sorbente en una primera etapa para luego ser desplazados por el ión cobre(II) en una segunda etapa.

Lo anterior confirmaría la existencia de un mecanismo de intercambio iónico siendo más notorio a menor que a mayor rango de malla, ya que es más apreciable la variación del pH ya mencionada, que llega hasta a un máximo para luego disminuir.



(Ec. 4.5)

La Figura 4.20 indicó las variaciones que sufre el pH a un dosaje específico de 0.50 g.L⁻¹, siendo la Figura 4.22 la que muestra la variación del pH durante el proceso de sorción del cobre(II) a dosajes de 0.25 y 0.50 g.L⁻¹.

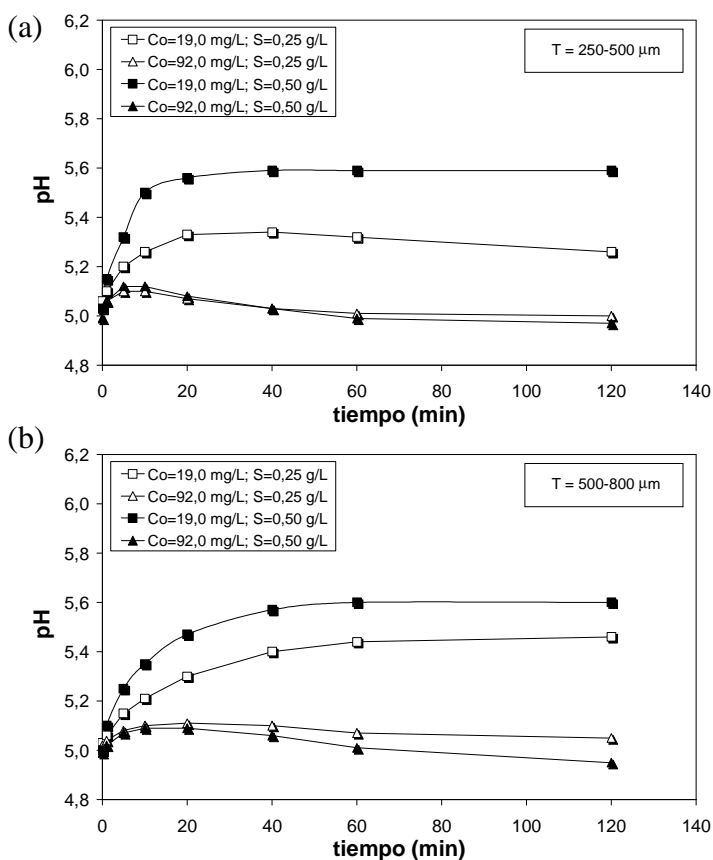
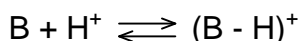


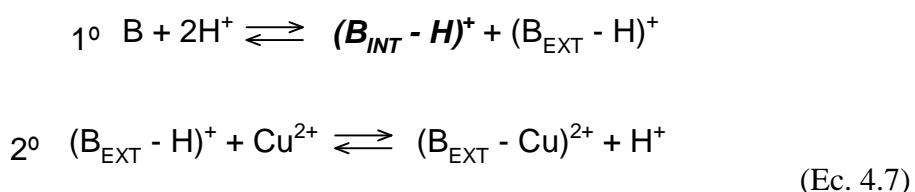
Figura 4.22.- Variación del pH durante el tiempo de sorción, análisis a partir del dosaje empleado a rangos de malla
(a) 250-500 y
(b) 500-800 μm.

(a) La Figura 4.22 indica que la remoción de la especie H₃O⁺ depende de los sitios de sorción B, puesto que un aumento de los sitios de sorción representada por el aumento del dosaje hace que disminuyan los iones H₃O⁺ en solución y se verá reflejada con la variación del pH, siendo más visualizado a concentraciones bajas del metal.



(Ec. 4.6)

Además se sabe que con el aumento del área superficial quedarían más expuestos los sitios de sorción (B_{EXT}) facilitando la remoción del ión cobre(II) debida a su afinidad que posee por el sorbente, y que posiblemente el ión hidronio poseería mayor facilidad de unión en sitios internos (B_{INT}) que lo presentado por el ión cobre(II) y que esta facilidad disminuiría al exponer estos sitios con el aumento del área superficial ($B_{INT} \rightarrow B_{EXT}$).



Los sitios de sorción B pueden ser representadas como cargas superficiales ‘Q’, sitios activos ‘A’ u otro proceso que establezca una interacción con las especies en solución. En nuestro caso las cargas superficiales indicarían una interacción intermolecular entre el ión H_3O^+ y el sorbente, posiblemente del tipo puente de hidrógeno y quizás la formación de múltiples capas. A su vez, un modelo que represente sitios activos, indicaría la interacción del ión H_3O^+ con el sorbente por medio de un enlace químico. Ambos tipos de interacciones disminuyen la acidez del medio

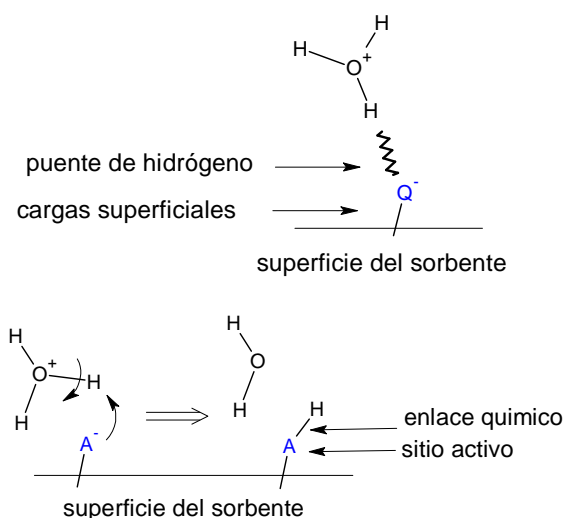


Figura 4.23.- Los sitios de sorción pueden darse mediante cargas superficiales ‘Q’, las cuales indican la posibilidad de interacción intermolecular, mientras que los sitios activos ‘A’ indican la interacción mediante un enlace químico.

(b) El efecto mostrado en el punto anterior reflejaría la mayor rapidez en la unión del ión H_3O^+ presentada a menor rango de malla ya que con el aumento del área superficial se expondría mayores sitios de sorción y por ende la mayor disponibilidad en la unión del ión H_3O^+ con estos sitios, por lo que en consecuencia llega a alcanzar su máximo valor de remoción en menor tiempo tal y como es presentado en la Figura 4.22, la cual indica que a menor rango de malla, el tiempo requerido para obtener la máxima variación del pH es de aproximadamente 20 minutos en comparación con el tiempo de 40 minutos presentada a mayor rango de malla para llegar a su respectiva máxima variación del pH.

4.2.2. Efecto del dosaje y tamaño de partícula del sorbente

El estudio preliminar de la cinética del proceso se realizó considerando a cabo los modelos de: pseudo-primero orden, segundo orden y pseudo-segundo orden, siendo t el tiempo expresado en minutos y q_e , q_t son las capacidades de sorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t respectivamente ($mg.g^{-1}$) (Tabla 4.13).

Tabla 4.13.- Ecuaciones diferenciales de los modelos cinéticos de pseudo-primero orden, segundo orden y pseudo-segundo orden.

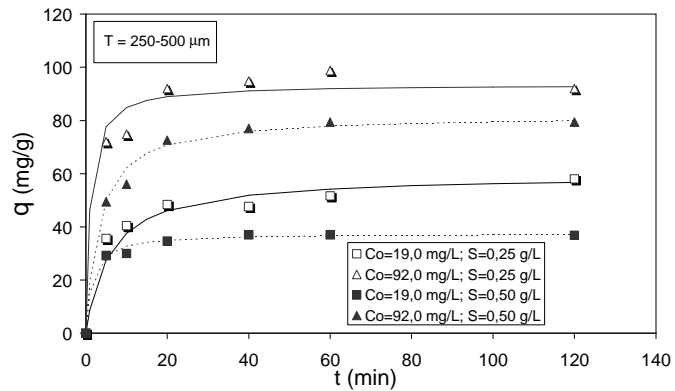
Ecuación diferencial	Linealización	Parámetros
$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$Log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.303}t$	k_1 , constante de velocidad de pseudo-primero orden (min^{-1})
$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2t$	k_2 , constante de velocidad de segundo orden ($g/mg.min$)
$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2}(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}$	k_{s2} , constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($g/mg.min$) $h = k_{s2} \cdot q_e^2$, velocidad de sorción inicial ($mg/g.min$)

Se determinó los valores de la capacidad de sorción (mg.g^{-1}) a concentraciones fijas de metal de 19,0 y 92,0 mg.L^{-1} durante un lapso de tiempo determinado. Los datos experimentales dieron a conocer los valores de la capacidad de sorción q_t (mg.g^{-1}) durante un tiempo determinado t (min.), expresado en la Figura 4.24. Posteriormente se usaron para realizar las linealizaciones para cada uno de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, segundo orden y pseudo segundo orden (Tabla 4.13) las cuales son mostradas en la Tabla 4.14, donde se presenta las constantes representativas de cada uno de dichos modelos.

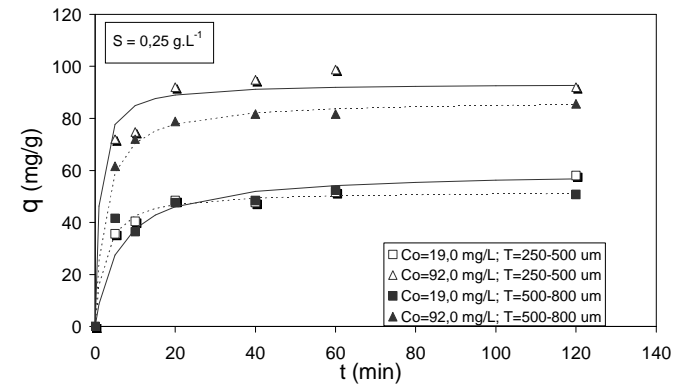
En nuestro caso, la linealización mostrada por el modelo de pseudo segundo orden, referente a la tabulación t/q vs. T (Figura 4.25), es el que mejor representaba los valores obtenidos, con valores obtenidos de R^2 de 0,99.

Tabla 4.14.- *Parámetros determinados de las ecuaciones de los modelos cinéticos de sorción de pseudo-primer orden, segundo orden y pseudo-segundo orden en la sorción del cobre(II) por el material sorbente.*

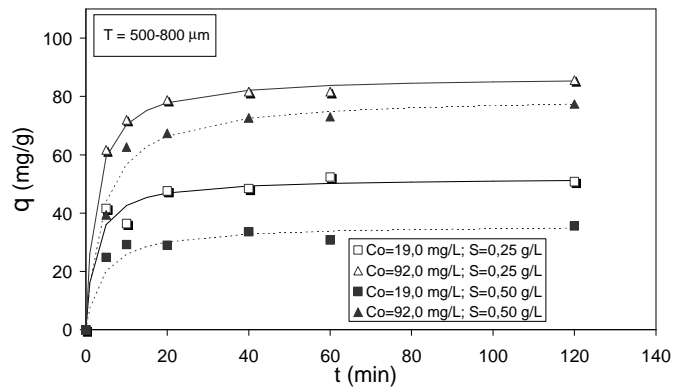
PARAMETROS	Dosaje (g.L^{-1})	0,25				0,50			
	Malla (μm)	250-500		500-800		250-500		500-800	
	Co (mg.L^{-1})	19,0	92,0	19,0	92,0	19,0	92,0	19,0	92,0
PSEUDO SEGUNDO ORDEN	q_e (mg.g^{-1})	59,5	93,5	52,1	87,0	37,5	82,0	36,0	80,0
	h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	10	92	23	37	26	26	09	20
	$k_{s2} \times 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	2,9	10	8,6	4,9	18	3,8	7,1	3,0
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
SEGUNDO ORDEN	$k_2 \times 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	2,3	3,8	4,8	3,7	1,9	6,7	6,0	4,6
	R^2	0,97	0,94	0,83	0,99	0,94	0,92	0,72	0,96
PSEUDO PRIMER ORDEN	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	4,4	6,6	5,3	6,3	12	12	7,6	10
	R^2	0,82	0,86	0,69	0,82	0,88	0,97	0,65	0,90



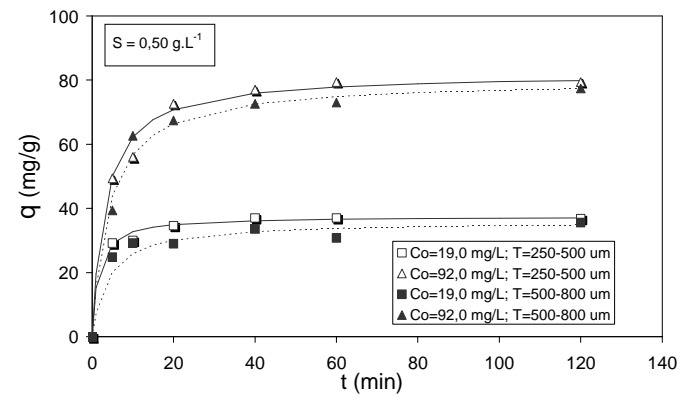
(a)



(c)



(b)



(d)

Figura 4.24.- Comparaciones de las cinéticas de sorción a una misma: (a),(b) rango de malla y (c),(d) dosaje.

Como ya se dijo, el modelo de pseudo segundo orden es la que más se asemeja a los datos experimentales para todos los casos, siendo la constante representativa de este modelo la velocidad inicial de sorción h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) el cual se tomará en cuenta para el análisis cinético.

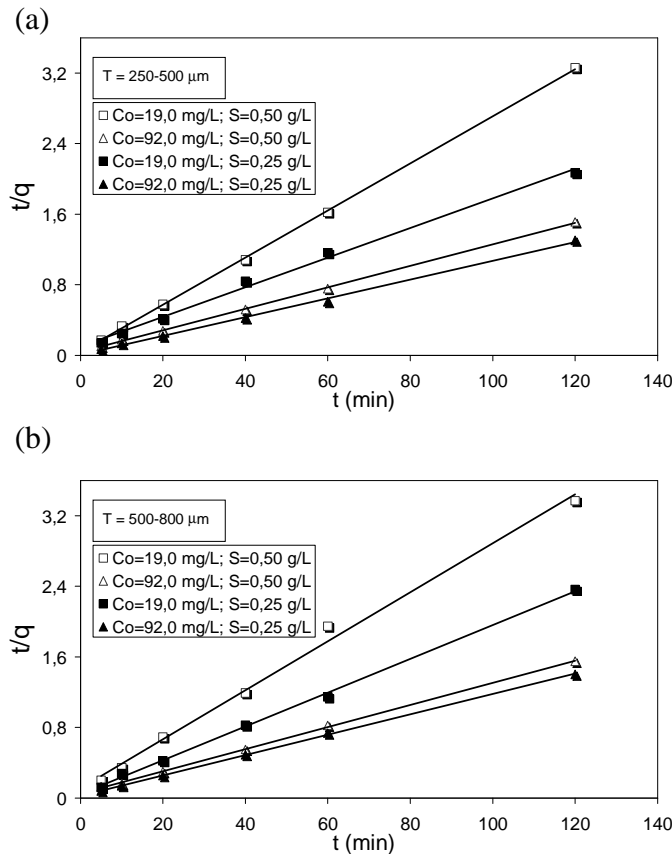


Figura 4.25.-
Linealizaciones mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden, a rangos de malla de
(a) 250-500 y
(b) 500-800 μm.

Así pues, al analizar los valores mostrados anteriormente en la Tabla 4.14 se observa que:

(1) Al aumentar la concentración inicial del metal habrá una mayor disposición para la unión inicial entre el metal y el sorbente reflejándose en la velocidad inicial h , ya que dicho valor aumenta al incrementarse la concentración inicial del metal.

$$\text{velocidad} \propto [\text{Cu}^{2+}]_t \tag{Ec. 4.8}$$

(2) Cuando se toma en cuenta que a concentraciones iniciales altas de cobre(II) (interferencia mínima del ión hidronio), los valores de velocidad inicial de sorción h aumenta con el aumento del área superficial (disminución del rango de malla), por lo que equivale a decir que la velocidad aumenta con el aumento de los sitios de sorción $[B]$. Por ello, la relación existente entre este último y la velocidad de sorción estaría dada por el siguiente enunciado.

$$\text{velocidad} \propto [B]_t \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Donde $[B]_t$ representa los sitios activos disponibles situados en el sorbente a un tiempo determinado.

(3) La velocidad inicial disminuye con el aumento del dosaje por lo que dicha relación vendría a expresarse de la siguiente manera.

$$\text{velocidad} \propto \frac{1}{S} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

El valor S representa la cantidad de sorbente añadido. Además a concentraciones altas de metal, el dosaje S estaría relacionado con la constante de velocidad de pseudo segundo orden k_{s2} , puesto que el dosaje no es un valor que varía con el tiempo y por lo tanto se consideraría como un parámetro constante.

$$\frac{1}{S} \propto k_{s2} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

De las anteriores relaciones se puede obtener una relación que incluye las especies que controlarían la velocidad de sorción y la que se ajusta con los valores hallados.

$$\text{velocidad} \propto \frac{[Cu^{2+}]_t [B]_t}{S} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Asimismo, dichas especies se ven influidas por el medio circundante, tal y como es la acidez del medio, la fuerza iónica u otro que modifique la relación establecida mediante el criterio ya mencionado, siendo el ión hidronio una especie que esta involucrada en el proceso de sorción ya que se estableció que existe una mayor remoción de esta especie a concentraciones bajas de metal; a su vez, a este mismo rango de concentración la velocidad inicial de sorción disminuye. Hay que recordar que la cinética de sorción está mayoritariamente controlada por varios estados incluyendo:

- i) transferencia de soluto de la solución al límite de la película circundante de la partícula (volumen de difusión).
- ii) Difusión de la película a la superficie del sorbente (Difusión Externa)
- iii) Difusión de la superficie a los sitios intraparticulares (Difusión intraparticular), y
- iv) Adsorción del soluto por complejación o sorción fisicoquímica o intercambio iónico.

Al proveer suficiente agitación se evita la formación de gradientes entre las partículas y el soluto, ello hace posible que ignore el volumen de difusión y asumir que la velocidad no está limitada por la transferencia de masa desde la totalidad del líquido hacia la superficie externa de la partícula. Adicionalmente, es muy aceptado que el proceso (iv) (Germán T. R., 2006) es muy rápido y no puede ser representado como un paso en la velocidad determinante en la captación del sorbato. Por consiguiente dos mecanismos pueden ser controlados en la sorción de cobre(II) por albedo modificado: La Difusión Externa e Interna (Tabla 4.15).

Tabla 4.15.- Tabla de parámetros característicos de los Modelos de Cinéticos de Difusión Externa e Interna

Modelo de Sorción de Difusión	Linealización	Parámetros
Externa	$\ln C = -k_s \frac{A}{V} t + \ln C_0$	k_s : Coeficiente de transferencia de masa externo ($m.s^{-1}$). V : Volumen (L). A : Área superficial del sorbente ($m^2.g^{-1}$)
Interna	$q = k_w t^{1/2}$	k_w : Constante de velocidad de difusión intrapartícula ($mg.g^{-1}.min.^{-1/2}$)

Para la obtención del modelo de Difusión Externa se realizó la linealización $\ln C$ vs. t representado en la Figura 4.26 donde C es la concentración del Cu(II) en $mg.L^{-1}$ y t el tiempo transcurrido en minutos. Apreciándose una linealización de los valores dentro de los primeros 20 minutos.

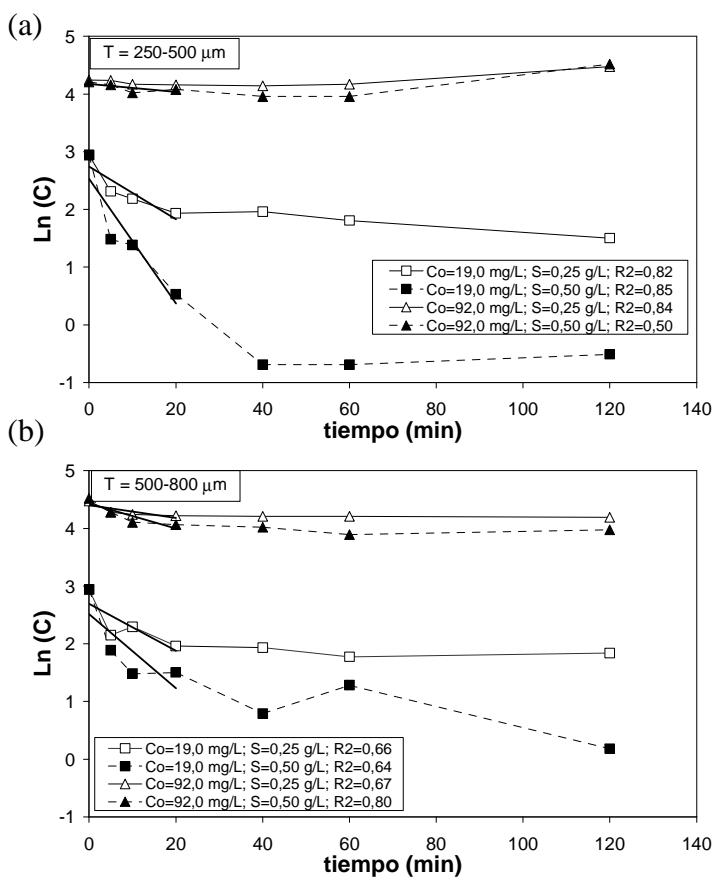


Figura 4.26.- Gráfica $\ln C$ vs. Tiempo, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Externa a distintos dosajes, evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .

De acuerdo a lo mencionado, se determinó la estimación de las pendientes dentro de los primeros veinte minutos de iniciado el proceso de sorción. La Tabla 4.16 muestra los valores estimados para el desarrollo del Modelo de Difusión Externa. El análisis de los valores indican que el coeficiente de transferencia de masa (k_s) es mayor a concentraciones bajas, y por ende mas afectado por los sitios externos de sorción y a medida que aumenta la concentración del metal la interacción entre los sitios de sorción y las siguientes capas de iones cobre(II) son débiles disminuyendo el coeficiente de transferencia de masa.

Tabla 4.16.- Valores estimados del modelo de difusión externa de la sorción de cobre(II).

Rango de malla, μm	Dosaje, g.L^{-1}	Concentración inicial de cobre(II), mg.L^{-1}	Velocidad de Difusión Externa	
			Valores estimados de la pendiente $k_s \frac{A}{V} \times 10^3$	R^2
250-500	0,25	19,0	45,6	0,82
		92,0	4,6	0,84
	0,50	19,0	108,0	0,85
		92,0	7,0	0,50
500-800	0,25	19,0	40,8	0,66
		92,0	11,1	0,67
	0,50	19,0	64,3	0,64
		92,0	21,7	0,80

Asimismo para el modelo de Difusión Interna se realizó la obtención de la linealización q vs. $t^{1/2}$ representado en la Figura 4.27, donde q es la capacidad de sorción en $\text{mg Cu(II)} / \text{g sorbente}$ durante un tiempo determinado t expresado en minutos visualizándose que existiría una linealización en la difusión intraparticular alrededor de los 20 minutos de ocurrido la sorción.

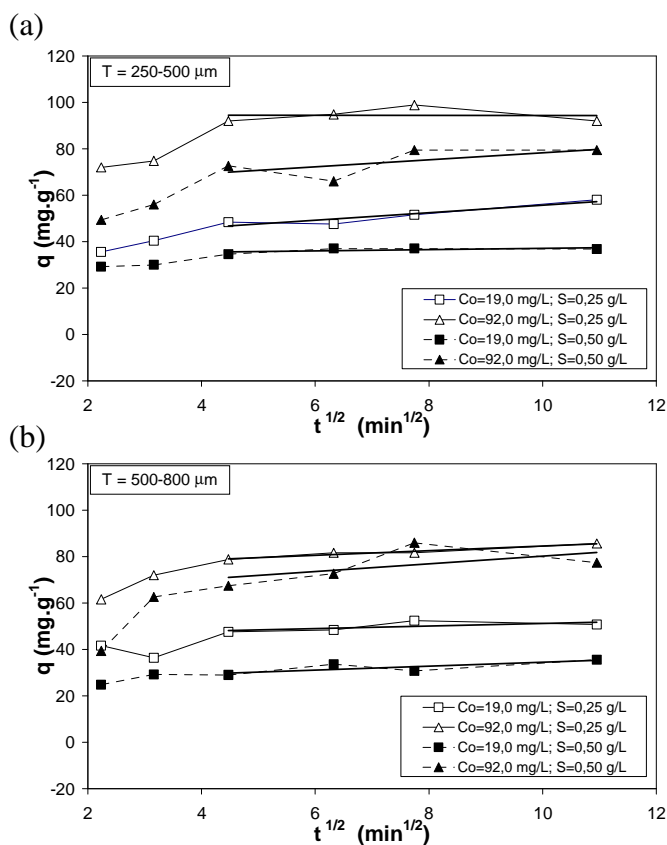


Figura 4.27.- Gráfica q vs. $t^{1/2}$, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Interna a distintos dosajes, evaluados a rangos de malla de
(a) 250-500 y
(b) 500-800 μm .

La Tabla 4.17 muestra los valores estimados en el desarrollo del Modelo de Difusión Interna donde en todos los casos presentó desviación con respecto al origen, debido a la diferencia en la velocidad de traslado de masa en la fase inicial de sorción.

Tabla 4.17.- Valores estimados del modelo de difusión interna de la sorción de cobre(II).

Rango de malla, μm	Dosaje, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Concentración inicial de cobre(II), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Velocidad de Difusión Intraparticular		
			Valores estimados de interceptos, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Valores estimados de las constantes $k_w \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	R^2
250-500	0,25	19,0	34,5	1,62	0,88
		92,0	82,5	2,05	0,97
	0,50	19,0	34,3	0,28	0,42
		92,0	63,3	1,50	0,41
500-800	0,25	19,0	45,7	0,55	0,47
		92,0	74,5	1,00	0,95
	0,50	19,0	25,9	0,87	0,66
		92,0	52,9	1,44	0,93

Asimismo se determinaron los interceptos (ver Tabla 4.17) debido a que estos nos generan la idea sobre el espesor de la formación de capas en el sorbente (capa límite), Los valores indican que la capa límite aumenta a concentraciones altas de metal con la correspondiente disminución del coeficiente de masa externo. Así pues, durante el proceso de sorción, los iones del cobre(II) se concentran en la superficie del sorbente mediante un mecanismo de difusión externa realizándose la mayor parte de la remoción del metal, para luego observar una difusión en los sitios internos del sorbente pero con una incidencia mínima en la remoción del ión metálico.

4.2.3. Efecto de la concentración inicial del cobre(II)

El estudio cinético se realizó a concentraciones iniciales de cobre(II) de 19,0; 34,1; 51,0; 72,3 y 92,0 mg.L⁻¹, a rangos de malla de 250-500 y 500-800 μm y a una cantidad específico de dosaje de 0,50 g.L⁻¹. La Figura 4.28 indica la gráfica q vs. t.

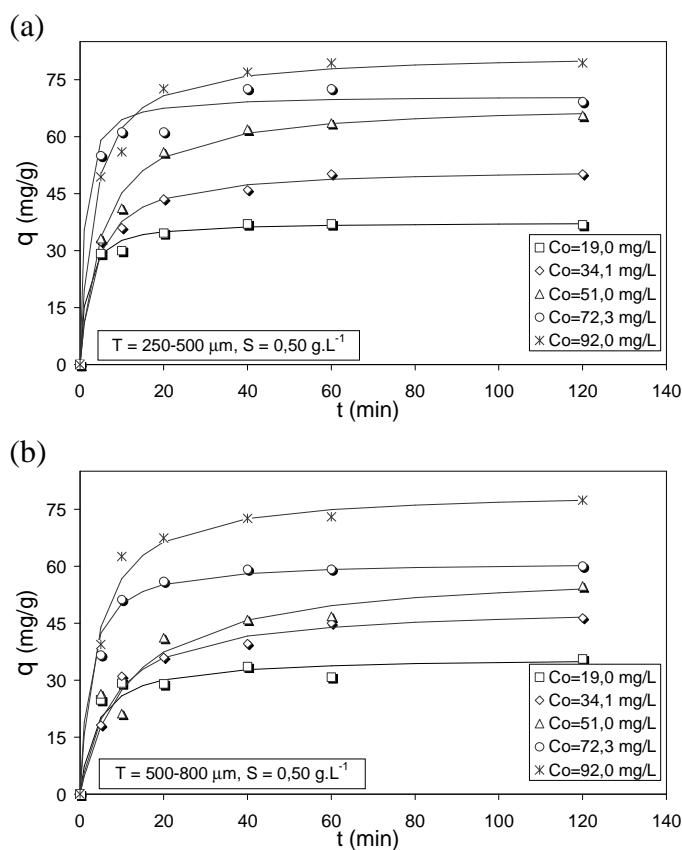


Figura 4.28.- Cinética de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm.

Como se sabe, el modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor representa los datos experimentales por lo que se realizó la linealización t/q vs. t donde el tiempo t esta dado en minutos y q en mg de Cu(II) / g de sorbente representado en la Figura 4.29 el cual indica que dicho modelo corresponde adecuadamente a todo el rango de concentración del ión metálico estudiado.

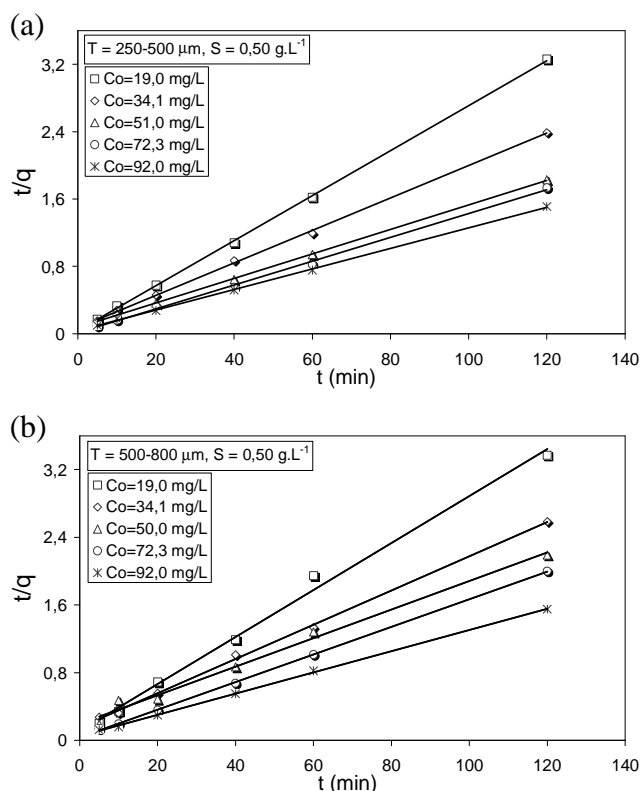


Figura 4.29.-
Linealizaciones al modelo cinético de pseudo segundo orden a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), evaluados a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .

Anteriormente el uso del modelo de pseudo segundo orden indicó que la velocidad de sorción aumentaba con el aumento de la concentración inicial del metal. Los valores hallados en la Tabla 4.18 acerca de la velocidad inicial de sorción indican que a valores menores de 50 mg.L^{-1} de cobre(II) la velocidad inicial de sorción h disminuye con el aumento de la concentración del metal, habiendo un aumento repentino de dicha velocidad entre en rango de concentración de 50 y 70 mg.L^{-1} para luego disminuir dichos valores a concentraciones mayores de 70 mg.L^{-1} representando así una inflexión de valores de velocidad inicial de sorción en un rango equivalente de $0,79$ a $1,10 \text{ mmol.L}^{-1}$ del metal. Por lo que se argumentaría que a este rango de concentración del metal existiría un cambio en el tipo de interacción que existe entre el sorbente y el metal.

Tabla 4.18.- Valores estimados de los modelos de cinética de sorción a 250-500 y 500-800 μm a distintas concentraciones de cobre(II).

DOSAJE: 0.50 g.L ⁻¹ MALLA: 250-500 μm								
Co (mg/L)	pseudo-primero orden		Segundo orden		pseudo-segundo orden			
	$k_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	R ²	$k_2 \times 10^3$ (g/mg.min)	R ²	q _e (mg/g)	h (mg/g.min)	$k_{s2} \times 10^3$ (g/mg.min)	R ²
19,0	12	0,88	19	0,94	37,5	25,7	18	0,99
34,1	9,4	0,92	6,4	0,98	51,8	13,8	5,1	0,99
51,0	9,2	0,98	4,5	0,95	69,0	13,1	2,7	0,99
72,3	8,2	0,63	3,5	0,72	70,9	70,9	14	0,99
92,0	12	0,97	6,7	0,92	82,0	25,8	3,8	0,99

DOSAJE: 0.50 g.L ⁻¹ MALLA: 500-800 μm								
Co (mg/L)	pseudo-primero orden		segundo orden		pseudo-segundo orden			
	$k_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	R ²	$k_2 \times 10^3$ (g/mg.min)	R ²	q _e (mg/g)	h (mg/g.min)	$k_{s2} \times 10^3$ (g/mg.min)	R ²
19,0	7,6	0,65	6,0	0,72	36,0	9,2	7,1	0,99
34,1	7,5	0,94	3,8	0,98	49,5	6,5	2,7	0,99
51,0	6,3	0,87	2,6	0,87	59,2	5,1	1,5	0,99
72,3	13	0,95	12	0,98	61,3	27,5	7,3	0,99
92,0	10	0,90	4,6	0,96	80,0	19,5	3,0	0,99

También se desarrolló el análisis de los datos mediante los modelos de sorción de difusión externa y difusión interna. Dicha evaluación supondría que el proceso de sorción del cobre(II) por albedo modificado esta compuesta por dos etapas, una primera etapa rápida y otra etapa lenta, la primera consistiría en la sorción cobre(II) sobre los sitios de la superficie del sorbente en un proceso rápido, la segunda consiste en un proceso lento que consiste en que la especie de cobre(II) lentamente difuso en los poros del material es sorbido hacia los sitios interiores, dicha suposición se basó al análisis de las gráficas obtenidas.

Así pues la evaluación del modelo de difusión externa indica si el proceso de sorción es controlado por la resistencia externa, la gráfica Ln(C) versus el tiempo debería ser lineal. Este tipo de relación es mostrado por la primera etapa (≤ 20 min) de la cinética de sorción de la sorción de cobre(II) (Figura 4.30).

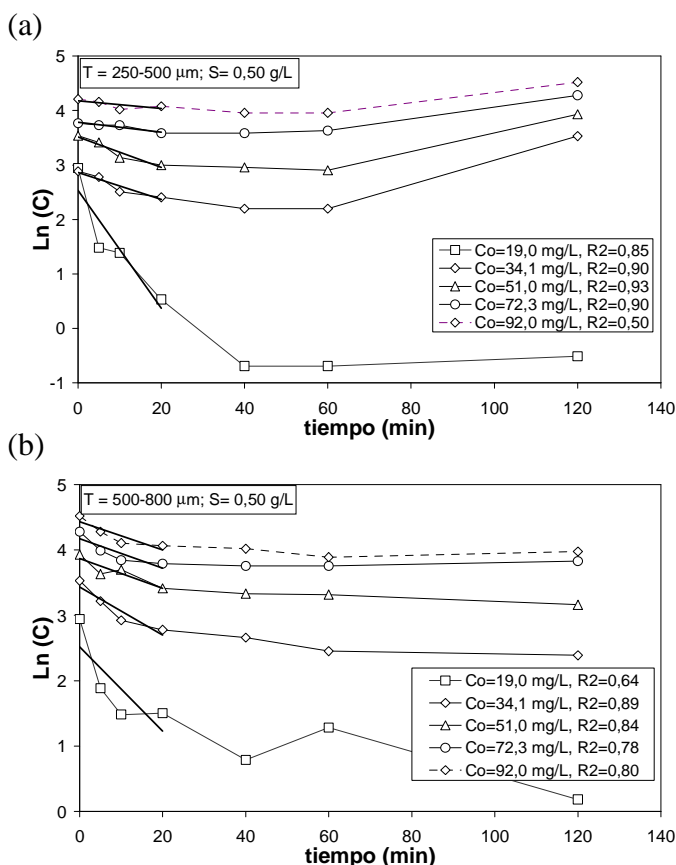


Figura 4.30.- Gráfica Ln C vs. Tiempo, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Externa a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), obtenidos a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm

Tabla 4.19.- Valores estimados del modelo de difusión externa de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II).

Dosaje, g.L ⁻¹	Rango de malla, μm	Concentración inicial de cobre(II), mg.L ⁻¹	Velocidad de Difusión Externa	
			Valores estimados de la pendiente $k_s \frac{A}{V} \times 10^3$	R ²
0,50	250-500	19,0	0,1080	0,85
		34,1	0,0249	0,90
		51,0	0,0281	0,93
		72,3	0,0091	0,90
		92,0	0,0070	0,50
	500-800	19,0	0,0643	0,64
		34,1	0,0367	0,89
		51,0	0,0228	0,84
		72,3	0,0227	0,78
		92,0	0,0217	0,80

Los resultados indican que la difusión externa es el paso que está controlando la velocidad durante la sorción del cobre (II) sobre el sorbente y que el valor del coeficiente de transferencia de masa k_s (Tabla 4.19) disminuye a medida que aumenta la concentración inicial del metal.

Al evaluarse el modelo de difusión intraparticular se observa una porción de lado curvo, seguido por una porción lineal (Figura 4.31). La porción curva es atribuida a la transferencia de masa en la película líquida y la porción lineal a la difusión intraparticular, tal desviación de la línea recta del origen puede ser debido a la diferencia en la velocidad de traslado de masa en la fase inicial de sorción. Es más anteriormente se mencionó que el intercepto del gráfico da una idea sobre el espesor de capa de límite (Tabla 4.20). Weber y Morris reportaron que si la difusión intraparticular esta envuelto en el proceso de sorción luego una gráfica de la captación del sorbato versus la raíz cuadrada del tiempo resultaría en una relación lineal y que la partícula de difusión sería el paso controlante de la velocidad, si esta línea pasa a través del origen (Oualid H., 2007). En nuestro estudio la relación lineal no pasan a través del origen indicando por lo que la difusión intraparticular esta envuelto en el proceso de sorción pero no es el único mecanismo de velocidad limitante y que otros mecanismos de sorción están envueltos.

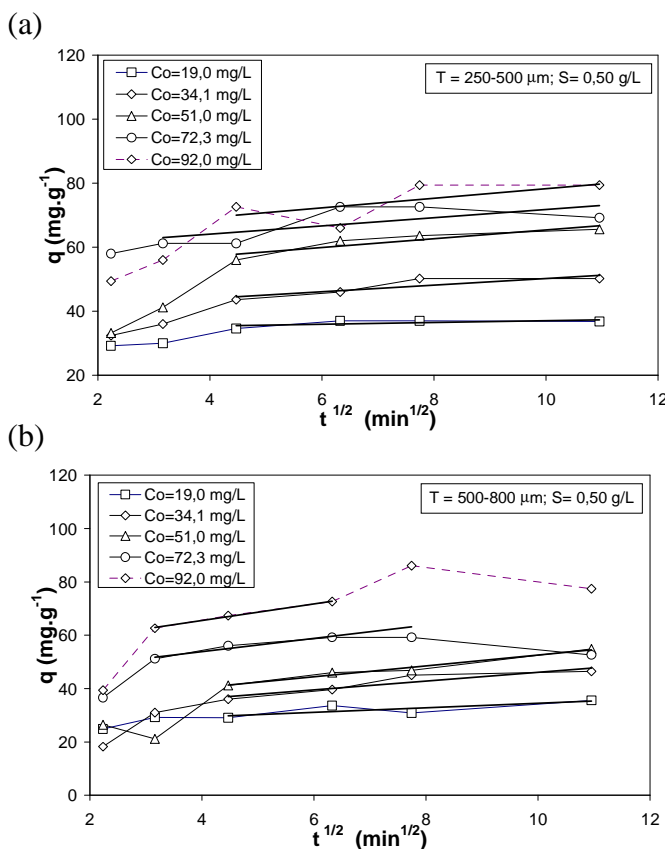


Figura 4.31.- Gráfica q vs. $t^{1/2}$, en la obtención del modelo de sorción de Difusión Interna a distintas concentraciones iniciales de cobre(II), obtenidos a rangos de malla de (a) 250-500 y (b) 500-800 μm .

Tabla 4.20.- Valores estimados del modelo de difusión interna de sorción a distintas concentraciones iniciales de cobre(II).

Dosaje, g.L ⁻¹	Rango de Partícula, µm	Concentración inicial de cobre(II), mg.L ⁻¹	Velocidad de Difusión Intraparticular,	
			Valores estimados de interceptos mg.g ⁻¹	Valores estimados de las constantes k _w mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}
0,50	250-500	19,0	34,3	0,28
		34,1	39,8	1,05
		51,0	51,7	1,37
		72,3	59,0	1,28
		92,0	63,3	1,50
	500-800	19,0	25,9	0,87
		34,1	29,7	1,64
		51,0	32,2	2,03
		72,3	61,5	2,48
		92,0	63,6	3,14

4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL ALBEDO.

Se realizaron pruebas de reconocimiento de grupos funcionales responsables de la sorción del cobre(II) en el albedo de naranja. Los métodos que se aplicaron para este estudio fueron:

- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)
- Análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica y
- Microscopía electrónica de barrido

4.3.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La preparación de las muestras por IR se dio mediante el uso de matriz de pastilla de KBr. En primer lugar se preparó las muestras de albedo, secándolos previamente para posteriormente realizar procesos de molido y tamizado requiriendo

para el estudio las partículas que pasen la malla de 250 μm . El producto resultante se mezcló con KBr en una relación de 1:29 donde las 29 partes conforman en peso el KBr, acto seguido se efectuó la trituration de la mezcla hasta la homogenización utilizando un mortero de ágata. La mezcla resultante se introduce dentro de un molde y se comprime hasta conseguir la pastilla para el análisis de IR. Las muestras que se analizaron mediante este método son mostradas en la Tabla 4.21. El análisis de los espectros se realizó dentro del intervalo de número de onda correspondiente a 400 a 2000 cm^{-1} , definido por la radiación electromagnética de infrarrojo.

Tabla 4.21.- Muestras representativas de cada etapa del tratamiento del albedo.

MUESTRA	CARACTERÍSTICA
M0	representa al albedo sin tratamiento alguno;
M1	representa a la muestra M0 que es sometido a un tratamiento con agua a 60 °C por 10 minutos;
M2	representa a la muestra M1 con tratamiento de lavado etanolico;
M3	representa a la muestra M2 con tratamiento con CaCl_2
M4	representa a la muestra M3 con tratamiento alcalino con NaOH
M4-19mg/L	Muestra M4 sometida al proceso de sorción a una concentración inicial de cobre(II) de 19 mg.L^{-1}
M4-92mg/L	Muestra M4 sometida al proceso de sorción a una concentración inicial de cobre(II) de 92 mg.L^{-1}

Los espectros IR de las muestras nombradas en la Tabla 4.21 poseen características similares en los picos de absorción. La Figura 4.32 muestra el espectro de absorción IR de la muestra inicial de albedo secado en una estufa a 60 °C, dicha muestra es representada por M0 para fines prácticos; las bandas de absorción que se obtuvieron se atribuyen a los principales componentes que se obtienen del albedo, es decir azúcares, celulosa y sustancias pecticas. Las bandas de absorción halladas para

la muestra M0 se muestran a continuación.

- A:** Alargamiento C=O esterificado, 1747 cm^{-1} , posiblemente no hallándose insaturación en las posiciones α y β
- B:** Alargamiento C=O carboxílico, 1650 cm^{-1} debido con posible enlazamiento de hidrogeno interno.
- C:** Flexión C-O-H carboxilo, 1434 cm^{-1} ,
- D:** Alargamiento C-O; carboxílico; 1259 cm^{-1}
- E:** Flexión O-H fuera del plano; carboxílico, 920 cm^{-1}
- F:** Alargamiento C-O-C asimétrico, éter alifático, 1130 cm^{-1}
- G:** Alargamiento C-O, posible forma de alcohol 1020 cm^{-1}
- H:** Flexión O-H, C-H a 1419 y 1338 cm^{-1} , debida a posibles alcoholes primarios o secundarios

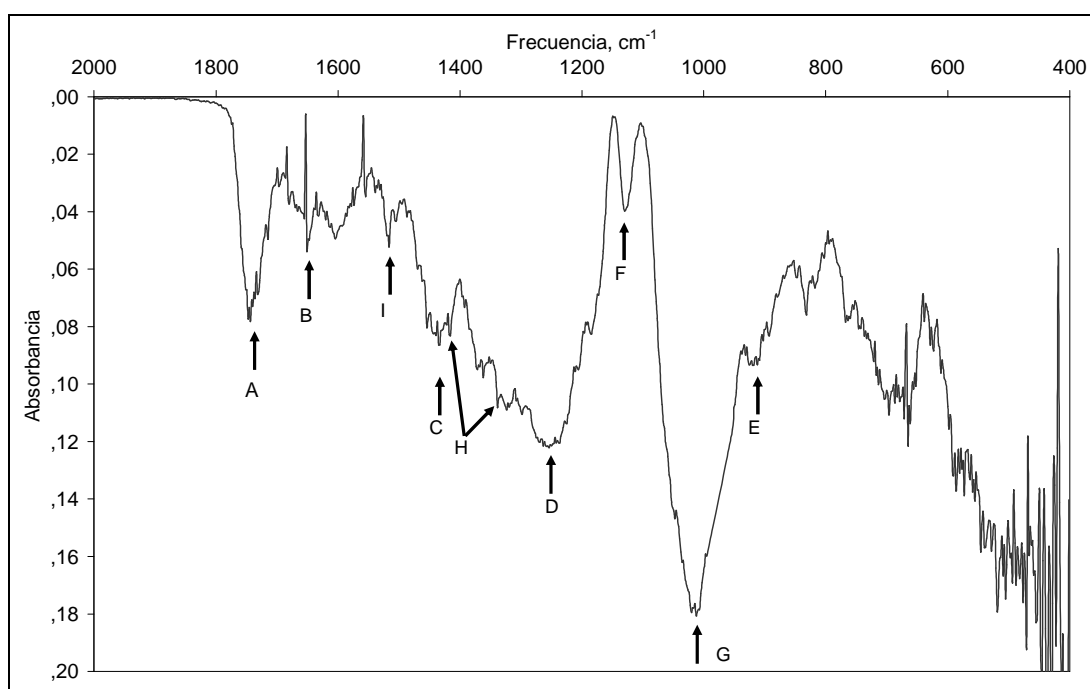


Figura 4.32.- Espectros de absorción de IR del albedo de naranja.

Las bandas A y B se atribuyen a la pectina contenida en la muestra de albedo distinguiéndose las bandas correspondientes a las frecuencias 1650 y 1747 cm^{-1}

indicadoras de grupos carboxilos libres y esterificados respectivamente, útiles para la identificación de pectinas de alto y bajo metoxilo (Royo J., 1980). La muestra M0 presenta un alargamiento en la banda de absorción a 1747 cm^{-1} indicando que la pectina contenida en la muestra de albedo tiene alto contenido de metoxilo. Además, la presencia de la pectina estaría auxiliada por las bandas C, D y E, representado por la flexión C-O-H a 1434 cm^{-1} , alargamiento C-O a 1259 cm^{-1} y flexión O-H fuera del plano a 920 cm^{-1} por el grupo carboxilo de la pectina. La banda F representaría el alargamiento C-O-C, hallado a 1130 cm^{-1} y posiblemente identificaría al enlace glicosídico de los polisacáridos presentes en el albedo, Reginald H. Wilson y col. (2000) colocan al enlace glicosídico a 1150 cm^{-1} . La banda G representaría el alargamiento C-O a 1020 cm^{-1} y la banda H a la flexión O-H en el plano acoplado con las vibraciones de abanico C-H con dos bandas a 1419 y 1338 cm^{-1} pertenecientes a los grupos hidroxil presentes en el albedo. La bandas B y I correspondientes a 1650 y 1515 cm^{-1} respectivamente se asignarían a alargamientos de anillos aromáticos en la lignina, Lingyun y col. (2006) indica estos alargamientos a 1648 y 1515 cm^{-1} .

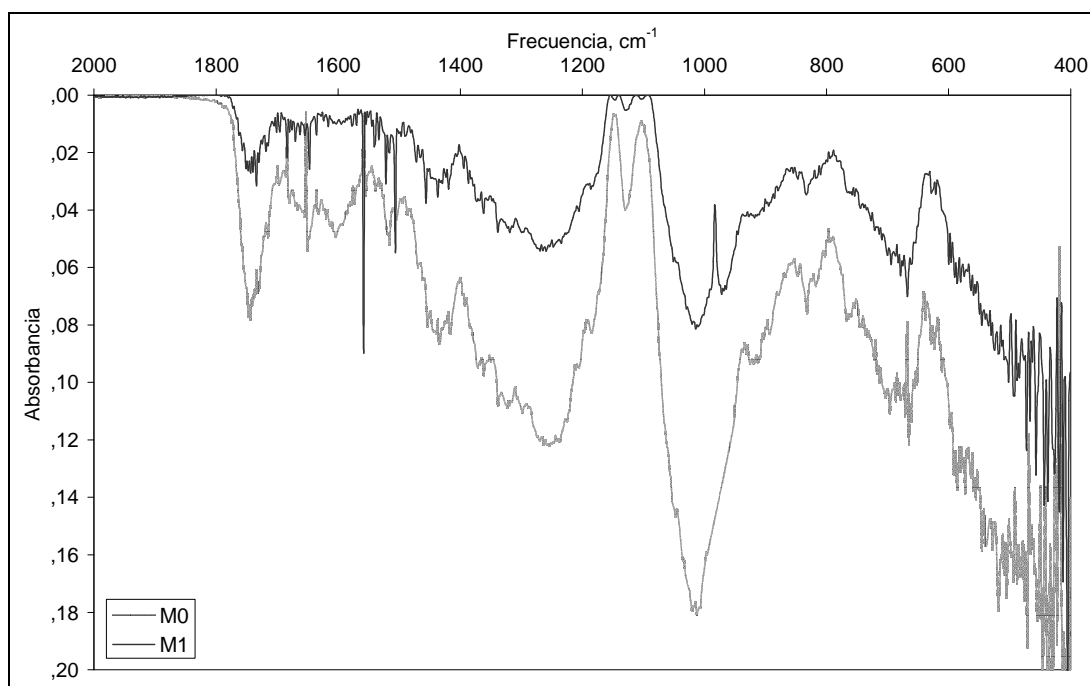


Figura 4.33.- Espectros de absorción de IR de las muestras M0 y M1.

La muestra M0, luego sería sometida a un tratamiento con agua a 60 °C, para la liberación de impurezas. Se observó que el tratamiento liberaría las sustancias pécticas solubles en agua, el material seco la denominamos M1 siendo la Figura 4.33 la comparación entre las muestras M1 y M0. El espectro IR de la muestra M1 muestra una disminución de las bandas de absorción que caracterizan la muestra inicial del albedo, esto es debido a las especies solubilizadas por el tratamiento anteriormente señalado distinguiéndose claramente las bandas afectadas.

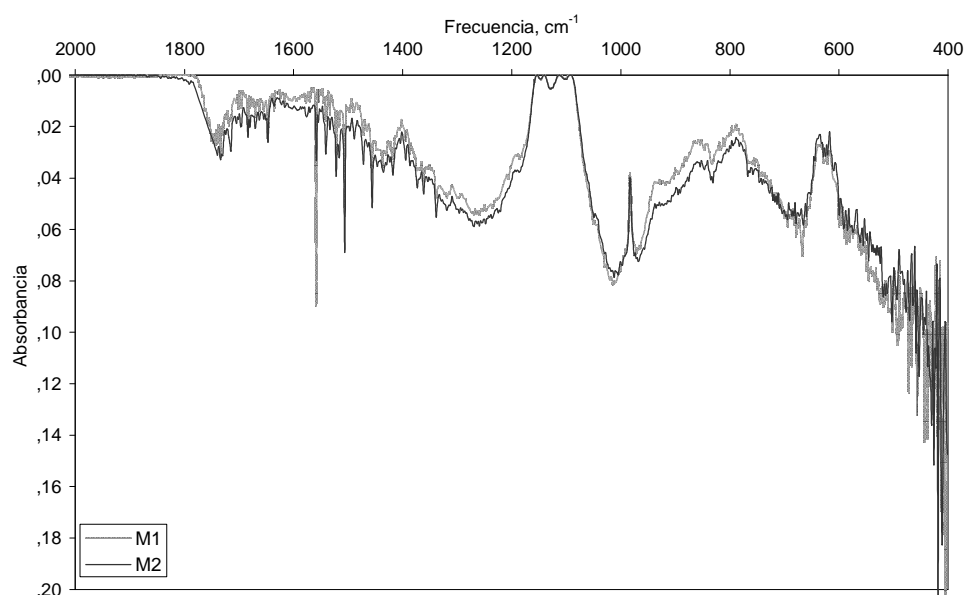


Figura 4.34.- Espectros de absorción de IR de las muestras M1 y M2.

El lavado etanólico de la muestra M1 origina la muestra M2, la Figura 4.34 representa el espectro IR de la muestra M2 con comparada con la muestra M1 observándose que no existe una diferencia notoria entre ambos espectros las bandas de alargamiento C=O a 1747 cm⁻¹ (A), flexión C-O-H a 1434 cm⁻¹ (C), alargamiento C-O a 1259 cm⁻¹ (D), alargamiento C-O-C a 1130 cm⁻¹ (F), Alargamiento C-O a 1020 cm⁻¹ (G), flexión O-H a 972 cm⁻¹ (E).

Luego del tratamiento etanólico, se procedió a someter la muestra en una solución de cloruro de calcio, llamándose la muestra resultante M3, la que es comparada con la muestra M2 en la Figura 4.35, la cual se observó una disminución de la señal de absorción del espectro de la muestra M2 a la muestra M3, esto da a entender la posible interacción que existe de la muestra M3 con el Ca(II), disminuyendo así las señales debido a los enlaces que generaría dicha interacción. Además se pudo apreciar que las bandas correspondiente a 1105 y 1149 cm^{-1} de la muestra M3, son las únicas que no les afecta tal disminución de la absorción, más aún, estas bandas son las únicas que aumentan la señal de absorción, si tenemos en cuenta que los sitios de posible enlace con el Ca(II) son las que disminuyen su señal, entonces estas dos señales no serían efectuando ningún enlace con el Ca(II), pero estarían influenciadas de cierta manera al modificar el estado inicial en que estaban en la muestra M2. En la muestra M0, esta región se le había designado como un alargamiento de del tipo C-O-C asimétrico a 1130 cm^{-1} , y probablemente sería el responsable del enlace glicosídico de los polímeros presentes en la muestra, entonces la deformación provocada al enlace glicosídico por las interacciones del Ca(II) con algunos grupos funcionales serían el responsable de dicha señal.

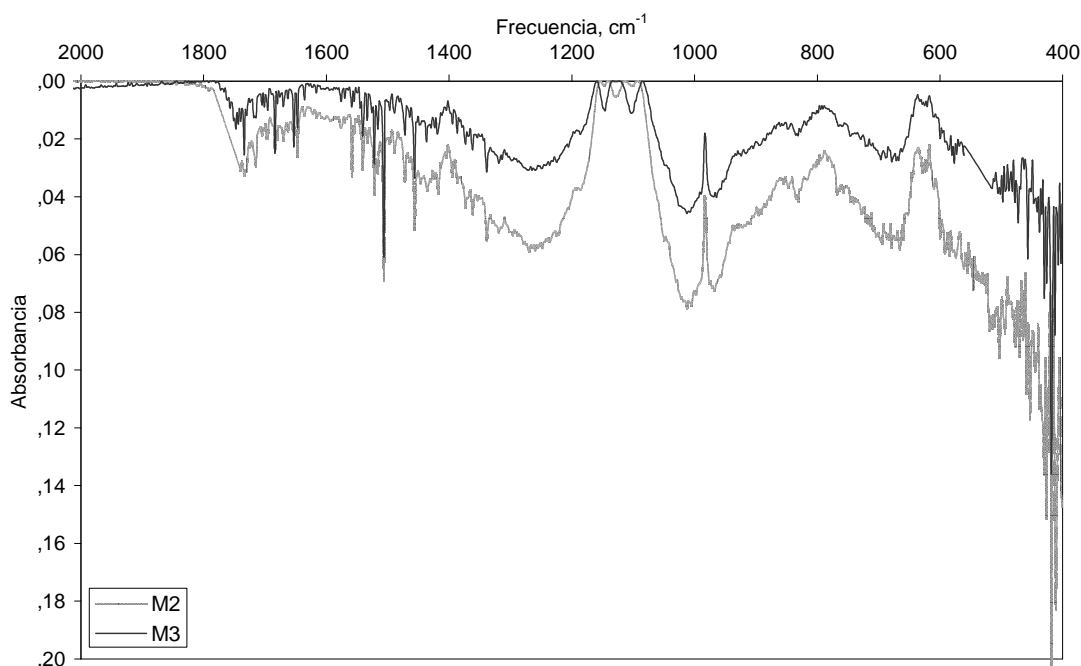


Figura 4.35.- Espectros de absorción de IR de las muestras M2 y M3.

La muestra M3 al ser tratada con NaOH da como resultado la muestra M4, cuyos espectros IR son mostrados y comparados en la Figura 4.36, observándose el aumento de las bandas de absorción de la muestra M4 respecto a la muestra M3, debido a que las interacciones de los grupos funcionales y el Ca(II) de la muestra M3 han sido afectados debido el tratamiento alcalino M4 provocando una modificación en la estructura de las especies resultantes.

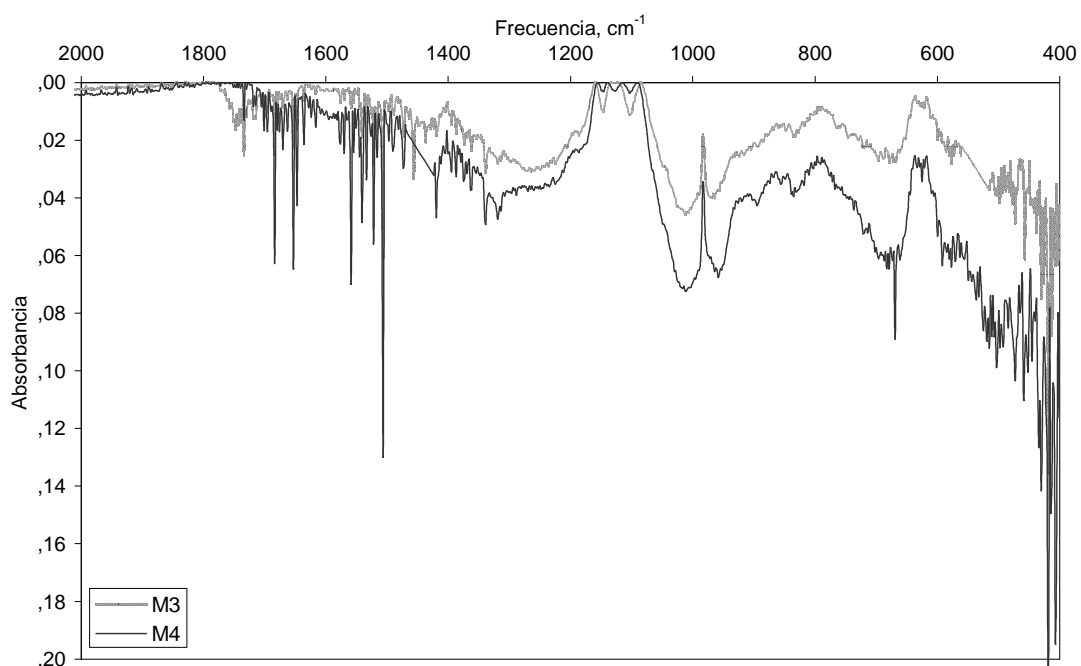


Figura 4.36.- Espectros de absorción de IR de las muestras M3 y M4.

También se realizaron los análisis de los espectros de la muestra resultante de la sorción de M4 en solución de cobre(II); dicho proceso fue realizado a concentraciones iniciales de cobre(II) de 19,0 y 92,0 mg.L⁻¹, y son mostradas en la Figura 4.37; donde se aprecia la disminución de las señales de las bandas de absorción a medida que se incrementa la concentración del cobre(II); pero además, se observa el aumento de la señal de las bandas correspondientes a 1105 y 1149 cm.⁻¹ a medida que se incrementa la concentración del cobre(II).

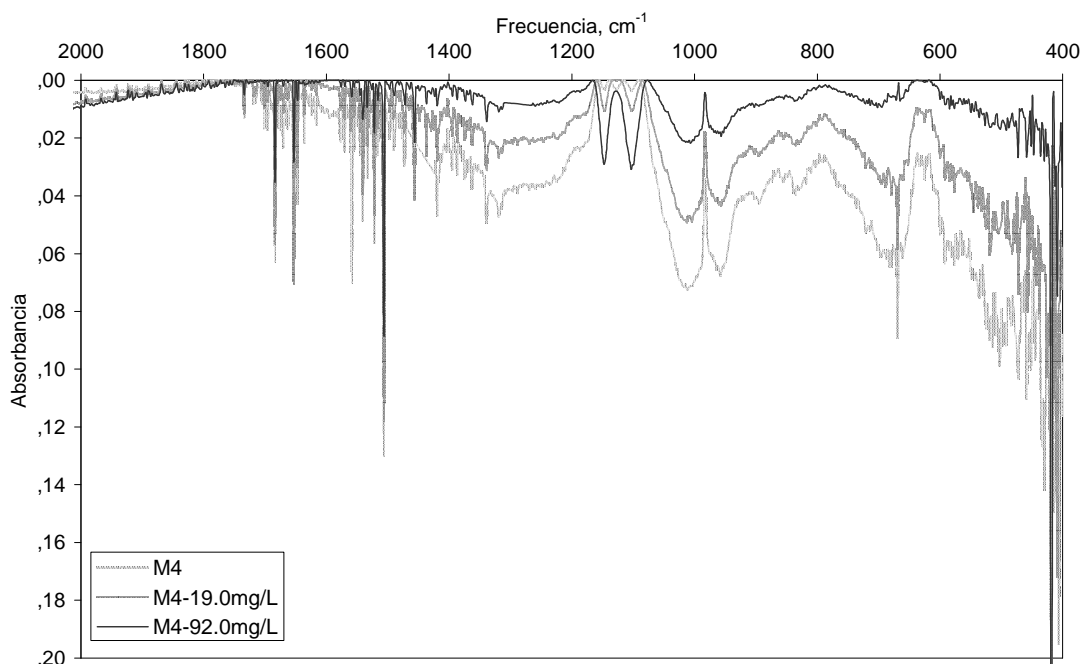


Figura 4.37.- Espectros de absorción de IR de muestras M4, M4-19mg/L y M4-92mg/L.

4.3.2. Análisis de grupos funcionales mediante titulación potenciométrica

Se determinó las gráficas correspondientes a la titulación potenciométrica en medio inerte con N_2 de las muestras M0, M1, M2 y M4 correspondientes a diferentes fases del tratamiento planteado para la modificación del albedo inicial. La temperatura en la que se trabajó fue la del medio ambiente, alrededor de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Antes de iniciar el proceso de titulación las muestras fueron anteriormente protonadas con $0,01\text{M HCl}$ por hora y media, secadas luego a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Se tomaron $0,6\text{ g}$ de la muestra protonada y se le añadió una solución de 100 mL de $0,1\text{M}$ de NaNO_3 para mantener la misma fuerza iónica durante la titulación, antes de realizar la titulación se realizó un burbujeo bajo ambiente de nitrógeno por 15 minutos para expulsar el CO_2 disuelto en la solución mediante constante agitación, posteriormente se realizaba la titulación añadiendo la base a intervalos de $0,2\text{ mL}$ por alícuota.

Las titulaciones fueron llevadas a cabo con concentraciones iniciales de $0,1\text{M}$ de diferentes bases tales como NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 según el método propuesto

por (Boehm's, 1966), la cual indica que las constantes de acidez de los grupos carboxil, lactonas y fenoles difieren en varios ordenes de magnitud y este método consiste en diferenciar estos tipos de grupos por medio de su neutralización. El paso más conveniente para determinar la concentración de grupos carboxílicos fuertes es mediante su neutralización con una solución diluida de NaHCO_3 , La solución de NaCO_3 es usada para la determinación de de ácidos débiles como los encontrados en los ésteres cíclicos llamados comúnmente lactonas. Los grupos fenolicos producen acidez muy débil que sólo pueden reaccionar con álcalis fuertes como el NaOH .

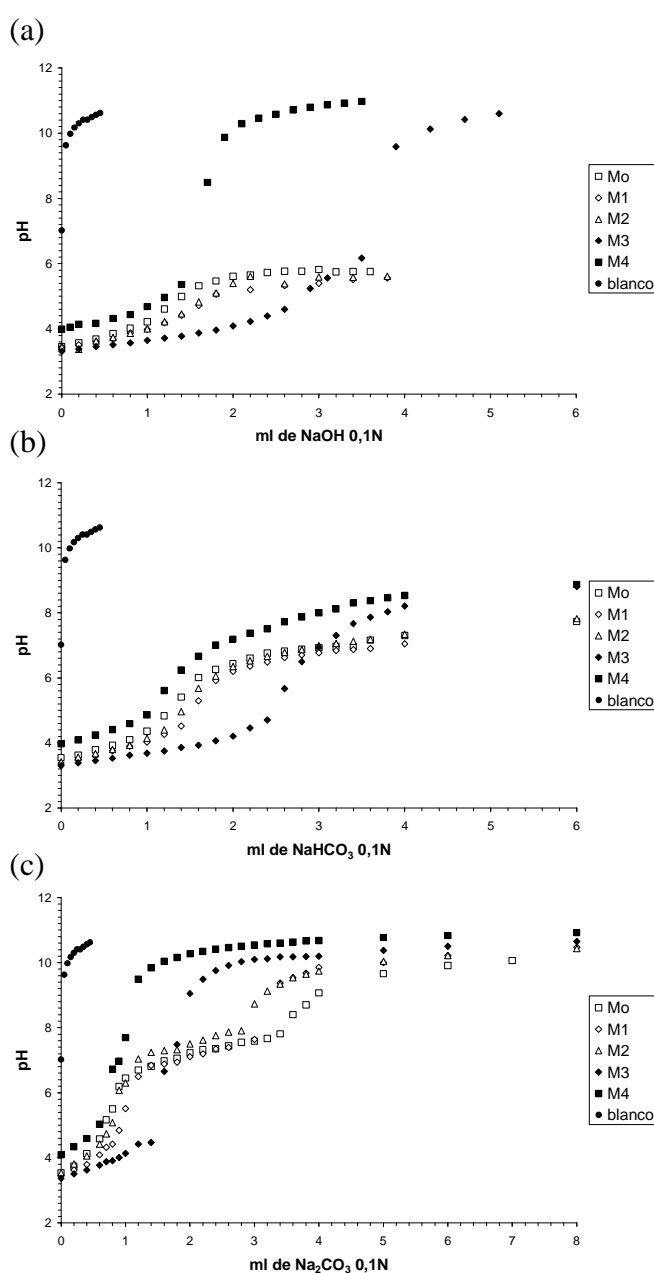


Figura 4.38.- *Análisis de titulación potenciométrica del total de*
(a) sitios básicos,
(b) grupos carboxílicos fuertes.
(c) grupos carboxílicos totales.

Los resultados obtenidos de las Figura 4.38 indicaría la sola existencia de grupos carboxílicos fuertes y débiles, ya que los miliequivalentes de las titulaciones realizadas con NaOH y NaHCO₃ son similares y puesto que la primera indica la cantidad la cantidad total de sitios básicos y la segunda indica la cantidad de grupos carboxílicos, lo que da lugar a la interpretación de la existencia de grupos carboxílicos. Además, los datos mostrados por la titulación con NaCO₃ indican que existen dos clases de grupos carboxílicos diferenciados entre sí por la fuerza ácida que poseen (Figura 4.38.c).

A partir del gasto de la base, se determinó la cantidad de mili equivalentes de grupos carboxílicos por gramo de sorbente, apreciándose que desde la muestra M0 hasta la muestra M4 la estimación de la capacidad de intercambio de catión disminuye debido a la disminución de grupos carboxílicos a causa de los tratamientos realizados al albedo; por lo que de lo anterior se presume que el aumento de la sorción de la muestra final no es debido a los grupos carboxílicos por lo que probablemente el retiro de estas sustancias del material sorbente origine mayor área para una sorción física por poros físicos.

Tabla 4.22.- Mili equivalentes de grupos carboxílicos presente por gramo del sorbente.

Determinación de sitios básicos	M0	M1	M2	M4
Grupos carboxilos fuertes (meq.g ⁻¹)	0,233	0,217	0,250	0,283
Grupos carboxilos débiles (meq.g ⁻¹)	0,517	0,367	0,383	-
Estimación de la Capacidad de Intercambio de Cation (meq.g ⁻¹)	0,750	0,584	0,633	0,283

4.3.3. Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite la caracterización estructural y micro morfológico de los materiales. El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas. En una micrografía SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas rugosas y relieves superficiales. En el SEM, el metalizado de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica.

Además, el hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo. Con ello, es posible examinar la superficie de la muestra de albedo, en este caso hemos analizado las muestras M0, M4, y M4+Cu(II); esta última es producto de la interacción de M4 con una solución de cobre (II) de concentración de 19 mg.L⁻¹.

Al comparar las imágenes mostradas en la Figura 4.39, se aprecia que la muestra M0 posee una superficie tipo “escamosa” mientras la muestra M4 posee una superficie visualmente más porosa debido a la suma de los pasos efectuados en el tratamiento del albedo ya que liberan material del mismo dejando libres poros físicos. La muestra M4+Cu(II) muestra los mismos poros que la muestra inicial M4, pero con la característica de mostrar una superficie menos áspera que lo mostrado por la muestra inicial, ello quizás se deba a que esté involucrado cierto mecanismo que dé como resultado esta característica.

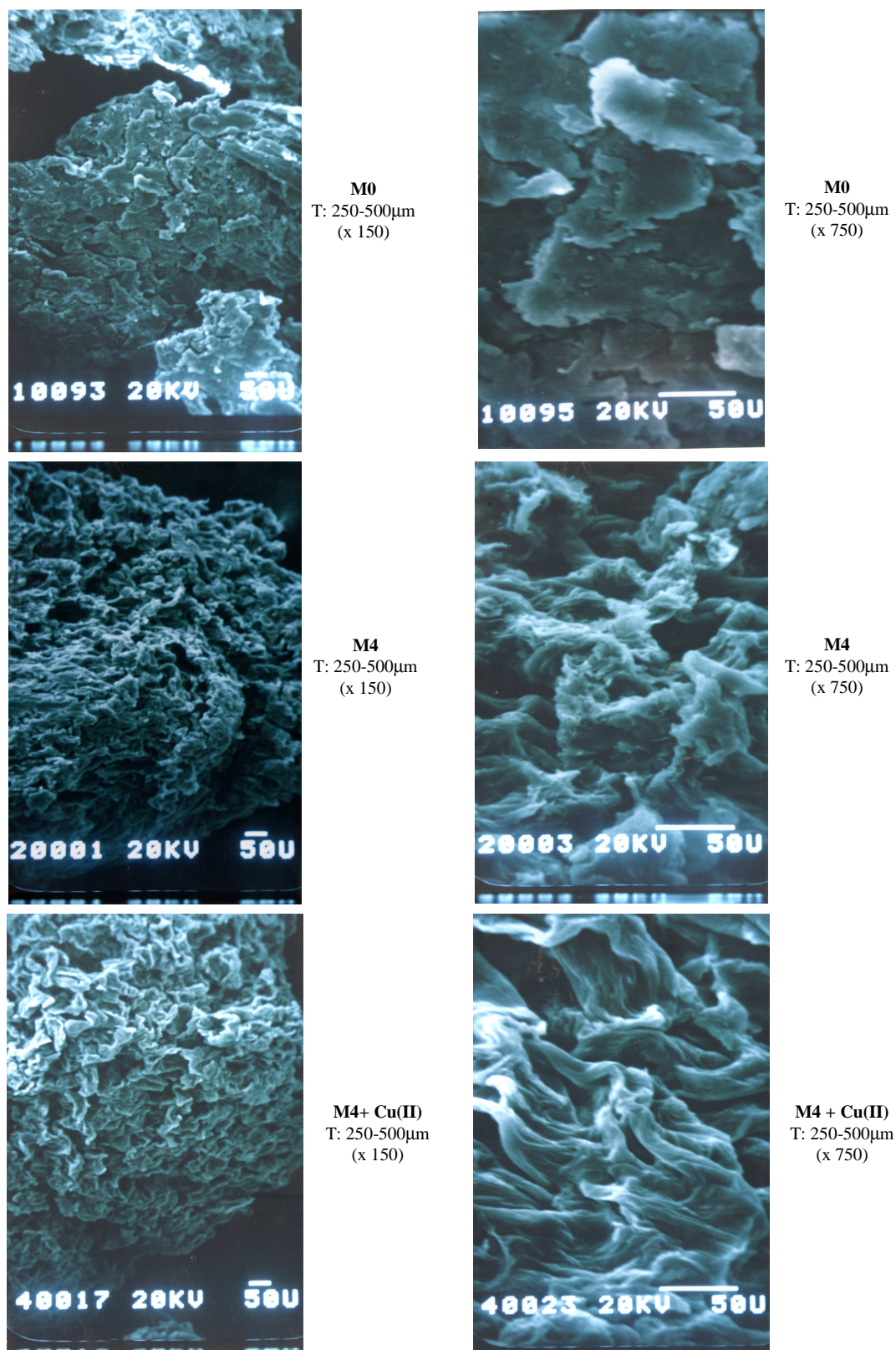


Figura 4.39.- Microscopia electrónica de barrido SEM de las muestras M0, M4 y M4+Cu(II).

5. CONCLUSIONES

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

1. El tratamiento de la muestra nativa del albedo indicó que la exposición en soluciones de hidróxido de sodio y cloruro de calcio aumentó los puntos de interacción entre el sorbente y el sorbato, no deteriorando la estructura del mismo durante el proceso de sorción, favoreciendo de esa manera la remoción del cobre(II).
2. la capacidad máxima de sorción del cobre(II) se estableció dentro de un valor aproximado de 91 mg.g^{-1} a pH 5 estimándose la posible formación de cargas superficiales debido a la disminución de la capacidad de porción máxima a pH mayores o menores de cinco (pH 5). Además de ello el análisis de los datos indico un ajuste mediante la isoterma de Langmuir considerándose también la posibilidad de la formación de monocapas durante el proceso de sorción. Posteriormente dichas conclusiones se ajustarían con el análisis de la temperatura con respecto a la capacidad de sorción, así pues no sólo estaría involucrado un solo tipo de adsorción en esta etapa y posiblemente luego de una adsorción química se produciría una adsorción física, esta última es la que se ve afectada por el aumento de la temperatura con interacciones relativamente débiles y de largo alcance del tipo de van der Waals. También se determinó que dentro de los valores estudiados de rango de malla y dosaje, la variación de la primera otorgaba cambios notables en los valores de la capacidad máxima que lo efectuado por la variación de la segunda, viéndose representado tal efecto en las comparaciones realizadas de dichos parámetros en las isotermas de sorción.

El proceso de sorción no solo esta controlado por interacciones del tipo químicas entre el sorbente y el metal; así pues, el análisis de los datos de los grupos funcionales mediante titulación potenciométrica, demostraron que los grupos carboxílicos disminuyeron durante el tratamiento del sorbente no implicando por ello la disminución de la capacidad de sorción del mismo, sino por el contrario aumentando dicha capacidad, comprobándose también durante el análisis FT-IR. Además se advirtió mediante el análisis de microscopia electrónica SEM que la capacidad de sorción aumentó con el aumento de los poros físicos producto del tratamiento realizado desde la muestra nativa de albedo hasta la muestra final,

también se apreció un cambio posterior de la apariencia externa de las paredes del sorbente luego de ser expuesto a la solución de cobre(II), posiblemente debido a micro-precipitaciones de hidroxos compuestos de cobre(II).

3. El estudio preliminar del punto 1 está controlada por parámetros como: concentración del metal, sitios de sorción, y especies que afectan el entorno del proceso tal como el ión hidronio; y cuyos datos se ajustan mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden. También, los datos indican la mayor afinidad del ión cobre(II) para con el sorbente en comparación con los iones hidronio ya que este último se ve desplazado por los iones cobre(II) durante el proceso. Asimismo se establece que el mecanismo de sorción está dividido en dos etapas, la primera estaría involucrada desde la película circundante de la partícula hasta la superficie del mismo y la segunda desde la superficie hasta los sitios de sorción siendo este último un proceso lento, ya que en la primera etapa se remueve la mayor parte de ión cobre(II) en un lapso aproximado de 20 minutos. La velocidad de sorción aumenta con la concentración del metal, distinguiéndose dicha inflexión entre las concentraciones de 0,79 a 1,10 mmol.L⁻¹ debido a un posible cambio en el tipo de interacción que existe entre el sorbente y el metal.

6. GLOSARIO

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

1. **Cargas superficiales:** Son cargas variables que resultan de la protonación y desprotonación de grupos funcionales presentes en la superficie del sorbente. Son por lo tanto fuertemente dependientes del pH de la solución acuosa siendo los más representativos en la materia orgánica los grupos fenol y carboxilo (Miguel M., 1999).
2. **Dosaje:** o ‘dosage’ en inglés, es conocido en estudios de sorción como la cantidad de sorbente por litro de solución (g.L^{-1} o mg.L^{-1}) (A. L. Cukierman, 2006)).
3. **Grupo funcional:** Estructuras submoleculares, caracterizadas por una conectividad y composición específica elemental, que confiere reactividad a la molécula que los contiene.
4. **Rango de malla:** o ‘tamaño de partícula’ del sorbente especificadas mediante unidades de medida (mm, μm).
5. **Sitios activos:** Algunos autores lo denominan como los sitios ácidos y básicos del sorbente (Roberto Leyva y col., 2004; Liliana Giraldo, 2006), caracterizándose por la formación de enlace entre el sorbato y el sorbente de naturaleza química debido a los grupos funcionales (carboxilo, hidroxilo, amino, entre otros) que presenta este último (Rubilar y col., 2004).
6. **Sitios de sorción:** Este término es usado para describir distintas interacciones entre el sorbato y el sorbente como las interacciones intermoleculares como los del tipo enlaces de hidrógeno (Rubén A., 1993; Oluwamukomi, M. O., 2008) a través de cargas superficiales presentes en el sorbente. También la interacción puede darse por enlaces químicos (Moreno Tabasco, 2005) debido a grupos funcionales que posee (Despond S. y col., 2005) posibilitando a su vez mecanismos de intercambio iónico.
7. **Sorbente:** Fase sólida del proceso de sorción (Rosa O., 2000).
8. **Sorbato:** Especies disueltas que van a ser sorbidas (Rosa O., 2000).

7. BIBLIOGRAFÍA

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -

-
- **Ariel R. Vicente;** Efecto de tratamientos térmicos de alta temperatura sobre calidad y fisiología postcosecha de frutillas (*Fragaria x ananassa* Duch.). Tesis Doctoral. *Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química.* 65-80 (2004).
 - **Arami M.; Yousefi L. N.; Mohammad M. N.; Salman T. N.;** *Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent : Equilibrium and kinetic studies;* Journal of Colloid and Interface Science, Volume 288, (2), 371-376 (2005).
 - **Annadurai G.; Juang R.-S.; Lee D.-J.;** *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions;* Journal of Hazardous Materials, Volume 92, (3), 263-274 (2002).
 - **Adelstein, S. J. & Vallee, B. L.;** *Copper metabolism, in man;* N.E. J. Med., Volume 265, 892-897, 941-946 (1961).
 - **Acemioğlu, B.; Alma, M.;** *Sorption of copper (II) ions by pine sawdust;* Holz als Roh- und Werkstoff, Volume 62, (4), 268-272 (2004).
 - **Alkorta, I., Garbisu, C., Llama, M. J. y Serra, J. L.;** Industrial applications of pectic enzymes: A review; *Process Biochemistry*, Volume 33, 21-28 (1998).
 - **A. L. Cukierman;** Utilización de biosorbentes para la remoción de metales del agua, Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía, Tarragona (España), (2006).
 - **Ángel Fálder Rivero,** Enciclopedia de los Alimentos, 118-120 (2003).
 - **Banat y Al-Asheh, S.;** Biosorption of phenol y chicken feathers, *Environmental Engineering and Policy*, Volume 2, (2), 85-90 (2000).
 - **Beatriz Hatta Sakode;** *Tecnología de Alimentos III;* Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima-Perú.
 - **Brady, J.M.; Tobin, J.M. Roux, J.-C.;** *Continuos fixed bed biosorption of Cu(II) ions: application of a simple to parameters mathematical model,* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Volume 1999, (74), 71-77 (1999).
 - **Braverman, J.B.S.** *Introducción a la bioquímica de los alimentos, el manual moderno;* México, 147-152 (1980).
 - **Brummell D.A., Harpster M.H.;** *Cell wall metabolism in fruit softening and quality and its manipulation in transgenic plants;* Plant Mol. Biol., Volume 47,

311-340 (2001).

- **Baytak , S. Y Turker, A.R.;** *The use of Agrobacterium tumefaciens immobilized on Amberlite AXD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron (II), cobalt(II), manganese(II) and chromium (II);* Talanta, Volume 64, (4), 938-945 (2005).
- **Boehm, H.P.;** Chemical identification of surface groups; Advances in Catálisis, Volume 16, 179-225 (1966).
- **Berger, L.L., Fahey Jr., G.C., Bourquin, L.D. and Titgermeyer, E.C.;** Modification of forage quality after harvest. In: G.C. Fahey Jr. (Edit.). National Conference on forage quality, evaluation, and utilization. University of Nebraska, Lincoln, U.S.A. 922-966 (1994).
- **Carpita, N.C., Gibeaut., D.M.;** Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth; *The Plant Journal*, Volume 3, (1-30) (1993).
- **Carpita, N., Mc Cann, M.;** The cell wall. In: Biochemistry & molecular biology of plants. Buchanan, Grisseem, Jones, Eds. *American Society of Plant Physiologists*. Maryland. USA. (2000).
- **Clara C.; Alexis F.; Betzabé de F.; Jorge P. Milagros C.;** Extracción y caracterización de pectina en toronjas de la región Zuliana; *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*, Volume 13, 647-652 (1996).
- **Crist, R.H., Martin, J.R., Carr, D., Watson, J.R., Clarke, H.J and Crist, D.R.;** Interaction of metals and protons with algae. IV. Ion exchange vs adsorption medoels and a reassessment of Scatchard plots: ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Envi. Sci. Technol.* Volume 28, 1859-1866 (1994).
- **Deng, S. Y Ting, Y.P.;** Characterization of PEI-modiied biomass and biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II); *Water Research*, Volume 39, (10), 2167-2177 (2005a).
- **Davis, T.A.; Volesky, B. y Mucci, A.;** A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by browalgae; *Water Research*, Volume 37, (18), 4311 – 4330 (2003).

-
- **Dechow, F.J.;** Separation and purification techniques in biotechnology; *Noyes Publication*, New Jersey, USA (1989).
 - **Despond S.; Espuche E.; Cartier N.; Domard A.;** Hydration mechanism of polysaccharides: A comparative study, *Journal of polymer science*, Volume 43, (1), 48-58 (2005).
 - **Diana Marcela Rivera;** *La naranja mucho más que jugo*; Periódico estudiantil de la Universidad EAFIT, Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín-Colombia, 2003.
 - **Doesburg, J. J.** Pectin Substances in Fresh and Prepared Fruits and Vegetables. Institute for Research on Storage and Processing of Horticulture Product: *Wageningen*, The Netherlands. (1965).
 - **Eligwe, C.A.; Okolue, N.B.; Nwambu, C.O. y Nwoko, C.I.A.;** Adsorption thermodynamics and kinetics of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) on lignite; *Chemical Engineering & Tehnology*, Volume 22, (1), 45-49 (1999).
 - **Eliel González García;** Efectos de la suplementación con enzimas fibrolíticas en cabras lecheras; Univesitat Autònoma de Barcelona, Facultat Veterinaria, Treball de Recerca, Barcelona, 14-15 (2002).
 - **F.E. Okieimen, C.E. Sogbaike and J.E. Ebhoaye;** Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers; *Separation and Purification Technology*, Volume 44, (1), 85-89 (2005).
 - **F. Vegliò, F. Beolchini and M. Prisciandaro;** Sorption of copper by olive mill residues; *Water Research*, Volume 37, (37), 4895-4903 (2003).
 - **Guadalupe Sánchez; Rita Orozco;** *Estado del ambiente marino costero peruano según fuentes de contaminación*; Reporte del Instituto del Mar del Perú (1998).
 - **Gravilescu, M.;** *Removal of heavy metals from the environment by biosorption*, *Engineering in Life Sciences*, Volume 4 (3), 219-232 (2004).
 - **Gerhartz, W.;** Industrial uses of enzymes. En Gerhartz, W. (ed.). *Enzymes in Industry. Production and Applications*. Weinheim: VCH, 77-149 (1990).
 - **Germán Tenorio Rivas;** *Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química, Octubre 2006.

-
- **Gierschner, K.;** Pectin and pectic enzymes in fruit and vegetable technology; *Gordian*, Volume 718, 171-176 (1981).
 - **Guevara, M. A., Gonzáles-Jaen, M. T. y Estévez, P.;** Multiple forms of pectic lyases and polygalacturonase from *Fusarium Oxysporum f sp. Radicis lycopersici*: regulation of their synthesis by galacturonic acid. *Canadian journal of Microbiology*, 245-253 (1997).
 - **G. Montes Rivera, H. Jiménez Sánchez, S. Solís Gonzáles;** Lodos residuales composteados; una alternativa de sustrato para la producción de planta de agave durangensis, *Revista Chapingo. Seria ciencias forestales y del ambiente*, Volume 10, (1), 21-24 (2004).
 - **H. Benaïssa and M.A. Elouchdi.;** Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, *Chemical Engineering and Processing*, Volume 46, (7), 614-622 (2007).
 - **H. Soner A., N. Ezgi A. and Fikret T.;** Copper removal from aqueous solutions by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid, *Journal of Hazardous Materials*, (2007).
 - **Holan, Z.R., Volesky, and Prasetyo, I.;** Biosorption of Cd by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* Volume 41, 819-25 (1993).
 - **Holan, Z.R. and Volesky, B.;** Biosorption of Pb and Ni by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.* Volume 43, 1001-9 (1994).
 - **INEI;** *Cuentas Nacionales del Perú , Ofertas y Demandas 1991-2005;* Dirección Nacional de Cuentas Nacionales, (2006).
 - **Isabel V., Núria F., María M., Núria M., Jordi P. and Joan S.;** Renoval of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes; *Water Research*, Volume 38, (4), 992-1002 (2004).
 - **Irma Eliozondo Espinoza;** Evaluación de tratamientos alcalinos sobre la calidad nutricional de subproductos lignocelulosicos; Universidad de Colima, Facultad de medicina veterinaria y zootecnia, Tesis Doctoral, Colima. México, 26-27 (1998).
 - **Jacques F. Cajuste and María T. Lafuente;** Ethylene-induced tolerance to non-chilling peel pitting as related to phenolic metabolism and lignin content in 'Navelate' fruit; *Postharvest Biology and Technology*, Volume 45, (2), 193-203

(2007).

- **Jensen, J.** *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. (2003).
- **Jonathan D. Cuppett; Susan E. Duncan and Andrea M. Dietrich;** Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response; *Chem. Senses*, (31), 689–697 (2006).
- **Jolly, G.; Dupont, L.1; Aplincourt, M.; Lambert, J.;** Improved Cu and Zn sorption on oxidized wheat lignocellulose; *Environmental Chemistry Letters*, Volume 4, (4), 219-223 (2006).
- **José Miguel Oliva Domínguez;** efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre *kluveromyces marxianus*; Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Biológicas, Tesis Doctoral, Madrid, 6,13-14 (2003).
- **Kathrine C. and Hans Christian B. H.;** Sorption of zinc and lead on coir, *Bioresource Technology*, Volume 98, (1), 89-97 (2007).
- **Kashyap, D. R., Vohra, P. K., Chopra, S. y Tewari, R.;** Applications of pectinases in the comercial sector: A review. *Bioresource Technology*, Volume 77, 215-227 (2001).
- **Kilara, A.;** Enzymes and their uses in the processed apple industry. A Review.; *Process Biochemistry*, Volume 17, 35-41 (1982).
- **Krisshnan, K.A. y Anirudhan, T.S.;** Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium estudios, *Water SA*, Volume 29, (2), 147-156 (2003).
- **Konstantinou, M.; Kolokassidou, K.; Pashalidis, I.;** Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions from aqueous solution by olive cake; *Adsorption*, Volume 13, (1), 33-40 (2007).
- **Margarita S. L.;** Análisis de sistemas pectinolíticos bacterianos. Aislamiento y caracterización de las pectinasas *PelA* de *Paeni bacillus* sp. BP-23 e *YvpA* de *Bacillus Subtilis*”; Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona, Facultad de Biología, Departamento de Microbiología, Barcelona Mayo (2004).
- **Mall, D.I, Srivastava, V.C. and Agarwal, N.K.;** Removal of Orange- G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and

- equilibrium isotherm analyses, *Dyes and pigments*, Volume 69, 210- 223 (2006).
- **Miguel Martín Monerri, Paula Marzal Doménech;** Modelación de la calidad del agua, Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Ingeniería Hidráulica y medio ambiente. (1999).
 - **Moreno Alvarez, M. J., Hernández, J. G., Rovero, R.; Tablante, A., Rangel, L.;** *Alimentación de tilapia con raciones parciales de cáscaras de naranja;* Cienc. Tecnol. Aliment. Volume 3, (1), 29-33 (2000).
 - **Murat D., Cigdem N. and Yasar N.;** *Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest;* Journal of Hazardous Materials, Volume 151, (1), 86-95 (2008).
 - **Nelson J.T, Juna M.C., Francisco T. D., Alejandro Y.;** Biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja modificada, *citrus cinesis;* *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, Volume 5, (2), 48-53 (2003).
 - **L. R. Carballo Abreu; U. Orea Igarza; E. Cordero;** Composición de tres maderas en la provincia de Pinar del Río. Cuba a tres alturas del fuste comercial. Parte N°1: *Corymbia Citriodora;* Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente, Volumen 10, (1), Universidad Autónoma Chapingo, México, 57-62 (2004).
 - **Lingyun Liang, Zhihuai Mao, Yebo Li, Caixa Wan, Tipeng Wang, Lianhui Zhang and Lingyan Zhang;** Liquefaction of crop residues for polyol production; *BioResources*, Volume 1, (2), 248-256 (2006).
 - **Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno;** Relación entre la entalpía de inmersión de un carbón activado en soluciones acuosas de Pb^{2+} y los parámetros de adsorción, *Revista Colombiana de Química*, Volume 35, (1), 41-42 (2006).
 - **Ola Abdelwahab;** Kinetic and isotherm studies of copper (ii) removal from wastewater using various adsorbents; *Egyptian Journal of Aquatic Research*, Volume 33, (1), 125-143 (2007).
 - **Oluwamukomi, M. O. Adeyemi, I. A. and Odeyemi, O.O.;** Adsorption Isotherm and Thermodynamic Characteristics Of Soy-Melon Enriched “Gari” Semolina From Cassava, *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript FP 07 010. Vol X. March (2008).
 - **Oualid Hamdaoui, Mahdi Chiha;** Removal of Methylene Blue from Aqueous

- Solutions by Wheat Bran; *Acta Chim. Slov.*, Volume 54, 407–418 (2007).
- **Owen CA Jr.**; Metabolism of radiocopper (Cu64) in the rat.; *Am J Physiol.* Volume 209, (5), 900–904 (1965).
 - **Pagnanelli; Papini, M.P.; Toro, L.; Trifoni, M. y Veglio, F.**; Biosorption of metal ions on *Arthrobacter* sp.: biomasa characterization and biosorption modeling; *Environmental Science & Technology*, Volume 34, (13), 2773-2778 (2000).
 - **Patricia Merdy, Emmanuel Guillon, Jacques Dumonceau, and Michel Aplincourt**; Spectroscopic Study of Copper(II)-Wheat Straw Cell Wall Residue Surface Complexes; *Environ. Sci. Technol.*, Volume 36, (8), 1728 -1733 (2002).
 - **Petra B. N., Armando C. D.**; Cargas eléctricas superficiales y propiedades adsorbentes del salvado de arroz (*Oryza sativa* L.); *Rev. Fac. Agron. (Maracay)* Volume 26,149-161 (2000).
 - **Rees, D. A., Morris, E. R., Thom, D. y Madden, J. K.**; Shapes and interactions of carbohydrate chains. En ASPINALL, G. O. (ed.). *Polysaccharides*. Nueva York: Academic Press, 195-290 (1982).
 - **Reginald H. Wilson, Andrew C. Smith, Marta Kacurakova, Paul K. Saunders, Nikolaus Wellner, and Keith W. Waldron**; The Mechanical Properties and Molecular Dynamics of Plant Cell Wall Polysaccharides Studied by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; *Plant Physiology*, Volume 124, 397–405 (2000).
 - **Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd**; “*Química Orgánica*”. Quinta Edición. Editorial Addison-Wesley-Iberoamericana, U.S.A. 1317-1320 (1990).
 - **Rosa Olivia Cañizares Villanueva**; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, Volume 42, 131-143 (2000).
 - **Royo, J.**; Preparación de corteza seca de mandarina para la obtención de pectina a partir de variedades cultivadas en España. *Rev. Agroquím. Tecnol. Alim.* Volume 20, (3), 399-402 (1980).
 - **Roberto Jona, Raphael Goren and Marco Marmora**; Effect of gibberellin on cell-wall components of creasing peel in mature ‘Valencia’ orange; *Scientia*

Horticulturae, Volume 39, (2), 105-115 (1989).

- **Roberto Leyva Ramos, Paola Elizabeth Díaz Flores, Rosa María Guerrero Coronado;** Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, Volume 48, 196-202 (2004).
- **Rodríguez, M. I. and L. Vicente;** Obtención de Pectinas de hollejos de naranjas “Valencia” frescas y deshidratadas; *Ciencia y Tecnología Agrícola Cítricos y otros frutales*. Volume 314, 9-26 (1980).
- **Ruben Ananias;** Bases físicas del secado de la madera, Universidad del Biobio Apuntes DIMAD, Concepción Chile, p 5. (1993).
- **Rubilar, O., Cea, M., Capasso, R., Mora, M. Diez, M.;** “Extracción, caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción de polímeros orgánicos de residuos líquidos de la industria de la celulosa”. XXIX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). 22-27 de agosto San Juan, Puerto Rico. (2004).
- **Sáenz Carmen, Estévez Ana María y Sanhueza Sergio;** Utilización de residuos de la industria de jugos de naranja como fuente de fibra dietética en la elaboración de alimentos; *Archivos latinoamericanos de nutrición*, Volumen 57, (2), 2007.
- **Stéphanie S., Françoise C., Emmanuel G., Michel A., Henri H., Michel L. B. and Véronique P.;** Copper sorption onto a lignocellulosic substrate from wheat bran impregnated with a lipophilic tetraazamacrocyclic; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 289, (1-3), 126-132 (2006).
- **Schroeder, H. A. & Nason, A. P.;** Interactions of trace metals in mouse and rat tissues: zinc, chromium, copper and manganese with 13 other elements; *J. Nutr.*, Volume 106, 198-203 (1976).
- **Silke Schiewer and Santosh B. Patil;** Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics; *Bioresour Technol.*; (2007).
- **Sumino, K. et al.;** Heavy metals in normal Japanese tissues. Amounts of 15 heavy metals in 30 subjects, *Arch. Environ. Health*, Volume 30, 487-494 (1975).
- **Sun Y, Chen J.;** Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review; *Bioresource Technol.*, Volume 83, 1-11 (2002).
- **Suleman Qaiser, Anwar R. Saleemi, Muhammad Mahmood Ahmad;** Heavy

- metal uptake by agro based waste materials, *Electronic Journal of Biotechnology*, Volume 10, (3), 412-13 (2007).
- **Tomme, P., Warren, R. A. J. y Gilkes, N. R.;** Cellulose hydrolysis by bacteria and fungi; *Advances in Microbial Physiology*, Volume 37, 1-81 (1995).
 - **Torres, M.; A.R. Rodríguez; F. S. Calixto;** Study on the interactions of Ca ions with lignin, cellulose and pectin; *J.Agric. Food. Chem.*, Volume 40, 1762-1766 (1992).
 - **Moreno Rabasco, M^a Carmen;** Valoración del residuo de rapa de uva como bioadsorbente para la eliminación de cadmio de efluentes acuosos, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona España, p 88. (2005).
 - **Van Buren, J. P.;** Function of pectin in plant tissue structure and firmness. En Walter, R. H. (ed.). *The Chemistry and technology of pectins*. San Diego, (California): Academic Press, Inc., pag. 1-22 (1991).
 - **Volesky, B. and Holan, Z.R.;** Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Progress*, Volume 11, 235-50 (1995).
 - **Volesky, B.;** Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century; *Hydrometallurgy*, Volume 59, (2-3), 203-216 (2001).
 - **Veglió, y Beolchini, F.;** Removal o metal by biosorption: a review; *Hydrometallurgy*, Volume 44, (3), 301-316 (1997).
 - **Wagner, N.J. y Jula, R.J.;** Activated carbon adsorption, en Activated carbon adsorption for waste treatment; *RC Pres, INC*. Boca Raton(Florida), USA (1981).
 - **J. W. Weber, J. C. Morris;** *J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng.*, Volume 89, 31-59 (1963).
 - **Wyman C. E.;** Production of low cost sugars from biomass: progress, opportunities and challenges. Overend, R. P. and Chornet, E. 1, 867-872. Pergamon, Oxford, Proceeding of the 4th Biomass Conference of the Americas. Biomass-a growth opportunity in green energy and value-added products. (1999).
 - **Xiaomin Li, Yanru Tang, Zhexian Xuan, Yinghui Liu and Fang Luo;** Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution; *Separation and Purification Technology*, Volume 55, (1), 69-75 (2007).
 - **Yuh-Shan Ho and Augustine E. O.,** Kinetic studies of copper ion adsorption on

palm kernel fibre, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, (3), 96-1802 (2006).

- **Yuh-Shan Ho;** Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern; *Water Research*, Volume 37, (10), 2323-2330 (2003).
- **Zümriye Aksu, a, and I. Alper Isoglua.;** Use of dried sugar beet pulp for binary biosorption of Gemazol Turquoise Blue-G reactive dye and copper(II) ions: Equilibrium modeling, *Chemical Engineering Journal*, Volume 127, (1-3), 177-188 (2007).
- **Zhou, D.; Zhang, L. Y Guo, S.;** Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads; *Water Research*, Volume 39, (16), 3755-3762 (2005).
- **Zacaria Reddad, Claire Gerente, Yves Andres, and Pierre Le Cloirec;** Modeling of Single and Competitive Metal Adsorption onto a Natural Polysaccharide; *Environ. Sci. Technol.*, 36 (10), 2242 -2248 (2002).
- **Zouboulis, A.I.; Tousou, E.G.;Matis,K.A. y Hancock, I.C.;** removal of toxic metals rom aqueous mixtures. Part 1: Biosorption, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 74, (5), 4219-436 (1999).
- **Zhang, Y. Y Banks, C.;** A comparison of the properties of polyurethane immobilised Sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuos – flowpacked columns; *Water Research*, Volume 40 (40), 788-798 (2006).

8. ANEXOS

- Estudio de la remoción de Cu^{2+} en medio acuoso utilizando el albedo de la cáscara de naranja -



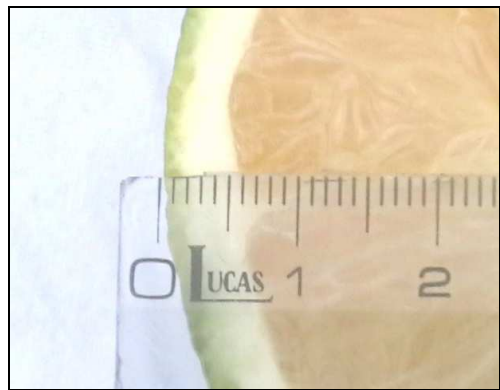
(01)



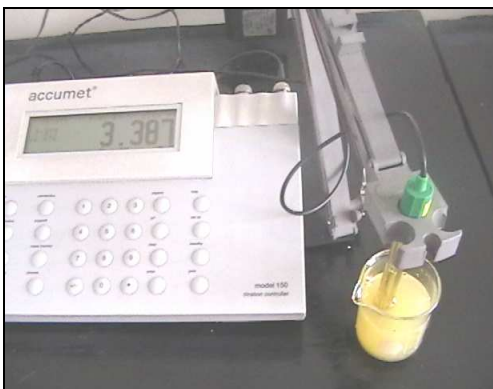
(02)



(03)



(04)



(05)



(06)

(01) y (02) *Obtención de la muestra de naranja del tipo comercial “extra”.*

(03) y (04) *Dimensiones de la naranja.*

(05) *Medición del pH de la extracción del jugo de la naranja*

(06) *Separación del flavedo de la naranja.*



(07)



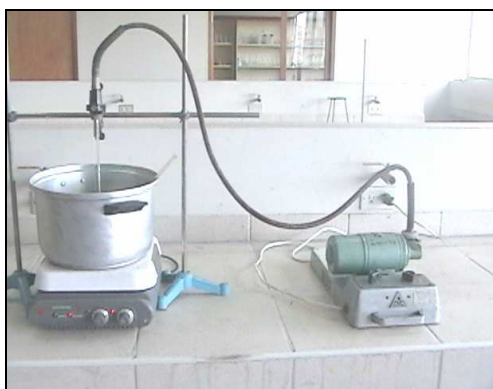
(08)



(09)



(10)



(11)



(12)

(07), (08) y (09) Extracción del albedo de la naranja.

(10) Muestra de albedo de naranja.

(11) y (12) Limpieza de la muestra de albedo con agua a 60 °C.



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)

(13) y (14) Lavado y secado de la limpieza realizada al albedo con agua a 60 °C.

(15), (16) y (17) Limpieza de la muestra con solución etanólica.

(18) Muestra resultante del proceso de la limpieza del albedo.



(19)



(20)



(21)



(22)



(22)



(23)

(19) y (20) Tratamiento con solución de CaCl_2 .

(21) Muestra resultante del proceso del tratamiento con solución de CaCl_2 .

(22), (23) Tratamiento con solución de NaOH .



(25)



(26)

(25) *Muestra final resultante del tratamiento con solución de NaOH.*

(26) *Efecto de la sorción de cobre(II) sobre la muestra tratada.*