

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA**

**E.A.P. DE QUÍMICA**

**Biosorción de Cobre (II) por biomasa  
pretratada de cáscara de *Citrus Sinensis*  
(naranja), *Citrus Limonium* (limón) y *Opuntia*  
*Ficus* (palmeta de nopal)**

**TESIS**

para optar el Título Profesional de Químico

**AUTOR**

Claudia Cecilia Villanueva Huerta

**ASESOR**

Nelson Juvenal Tapia Huanambal

**Lima – Perú**

**2006**

## **ASESOR**

**Dr. NELSON JUVENAL TAPIA HUANAMBAL**

Profesor Principal del Departamento Académico de  
Fisicoquímica  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

**MIEMBROS DEL JURADO:**

**Presidente:** Dr. JUAN ARROYO CUYUBAMBA

**Miembro:** Mg. HÉCTOR GÓMEZ RAMIREZ

## **MIS AGRADECIMIENTOS:**

**a Dios por la vida,  
a mis padres por el amor y ejemplo,  
a mi asesor por su apoyo y conocimientos.**

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>II. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
Planteamiento del Problema	3
Antecedentes	5
<b>III. OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>IV. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>9</b>
Las Pectinas	9
Procedencia de las Pectinas	9
Estructura Química y Nomenclatura de las Pectinas	10
Propiedades Fisicoquímicas de las Pectinas	13
Geles de Pectina	14
Aplicación de Pectinas	16
Proceso de Biosorción	18
Mecanismo de Adsorción de Cu (II) por el pectinato de calcio.	25
Métodos Teóricos para el tratamiento de datos experimentales en el proceso de biosorción.	26
Procesamiento Estadístico de los Resultados.	30

<b>V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
Materiales, Reactivos y Equipos.	35
Parte experimental	38
Preparación de la Biomasa	38
Desmetoxilación de la Biomasa	38
Entrecruzamiento de la Biomasa	38
Efecto del pH de la Biosorción de Cu (II)	39
Proceso de Biosorción	39
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>40</b>
<b>VII. CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>VIII. RECOMENDACIONES</b>	<b>50</b>
<b>IX. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>51</b>
<b>X. APÉNDICE</b>	<b>52</b>

## I. RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado la biosorción de Cu (II) por las biomásas pretratadas de cáscara de *citrus sinensis* (naranja), *citrus limonium*, (limón) y *opuntia ficus* (palmeta de nopal). Las biomásas fueron tratadas con cloruro de calcio, el cual les da una mayor estabilidad mecánica al material bioadsorbente.

Los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción de Cu (II) por los materiales biosorbentes mostraron que el rango óptimo de pH se encuentra entre 4,5 - 5,0. Los datos experimentales obtenidos se procesaron usando las ecuaciones adsorción de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción de Cu (II) por las biomásas fueron: 36,1011 mg/g para la cáscara de *citrus sinensis*; 47,0436 mg/g para cáscara de *citrus limonium* y 44,2567 mg/g para el *opuntia ficus*.

## II. SUMMARY

In the present work we had studied the biosorption of Cu (II) by treated biomasses of *citrus sinensis* (orange) shells, *citrus limonium* (limón) and *opuntia ficus* (palmeta de nopal). The biomasses were treated with CaCl<sub>2</sub>, that which allows improving the mechanical stability of the biomasses. The optimum pH for the process of biosorción of Cu (II) for the treated biomasses was among 4,5-5,0.

The results experimental data were processed according the equations of Langmuir and Freundlinch. The maximum capacities of adsorption ( $q_{m\acute{a}x}$ ) of the treated biomasses were: shell of *citrus sinensis* 36, 1011 mg/g, *citrus limonium* 47, 0436 mg/g and *citrus limonium* 44, 2567 mg/g.

Key Words: Cu (II), biosorption, orange shells, lemon shells, nopal.



## **II.- INTRODUCCION**

### **2.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En los últimos años la constante y creciente actividad minera en el Perú no sólo ha generado el importante beneficio de divisas y el desarrollo tecnológico de esta actividad productiva, sino también ha producido la contaminación de los recursos hídricos a donde se derivan sus relaves.<sup>1</sup>

La necesidad de reducir la concentración de los iones de metales pesados, presentes en los efluentes industriales, por debajo de los niveles exigidos por la legislación Internacional sobre la conservación del medio ambiente ha conducido al desarrollo de las diversas técnicas de separación tales como: la coagulación, precipitación diferencial, intercambio iónico, extracción con solventes, flotación y biosorción.<sup>2</sup>

Entre estas técnicas disponibles hoy en día, la biosorción ha demostrado ser eficiente y ventajosa debido a que no se generan residuos tóxicos, el material biosorbente se puede regenerar varias veces, la remoción de los iones de metales pesados se realiza a bajas concentraciones y además los materiales utilizados como biosorbentes se encuentran en abundancia en la naturaleza y no son caros.<sup>3</sup>

El cobre (II) es uno de los metales pesados muy importante, porque desde las antiguas civilizaciones hasta nuestros días ha venido adaptándose a los diversos usos y necesidades del desarrollo de nuestra civilización. Sus reconocidas características físicas de conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad, ductibilidad y durabilidad, le han permitido mantener una posición privilegiada en mercados cada vez más competitivos.<sup>4</sup> El cobre se utiliza en la industria de comunicaciones y manufacturera, en cables y alambres eléctricos; en forma de óxido de cobre se emplea como pigmento en la fabricación de pinturas y en la artesanía; el sulfato de cobre es usado en la agricultura, minería y medicina; el oxiclورو de cobre es empleado como desinfectante, y

el óxido cuproso es base de pinturas. Además al formar aleaciones con otros metales pesados su aplicación también es extensa.<sup>5</sup>

Se sabe que el cobre juega un papel esencial para numerosos procesos biológicos, siendo un cofactor o grupo prostético de numerosas enzimas e influye sobre la expresión de muchos genes. Contribuye a la formación de glóbulos rojos y al mantenimiento de los vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunológico y huesos.<sup>6</sup>

Su deficiencia produce diferentes efectos entre los que figuran anomalías esqueléticas, anemia, neutropenia, desmineralización, hemorragias subperiosteas, despigmentación de la piel y de los cabellos y formación defectuosa de la elastina, entre otros. Pero a su vez como su deficiencia produce efectos, el exceso de cobre también produce diversos efectos entre ellos: cirrosis hepática, formación anormal de células sanguíneas, y la enfermedad de Wilson (degeneración hepatolenticular).<sup>7,8</sup>

El Perú es un país con inmensas riquezas mineras. Las reservas probadas y probables de minerales son variadas y extensas, incluyendo 570 millones de toneladas de reservas de fosfatos (el segundo lugar en el mundo), 850 millones de onzas de plata y 10 millones de toneladas de zinc; estas reservas aseguran al país un lugar destacado durante muchos años entre los principales países mineros del mundo. Además de ser uno de los mayores productores de los metales básicos, Perú posee una de las más importantes concentraciones de depósitos minerales de distintos tipos. La continua producción de acero, molibdeno, tungsteno, cadmio, bismuto, oro y otros (antimonio, telurio y selenio) muestran la amplia variedad de minerales del inventario nacional.

Perú es el segundo productor de cobre iberoamericano, sólo después de Chile que es el gran productor mundial de este mineral, las reservas totales de cobre se estiman en más de 27 millones de toneladas de contenido fino de reservas probadas y más de 74 millones de toneladas en reservas probables. Los principales yacimientos de cobre actualmente en explotación se encuentran en el sur del país, Toquepala, Cuajone y Cerro Verde, existiendo además otros

yacimientos importantes aún no explotados como la Granja, Corocohayco y Berenguela.<sup>9,10</sup>

Como hemos visto el Perú es un país que se dedica a la minería y por ello es también responsable de la emanación de diferentes metales tóxicos entre los que se encuentra el Cobre, por ello es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías para la detoxificación, pero también para la recuperación de metales.

Dentro de este contexto, la presente investigación se ha usado la técnica de biosorción para la remoción de iones de Cu (II) a partir de soluciones diluidas. Las biomásas tratadas para la remoción de Cu (II) a partir de soluciones fueron: cáscaras de naranja, limón y nopal; las cuales contienen pectina (biopolímero) en su composición.

La abundancia de estas biomásas en nuestra naturaleza es difícilmente estimada, generalmente éstas, son desechadas después de haber extraído su jugo, sin tener en cuenta que puede representar una materia biológica muy eficaz para ayudar a descontaminar el medio ambiente; ya que destacan por su gran capacidad de biosorción de iones de metales pesados.

## **2.2. ANTECEDENTES**

La creciente preocupación por la contaminación ambiental, ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad cada vez más estricta. Como resultado, la introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al medio ambiente. A pesar de todo, en la mayoría de empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones bajas de sustancias contaminantes.

Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que afectan más al medio ambiente es el de los metales pesados. Estos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su

biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos.<sup>11, 12</sup>

La Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), define como elementos peligrosos al berilio, mercurio, Cd, Pb, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn, Co y Sn.<sup>13</sup>

Actualmente, se están desarrollando nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados con la finalidad de desarrollar nuevos sistemas de tratamiento que puedan reemplazar de una manera eficiente a los métodos de tratamiento convencionales tal como se muestra en el cuadro 1.<sup>13, 14</sup>

Diversos autores rescatan la importancia actual de la biosorción, proceso de eliminación de metales tóxicos y recuperación de los mismos, haciendo uso de varios materiales de origen biológico ya que poseen una alta capacidad de biosorción de metales pesados (algas, crustáceos, cáscaras, etc.).<sup>15,23</sup>

En el 2006 la producción de cítricos en el Perú habría alcanzado las 722 mil toneladas métricas (TM), logrando un crecimiento de 5,4% respecto al 2005. La mayor oferta de *citrus sinensis* (naranja) se debió al aumento de las áreas sembradas y al mayor rendimiento de los campos de cultivo en Lima e Ica, mientras que el incremento de la producción de *citrus limonium* (limón) se dio como resultado del aumento en las cosechas en Piura. La exportación de cítricos el año 2006 habría crecido en 18,7%, alcanzando un nivel de ventas de 35 millones de dólares.<sup>24</sup>

Cuadro 1. Resumen de procesos fisicoquímicos para remover metales pesados.<sup>13</sup>

PROCESOS	DESCRIPCION	COMENTARIOS
Carbón Activado	Las especies son removidas principalmente por una adsorción tipo hidrofóbica.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ A veces no es efectivo.</li> <li>▪ Susceptible para suspender sólidos y aceites.</li> <li>▪ Problemas para usarse y regenerar el carbón gastado.</li> <li>▪ Adsorbe muchas especies inorgánicas como As, Cr, Ag, Co, Sn, Zr, B, etc.</li> </ul>
Intercambio Iónico	Los iones se remueven debido al intercambio con los iones de la resina que son menos peligrosos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto Capital y costos de operación.</li> <li>▪ Tecnología muy bien establecida.</li> </ul>
Extracción con solventes	Extracción de iones metálicos de soluciones acuosas con agentes quelantes en solventes no polares.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto capital y costos de operación.</li> </ul>
Micro/nano/ultra filtración	Eliminación de metales pesados y otros contaminantes por permeación a través de membranas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto capital y costos de operación.</li> <li>▪ Preparación de membranas extenso: sólidos, microorganismos, grasas, etc.</li> </ul>
Osmosis Inversa	Eliminación de iones metálicos por permeación a través de membranas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alto capital y costos de operación.</li> <li>▪ Es necesario un pretratamiento para evitar problemas de uniones químicas, “fouling”, “plugging”.</li> <li>▪ Preparación de membranas extenso: sólidos, microorganismos, grasas, etc.</li> </ul>
Biosorción	Adsorción y absorción de metales pesados por biomasa de organismos vivos o muertos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tecnología de bajo costo.</li> <li>▪ Aplicable a las últimas etapas.</li> <li>▪ Tecnología no completamente establecida.</li> </ul>
Flotación no-convencional	Burbujas de gas atrapan a partículas sólidas o agregados que tengan contaminantes. Nuevos equipos permiten que grandes fluidos sean tratados.	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tecnología de bajo costo.</li> <li>▪ Aplicable a soluciones concentradas y diluidas de metales de efluentes.</li> <li>▪ Es cinéticamente un proceso rápido.</li> <li>▪ Bases muy bien establecidas.</li> </ul>

### III. OBJETIVOS

- Estudiar la transformación de las biomásas: cáscara de *citrus sinensis* (naranja) *citrus limonium*, (limón) y *opuntia ficus* (palmeta de nopal) en biosorbentes a través de los procesos de desmetoxilación y entrecruzamiento.
- Investigación de la Influencia del pH en la biosorción de iones de Cu (II) a partir de soluciones diluidas por las biomásas tratadas.
- Estudio de la biosorción de iones de Cu (II) a partir de soluciones diluidas.
- Evaluación de la máxima capacidad de biosorción de iones de Cu (II) a partir de soluciones diluidas por cada biomasa tratada con ayuda de los modelos adsorción de Langmuir y Freundlich.

## **IV. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **4.1. LAS PECTINAS**

#### **4.1.1. Procedencia de las pectinas**

La pectina se compone de cadenas largas de residuos parcialmente esterificados de ácido galacturónico, interrumpidos ocasionalmente por monómeros de ramnosa. La galactosa, arabinosa, xilosa, glucosa forman cadenas intermitentes laterales en base del ácido poligalacturónico que generalmente no son representados en la estructura química.<sup>25</sup>

Las pectinas se localizan en la mayoría de los tejidos de plantas y en frutos inmaduros la porción mayor de material péctico está presente en una forma insoluble en agua comúnmente conocida como una Protopectina, la que es abundante en los estratos celulares y paredes de células.<sup>26</sup>

En general las sustancias pécticas están en cantidades relativamente altas formando la parte comestible de las plantas, especialmente en la piel de frutos carnosos, particularmente en el albedo de los cítricos.<sup>26</sup>

Durante la maduración de la fruta la protopectina insoluble es gradualmente transformada en una forma más soluble en agua. Este cambio de la protopectina insoluble a pectina soluble trae como consecuencia cambios de textura que acompañan a la maduración. Sigue un periodo durante el cual la cantidad de ambos tipos de sustancias pécticas permanecen constantes y de manera eventual todas las sustancias pécticas disminuyen y la consistencia se vuelve harinosa.<sup>27</sup>

Las sustancias pécticas están presentes en los jugos de los frutos como pectina soluble y como pectina insoluble en las partes verdes de las plantas, en frutas y en las raíces; esta insolubilidad es aparentemente debida a la

presencia de la pectina como la sal de calcio o de magnesio o porque esta combinada con celulosa o algún otro polisacárido insoluble de alto peso molecular.<sup>28</sup>

El contenido de sustancias pécticas varia con la fuente, variedad, grado de madurez, condiciones climáticas e incluso según las diferentes partes de la misma planta.<sup>29</sup>

Cuadro 2. Contenido de sustancias pécticas en vegetales conocidos (g/100g materia fresca)

<b>Producto</b>	<b>Contenido de pectina</b>
Limón Marc	2.5 – 4.0
Naranja Marc	3.5 – 5.5
Manzana Marc	1.5 – 2.5
Toronja cáscara	3.90
Papaya	1.20
Grosellas	1.52
Albaricoque	0.99
Peras	0.60
Fresas	0.68
Cereza	0.16

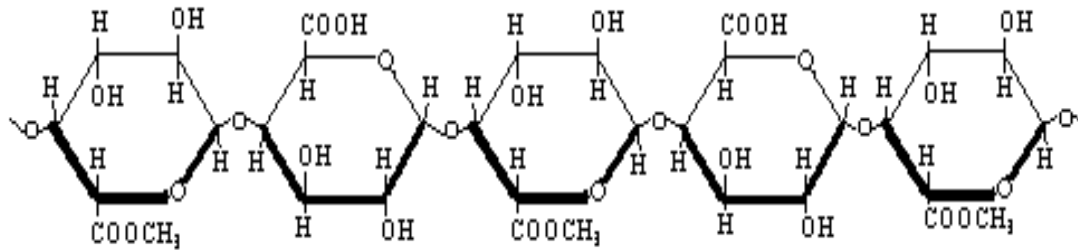
\*Marc: residuos de procesamiento de frutos

Fuente: Choy L..<sup>30</sup>

#### **4.1.2. Estructura Química y Nomenclatura de las pectinas**

Las sustancias pécticas son polímeros lineales de ácido galacturónico, que contienen en su estructura un número grande de grupos carboxilo esterificados por radicales metilo.<sup>31</sup>





Esquema. 01. Estructura de la pectina

De acuerdo a su estructura la pectina es un polisacárido que posee propiedad ácida.

Una terminología correcta exigiría que se llamase únicamente pectina a las cadenas poligalacturónicas metiladas al 100% y ácidos pectínicos a los que tuviesen una menor proporción de grupos metoxilos al 100 por ciento; el término ácidos pectínicos designan ácidos poligalacturónicos exentos de metoxilos.

Sin embargo en la práctica se emplea el término pectinas tanto para los ácidos pectínicos como para las pectinas propiamente dichas, que se logran solo en el laboratorio.<sup>31</sup>

La proporción de metilación se expresa con el contenido de metoxilos (-OCH<sub>3</sub>), resultante de la determinación analítica, la metilación total corresponde a un contenido del 16,3%, mientras que las pectinas se extraen de diferentes frutos presentan contenidos comprendidos entre 10 a 12%.<sup>27</sup>

La longitud de la cadena es variable y puede incluir desde algunas unidades a varios centenares de ácido galacturónico, este representa un peso molecular que va de 1000 a 100,000 umas.<sup>31</sup> Una pectina extraída se compone de moléculas de longitud variable, pero en general poco dispares.

Todas las pectinas al hidrolizarse se obtienen en varias proporciones, D-galactosa y ácido D-galacturónico y alcohol metílico.<sup>27</sup>

Pectinas de plantas más jóvenes dan por hidrólisis una alta proporción de D-galactosa y L-arabinosa mientras que materiales pécticos de fuentes más maduras producen una alta proporción de ácido D-galacturónico.<sup>27</sup>

La presencia de grupos acetil en pectinas de varias fuentes ha sido reportada por muchos investigadores.<sup>32</sup>

Cuadro 3. Contenido de acetil de diversas pectinas.

<b>Fuente de pectina</b>	<b>Porcentaje de acetil</b>
Frambuesa	0.25
Cítricos	0.23
Cerezas	0.18
Albaricoque	1.36
Fresa	1.47
Remolacha	2.50

Fuente: Nelson F.<sup>32</sup>

La nomenclatura de las sustancias pécticas fue estandarizada por la Sociedad Americana de Química.<sup>31</sup>

- **Sustancias pécticas:** Grupos complejos de carbohidratos coloidales presentes en preparados de plantas, conteniendo una gran proporción de ácido anhidro galacturónico.
- **Protopectina:** Sustancia insoluble en agua, precursora de las sustancias pécticas.
- **Ácidos pécticos:** Ácidos galacturónicos es su mayor parte libres de grupos ester metílicos,
- **Pectatos:** Sales ácidas o neutras de ácidos pécticos.

- **Ácido pectínico:** Ácidos galacturónicos coloidales con una cantidad de grupos metílicos considerable.
- **Pectinatos:** Sales ácidas o neutras pectínicos.
- **Pectina:** Es el término más asociado con el producto del comercio, término general para designar los ácidos pectínicos y los Pectinatos capaces de formar geles con azúcar y ácido.

#### 4.1.3. Propiedades Fisicoquímicas de las pectinas

Las propiedades más importantes de las sustancias pécticas desde el punto de vista de su utilidad industrial son:

- **Hidratación**

La protopectina y los ácidos pécticos tienen una limitada habilidad para hidratarse en el agua.

El grado de hidratación depende de la estructura de la red, el peso molecular, grado de esterificación y de la presencia de sales en el medio.<sup>31</sup>

La hidratación de las sustancias pécticas se incrementa con el aumento del peso molecular y el grado de esterificación.<sup>31</sup>

- **Solubilidad**

Esta característica de la pectina se encuentra íntimamente relacionada con la capacidad de hinchamiento de los coloides hidrofílicos.

Para que una pectina muestre su poder de gelificación, debe estar completamente disuelta. La capacidad de solubilidad y de poder de formar geles puede ser limitada por el tamaño del gránulo de la pectina, longitud de la cadena y grado de esterificación.<sup>33</sup>

Las pectinas secas y purificadas son de color claro y solubles en agua caliente de un dos a tres por ciento.

- **Viscosidad**

Las soluciones de sustancias pécticas pueden poseer una alta viscosidad, que muchas veces es importante para el comportamiento de infinidad de productos alimenticios y farmacéuticos.

La viscosidad es dependiente del peso molecular, grado de esterificación, presencia de electrolitos y del pH.<sup>33</sup>

La determinación de la viscosidad de las sustancias pécticas puede ser usada para determinar el peso molecular. El calcio y otros iones polivalentes aumentan la viscosidad de las soluciones de pectina.<sup>33</sup>

Una sustancia péctica en solución es susceptible a la degradación irreversible como la pérdida de viscosidad y disminución del poder gelificante.<sup>30</sup>

#### **4.1.4. Geles de Pectina**

La propiedad más importante de las pectinas es su aptitud para formar geles, las características del gel dependen esencialmente de dos factores: longitud de la molécula péctica y su grado de metilación.<sup>(33,34)</sup>

Para un mismo contenido de pectina del gel final, la longitud de la molécula condiciona su rigidez o firmeza. Por debajo de una cierta longitud molecular, una pectina no da geles, cualquiera que sea la dosis empleada y las restantes condiciones del medio.<sup>33,34</sup>

En cuanto al grado de metilación, contribuye por un lado a regular la velocidad de gelificación, por otro lado también es responsable de algunas propiedades organolépticas de los geles pectina-azúcar-ácido, que forman las pectinas de alto contenido en metoxilos.<sup>33,34</sup>

Según que la pectina o más correctamente, el ácido pectínico tenga una proporción elevada de metoxilos (mayor al ocho por ciento), son diferentes los factores que intervienen y el modo de enlazarse las moléculas.<sup>33</sup>

Cuando la pectina tiene una proporción elevada de metoxilos, el grado de hidratación se reduce mediante la adición de azúcar y la disminución de cargas eléctricas se consigue con la adición de ácido, el enlace de unas moléculas pecticas a otras queda básicamente asegurado por uniones puente de hidrógeno<sup>25,33</sup>, estos son enlaces débiles y los geles pecticos de este tipo se caracterizan por su plasticidad, lo que induce a pensar que se debe a la movilidad de una molécula con relación a otras.

Cuando la proporción de metoxilos es alta y por lo tanto los grupos carboxilos ( $-\text{COO}^-$ ) disponibles elevado, los enlaces que se establecen entre las moléculas son enlaces iónicos asegurados por cationes divalentes especialmente  $\text{Ca}^{+2}$ , siempre que la longitud de la molécula sea suficiente, se puede asegurar la gelificación con cantidades de calcio inferiores al 0,1%, aún en ausencia de azúcar y ácido.<sup>34</sup>



Esquema 2: Mecanismo de gelificación de pectinas de bajo metoxilo.

La medición del grado de esterificación de la pectina obtenida, puede ser determinada por el contenido de metoxilos o por el grado de esterificación que representa el número de grupos carboxil esterificados.<sup>34</sup>

A bajas concentraciones de pectina de 0.125 a 0.25% no se forma gel, sino con 60% del azúcar. La formación del gel depende de la cantidad de ácido, más no de su calidad.

El cuadro 4 muestra la relación entre el grado de esterificación y la rapidez en que se forma el gel de una pectina.

Cuadro 4. Relación entre el grado de esterificación y el tiempo de gelificación.

<b>%Esterificación</b>	<b>Tipo de Gelificación</b>
80 – 82	Ultra rápida
74 – 76	Rápida
68 – 72	Mediana
60 – 65	Lenta

Fuente: Doesburg J.<sup>26</sup>

#### **4.1. 5. Aplicación de pectinas**

La pectina tiene un gran número de aplicaciones entre las que se hallan<sup>25,31, 32, 34</sup>:

- a) En gran cantidad se emplea la pectina de alto metoxilo en la industria alimentaría como espesante de numerosos dulces, postres y helados, la pectina de bajo metoxilo resulta ser la mejor en la preparación de alimentos dietéticos ya que no requiere de azúcar o ácido, la gelificación se lleva a cabo por adición de calcio o algún catión polivalente, puede agregarse azúcar o ácido sólo para mejorar el sabor.

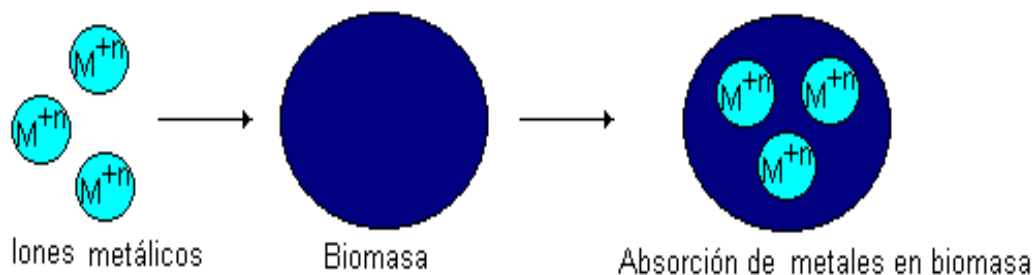
- b) Mezcla para jaleas, se ha demostrado que la pectina de peso de combinación de 210 - 410 forma jaleas uniformes para productos derivados de los lácteos, con o sin azúcar, pueden prepararse polvos que contengan pectinas para preparar postres como budines, rellenos de pasteles, helados, etc.
- c) En la fabricación de quesos, la presencia de un dos por ciento de pectina mejora el queso y evita que se deseque.
- d) Como agente emulsionante, las emulsiones que tiene pectina son finas y viscosas, estabiliza a las emulsiones directas aceite / agua.
- e) Fabricación de caramelos, los caramelos de gomas son en realidad jaleas en base a pectina con sabor a frutas y porcentaje de sólidos solubles de más de 80 por ciento, el producto final posee una gran resistencia, razón por la cual es masticable.
- f) Aplicaciones en medicina y farmacia, los pectatos de calcio y níquel tienen acción bactericida.
- g) En la diabetes, usando 2,5 a 3,5 por ciento de pectina junto a la insulina, se obtiene soluciones estables y produce efecto prolongado de la insulina, la insulina se absorbe lentamente debido al aumento de la viscosidad.
- h) Produce una inhibición del crecimiento de las bacterias de la disentería, se debe quizás a la disminución del pH en el tubo intestinal. Se ha demostrado que también es un buen aglutinante de la sangre, por lo que se usa el tratamiento de hemorragias intestinales.
- i) El ácido galacturónico, el principal constituyente de la molécula péctica es necesario en la dieta para que se lleve a cabo una normal digestión.

## 4.2. PROCESO DE BIOSORCIÓN

El término “biosorción”, se utiliza para referirse a la captación de iones de metales por una biomasa viva o muerta, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación también pueden contribuir en el proceso de biosorción.<sup>35</sup>

Como los metales pesados pueden llegar a tener efectos letales en la biomasa viva, ésta tiene la capacidad de poner en funcionamiento ciertos mecanismos para contrarrestar los efectos tóxicos de los metales. Los dos mecanismos diferenciados para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son:

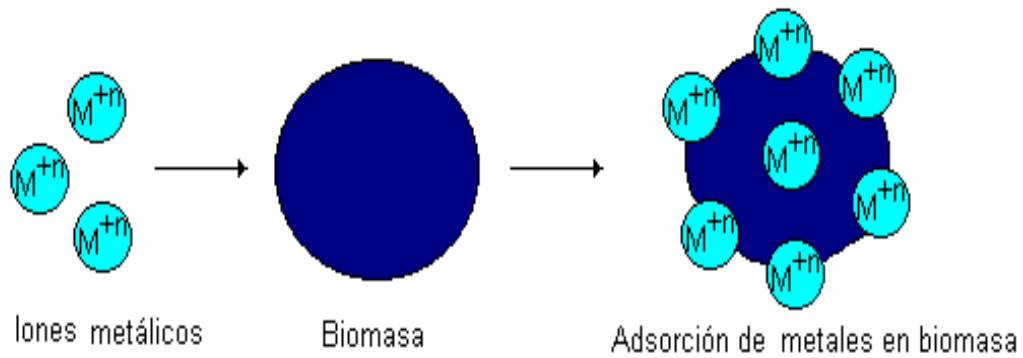
- **Bioacumulación.** Basada en la absorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasa vivas (esquema 3).



Esquema 3. Bioacumulación de metales pesados

- **Bioadsorción.** Basada en la adsorción de los iones por biomasa muerta tratada con sustancias químicas y sin tratar. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación y atracción electrostática (esquema 4).





Esquema 4. Bioadsorción de metales pesados

La remoción y recuperación de metales pesados de efluentes líquidos por el mecanismo de biosorción ha sido mencionado en varias publicaciones utilizando diferentes combinaciones de metales y biosorbentes. Sus ventajas más evidentes en comparación con los métodos tradicionales son:

- Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a bajo costo.
- Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- Capacidad para tratar grandes volúmenes de agua contaminada debido a la rapidez del proceso.
- Alta selectividad en relación a metales específicos.
- Capacidad de captar varios metales pesados y mezclas de residuos.
- Gran reducción en el volumen de los residuos peligrosos producidos.
- Bajo capital invertido.
- Actúa bajo un amplio rango de condiciones fisicoquímicas incluyendo temperatura, pH y presencia de otros iones.

En la última década, el potencial para la biosorción de metales por biomasa ha quedado bien establecido.<sup>35</sup> Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundante, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar.

Algunos de estos tipos de biomasa que adsorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la detoxificación de efluentes industriales que contienen metales.<sup>36</sup>

#### **4.2.1 ALGUNOS BIOSORBENTES UTILIZADOS EN LA REMOCIÓN DE IONES DE METALES PESADOS**

**Algas:** Las algas se utilizan como biosorbente de metales pesados debido a que su pared celular contiene un gran número de grupos funcionales, principalmente carboxílicos. Así pues la biosorción de metales depende por tanto de la protonación o deprotonación de estos grupos carboxílicos, es decir hay una dependencia de la adsorción con el pH.

En el caso de las algas pardas que contienen Alginatos en su pared celular se utilizan procesos de pretratamiento de la biomasa a fin de incrementar su estabilidad y limitar la lixiviación del alginato a la solución y el subsecuente bloqueo de las columnas empaquetadas con la biomasa.<sup>37</sup> Para ello se trata la biomasa con Calcio a un pH adecuado.

El decrecimiento de la solubilidad después del tratamiento con Calcio se debe a que hay reacciones de enlace que se llevan a cabo en las moléculas de Alginato y esto permite así la posterior biosorción de los metales de las soluciones.<sup>38</sup>

También se utilizan biomazas muertas de plantas de agua dulce para atrapar iones metálicos (Macrofitas de agua dulce). El mecanismo de sorción para estos biomateriales es el de Intercambio Iónico entre los iones metálicos y los intercambiadores fuertemente catiónicos presentes en la superficie de la planta.

39

**Levaduras:** Se ha utilizado la biomasa de levadura *Saccharomyces cerevisiae* en la bioadsorción de iones metálicos como el  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , así mismo la remoción de estos es afectada por el pH.<sup>40</sup>

**Quitano:** El quitano (poli-D-glucosamina) es un polímero natural que contiene en su estructura un número muy grande del grupo amino, los cuales son útiles en la remoción de iones metálicos.

El quitano se prepara a partir de la quitina, la cual se encuentra en el esqueleto de los crustáceos, artrópodos, etc., por un proceso de N-deacetilación con hidróxido de sodio concentrado a elevada temperatura.

Se ha experimentado la biosorción de Vanadio IV (cinética y equilibrio) en Quitano, concluyéndose que el proceso de biosorción está influenciado por el pH, tamaño de partícula y la concentración del ión en la solución.<sup>41</sup>

La capacidad de biosorción de metales de los diferentes biosorbentes fue evaluada según los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich.

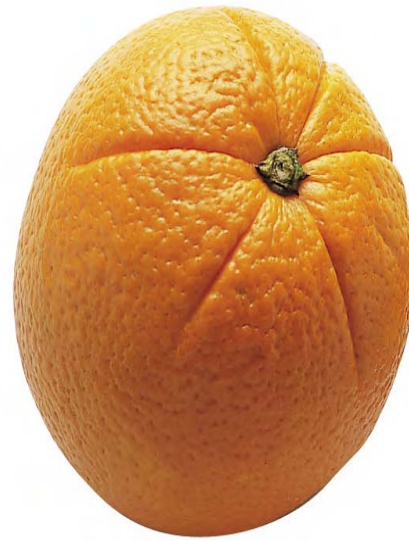
El Cuadro 5 se muestra la capacidad de biosorción de diferentes biomásas. Del cuadro se deduce que la mayoría de trabajos se han llevado a cabo usando organismos macroscópicos; esto se debe a que los contactos sólido-líquido requieren que el biosorbente esté en forma granular y tenga una alta estabilidad mecánica. En cambio para que los microorganismos estén en esa forma se necesitaría un proceso de inmovilización usando diferentes sustancias macromoleculares que dan lugar a la formación de geles tales como sílica gel, alginato de calcio, agar, etc.; los costos de estos procesos son altos.

Cuadro 5. Ejemplos de biosorción de metales en distintos Biosorbentes

Biosorbente	Metal	Máxima capacidad de biosorción Q <sub>máx</sub> (mg/g)	Referencias
Bacteria <i>Bacillus subtilis</i>	Cu U	9 85	(42) (43)
Levadura (biomasa no viva) <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cd	9	(44)
Fungi (biomasa no viva) <i>Rhizopus arrhizus</i>	U	140	(45)
Microalga (biomasa no viva) <i>Chorella vulgaris</i>	Pb Au	165 100	(42) (46)
Macroalga (biomasa no viva) <i>Sargassum natans</i>	Cd	220	(47)
Macrófitas de agua dulce <i>Eichhorniaia crassipes</i> <i>Potamogeton luces</i>	Cu Cu Zn	23 41 32	(39) (39) (39)
Residuos agrícolas <i>Cortezas(no modificadas)</i> <i>Cortezas( modificadas)</i>	Cu Cu	30 50	(48) (48)



**Limón**



**Naranja**



**Nopal**

Esquema 3. Biomosas tratadas

#### 4.2.2. EL EQUILIBRIO EN LOS PROCESOS DE BIOSORCIÓN

El caso del proceso biosorción que se considera aquí es aquel en el cual están envueltas la fase sólida (adsorbente) y la fase líquida (disolvente, generalmente el agua) que contiene a las especies disueltas (adsorbatos, generalmente iones de metales pesados).

El adsorbente tiene una alta afinidad por los iones que se encuentran en el agua, por esta razón los iones fácilmente se unen a los gránulos del adsorbente por diferentes mecanismos. El proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre los iones adsorbidos y los iones que se encuentran en la solución (que se caracteriza a través de la concentración final o de equilibrio  $C_{eq}$ ). El grado de afinidad del adsorbente con los iones de la solución determina la distribución de estos en la fase sólida y líquida.

La cantidad de iones retenidos por el adsorbente se determina a través de la ecuación:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{V(\text{L})(C_o - C_{eq})(\text{mg/L})}{m(\text{g})} \quad (1)$$

Donde  $q$  representa la cantidad de iones, en mg, retenida por un gramo de adsorbente,  $V$  es el volumen de la solución que se ha tomado para realizar el proceso de biosorción,  $C_o$  y  $C_{eq}$  son la concentración inicial y final (residual) respectivamente en mg/L y  $m$  es la masa del adsorbente en gramos.

La magnitud  $q$  se puede expresar también en otras unidades, tales como:

$$\text{a) } q = \frac{\text{mmol}}{\text{g}} = \frac{\text{mg/g}}{\text{Peso(atómomico)molecular}} \quad \circ$$

$$\text{b) } q = \frac{\text{meq}}{\text{g}} = \frac{\text{mmol/g}}{\text{valencia}}$$

## Isoterma de adsorción

Como el proceso de adsorción es exotérmico, entonces es necesario mantener durante todo el proceso la temperatura constante. La isoterma de adsorción se obtiene graficando la cantidad de sustancia retenida  $q$  versus la concentración final o de equilibrio  $C_{eq}$ , esta gráfica se muestra en la figura 1.

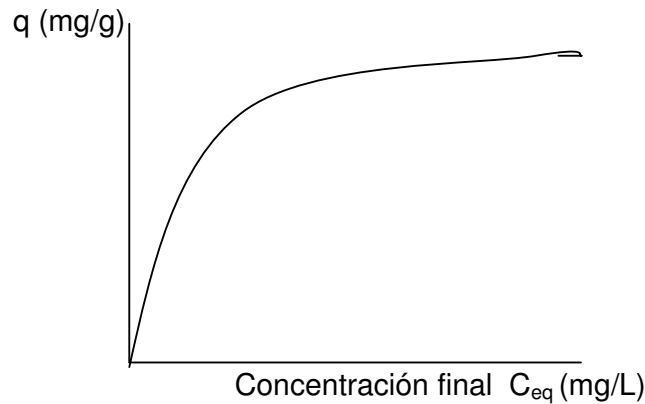


Figura 1. Isoterma de adsorción

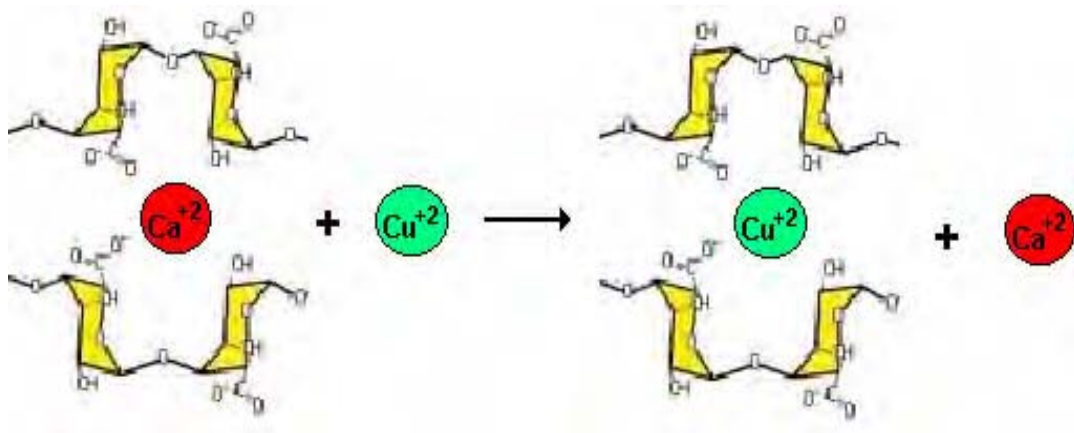
### 4.3. Mecanismo de Adsorción de Cu (II) por el pectinato de calcio

La remoción de Cobre (II) por el pectinato de Calcio se debe fundamentalmente a un proceso de Intercambio iónico entre el Ca(II) y los iones que están en la solución.<sup>49,50</sup> De esta forma el Ca(II) inicialmente unido a la cadena poligulurónica es desplazado por el Cu(II) hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases.<sup>2</sup> Este proceso de Intercambio Iónico Metal / Calcio se muestra en la siguiente ecuación:



Así mismo el pectato de Calcio demuestra tener una alta selectividad hacia el cobre aún en presencia de otros cationes.<sup>49,50</sup>

Para explicar este proceso de biosorción se ha propuesto el siguiente modelo:



El modelo se basa en dos pasos básicos: Inicialmente, un rápido mecanismo de migración del ión  $\text{Cu}^{+2}$  metal hacia la superficie del bioadsorbente y en la segunda etapa, más lenta, la migración del ión  $\text{Cu}^{+2}$  hacia el sitio activo desplazando al ión  $\text{Ca}^{+2}$ .

#### 4.4. Modelos Teóricos para el tratamiento de datos experimentales en el proceso de biosorción.

La isoterma de adsorción  $q$  versus  $C_{\text{eq}}$  se puede expresar matemáticamente a través de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

El **modelo de Langmuir** es:

$$q = q_{\text{max}} \frac{bC_{\text{eq}}}{1 + bC_{\text{eq}}} \quad (1)$$

Donde  $q_{\text{max}}$  es la cantidad máxima de adsorbato retenida por un gramo de adsorbente en las condiciones dadas,  $b$  es una constante que representa la afinidad entre el adsorbato con el adsorbente.



La forma lineal de la ecuación de Langmuir es:

$$\frac{q}{C_{eq}} = bq_{max} - bq \quad (2)$$

También se puede utilizar:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (3)$$

La constante  $q_{max}$  en la ecuación de Langmuir se puede interpretar como la cantidad máxima de sitios activos para la adsorción, que son ocupados totalmente cuando se alcanza la concentración de equilibrio  $C_{eq}$ .

La ecuación de Langmuir no describe el mecanismo del proceso de adsorción solamente nos da una información sobre la capacidad de retención del adsorbente y refleja el equilibrio del proceso de adsorción.

Para deducir la ecuación de Langmuir se tienen las hipótesis:

- a) Hay un número fijo de sitios para la adsorción
- b) Todos los sitios son similares (tienen la misma energía de adsorción)
- c) Solamente se examina la adsorción de una sola sustancia
- d) Una molécula del adsorbato reacciona con un solo sitio de adsorción
- e) No se considera la interacción entre las moléculas adsorbidas.

### **Modelo de Freundlich**

La ecuación de Freundlich es una ecuación empírica, que se expresa a través de la relación:

$$q = kC_{eq}^{(1/n)} \quad (4)$$

Donde  $k$  y  $n$  son constantes. Esta ecuación se puede aplicar para el caso de concentraciones bajas o intermedias.

## Otras isothermas de adsorción

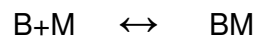
### Brunauer-Emmett-Teller (BET) (1938)

$$q = \frac{BQC_{eq}}{(C_S - C_{eq})[1 + (B-1)(C_{eq}/C_S)]} \quad (5)$$

Donde  $C_S$  es la constante de saturación del soluto,  $B$  es una constante relacionada con la energía de interacción con la superficie,  $Q$  es el número de moles adsorbidos por la unidad de masa del adsorbente cuando se forma una monocapa llena en la superficie.

### La constante de equilibrio

Langmuir asumió que todos los sitios aptos para la adsorción del adsorbente están libres y por lo tanto pueden aceptar a los iones que se encuentran en la solución. Por consiguiente la reacción que ocurre es:



Donde  $B$  representa a los sitios libres para la adsorción,  $M$  representa a los iones en la solución que no se han adsorbido y  $BM$  representa al complejo formado por el adsorbato y el adsorbente. Entonces la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[BM]}{[B][M]} \quad (6)$$

Donde  $K$  representa la afinidad entre el adsorbente con el adsorbato. El número total de sitios será:

$$[B_T] = [B] + [BM] \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (6) con (7) tenemos:

$$[BM] = \frac{[B_T]K[M]}{1 + K[M]} \quad (8)$$

Donde  $[BM]$  también representa la cantidad de sustancia retenida por el adsorbente  $q$ , entonces:

$$[q] = \frac{[B_T]K[M]}{1 + K[M]} \quad (9)$$

Donde  $K$  representa del soluto  $M$  por el sitio de adsorción  $B$ . Otra forma de la ecuación de Langmuir se obtiene dividiendo el numerador y denominador de la ecuación (9) por  $K$ :

$$q = \frac{[B_T][M]}{(1/K) + [M]} \quad (10)$$

Introduciendo la notación  $b = 1/K$  (entonces  $K = 1/b$ ) en la ecuación (10) obtenemos:

$$q = \frac{[B_T][M]}{b + [M]} \quad (11)$$

Donde  $b$  es una magnitud inversa a la afinidad y su significado físico se determina a través de la ecuación:

$$b = \frac{1}{K} = \frac{[B][M]}{[BM]} \quad (12)$$

## Isotermas experimentales de adsorción

Para obtener una isoterma de adsorción de un solo componente es necesario poner en contacto la solución, que contiene al componente iónico, con el adsorbente en polvo o en gránulos durante un tiempo determinado. Durante todo el proceso de adsorción hay que mantener constante el pH de la solución y la temperatura. El tiempo óptimo del proceso de adsorción se determina a través de la cinética del citado proceso, el cual se alcanza cuando en la curva cinética ya no se observa la variación de la concentración en el tiempo.

### 4.5 PROCESAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

El tratamiento estadístico de los resultados se realizó a través del análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados, el cual se basa en encontrar la mejor ecuación de la recta de un determinado número de datos correspondientes a un proceso.

Los principios del método de los mínimos cuadrados son:

- La mejor recta es aquella en que la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores verdaderos y estimados es mínima.
- La mejor recta es aquella que pasa por el baricentro o centro de gravedad de los datos.

De los principios se deduce que la recta de regresión es:

$$\hat{y} = (\bar{y} - b_1\bar{x}) + b_1x; \quad \text{donde:} \quad b_1 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

Donde,  $(x_i, y_i)$   $i = 1, 2, \dots, n$  representan puntos experimentales.

$\hat{y}$  : valor de y estimado para cada x

$(\bar{x}, \bar{y})$ : coordenadas del baricentro

$$\bar{x} = \sum x_i / n ; \bar{y} = \sum y_i / n$$

n número de datos

### Coeficiente de correlación lineal: R

$$R = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\left\{ \left( \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right) \left( \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right) \right\}^{1/2}} ;$$

R = 1 cuando los datos originales forman una perfecta línea recta.

R > 0.9 se considera una buena correlación

### Coeficiente de determinación:

Explica en términos de % que tan bien están correlacionados linealmente los datos o que porcentaje de datos se explican por la regresión lineal.

Se demuestra que:

$$\sum_i (y_i - \bar{y})^2 = \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$\hat{y}_i$ : valor de estimado para cada

$(\bar{x}, \bar{y})$ : coordenadas del baricentro

$$R = \frac{\sum_i \left( \hat{y}_i - \bar{y} \right)^2}{\sum_i \left( y_i - \bar{y} \right)^2}$$

Se define:

Quando la suma del cuadrado de los valores reales  $y_i$  y los estimados  $\hat{y}_i$  tiende a cero,  $R^2$  tiende a uno y la correlación lineal tiende a ser perfecta.

$0 < R^2 < 0,6$  El modelo es pobre

$0,6 < R^2 < 0,9$  El modelo es bueno

$0,9 < R^2 < 1,0$  El modelo es muy bueno

Los resultados fueron tratados con el programa estadístico Origin Pro 7.0 (Scientific graphing and análisis software), el tratamiento estadístico consistió en hallar la ecuación, sus coeficientes y errores, coeficientes de determinación y la desviación estándar de la regresión lineal, exponencial, logarítmica y polinomial de los datos obtenidos.

#### **4.5.1. Método de Análisis**

##### **Técnica de absorción Atómica**

La espectroscopia de Absorción Atómica (AA) es una técnica de análisis instrumental, capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos comprendidos en el sistema periódico.

Este método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, es una técnica muy versátil, ya que es capaz de analizar cualquier muestra que se encuentre en disolución o que mediante un método u otro sea factible de disolverse.

Los elementos que más comúnmente son dosificados por AA con llama son Cu, Pb, Zn, Ca, Mg, Fe, etc, que requieren sensibilidades del método con el orden de décimas de ppm.

Como fuente de radiación se emplea una lámpara de cátodo hueco que se emite en la misma longitud de onda que la usada para el análisis de absorción, lo que produce una gran sensibilidad y un buen comportamiento en la Ley de Beer.

La espectroscopia de Absorción Atómica se basa en la absorción de luz por los átomos de un elemento a cuantificar en una muestra cuando se hace incidir en ella un haz de luz emitido por una lámpara con una rigurosa longitud de onda definida, la cual corresponde a la longitud de onda de emisión, característica del elemento particular escogido para el análisis. La extensión a la cual la luz es absorbida provee una estimación de la concentración del elemento de la muestra, la cual debe estar en solución.

Por lo cual requiere un tratamiento previo, para que sea atomizada en una flama, la intensidad del rayo de luz emergente, después de la absorción por la muestra, esta es medida para determinar su absorción. Una lámpara diferente se requiere para cada longitud de onda característica de tal forma que el análisis de cada elemento necesita una medición por separado.

## **Análisis de Cobre (II)**

### **Cobre Total por Espectrofotometría e Absorción Atómica a la Llama.**

La concentración de cada muestra diluida se determinó usando una longitud de onda de 324,8 nm de máxima absorbancia para el metal cobre, en un rango lineal de 0,0 -5,0 ppm.

Todas las soluciones, estándares, blancos y muestras que fueron aspiradas a la llama se diluyeron con agua desionizada.

### **Preparación de la Curva de Calibración.**

Se aspira a la llama estándares de Cu de 0,00; 2,00; 4,00 y 5,00 ppm. El equipo realiza la calibración automáticamente.

### **Determinación del límite de detección (L.D.):**

Se calcula de la siguiente manera:

$$L. D. = 3(D.S.)/m$$

Donde:

D.S.: Desviación estándar

m : pendiente de la curva de calibración

### **Determinación del límite de cuantificación (L.C.):**

Se calcula de la siguiente manera:

$$L. C. = 10(D.S.)/m$$

### **Cálculo de la concentración de la muestra:**

Se aplica la siguiente fórmula:

$$Cu \text{ (ppm)} = L.f$$

Donde

L: Lectura que reporta el equipo

f : factor de dilución

Ver anexo 3.



## V.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 5.1. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

#### Material de Origen Biológico

Se utilizó tres biomásas para las pruebas de biosorción, las cuales fueron:

- Cáscaras de *citrus sinensis* (naranja).
- Cáscaras de *citrus limonium* (limón).
- *Opuntia ficus* (Palmetas de Nopal).

#### Reactivos

- Agua desionizada.
- Ácido Clorhídrico 95-98%, J. T. Baker.
- Cloruro de Calcio dihidratado. Merck (Grado Analítico).  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de Cobre dihidratado. Merck (Grado Analítico).  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hidróxido de Sodio, G. R >99% en pellets, J. T. Baker.
- Solución Reguladora pH 4 (biftalato – rojo), J. T. Baker.
- Solución Reguladora pH 7 (fosfato – amarillo), J. T. Baker.
- Solución Reguladora pH 10 (borato-azul), J. T. Baker.

#### Soluciones

Se prepararon con agua desionizada:

- HCl 1:1
- NaOH 0,2 M
- $\text{CaCl}_2$  0,2 M
- Solución estándar de cobre, Cu (II) 4000ppm.
- Solución de cobre, Cu (II), 20, 40, 60, 80, 100, 120ppm.

## **Material de Laboratorio**

- Baguetas de Vidrio.
- Embudos de vidrio de vástago largo.
- Fiolas de 50, 100, 200, 500, 1000 mL.
- Frascos de polietileno con tapa rosca de 150 mL.
- Lunas de reloj.
- Cocinilla eléctrica.
- Matraces de erlenmeyers de 125 mL.
- Mortero de porcelana con pilón.
- Papel aluminio.
- Papel filtro Whatman N° 1.
- Pastillas magnéticas.
- Pipetas graduadas de 1 mL y 10 mL.
- Pipetas volumétricas de 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 mL.
- Placas petri.
- Probetas de vidrio graduadas de 10 mL y 100 mL.
- Soporte de madera para embudos.
- Tamices ASTM (180 – 500  $\mu\text{m}$ ).
- Termómetro de mercurio de -10 a 110 °C.
- Vasos de precipitado Pirex de 50, 100, 400, 500, 1000 y 2000 mL.

## **Equipos**

- Agitador magnético CAT  
Tipo: MG.1 540 W  
SN : 125592  
1400 RPM
- Agitador "Orbit Shaker"  
Modelo N° 3521  
Serie N° 0388-0082  
240 V  
Lab-Line Instruments.  
0-4 x 100 RPM
- Balanza Analítica  
Sartorius  
200-10 mg.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica  
Shimadzu 6800.
- pH- meter  
Modelo 211  
Hanna Instruments  
Electrodo mixto: Vidrio – Ag/AgCl.
- Foco de 200 Watts.
- Molino.

## **5.2. PARTE EXPERIMENTAL**

### **5.2.1. Preparación de la Biomasa**

Las biomásas se cortaron en pequeños trozos y se lavaron varias veces con agua destilada a 40<sup>0</sup>C para eliminar aceites esenciales y diferentes impurezas. Después se secaron en una estufa a una temperatura de 40<sup>0</sup>C luego las biomásas fueron trituradas con un molino y después el polvo obtenido se tamizó con un tamiz de malla 180 - 250 $\mu$ m.

### **5.2.2. Desmetoxilación de la Biomasa**

Se coloca 30 gramos de biomasa seca y tratada de malla 180 - 250 $\mu$ m, en 500 mL de una solución de NaOH 0,2M a una temperatura de 4 °C, manteniendo una agitación constante por 2 horas. Luego se deja reposar y se filtra haciendo lavados sucesivos con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH, después se seca en una estufa a una temperatura de 40 °C.

### **5.2.3. Entrecruzamiento de la biomasa**

Se toman 20 gramos de la biomasa tratada seca de malla 180 - 250 $\mu$ m y se coloca en 500ml de una solución de CaCl<sub>2</sub> 0,2M; manteniendo la mezcla en agitación constante de 200 rpm, durante 24 horas a temperatura ambiente.

Luego del tratamiento con CaCl<sub>2</sub> 0.2M se deja reposar y se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloruro de calcio. Después se filtra y se seca a una temperatura de 40 °C.

#### **5.2.4. Efecto del pH en la Bioadsorción de Cu (II)**

La determinación del pH óptimo para la bioadsorción de Cu (II) por la biomasa se procede de la siguiente manera; se toman 0,2 g de biomasa tratada seca de malla 180 – 250  $\mu\text{m}$  y se colocan en 6 erlenmeyers. A cada erlenmeyer se le agrega 100 mL de una solución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de concentración 100 ppm a diferentes pH (2,5, 3,20, 4,12, 4,96, 5,60 y 6,25).

Las mezclas obtenidas se colocan en un agitador a 200 rpm durante 24 horas. Al término de la agitación se filtrarán las soluciones y se procede a determinar el contenido de Cu (II) por la técnica de Absorción atómica.

#### **5.2.5. Proceso de adsorción**

Para estudiar la bioadsorción de los iones Cu (II) por la biomasa tratada; se toman 0,2 g de biomasa tratada seca de malla 180 - 250 $\mu\text{m}$  y se colocan en 6 erlenmeyers. A cada erlenmeyer se le agrega 100 ml de una solución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a diferentes concentraciones 20, 40, 60, 80, 100 y 120 ppm ajustando el pH a 4,5 constante. Las mezclas que se obtienen se mantendrán a una agitación constante de 200rpm durante 24 horas. En este proceso es muy importante el tiempo de adsorción para que el sistema alcance el equilibrio, ya que la adsorción de iones a partir de soluciones es un proceso lento.

Al término de la agitación se filtrarán las soluciones y se procede a determinar el contenido de Cu (II) por la técnica de Absorción atómica.

## VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Efecto del pH en la Bioadsorción de Cu (II)

Los resultados de la determinación del pH óptimo para la biosorción de Cu(II) correspondiente a la biomasa estudiada se muestran en las tablas del N° 1 al 3.

Tabla N° 1: Evaluación de la capacidad de biosorción de la biomasa tratada “Cáscaras de *citrus sinensis*”

pH	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>1</sub> (ppm)	C <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>eq</sub> (ppm)	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>prom</sub>
2,50	99,650	61,958	61,342	61,650	18,846	19,154	19,000
3,20	99,650	46,825	44,287	45,556	26,413	27,682	27,048
4,12	99,650	1,723	1,529	1,626	48,964	49,061	<b>49,013</b>
4,96	99,650	11,545	11,155	11,350	44,053	44,248	44,151
5,60	99,650	7,835	7,065	7,450	45,908	46,293	46,100
6,25	99,650	16,120	15,712	15,916	41,765	41,969	41,867

Tabla N° 2: Evaluación de la capacidad de biosorción de la biomasa tratada “Cáscaras de *citrus limonium*”

pH	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>1</sub> (ppm)	C <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>eq</sub> (ppm)	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>prom</sub>
2,50	99,650	39,635	38,605	38,850	30,008	30,793	30,401
3,20	99,650	25,304	24,800	25,052	37,173	37,425	37,299
4,12	99,650	2,360	2,140	2,250	48,645	48,755	<b>48,700</b>
4,96	99,650	4,251	4,065	4,158	47,700	47,793	47,747
5,60	99,650	3,348	3,344	3,346	48,151	48,153	48,152
6,25	99,650	12,800	12,100	12,450	43,425	43,775	43,600

Tabla N° 3: Evaluación de la capacidad de biosorción de la  
Biomasa tratada de “*opuntia ficus*”

pH	C <sub>o</sub> (ppm)	C <sub>1</sub> (ppm)	C <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>eq</sub> (ppm)	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>prom</sub>
2,50	99,650	62,946	62,554	62,750	18,352	18,548	18,450
3,20	99,650	39,870	38,822	39,346	29,890	30,414	30,152
4,12	99,650	7,800	7,500	7,650	45,925	46,075	<b>46,000</b>
4,96	99,650	9,395	8,905	9,150	45,128	45,373	45,250
5,60	99,650	8,960	8,072	8,516	45,345	45,789	45,567
6,25	99,650	12,065	11,834	11,950	43,793	43,908	43,850

Donde:

C<sub>o</sub> : Concentración inicial de Cu (II), expresado en ppm.

C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>: Concentraciones de Cu (II) en el equilibrio expresado en ppm.

C<sub>eq</sub> : Concentración de Cu (II) promedio en equilibrio, expresado en ppm.

q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub>: Capacidades de adsorción de Cu (II) expresado en mg/g

q<sub>prom</sub> : Capacidad de adsorción de Cu (II) promedio, expresado en mg/g

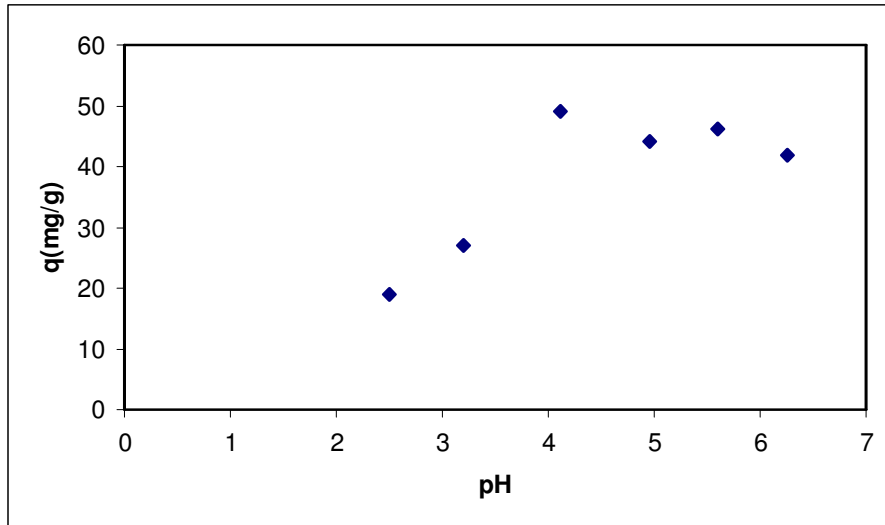


Fig. N° 1: Efecto del pH en la bioadsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de “cáscaras de *citrus sinensis*”

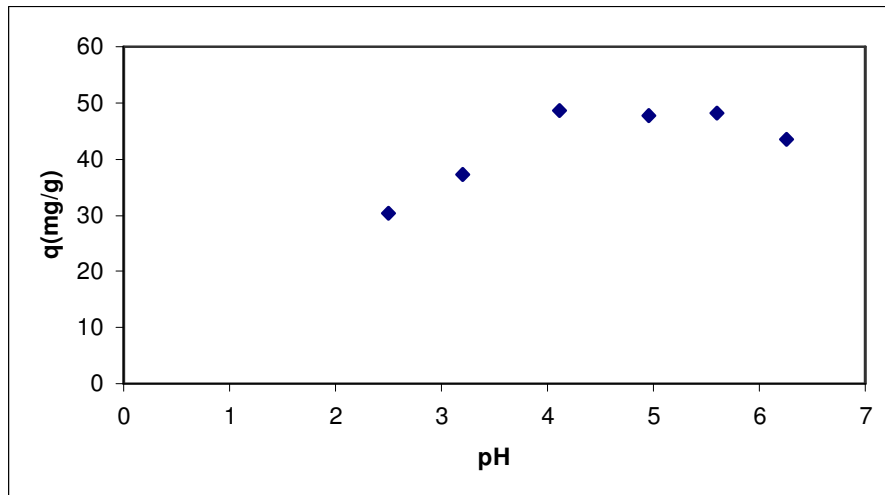


Fig. N° 2: Efecto del pH en la bioadsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de “cáscara de *citrus limonium*”



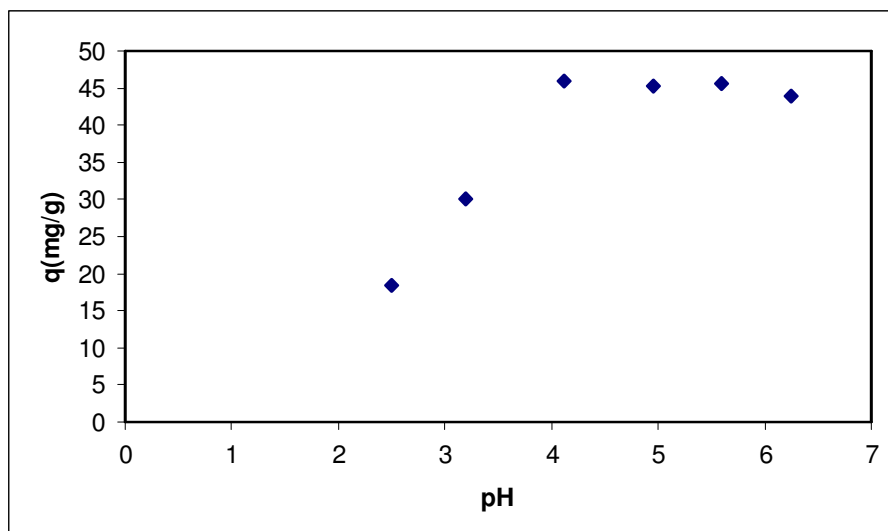


Fig. N° 3: Efecto del pH en la bioadsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de “*opuntia ficus*”

De las figuras 1-3 se observa que en el proceso de biosorción de Cu (II) por las biomasa tratadas se deduce que a  $\text{pH} < 2,5$  la capacidad de unión del Cu (II) a los gránulos de la biomasa es baja. Esto se explica por que en la solución hay una gran cantidad de iones de hidrónio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , los cuales compiten con el Cu (II), además el ión Cu (II) en estas condiciones se encuentra fuertemente hidratado, debido a la reacción de hidrólisis a bajos pH.

A medida que aumenta el pH la cantidad de Cu (II) retenida por los gránulos de la biomasa se incrementa progresivamente hasta alcanzar el máximo a un pH entre 4 y 4,5; esto se debe a que entre dichos pH el ión Cu (II) se encuentra libre y además han disminuido la cantidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por lo tanto el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de bioadsorción de Cu (II) se encuentra en el rango de 4,0 a 4,5.

## Evaluación de la Capacidad de Bioadsorción

Los resultados de las pruebas de equilibrio a diferentes concentraciones de solución de Cu (II) con cada biomasa tratada se observan en la tabla N° 4 al 6 y en las figuras N° 4 al 6 las isotermas de adsorción.

Tabla N° 4: Evaluación de la capacidad de bioadsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de “cáscara de *citrus sinensis*”

C <sub>o</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>prom</sub>	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>prom</sub>
19,200	4,012	3,994	4,003	7,594	7,603	7,599
36,100	13,724	13,284	13,504	11,188	11,408	11,298
51,700	23,159	22,233	22,696	17,271	17,734	17,503
85,100	38,550	38,452	38,501	23,275	23,324	23,300
92,600	43,215	42,181	42,698	24,693	25,210	24,952
112,100	59,836	59,164	59,500	26,132	26,468	<b>26,300</b>

Tabla N° 5: Evaluación de la capacidad de bioadsorción de Cu (II) la biomasa tratada de “cáscara de *citrus limonium*”

C <sub>o</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>prom</sub>	q <sub>1</sub>	q <sub>2</sub>	q <sub>prom</sub>
19,200	1,304	1,086	1,195	8,948	9,057	9,003
36,100	2,015	1,993	2,004	17,043	17,054	17,049
51,700	6,960	5,430	6,195	25,370	26,135	25,753
85,100	15,810	15,390	15,600	34,645	34,855	34,750
92,600	18,854	18,752	18,803	36,873	36,924	36,899
112,100	29,697	29,095	29,96	41,402	41,503	<b>41,353</b>

Tabla N° 6: Evaluación de la capacidad de bioadsorción de Cu (II) la biomasa tratada de “*opuntia ficus*”

$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_{prom}$	$q_1$	$q_2$	$q_{prom}$
19,200	3,575	3,425	3,500	7,813	7,899	7,850
36,100	9,654	9,305	9,502	13,223	13,375	13,299
51,700	18,500	17,708	18,104	19,600	19,996	19,798
85,100	30,354	29,650	30,002	27,373	27,725	27,549
92,600	34,075	33,925	34,000	29,263	29,338	29,301
112,100	49,324	49,268	49,296	31,388	31,416	<b>31,402</b>

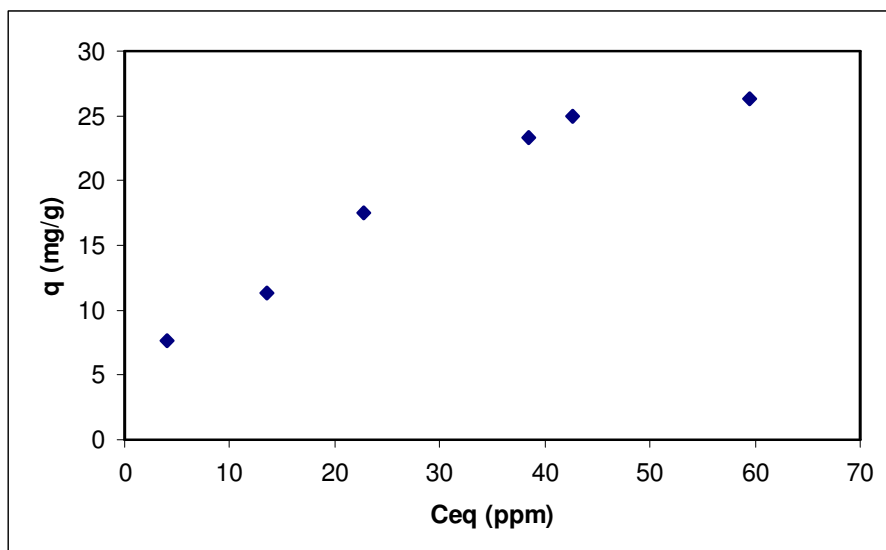


Fig. N° 4: Isotherma de adsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de “*cáscara de citrus sinensis*”

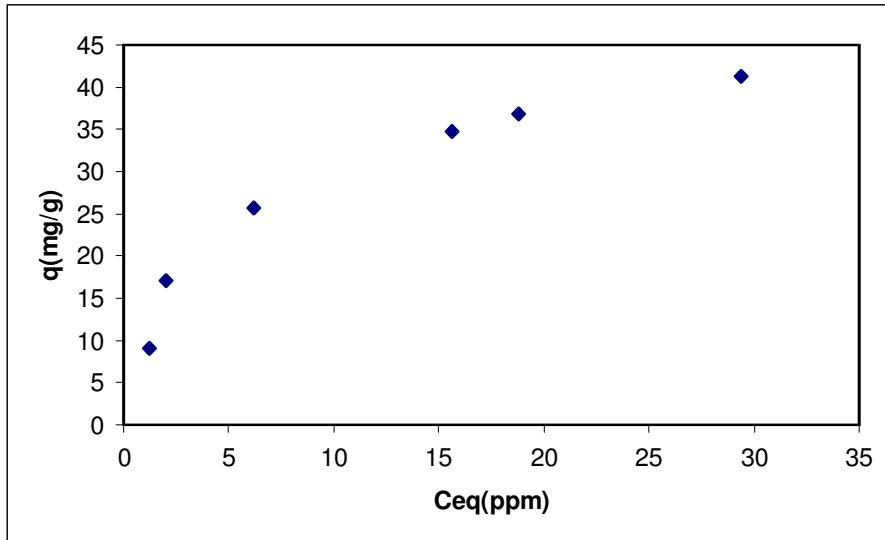


Fig. N° 5: Isotherma de adsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de "cáscara de *citrus limonium*"

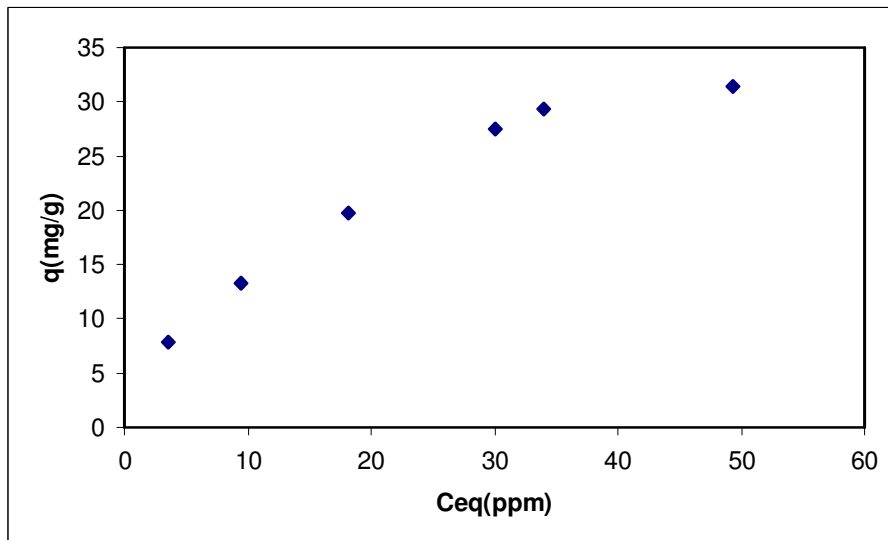


Fig. N° 6: Isotherma de adsorción de Cu (II) por la biomasa tratada de "*opuntia ficus*"

El proceso de linearización del equilibrio se muestra en el anexo 2 el cual nos permite hallar las constantes para los modelos de Langmuir y Freundlich, los cuales se resumen en la tabla N° 7.

Las figuras 4-6 muestra la isoterma de biosorción de Cu(II) por las biomasa tratadas en función de la concentración en el equilibrio:  $q(\text{mg/g}) = f(C_{\text{eq}}(\text{mg/L}))$ .

Las figuras 1,3 y 5 (anexo 1) muestran la forma lineal de la ecuación de Langmuir correspondiente a las isotermas de la figura 4-6 observándose que dicho modelo de adsorción describe en forma aceptable el proceso de biosorción de Cu(II) por cada biomasa tratada. Los valores de las constantes  $q_{\text{máx}}$  y  $b$  de la forma lineal del modelo de adsorción de Langmuir se muestran en la tabla 7. Siendo la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) ( $Q_{\text{máx}}$ ) de la biomasa tratada a partir de las cáscaras de *citrus limonium* 47,0436 mg/g y el valor de  $b$  de 0,2104 L/mg, el cual nos indica que hay una gran afinidad del metal por el biosorbente.

En el anexo 2 del apéndice muestra la máxima capacidad de biosorción de Cu(II) de diferentes biosorbentes incluyendo los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación. Se observa que el valor de  $q_{\text{máx}}$  de las biomasa tratadas excede a gran parte de los valores reportados de varios tipos de biomasa naturales, algunas biomasa químicamente tratadas y residuos agrícolas.

Las figuras 2, 4 y 6 (anexo 1) muestran la forma lineal de la ecuación de Freundlich correspondiente a las isotermas de la figura 4-6. Observándose que el modelo de adsorción Freundlich también describe adecuadamente el proceso de biosorción de Cu(II) por la biomasa tratadas. Los valores las constantes  $K$  y  $n$  de la forma lineal del modelo de adsorción de Freundlich se muestran en la tabla 7. El valor de  $K$  nos indica que hay una fuerte interacción de Cu(II) con los centros activos del biosorbente.

Tabla N° 7: Resumen del estudio de equilibrio: Isotherma de Adsorción

Biomasa Tratada	Isotherma de Adsorción	Constantes	R <sup>2</sup>
<i>Cáscaras de citrus sinensis</i>	Langmuir	q <sub>m</sub> = 36,1011    b = 0,0458	0,9455
	Freundlich	k <sub>f</sub> = 3,5925    n = 2,0050	0,9708
<i>Cáscaras de citrus limonium</i>	Langmuir	q <sub>m</sub> = 47,0436    b = 0,2104	0,9986
	Freundlich	k <sub>f</sub> = 10,3657    n = 2,2915	0,9377
<i>Opuntia ficus</i>	Langmuir	q <sub>m</sub> = 44,2567    b = 0,0515	0,9836
	Freundlich	k <sub>f</sub> = 3,9692    n = 1,8272	0,9847

## VII.- CONCLUSIONES

- El estudio indica que las cáscaras de *citrus sinensis* (naranja), *citrus limonium* (limón) y *opuntia ficus* (palmeta de nopal), (en cuyas composiciones contienen pectina), tratadas por el método utilizado en este trabajo pueden ser usadas para la separación de iones de metales pesados.
- De acuerdo a los datos experimentales el pH óptimo para el proceso de bioadsorción de Cu (II) para estas biomásas se encuentra en el rango de 4 a 4.5.
- Para el tratamiento de los datos experimentales se ha utilizado el modelo de adsorción de Langmuir, las capacidades máximas de adsorción ( $q_{máx}$ ) de las biomásas tratadas fueron: cáscara de *citrus sinensis* (naranja) 36.10 mg/g, *citrus limonium* (limón) 47.04 mg/g y *opuntia ficus* (palmeta de nopal) 44.2567 mg/g, observándose que la biomasa más eficiente son las cáscaras de *citrus limonium* (limón).

## **VIII.- RECOMENDACIONES**

- Preparar la solución estándar de Cobre con gran exactitud.
- Preservar las soluciones de cobre (II) a analizar con  $\text{HNO}_3$  (1:1) y preferiblemente a 4 °C.
- Repetir los experimentos por lo menos dos veces, para que los resultados sean más confiables.

### **Se sugiere:**

- Realizar un estudio comparativo del proceso de biosorción de Cu(II) por la pectina extraída de cada biomasa tratada.
- Realizar un estudio de selectividad de Cu (II) en una mezcla de iones utilizando como biosorbentes cada biomasa tratada.
- Realizar un estudio fisicoquímico de la cantidad y concentración óptimo de cloruro de calcio con la que se debe tratar a la biomasa para formar el pectinato de calcio respectivo.
- Estudiar en efecto de la fuerza iónica de la solución en el proceso de biosorción de Cu(II) por cada biomasa tratada en esta tesis.



## **IX. BIBLIOGRAFÍA**

- (1) Tapia H.; Maldonado G.; “Bioremediación de metales tóxicos en efluentes mineros aplicando biosorción”. En: Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Geología. Minas, Metalurgia y Ciencias Geográficas. **2001**, 4(07).
- (2) Mijangos F., Jodra Y.; “Viabilidad de los alginatos como intercambiadores de iones para el tratamiento de aguas residuales”. Afinidad LII. **1995**, Septiembre-Octubre, 459
- (3) B. Volesky; International Biohydrometallurgy Symposium, “Biosorption for the next century”, El Escorial. **1999**, Junio, 20-23.
- (4) Anuario Minero 2004 – Minen.
- (5) Wikipedia – Enciclopedia Libre.  
[www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- (6) Lenntech – Enciclopedia Libre.  
[www.lenntech.com/español/tabla-periodica/Cu.htm](http://www.lenntech.com/español/tabla-periodica/Cu.htm)
- (7) Llanos R., Mercer J.; “The Molecular Basis of Cooper Homeostasis and Copper – Related Disorders”. DNA and Cell Biology. **2002**, 21(4), 259-270.
- (8) Pandit A., Bhave S.; “Cooper Metabolic defects and liver disease: Environmental aspects”. Journal of Gastroenterology and Hepatology. **2002**, 17, S403-S407.
- (9) Instituto Nacional e Estadística é Informática. [www.inei.gob.pe](http://www.inei.gob.pe)
- (10) Centro de Información y Documentación Empresarial sobre Iberoamérica. [www.cideiber.com](http://www.cideiber.com)

- (11) Chamy. M.; "Tratamiento de Residuos Líquidos y Sólidos". Avances en Biotecnología Ambiental. Chile. **2003**.
- (12) Reyes T., Cerino C., Suárez H.; "Remoción de Metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa". Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. UANL. México. **2006**, 9, 59-64
- (13) Volesky B., Naja G.; "Biosorption: Application Strategies" On line. [www.biosorption.mcgill.ca/publication/BVibs05.pdf](http://www.biosorption.mcgill.ca/publication/BVibs05.pdf)
- (14) Cerino – Córdova F. J. "Utilisation de tissue de carbone activé biologiquement modifié par A. Ferrooxidans dans des procédés biologique et bioélectrochimique". Tesis de doctorado en Génie des Procédés del Institut National Polytechnique de Grenoble . **2003**.
- (15) José T. Matheickal, Qiming Yu and Gavin M. Woodburn. Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Durvillaea Potatorum*. *Wat.Res.* **1999**, 33 (2), 335-342.
- (16) Hideshi Seki and Alcira Suzuki. Kinetic study of metal biosorption to a Brown alga, *Kjellmaniella crassifolia* *Journal of Colloid and Interface Science.* **2002**, 246, 259-262.
- (17) M. M. Figueira, B. Volesky, V. S.T. Ciminelli and Felicity A. Roddick. Biosorption of Metals in brown seaweed biomass. *Wat.Res.* **2000**, 34(1), 196-204.
- (18) Yoshio Nakana, Kenji Takeshita and Toshiro Tsutsumi. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed-tanning gel. *Wat.Res.* **2001**, 35(2), 456-500.
- (19) Airton Kinz and Wilson F., Jardim; Complexation and adsorption of copper in raw sewage. *Wat.Res.* **2000**, 34(7), 2061-2068.

- (20) S. M. Lee and Allen P. Davis; Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Wat.Res.* **2001**, 35(2), 534 -540.
- (21) Campanella F. Cubadda, M.P. Sanmartino and A. Saoncella. An Algal biosensor for the monitoring of water toxicity in the estuarine environments. *Wat.Res.* **2000**, 35(1), 68-76.
- (22) Satochi Nalcon, Yutaka Inoue G. CEntikaya Donmez, Z. Aksu, A. Ozturk, T. Kutsal. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algal. *J. Process Biochemistry.* **1999**, 34(2), 885-892.
- (23) G. Untiveros Bermudez. Obtención y Caracterización de las pectinas de alto y bajo metoxilo de la Manzana variedad Pachacamac. (Tesis para optar el grado de Maestro en ciencias con mención en Química). Lima. Universidad Peruana Cayetano Heredia. **2002**.
- (24) Portal Agrario-Ministerio de Agricultura - [www.minag.gob.pe](http://www.minag.gob.pe)
- (25) Gierselmer K. Pectin and Pectin enzymes in fruit and vegetables technology. **1997**, 718, 171-185.
- (26) Doesburg J. Sustancias pécticas en vegetales frescos. Zaragoza: Acribia. **1965**.
- (27) Fennema D. Química de los Alimentos. Zaragoza: Acribia. **1993**.
- (28) Cheftel C. Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Volumen I. Zaragoza: Acribia. **1986**.
- (29) Braverman J. Introducción a la bioquímica de los alimentos. Barcelona: Omega. **1977**.

- (30) Choy L. Planta para producción de pectina. Tesis para obtener el grado de Titulo Ingeniero Químico. Lima: UNMSM. **1989**.
- (31) Hirst J. The chemistry of pectis materials and advances carbohydrate chemistry. New Jersey: Franklin Publishing. **1988**, 2.
- (32) Nelson F. Aplicaciones más recientes de las pectinas en los alimentos. Sociedad Chilena de tecnología de alimentos. **1991**, 6(4), 33-41.
- (33) Fiszman S. Propiedades funcionales de los hidrocoloides polisacáridos. Mecanismos de gelificación. Revista Agroquímica y tecnología de los alimentos. **1998**, 29, 415-425.
- (34) Herbstreith & Fox. The pectins. Technical Service. Research & development. **2001**. Available from: URL: <http://www.herbestreith-fox.de>
- (35) Cañizares – Villanueva R. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Revista Latinoamericana de Microbiología. **2000**, 42, 131-143.
- (36) Holan, Z. R. y Volesky, B. Accumulation of cadmiun, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. Appl. Biochem. Biotechnol. **1995**, 53, 133-146.
- (37) Aderhold D., Williams C. J. and Edyvean R. G. J. *Removal of Heavy Metals Ions by Seaweed and Their Derivates. Biores. Technol.* **1996**, 58, 1-6.
- (38) Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P.J.C. and Thorm D. *Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations: The exx-box model. FEBS Lett.* **1973**, 32, 195-198.

- (39) I. A. H. Schneider and Jorge Rubio. *Sorption of Heavy Metals Ions by the NonLiving Biomass of Freshwater Macrophytes. Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33, 2213-2217.
- (40) Yongming Lu, Ebtisam Wilkins. *Heavy Metal Removal by Caustic-Treated Yeast Immobilized in Alginate. Bioremediation of Inorganics*, **1996**, 49(2), 165-179.
- (41) M. Jansson-Charrier, E. Guibal. *Vanadium(IV) Sorption by Chitosan: Kinetics and Equilibrium. Water Res.* **1996**, 30(2), 465-475.
- (42) Brierley J. A., Brierley C. L. *Treatment of Microorganisms with Alkaline Solution to Enhance Metal Uptake Properties. U.S. Patent 4.690.874.1987*, Septiembre.
- (43) Nakajima A. And Sakaguchi T. *Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms. App. Microb. Biotech.* **1986**, 24, 59.
- (44) Norris P. R. And Kelly, D. P. *Accumulation of Cadmium and Cobalt by Saccharomyces cerevisiae. J. Gen. Microb.* **1997**, 99, 317.
- (45) Tsezos M. And B. Volesky. *Biosorption of Uranium and Thorium. Biotech. & Bioeng.*, **1981**, 25, 583.
- (46) Darnall D. W., Greene B. *Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algal Biomass. Environ. Sci. Tech.* **1986**, 20, 206.
- (47) Costa A. C., Gonçalves M. *Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica. Metalurgia & Materiais.* **1995**, 51(446), 872- 877.
- (48) Gaballah I., Goy D. Kilbertus. *Decontamination of Synthetic Solutions Containing Copper Ions Using Modified Bark. In: Proc. 122<sup>nd</sup> TMS Annual Meeting & Exhibition. Denver,USA, 1993*, Febrero, 57-70

- (49) Hang A., Smidsrod O. *Selectivity of Some Anionic Polymers for Divalent Metal Ions. Acta Chem. Scand.* **1970**, 24(3), 843-854.
- (50) Jang L., Brand W. *Feasibility of Using Alginate to Adsorb Dissolved Copper from Aqueous Media. Environ. Progress.* **1990**, 9(4), 269-274.

## X. APÉNDICE

## Anexo 1

### PROCESO DE LINEARIZACIÓN

Los parámetros de equilibrio se muestran en las tablas N° 4 al 6 para cada biomasa tratada y utilizada, dichas linearizaciones y ajuste del proceso se visualizan en las figuras del N° 4 al 6.

Tabla N° 1: Proceso de linearización para biomasa tratada de “cáscara de *citrus sinensis*”.

$C_o$	$q_{prom}$	Langmuir		Freundlich	
		$C_{eq}$	$C_{eq}/q$	$\log C_{eq}$	$\log q$
19,200	7,599	4,003	0,527	0,602	0,881
36,100	11,298	13,504	1,195	1,130	1,053
51,700	17,503	22,696	1,297	1,356	1,243
85,100	23,300	38,501	1,652	1,585	1,367
92,600	24,952	42,608	1,708	1,629	1,397
112,100	26,300	59,500	2,262	1,775	1,420



Tabla N° 2: Proceso de linearización ,

<b>LANGMUIR</b>	
Ecuación de la Isoterma	$C/q = 0,0277C + 0,6053$
$R^2$	0,9455
Pendiente ( $1/q_{max}$ )	0,0277
Intercepto ( $1/q_{max}b$ )	0,6053
$q_{max}$	36,1011
b	0,0458

<b>FREUNDLICH</b>	
Ecuación de la Isoterma	$\log q = 0,4988 \log C_{eq} + 0,5554$
$R^2$	0,9708
Pendiente ( $1/n$ )	0,4988
Intercepto ( $\log K_f$ )	0,5554
$K_f$	3,5925
n	2,0050

Tabla N° 3: Proceso de linearización para biomasa tratada de "cáscara de *citrus limonim*".

$C_o$	$q_{prom}$	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
		$C_{eq}$	$C_{eq}/q$	$\log C_{eq}$	$\log q$
19,200	9,003	1,195	0,133	0,077	0,954
36,100	17,049	2,004	0,118	0,302	1,232
51,700	25,753	6,195	0,241	0,792	1,411
85,100	34,750	15,600	0,449	1,193	1,541
92,600	36,899	18,803	0,510	1,274	1,567
112,100	41,353	29,396	0,711	1,468	1,617

Tabla N° 4: Proceso de linearización

<b>LANGMUIR</b>	
Ecuación de la Isoterma	$C/q = 0,0213C + 0,1010$
$R^2$	0,9986
Pendiente ( $1/q_{max}$ )	0,0213
Intercepto ( $1/q_{max}b$ )	0,1010
$q_{max}$	47,0436
b	0,2104

<b>FREUNDLICH</b>	
Ecuación de la Isoterma	$\log q = 0,4364 \log C_{eq} + 1,0156$
$R^2$	0,9377
Pendiente ( $1/n$ )	0,4364
Intercepto ( $\log K_f$ )	1,0156
$K_f$	10,3657
n	2,2915

Tabla N° 5: Proceso de linearización del equilibrio para biomasa tratada de "opuntia ficus"

$C_o$	$q_{prom}$	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>	
		$C_{eq}$	$C_{eq}/q$	$\log C_{eq}$	$\log q$
19,200	7,850	3,500	0,4459	0,5441	0,8944
36,100	13,299	9,502	0,7145	0,9778	1,1238
57,700	19,798	18,104	0,9144	1,2578	1,2966
85,100	27,549	30,002	1,0890	1,4772	1,4074
92,600	29,301	34,000	1,1604	1,5315	1,4669
112,100	31,402	49,296	1,5698	1,6928	1,4970

Tabla N° 4: Proceso de linearización

<b>LANGMUIR</b>	
Ecuación de la Isoterma	$C/q = 0,0226C + 0,4385$
$R^2$	0,9836
Pendiente ( $1/q_{max}$ )	0,0226
Intercepto ( $1/q_{max}b$ )	0,4385
$q_{max}$	44,2567
b	0,0515

<b>FREUNDLICH</b>	
Ecuación de la Isoterma	$\log q = 0.5473 \log C_{eq} + 0.5987$
$R^2$	0,9847
Pendiente ( $1/n$ )	0,5473
Intercepto ( $\log K_f$ )	0,5987
$K_f$	3,9692
n	1,8272

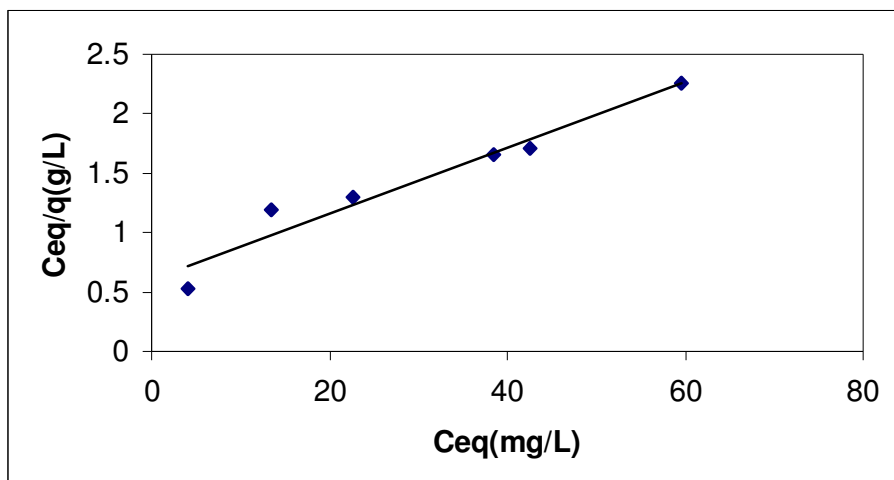


Fig. N° 1. Forma lineal de la Isoterma de Langmuir por biomasa tratada de cáscara *citrus sinensis*.

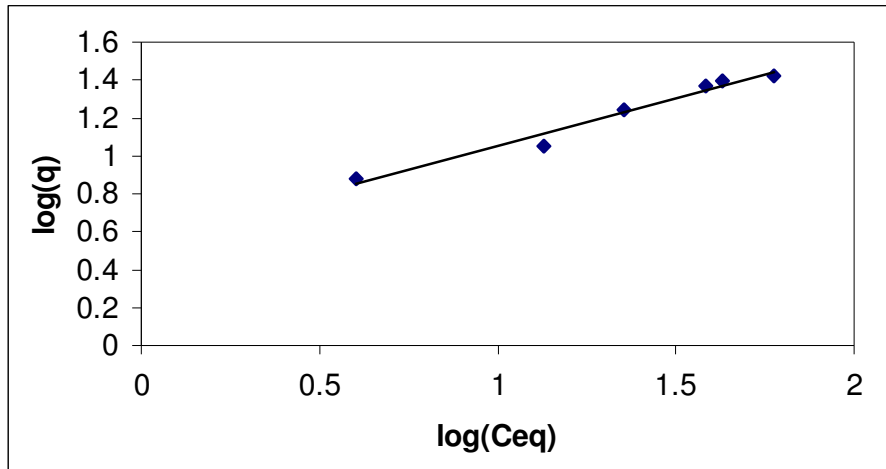


Fig. N°2. Forma lineal de la Isotherma de Freundlich a escala logarítmica por biomasa tratada de cáscara *citrus sinensis*

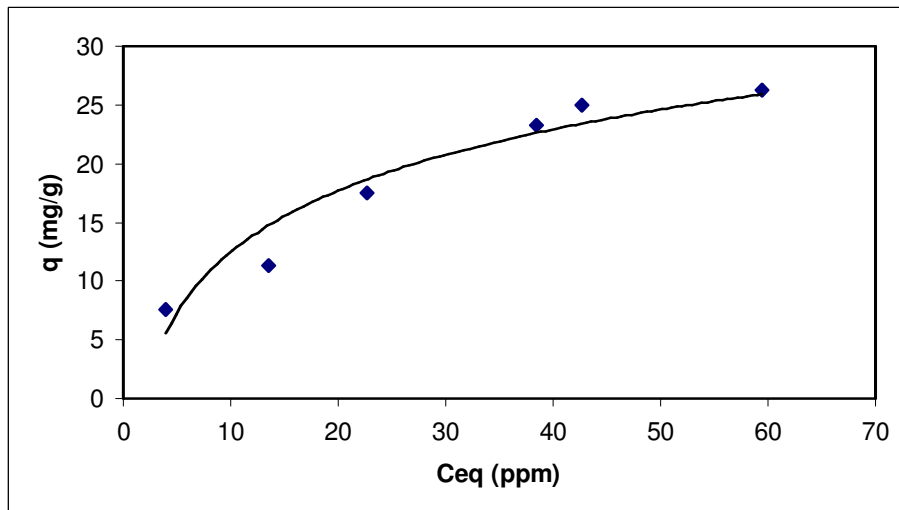


Fig. N°3. Ajuste del proceso de biosorción de Cu (II) por biomasa tratada de cáscara *citrus sinensis* a la Isotherma de Langmuir.

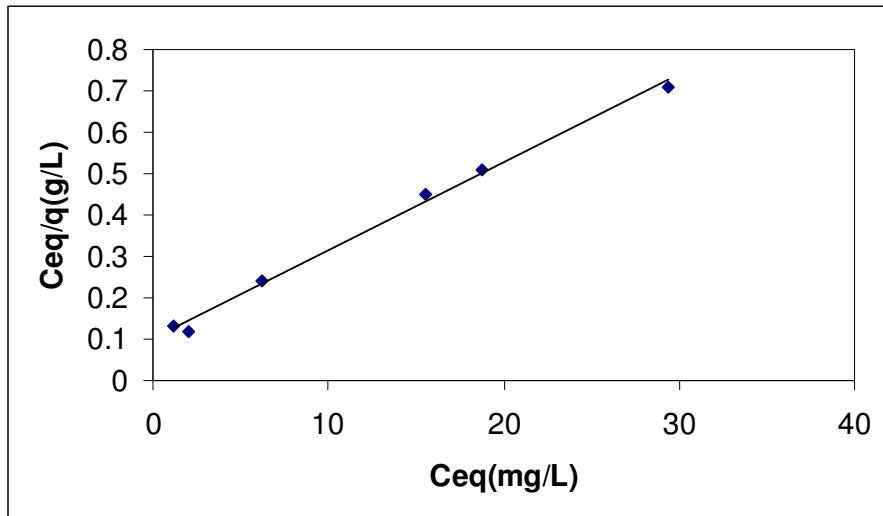


Fig. N° 4. Forma lineal de la Isotherma de Langmuir por biomasa tratada de cáscara *citrus limonium*

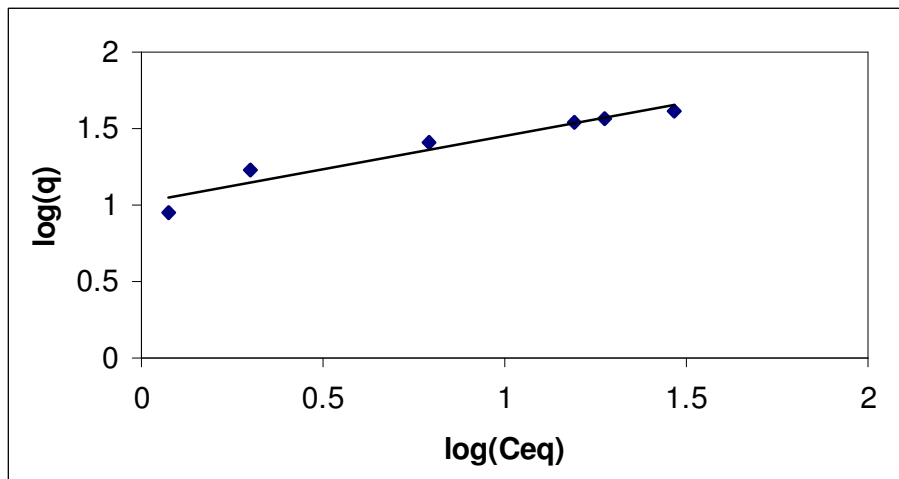


Fig. N° 5. Forma lineal de la Isotherma de Freundlich a escala logarítmica por biomasa tratada de cáscara *citrus limonium*

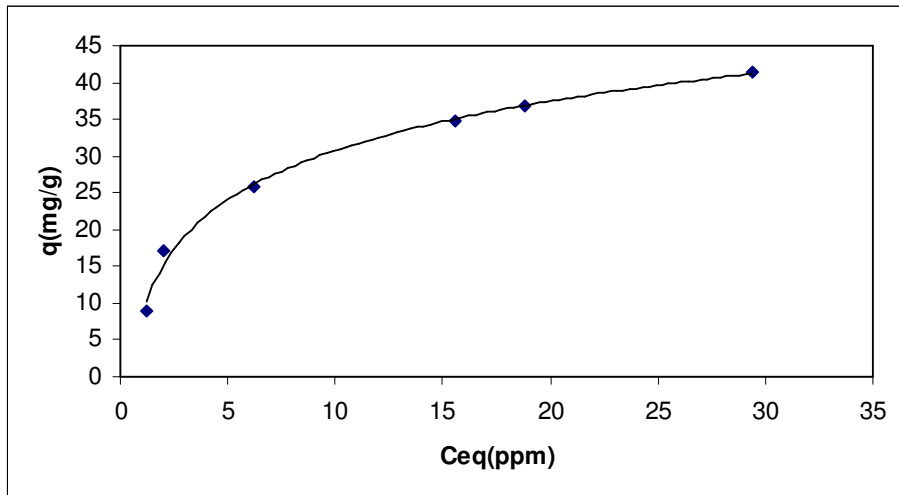


Fig. N°6. Ajuste del proceso de biosorción de Cu (II) por biomasa tratada de cáscara *citrus limonium* a la Isoterma de Langmuir.

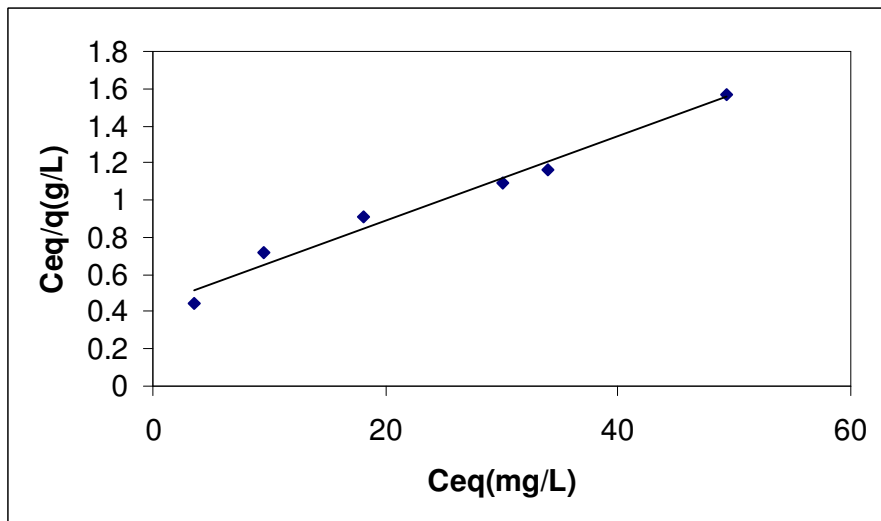


Fig. N°7. Forma lineal de la Isoterma de Langmuir por biomasa tratada de *opuntia ficus*.

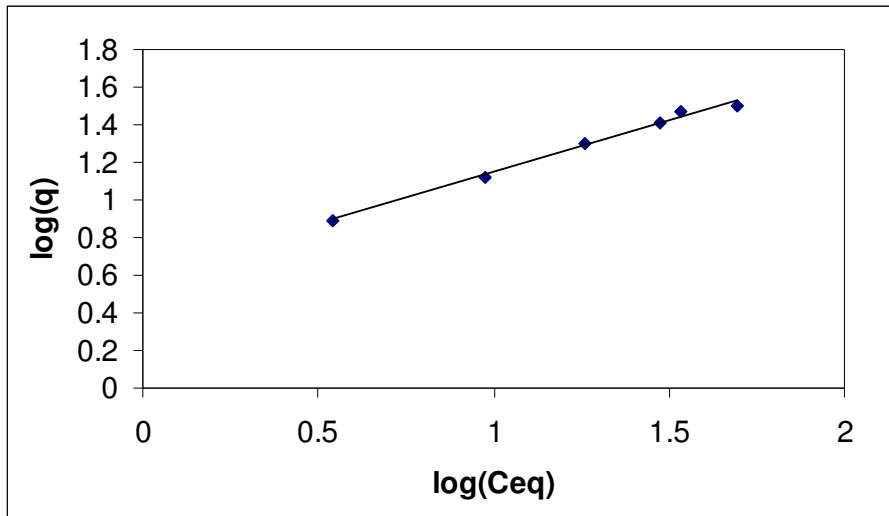


Fig. N° 8. Linearización de la Isotherma de Freundlich a escala logarítmica por biomasa tratada de *opuntia ficus*.

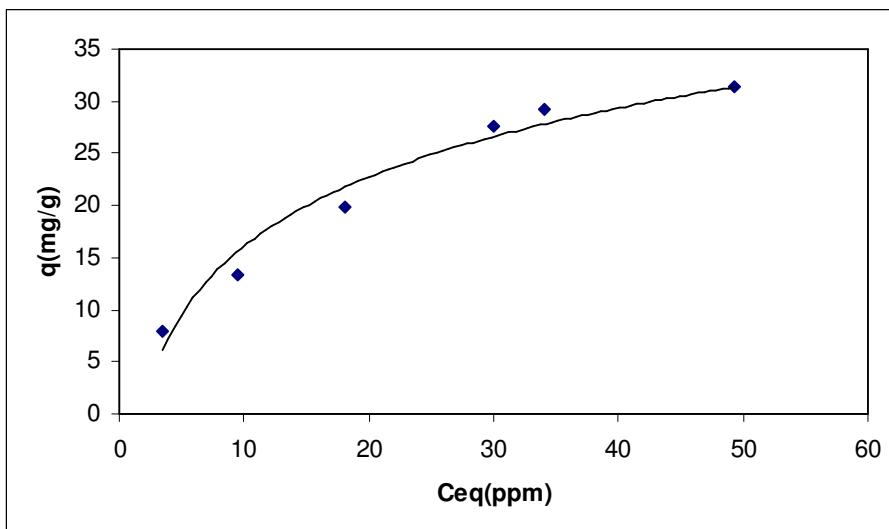


Fig. N° 9. Ajuste del proceso de biosorción de Cu (II) por biomasa tratada de *opuntia ficus* a la Isotherma de Langmuir.

## Anexo 2

### Capacidad máxima de biosorción de Cu (II) reportado por algunos biosorbentes

Tipo de Biomasa	Clase de Biomasa	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Referencia
<i>Bacillus subtilis</i>	biosorbente	152	<b>(3)</b>
<i>Sargassa</i>	Alga parda	140	
<i>Candida tropicalis</i>	levadura	80	
<i>fungal</i>	biosorbente	76	
<i>Bacillus licheniformis</i>	bacterias	32	
<i>Clasdosporium resinae</i>	hongo	18	
<i>Rhizopus arrhizus</i>	hongo	16	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	levadura	17-40	
<i>Pichia guilliermondii</i>	levadura	11	
<i>Scenedesmus obliquus</i>	alga de agua dulce	10	
<i>Penicillium chrysogenum</i>	hongo	9	
<i>Streptomyces noursei</i>	bacteria	5	
<i>Bacillus</i>	bacteria	5	
<i>Penicillium spinulosum</i>	hongo	0.4-2	
<i>Aspergillus niger</i>	hongo	1.7	
<i>Trichoderma viride</i>	hongo	1.2	
<i>Cáscara citrus sinensis ( naranja)</i>	biosorbente	36	<b>Presente Tesis</b>
<i>Cáscara citrus limonium ( limón)</i>	biosorbente	47	
<i>opuntia ficus (palmeta de nopal)</i>	biosorbente	44	



### Anexo 3

#### Análisis de Cobre (II) en las muestras.

La concentración de Cu (II) en las muestras se determinó por la Técnica de Absorción Atómica.

Condiciones Instrumentales para el análisis de Cu (II) por Absorción Atómica:

Se usa corrección de fondo (background)

Lámpara de cátodo hueco de cobre

Longitud de onda = 324,8 nm

Combustible = Acetileno (Presión =  $0,35 \times 10^6$  Pa )

Oxidante = Aire comprimido (Presión =  $0,35 \times 10^6$  Pa)

Slit = 0,50 nm

Medida de señal = Absorbancia

Desviación estándar = 0,000295

Limite de Detección = 0,03 ppm

Limite de Cuantificación = 0,1 ppm

$$Abs = 0.0282643Conc + -0.000135712$$

$$r = 0.9999$$

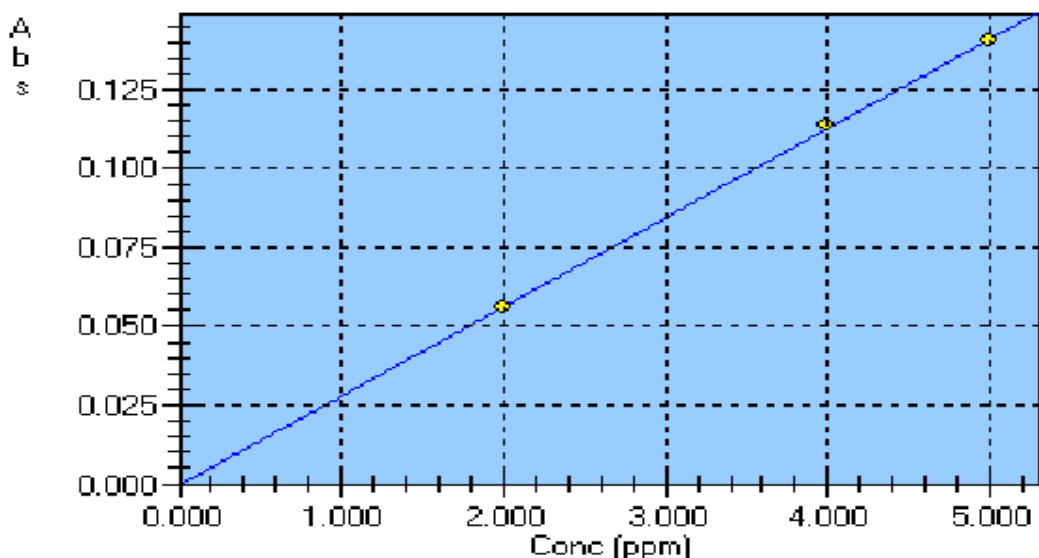


Fig. 1. Curva de Calibración del Cu (II)

### **Determinación de la concentración de las muestras:**

De la tabla 1 (anexo 1), se tiene  $C_o = 19,200$  ppm, el cuál fue determinado de la siguiente manera:

La muestra de Cobre (II) preparada fue de 20,000 ppm para obtener su concentración exacta se midió por absorción atómica; la curva de calibración preparada tiene un rango de 0 – 5,00 ppm, para lo cual se debe hacer una dilución y obtener la concentración requerida.

La dilución de esta muestra se realizó, llevando 1 mL de dicha muestra a una fiola de 5 mL enrasada con agua desionizada, por lo tanto el factor de dilución (f) es 5.

Lectura del equipo:  $A = 0,1087$

De la curva de calibración:  $A = 0,0282643 \text{Concnetración} + 0,001357$

Se obtiene la concentración = 3,84 ppm

Y para el resultado final se aplica la siguiente fórmula:

$$Cu \text{ (ppm)} = L.f$$

L: Lectura que reporta el equipo = 3,84ppm

f : factor de dilución = 5

$$Cu \text{ (ppm)} = 3,84 \text{ ppm (5)}$$

$$Cu \text{ (ppm)} = 19, 200 \text{ ppm}$$

De igual modo para las demás muestras.