



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“EFECTO DEL pH EN LA BIOSORCIÓN DE METALES  
PESADOS ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) EN SOLUCION ACUOSA  
MEDIANTE LOS XANTATOS SINTETIZADOS A PARTIR DE  
DESECHOS DE CÁSCARA DE NARANJA”**

**TESIS**

PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

Cinthia Elizabeth Mondragón Rivera

Director De Tesis:

Dr. Daniel Díaz Bandera

Co-Asesor De Tesis:

Dr. Armando Ramírez Serrano

**El apoyo a este trabajo fue otorgado por la Subsecretaria de Educación Pública SEP  
con número de folio DSA/103.5/16/10569**

## **DEDICATORIA**

Dedico este gran y último esfuerzo a mis padres y hermanos por su apoyo durante todo este tiempo, por no perder la fe en mí, por saberme guiar y orientar cuando el camino no era tan claro, por sus consejos, por su paciencia, por sus palabras de aliento y por todo su amor para poder conseguir esta noble y maravillosa meta.

A todos mis maestros por brindarme las herramientas y conocimientos necesarios durante mi carrera, por todas sus enseñanzas y por todos aquellos desafíos que me ayudaron a ser una mejor persona y lograr así, conseguir este hermoso sueño.

A mis amigos por todo su apoyo y su cariño durante estos 5 años, por todas las experiencias que compartimos llevando este camino.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma del Estado de México y en especial a la Facultad de Química por la oportunidad de realizar mis estudios universitarios.

A mis padres por brindarme todo su apoyo, cariño y sobre todo los recursos necesarios para cursar mi carrera profesional.

Al Dr. Armando Ramírez y al Dr. Daniel Díaz Bandera por todo su tiempo, ayuda y esfuerzo para sacar adelante esta investigación.

Al Dr. Jorge Ramírez García por su invaluable apoyo y comprensión para sacar adelante las técnicas analíticas.

Al Dr. Daniel Arizmendi Coterio por su asesoría en el armado del diseño de experimento de esta investigación.

A mi tutor el M. en C. José Francisco Barrera Pichardo por todas sus enseñanzas y sabios consejos, por ser mi guía durante la carrera.

A la M. en C. A. Ma. Magdalena García Fabila y a la laboratorista Ruth Georgina Salinas Gómez por todas las facilidades brindadas para llevar a cabo las pruebas de Espectroscopia de Absorción Atómica en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Química de la UAEMéx.

A la M en C. M. en C. Lizbeth Triana Cruz por realizar el análisis de las muestras de este proyecto por Espectroscopia Infrarroja y al Dr. Raúl Alberto Morales Luckie por su apoyo durante la gestión de estos en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UNAM-UAEMéx.

Al laboratorista del Laboratorio de Toxicología Ambiental y Alimentaria de la Facultad de Química de la UAEMéx, Saúl Morales Valenzuela por toda su ayuda, al brindarme el equipo y material necesario para realizar esta investigación.

## INDICE GENERAL

Dedicatorias	III
Agradecimientos	IV
Índice General	V
índice de Figuras	XI
Índice de Tablas	XIV
Resumen	XV
Introducción	XVI
1. Antecedentes	1
1.1 Contaminación del Agua	2
1.2 Contaminación por Metales Pesados	3
1.3 Metales Pesados	3
1.3.1 Cadmio	4
1.3.2 Cobre	4
1.3.3 Plomo	5
1.4 Legislación Mexicana aplicable a Metales Pesados	6
1.4.1 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales	6
1.4.2 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal	7
1.4.3 Límites Máximos Permisibles de Metales Pesados en Instalaciones de Agua Potable	8
1.4.4 Límites Máximos Permisibles de Calidad para Agua de Uso y Consumo Humano	9
1.4.5 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en Lodos y Biosólidos	10
1.5 Tratamientos Convencionales para eliminación de Metales Pesados del Agua	10
1.5.1 Procesos Electroquímicos	10
1.5.2 Osmosis Inversa	11
1.5.3 Intercambio Iónico	11
1.5.4 Precipitación Química	11
1.5.5 Tecnología de Membranas	11
1.5.6 Adsorción	11
1.6 Biosorción	11

1.6.1	Biosorbentes	12
1.6.2	Sorbatos	13
1.6.3	Caracterización del Biosorbente	14
1.7	Mecanismos de Biosorción	15
1.7.1	Mecanismos dependientes de un Metabolismo	15
1.7.1.1	Transporte a través de la Membrana Celular	15
1.7.1.2	Precipitación	16
1.7.2	Mecanismos no dependientes de un Metabolismo	16
1.7.2.1	Adsorción Física	16
1.7.2.2	Complejación	16
1.7.2.3	Intercambio Iónico	16
1.7.3	Mecanismo de Biosorción propuesto para la remoción de metales pesados por Cáscara de Naranja Xantada	16
1.8	Modelos Teóricos	18
1.8.1	Equilibrios de Adsorción	18
1.8.2	Cinética del Proceso de Biosorción	18
1.8.3	Isotermas de Adsorción	19
1.8.2.1	Isoterma de Langmuir	20
1.8.2.2	Isoterma de Freundlich	21
1.9	Variables que afectan la biosorción	22
1.9.1	pH de la Solución	22
1.9.2	Resistencia Iónica de la Solución	22
1.9.3	Concentración Inicial de Contaminante	23
1.9.4	Dosificación del Biosorbente	23
1.9.5	Naturaleza Biosorbente y Disponibilidad de Sitios de Unión	23
1.9.6	Temperatura	23
1.9.7	Aumento de la Velocidad de Agitación	23
1.9.8	Otros Efectos de los Contaminantes	23
1.10	Reutilización de Desechos Agroindustriales en México	24
1.10.1	Alternativas de Valorización para los Residuos Agroindustriales	26
1.10.2	Criterios de Selección de Residuos con Fines de Aprovechamiento	26
1.10.3	Evaluación del Impacto de los Residuos y Desechos Agroindustriales en su Proceso de Desintegración Natural en el Suelo	26

1.11	Utilización de la Cáscara de Naranja como Residuo Agroindustrial para la generación de un Biosorbente	27
1.11.1	Naranja (Citrus Sinensis L.)	27
1.11.2	Constitución de un Naranjo (Citrus Sinensis L.)	28
1.11.3	Composición Física de la Naranja	28
1.11.4	Composición Química de la Naranja	29
1.11.4.1	Celulosa	29
1.11.4.2	Hemicelulosa	30
1.11.4.3	Lignina	30
1.11.4.4	Pectina	31
1.11.4.5	Composición Química Porcentual de la Cáscara de Naranja	32
1.12	Cultivo de la Naranja en México	32
1.13	Reacción de Xantación	36
1.13.1	Mecanismo de Reacción de Xantación	37
1.14	Regeneración del Biosorbente	38
1.15	Diseño de Experimento y Técnicas de Caracterización	39
1.15.1	Modelo de Box Behnken	39
1.15.2	Espectroscopia de Absorción Atómica	40
1.15.2.1	Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica	40
1.15.3	Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo	42
2.	Hipótesis y Objetivos	45
2.1	Hipótesis	46
2.2	Objetivos	47
2.2.1	Objetivo General	47
2.2.2	Objetivos Específicos	47
3.	Metodología	48
3.1	Utilización Previa del Material Biosorbente	49
3.1.1	Acondicionamiento del Material Biosorbente	49
3.1.2	Diseño Experimental	50
3.1.3	Modificación de los residuos de Cáscara de Naranja por medio de la Reacción de Xantación con Disulfuro de Carbono (CS <sub>2</sub> )	51
3.2	Materiales, Reactivos y Equipos	52
3.2.1	Materiales	52
3.2.2	Reactivos	53

3.2.3	Equipo	53
3.2.4	Equipo de Protección Personal	53
3.3	Preparación de Soluciones [M <sup>2+</sup> ]	53
3.4	Ajuste de pH de las muestras [M <sup>2+</sup> ]	54
3.5	Experimentos de Biosorción	55
3.5.1	Experimento de Biosorción Pruebas Simples	55
3.5.2	Experimento de Biosorción para Pruebas Mixtas en base al Modelo de Box Behnken	55
3.6	Experimento para obtener las Cinéticas de Adsorción en Pruebas Simples	55
3.7	Caracterización de las Muestras por Técnicas Analíticas	56
3.7.1	Análisis de muestras por Espectroscopia Infrarroja	56
3.7.2	Acondicionamiento de muestras para Espectroscopia de Absorción Atómica	57
3.7.3	Análisis de muestras por Espectroscopia de Absorción Atómica	57
3.8	Experimento de Regeneración del Biosorbente	57
3.8.1	Regeneración del Biosorbente de Experimentos Simples	57
3.8.2	Regeneración del Biosorbente para Experimentos Mixtos	58
4.	Resultados y Discusión de Resultados	60
4.1	Resultados del Espectro FTIR	61
4.1.1	Espectro FTIR para Cáscara de Naranja Nativa	61
4.1.2	Espectro FTIR para Cáscara de Naranja Xantada	62
4.1.3	Comparativo de los resultados del espectro FTIR del biosorbente particulado de Cáscaras de Naranja sin tratamiento y Xantada	63
4.2	Diagramas de Distribución de Especies para los metales pesados en solución	64
4.2.1	Diagrama de Distribución de Especies Cd <sup>2+</sup>	64
4.2.2	Diagrama de Distribución de Especies Pb <sup>2+</sup>	65
4.2.3	Diagrama de Distribución de Especies Cu <sup>2+</sup>	66
4.3	Resultados de Experimento de Biosorción Pruebas Simples	67
4.3.1	Disminución de la Concentración en Función de la Solución del [M <sup>2+</sup> ]	67
4.3.2	Porcentaje de Remoción del [M <sup>2+</sup> ] en la Biosorción Pruebas Simples	68
4.4	Resultados del Experimento de Biosorción Pruebas Mixtas	68
4.4.1	Comportamiento de Biosorción del Plomo en Soluciones Mixtas	69
4.4.2	Comportamiento de Biosorción del Cadmio en Soluciones Mixtas	71
4.4.3	Comportamiento de Biosorción del Cobre en Soluciones Mixtas	74
4.4.4	Porcentaje de Remoción en Biosorción de Mezclas	77
4.5	Resultados de los Experimentos de Biosorción para determinar la Cinética de Adsorción	78

4.5.1	Aumento en la Concentración de Cd <sup>2+</sup> sobre la Superficie del Biosorbente	79
4.5.2	Porcentaje de Remoción del Cd <sup>2+</sup> en Solución Acuosa	79
4.5.3	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Cd <sup>2+</sup>	80
4.5.4	Isoterma de Langmuir del Cd <sup>2+</sup>	81
4.5.5	Aumento en la Concentración de Pb <sup>2+</sup> sobre la Superficie del Biosorbente	81
4.5.6	Porcentaje de Remoción del Pb <sup>2+</sup> en Solución Acuosa	82
4.5.7	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Pb <sup>2+</sup>	82
4.5.8	Isoterma de Langmuir del Pb <sup>2+</sup>	83
4.5.9	Aumento en la Concentración de Cu <sup>2+</sup> sobre la Superficie del Biosorbente	84
4.5.10	Porcentaje de Remoción del Cu <sup>2+</sup> en Solución Acuosa	85
4.5.11	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Cu <sup>2+</sup>	85
4.5.12	Isoterma de Langmuir del Cu <sup>2+</sup>	86
4.6	Resultados de los Experimentos de Regeneración del Biosorbente para Muestras Simples	87
4.6.1	Disminución de la Concentración del Cd <sup>2+</sup> en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado	87
4.6.2	Porcentaje de Remoción del Cd <sup>2+</sup> Regenerado en Solución Acuosa	88
4.6.3	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Cd <sup>2+</sup> Regenerado	88
4.6.4	Isoterma de Langmuir del Cd <sup>2+</sup> Regenerado	89
4.6.5	Disminución de la Concentración del Pb <sup>2+</sup> en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado	90
4.6.6	Porcentaje de Remoción del Pb <sup>2+</sup> Regenerado en Solución Acuosa	91
4.6.7	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Pb <sup>2+</sup> Regenerado	91
4.6.8	Isoterma de Langmuir del Pb <sup>2+</sup> Regenerado	92
4.6.9	Disminución de la Concentración del Cu <sup>2+</sup> en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado	93
4.6.10	Porcentaje de Remoción del Cu <sup>2+</sup> Regenerado en Solución Acuosa	94
4.6.11	Cinéticas de Velocidad de Adsorción del Cu <sup>2+</sup> Regenerado	94
4.6.12	Isoterma de Langmuir del Cu <sup>2+</sup> Regenerado	95
4.7	Resultados del Experimentos de Regeneración del Biosorbente para Muestras Mixtas	96
5.	Conclusiones y Recomendaciones	97
5.1	Conclusiones	98
5.2	Recomendaciones	100
6.	Referencias Bibliográficas y Electrónicas	101
7.	Anexos	108

7.1	Análisis de superficie de respuesta para la remoción de cadmio derivado del modelo de Box Behnken	108
7.2	Análisis de superficie de respuesta para la remoción de plomo derivado del modelo de Box Behnken	110
7.3	Análisis de superficie de respuesta para la remoción de cobre derivado del modelo de Box Behnken	112

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Mecanismo propuesto para la biosorción del $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$	17
Figura 1.2 Residuos Agroindustriales de Cáscara de Naranja	25
Figura 1.3 Árbol de Naranja	28
Figura 1.4 Sección media de una naranja (Citrus). Indicando su morfología y principales componentes químicos. (Elaboración propia).	29
Figura 1.5 Estructura Química de la Celulosa	30
Figura 1.6 Estructura Química de la Hemicelulosa	30
Figura 1.7 Estructura Química de la Lignina	31
Figura 1.8 Estructura Química de la Pectina	32
Figura 1.9 Regiones de México Propicias para el Cultivo de la Naranja	33
Figura 1.10 Principales Países Productores a Nivel Mundial del Cultivo de Naranja	34
Figura 1.11 Principales Estados Productores del Cultivo de Naranja en México	34
Figura 1.12 Volumen de Producción Nacional del Cultivo de Naranja	35
Figura 1.13 Mercado Internacional de la Naranja Mexicana	36
Figura 1.14 Grupo Funcional Xantato	36
Figura 1.15 Reacción de Chugaev	37
Figura 1.16 Mecanismo de reacción de Xantación	37
Figura 1.17 Diagrama de Funcionamiento de un EAA	41
Figura 1.18 Regiones del Infrarrojo	42
Figura 1.19 Tipos de Vibraciones generadas en el IR	43
Figura 1.20 Diagrama del Funcionamiento de un FTIR	44
Figura 3.1 Acondicionamiento de la Cáscara de Naranja	49
Figura 3.2 Reacción de Xantación aplicada a la Cáscara de Naranja	52
Figura 3.3 Proceso Experimental de Cinéticas de Adsorción en Pruebas Simples	56
Figura 3.4 FTIR modelo Tensor 27, Bruker con una fuente MIR	56
Figura 3.5 Espectrómetro de Absorción Atómica modelo PU 9100X	57
Figura 3.6 Proceso Experimental de Regeneración del Biosorbente en Pruebas Simples	57
Figura 4.1 IR Cáscara de Naranja sin modificar (nativa).	61
Figura 4.2 IR Cáscara de Naranja Xantada	62
Figura 4.3. IR Cáscara de Naranja CN y CNX	63
Figura 4.4 Diagrama de Distribución de Especie del cadmio	65
Figura 4.5 Diagrama de Distribución de Especie del plomo	65

Figura 4.6 Precipitados de plomo y cadmio a pH 7	66
Figura 4.7 Diagrama de Distribución de Especie del cobre	66
Figura 4.8 Concentración de $[M^{2+}]$ después del tiempo de quelación a diferentes pH's	67
Figura 4.9 Porcentaje de Remoción del $[M^{2+}]$ después del tiempo de biosorción a diferentes pH's	68
Figura 4.10 Predicción del Modelo de Box Behnken para el $Pb^{2+}$ en Mezclas a diferentes pH's	69
Figura 4.11 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 1	70
Figura 4.12 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 3	70
Figura 4.13 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 7	71
Figura 4.14 Predicción del Modelo de Box Behnken para el $Cd^{2+}$ en Mezclas a diferentes pH's	72
Figura 4.15 Análisis de remoción del cadmio en mezclas a pH 1	73
Figura 4.16 Análisis de remoción del cadmio mezclas a pH 3	73
Figura 4.17 Análisis de remoción del cadmio en mezclas a pH 7	74
Figura 4.18 Predicción del Modelo de Box Behnken para el $Cu^{2+}$ en Mezclas a diferentes pH's	75
Figura 4.19 Análisis de remoción del cobre en mezclas a pH 1	76
Figura 4.20 Análisis de remoción del cobre mezclas a pH 3	76
Figura 4.21 Análisis de remoción del cobre en mezclas a pH 7	77
Figura 4.22 Concentración de $Cd^{2+}$ sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's	79
Figura 4.23 Remoción del $Cd^{2+}$ después del tiempo de biosorción a diferentes pH's	79
Figura 4.24 Cinética de Adsorción del $Cd^{2+}$ a diferentes pH's	80
Figura 4.25 Isoterma de Langmuir $Cd^{2+}$ a diferentes pH's	81
Figura 4.26 Concentración de $Pb^{2+}$ sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's	82
Figura 4.27 Remoción del $Pb^{2+}$ después del tiempo de biosorción a diferentes pH's	82
Figura 4.28 Cinética de Adsorción del $Pb^{2+}$ a diferentes pH's	83
Figura 4.29 Isoterma de Langmuir $Pb^{2+}$ a diferentes pH's	84
Figura 4.30 Concentración de $Pb^{2+}$ sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's	84
Figura 4.31 Remoción del $Cu^{2+}$ después del tiempo de biosorción a diferentes pH's	85
Figura 4.32 Cinética de Adsorción del $Cu^{2+}$ a diferentes pH's	86
Figura 4.33 Isoterma de Langmuir $Cu^{2+}$ a diferentes pH's	86
Figura 4.34 $Cd^{2+}$ Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) $Cd^{2+}$ Biosorbido Regenerado en función de la disminución de la concentración de la especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7	87
Figura 4.35 Remoción del $Cd^{2+}$ Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) $Cd^{2+}$ Biosorbido Regenerado después del tiempo de biosorción a pH 7	88

Figura 4.36 Cinética de Adsorción del Cd <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cd <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado a pH 7	89
Figura 4.37 Isoterma de Langmuir del Cd <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cd <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado a pH 7	90
Figura 4.38 Pb <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Pb <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado en función de la disminución de la concentración de la especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7	90
Figura 4.39 Remoción del Pb <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Pb <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado después del tiempo de biosorción a pH 7	91
Figura 4.40 Cinética de Adsorción del Pb <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Pb <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado Cd <sup>2+</sup> a pH 7	92
Figura 4.41 Isoterma de Langmuir del Pb <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Pb <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado a pH 7	93
Figura 4.42 Cu <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cu <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado en función de la disminución de la concentración de la especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7	93
Figura 4.43 Remoción del Cu <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cu <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado después del tiempo de biosorción a pH 7	94
Figura 4.44 Cinética de Adsorción del Cu <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cu <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado a pH 7	95
Figura 4.45 Isoterma de Langmuir del Cu <sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Cu <sup>2+</sup> Biosorbido Regenerado a pH 7	95

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996	7
Tabla 1.2 Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996	8
Tabla 1.3 Norma Oficial Mexicana NOM-001-CONAGUA-2011	8
Tabla 1.4 Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994	9
Tabla 1.5 Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002	10
Tabla 1.6 Tipos de Biomasa que han sido utilizados para la preparación de Biosorbentes	13
Tabla 1.7 Grupos Funcionales que Intervienen en la Biosorción	14
Tabla 1.8 Composición química Porcentual de la Cáscara de Naranja	32
Tabla 1.9 Principales Productores de Naranja a Nivel Mundial	33
Tabla 1.10 Principales Estados Productores de Naranja en México	34
Tabla 1.11 Volumen de la Producción Nacional del Cultivo de Naranja	35
Tabla 1.12 Métodos de Regeneración de los Biosorbentes	39
Tabla 3.1 Factores Experimentales utilizados para crear el Modelo de Box Behnken	50
Tabla 3.2. Diseño experimental modelo de Box Behnken	51
Tabla 3.3 Muestras de Experimento de Quelación Mixto, seleccionadas para regenerarse.	58
Tabla 4.1 Resultados de Biosorción bajo las mismas condiciones experimentales	67
Tabla 4.2 Principales resultados de experimentos mixtos, bajo el modelo de Box Behnken	78
Tabla 4.3 Resultados Cinéticos del cadmio Pruebas Simples	80
Tabla 4.4 Capacidades de Adsorción Máximas para el $Cd^{2+}$	81
Tabla 4.5 Resultados Cinéticos del plomo Pruebas Simples	83
Tabla 4.6 Capacidades de Adsorción Máximas para el $Pb^{2+}$	84
Tabla 4.7 Resultados Cinéticos del cobre Pruebas Simples	85
Tabla 4.8 Capacidades de Adsorción Máximas para el $Cu^{2+}$	87
Tabla 4.9 Datos Cinéticos del cadmio en la Regeneración del Biosorbente	88
Tabla 4.10 Capacidades de adsorción máximas del $Cd^{2+}$ Biosorbido <sup>-</sup> (CNXBio) vs (CNXRBio) $Cd^{2+}$ Regenerado Biosorbido a pH 7	90
Tabla 4.11 Datos Cinéticos del plomo en la Regeneración del Biosorbente	92
Tabla 4.12 Capacidades de adsorción máximas del $Pb^{2+}$ Biosorbido <sup>-</sup> (CNXBio) vs (CNXRBio) $Pb^{2+}$ Regenerado Biosorbido a pH 7	93
Tabla 4.13 Datos Cinéticos del cobre en la Regeneración del Biosorbente	94
Tabla 4.14 Capacidades de adsorción máximas del $Cu^{2+}$ Biosorbido <sup>-</sup> (CNXBio) vs (CNXRBio) $Cu^{2+}$ Regenerado Biosorbido a pH 7	96
Tabla 4.15 Comparativo de Porcentaje de Remoción obtenido entre CNXMet y CNXReg para las Especies Metálicas	96

## RESUMEN DEL PROYECTO

En el presente trabajo se realizaron experimentos de remoción de tres metales de prueba en soluciones acuosas en su forma simple y combinada, utilizando un biosorbente generado a partir de residuos agroindustriales de cáscara de naranja, donde se emplean frutos frescos para la extracción de jugos y néctares generando residuos orgánicos, aún útiles para ser transformados en biosorbentes económicos y eficientes para la remoción metales pesados contenidos en soluciones acuosas.

La cáscara de naranja (*Citrus Sinensis L.*) previamente acondicionada, sirvió de soporte para generar material particulado que fue transformado por un proceso de xantación en el cual se modificó su superficie para convertirlo en un material aniónico, con capacidad quelante y adsorbente. Se realizó un diseño experimental donde se determinó el orden, número de muestras a los valores de pH seleccionados (1,3 y 7) a diferentes concentraciones en solución acuosa, para el  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , con ello se realizaron los experimentos de biosorción, bajo agitación constante y temperatura ambiente en lapsos de dos horas.

Las capacidades de remoción de manera general fueron satisfactorias para el plomo se logró el mismo valor que para el no regenerado con un 97.27%, seguido del cobre con 45.58%, su biosorbente regenerado que alcanzó una remoción del 35.18%, que representa el 77.18 % respecto a la primera biosorción realizada y por último el cadmio con un 41.35% de remoción en la primera remoción, el biosorbente regenerado removió un 35.18%, que representa el 85.07% con respecto al biosorbente no regenerado. Las pruebas de regeneración del biosorbente mostraron excelente capacidad mecánica y buena eficiencia complejante.

Las cinéticas de adsorción para los tres iones metálicos  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , corresponden a una cinética de pseudo segundo orden, en la cual se asume que existen dos sitios activos en la cáscara de naranja xantada por donde se biosorben los metales en solución. El modelo de Freundlich de multicapas y superficies heterogéneas, no se ajusta a los experimentos de biosorción presentados. Acorde a la relación con el modelo cinético de pseudo segundo orden, se cumple un ajuste parcial de los resultados a la Isoterma de

Langmuir en todas las pruebas, por lo que se cree que la biosorción se lleva a cabo sobre la superficie de una monocapa.

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más importantes e indispensables para las diversas formas de vida del planeta, la contaminación de este vital líquido puede ser de forma directa o indirecta las causas de dicha contaminación son del tipo físico, químico, biológico, térmico y radiactivo. La contaminación, específicamente por metales pesados, como Hg, Pb, As, Cd, Cr, Sb, que ingresan al medio ambiente, es de origen geogénico o antropogénico, en forma de elementos o compuestos que los contienen, pueden encontrarse disueltos o en suspensión, y a su vez estar presentes en forma orgánica e inorgánica.

La creciente presencia metales pesados en efluentes acuíferos es un problema que no se debe ignorar, ya que no son biodegradables, y si bioacumulables, el uso agrícola de estas aguas facilita su ingreso de los metales pesados a la cadena trófica generando daños graves e irreversibles a la salud del hombre.

En los últimos años se han aplicado diferentes metodologías para la remoción de metales pesados contenidos en diversos cuerpos de agua, como el tratamiento electroquímico, intercambio iónico, filtración con membranas, precipitación química, adsorción en carbón activado, oxidación o reducción, entre otros, la presencia de metales pesados, por su variada naturaleza, resultan difíciles de eliminar, el costo es alto y medianamente eficiente en muchos casos, lo cual ha incentivado el desarrollo de tecnologías integrales, para reutilizar los subproductos agroindustriales, que sirven de sustratos orgánicos para generar biosorbentes económicos.

En el presente trabajo se sintetizaron compuestos complejantes, también conocidos como xantatos en la superficie de la cáscara de naranja *Citrus sinensis L.* con la finalidad de incrementar las fuerzas columbinas a través de la incorporación de grupos funcionales aniónicos capaces de remover metales pesados.

Diversas investigaciones de complejación de metales pesados reportan el análisis de una sola especie de ion metálico en solución, aquí se propone evaluar tres iones metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) en solución a tres valores diferentes de pH (1,3 y 7), de forma individual y ,combinada que es como comúnmente se encuentran en las diversas aguas residuales, por lo que resulta conveniente para el estudio del efecto de los iones combinados y su biosorción con los xantatos generados a través del primer paso de la reacción de Chugaev en la cáscara de naranja.

Se determinó la existencia de grupos funcionales con capacidad quelante en la superficie del biosorbente por (FITR), que al interactuar con las variables de estudio tiempo y pH permitieron saber más acerca de la eficiencia del proceso de adsorción del biosorbente, este proceso, se modela e interpreta con las isoterma de Langmuir y Freundlich a su vez se ajusta a una cinética de pseudo-segundo orden con la isoterma de Langmuir .

El efecto del pH fue un factor muy importante la eficiencia de quelación así lo demuestran los valores obtenidos para los metales de prueba en solución simple y mixta.

Las cinéticas de adsorción para los iones metálicos corresponden a una cinética de pseudo segundo orden que asume que el proceso es controlado por medio de quimisorción o adsorción física y a la vez se encuentra relacionado con el modelo de Langmuir donde se tiene en cuenta varias consideraciones, como que se trata de una monocapa y la biosorción se realiza de la misma manera en todos los sitios activos de la superficie, a diferencia del modelo de Freundlich donde se asume una superficie heterogénea, y posibles multicapas, así como la reversibilidad en la biosorción de especies metálicas.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

## 1. ANTECEDENTES

### ***1.1 Contaminación del Agua***

El agua representa uno de los recursos más importantes para la vida en todas sus formas, siendo un factor determinante para el desarrollo económico, político y social del ser humano ya que alrededor de ella se han asentado, crecido y consolidado las metrópolis, debido a este líquido ha favorecido el desarrollo industrial. [CONACYT, 2016].

En México, la distribución geográfica del agua no coincide con la distribución geográfica de la población. El volumen de agua renovable promedio en el país per cápita es de 4,028 metros cúbicos por habitante por año. Sólo el 47.5% de las aguas residuales colectadas recibe tratamiento, y de ese un porcentaje más bajo, cumple con las normas de calidad de las descargas. [Centro Virtual del Agua,2017].

En el país existen 260 sitios clasificados como altamente contaminados, dichos sitios, se localizan principalmente dentro de las cuencas hidrológico-administrativas de Aguas del Valle de México, Balsas, Lerma-Santiago-Pacífico, Pacífico-Sur y Península de Baja California. Algunas de las ciudades con la mayor contaminación en México son Pachuca, en donde el agua se ha contaminado con cianuro por la actividad minera y los restos de los materiales utilizados para esta actividad tienen efectos negativos, para el agua y la salud de la población, Lerma, Estado de México, en donde el río Lerma se ha contaminado por las descargas de aguas residuales industriales, durante su trayecto desde su nacimiento, y por toda la cuenca Lerma-Chapala-Pacífico, un caso más es el de la Ciudad de México, debido a que se abastece de agua limpia de otras cuencas hidrológicas y expide aguas negras hacia la zona del Mezquital.

Los principales agentes contaminantes en las ciudades son los desechos domésticos, PET y otros plásticos, materiales derivados de la actividad industrial, residuos sólidos urbanos, los cuales al depositarse en tiraderos de basura generan lixiviados que, a su vez, se infiltran y contaminan los acuíferos, aceites, entre otros. [CONACYT, 2016]

## **1.2 Contaminación por Metales Pesados**

Los metales pesados, se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos, pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas [Rooney *et al.* 2006; Zhao *et al.* 2006]; pasar a la atmósfera por volatilización y moverse hacia el agua superficial o subterránea [Mancilla, *et. al.*, 2012]. Entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura, los vehículos automotores y el aporte natural en ciertos acuíferos. [Covarrubias y Peña Cabriales, 2017]

No son degradados fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos, los metales pesados se acumulan en los tejidos a través de la cadena alimentaria, la cual tiene a los seres humanos como último destino, en donde se generan daños a la salud. [Tenorio, 2006]

En México, existen reportes de la presencia de metales pesados en ríos, lagos, cultivos, suelos y aire de zonas urbanas, así como en ambientes costeros y marinos, donde se ha detectado la acumulación de metales tóxicos en tejidos de peces y moluscos de consumo humano. [Covarrubias y Peña Cabriales, 2017.] La minería es una de las principales causas de la contaminación ambiental por metales pesados, debido al manejo inadecuado de sus residuos denominados “jales mineros”, lo que ocasiona problemas de contaminación en estados como Zacatecas, San Luis Potosí, Guerrero y Sonora. [Covarrubias y Peña Cabriales, 2017]. Los principales metales contaminantes en México, considerando su toxicidad y abundancia son: Mercurio (Hg), Arsénico (As), Plomo (Pb) y en algunos lugares el Cromo (Cr).

## **1.3 Metales Pesados**

Los metales pesados, son elementos con elevado peso atómico, superior a 25 y una densidad cinco veces mayor a la del agua, es decir, 5 g/mL, excluyendo a los grupos alcalino y alcalino terreo. Aunque algunos son imprescindibles para el desarrollo de las funciones vitales de los organismos, los denominados esenciales como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, V, Sr, en cantidades excesivas son letales, incluso mortales para los seres vivos. [Tenorio,2006]

### **1.3.1 Cadmio**

El cadmio es un elemento químico presente en la tabla periódica con número atómico 48 y cuyo símbolo es Cd. Este metal blanco plateado, brillante, dúctil y blando, representa el  $1,5 \times 10^{-5}\%$  en peso de la corteza terrestre y fue descubierto en 1817 por F. Strohmeyer, es un subproducto en la obtención de zinc, cobre y plomo y se encuentra presente en pequeñas cantidades asociado a minerales de zinc como la esfalerita (ZnS) y de forma propia en minerales como la greenockita (CdS), la otavita (CdCO<sub>3</sub>) y la monteponita (CdO).

Es utilizado en la manufactura de extintores, como componente de soldaduras de hierro, fusibles, como colorante, protección a la corrosión, películas, barras de control del flujo de neutrones en los reactores nucleares, baterías recargables de níquel-cadmio, aleaciones, como catalizador (hidrogenación y síntesis de metano), en la fabricación de esmaltes, en galvanotecnia, fotografía, tintorería y absorbente de H<sub>2</sub>S, entre otros.

Tanto el cadmio como sus compuestos son muy tóxicos, la exposición a polvo de Cadmio no debe exceder de 0,01 mg/m<sup>3</sup> en 8 horas diarias. Los vapores de cadmio provocan la denominada fiebre de vapores del metal cuando hay una exposición prolongada, generalmente desencadena en un edema pulmonar agudo pudiendo producir la muerte por asfixia en un plazo de 3 días. La ingesta de cadmio produce envenenamiento que desarrolla cáncer. Debido a su toxicidad elevada, daña los riñones cuando entra en el organismo y modifica las cantidades de minerales absorbida por los huesos produciendo osteoporosis y osteomalacia.

### **1.3.2 Cobre**

El cobre es un elemento químico presente en la tabla periódica con número atómico 29 y cuyo símbolo es Cu. Es un metal brillante, maleable y dúctil que se caracteriza por alta conductividad (segundo mejor conductor después de la plata) y tonalidad rojiza, representa el  $6 \times 10^{-3}\%$  en peso de la corteza terrestre y se cree fue descubierto hace más de 5000 años. Algunas veces se presenta nativo, además se encuentra en muchos minerales como la cuprita, malaquita, azurita, calcopirita, bornita, atacamita [CuCl<sub>2</sub>.3Cu(OH)2], brochantita [Cu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub>], calcantita [CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O], enargita [Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>], tetraedrita [(Cu<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Fe,Zn,Hg)<sub>3</sub>(Sb, As, Bi)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>], el cobre es un mineral rentable por los elementos que lo acompañan: hierro, níquel, plomo, plata, oro.

Más del 50% del cobre (puro o aleado) se destina a aplicaciones eléctricas o a la electrónica, su elevado precio hace que sea sustituido por materiales más baratos siempre que es posible (aluminio), es base de aleaciones como bronce (cobre y estaño) y latones (cobre y zinc), casi todas las monedas y proyectiles contienen aleaciones de cobre, es utilizado como fungicida en la agricultura y alguicida en la purificación de aguas, se emplea como pigmento de pinturas anticorrosión, como catalizador y para la obtención de vidrios y esmaltes y como abono.

Este micro mineral es necesario en la dieta humana, ya que el hombre necesita diariamente una ingesta de 2 mg. Las funciones del cobre en nuestro organismo son muchas y de gran importancia, como la ayuda en la regulación de reacciones enzimáticas, el transporte de hierro y la producción de ATP, participa de la formación de hemoglobina y varias enzimas y colabora en la degradación de proteínas, lípidos e hidratos de carbono.

También ayuda al cuerpo a asimilar la vitamina C, al mantenimiento de los huesos y el sistema nervioso central. Cuando no existe la cantidad suficiente de cobre en el organismo humano, es posible que surjan ciertas patologías, entre las que se encuentran la osteoporosis, la anemia, la despigmentación (la piel se decolora), las anomalías en el sistema nervioso central (tanto su degeneración como diversas alteraciones), el exceso de canas y la pérdida de minerales.

Es importante señalar que el exceso de cobre puede llegar a ser muy tóxico para el organismo, en una concentración entre 700 y 2100 mg/g. Entre los trastornos que puede causar la toxicidad de este mineral se encuentran los problemas neurológicos, las alteraciones renales y las hepáticas, por esta razón, los trabajadores que se ven expuestos al cobre en sus tareas diarias deben proteger sus cuerpos con equipos especiales y seguir determinadas medidas de prevención.

### **1.3.3 Plomo**

El plomo es el elemento químico de número atómico 82, cuyo símbolo es Pb, y es un sólido metálico, relativamente poco abundante en la corteza terrestre (0.002 %), de color gris, blando, pesado y dúctil, se obtiene generalmente a partir de la galena (PbS), la anglesita (PbSO<sub>4</sub>) y la curocita (PbCO<sub>3</sub>). [Volke-Sepulveda *et al.*, 2005]

Tiene numerosas aplicaciones, como conductos para líquidos (aguas, ácidos, etc.), como antidetonante en naftas, en la obtención de ácido sulfúrico, como base de pinturas y aleaciones y como aislante de radiaciones.

El plomo al ser un catión divalente se une de manera estrecha a los grupos sulfhidrilos de las proteínas ocasionando su desnaturalización, por lo que este elemento es altamente tóxico, ya que se absorbe en forma acumulativa por vía percutánea, respiratoria y digestiva, afectando principalmente los sistemas nervioso y renal; la enfermedad a la que conduce la acumulación de plomo en el organismo se conoce como saturnismo.

Su eliminación resulta compleja y lenta y sólo es posible cuando los niveles de absorción son bajos, se ha confirmado, que cuanto mayor es el nivel de exposición a este metal, más aumentan la diversidad y la gravedad de los síntomas y efectos asociados a él. Incluso concentraciones en sangre que no superan los 5 µg/dL pueden asociarse a una disminución de la inteligencia de un niño, así como a problemas de comportamiento y dificultades de aprendizaje.

#### ***1.4 Legislación Mexicana Aplicable a Metales Pesados***

El problema de la contaminación por metales pesados ha estado presente en la definición de normas y leyes mexicanas de carácter ambiental en las últimas décadas, a continuación, se hace referencia al marco legal actualmente vigente y que se encuentra relacionado a esta investigación.

##### ***1.4.1 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales***

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales en aguas y Bienes Nacionales, la concentración de metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, que, para el caso del Cd, Cu y Pb, como lo indica la Tabla 1.1, no debe exceder el límite máximo permisible.

Tabla 1.1 Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
Parámetros (*)	RIOS						ENVALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELOS			
	Uso en Riego Agrícola (A)		Uso Público Urbano (B)		Protección de Vida Acuática (C)		Uso en Riego Agrícola (B)		Uso Público Urbano (C)		Explotación Pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (C)		Uso en Riego Agrícola (A)		Humedales Naturales (B)	
(mg/L) excepto cuando se especifique	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D
<b>Arsénico</b>	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
<b>Cadmio</b>	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
<b>Cianuro</b>	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
<b>Cobre</b>	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
<b>Cromo</b>	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.1	0.5	0.5	0.1	0.5	1.0
<b>Mercurio</b>	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.1	0.2	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
<b>Níquel</b>	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
<b>Plomo</b>	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
<b>Zinc</b>	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de Manera Total

P.D.=Promedio Diario, P.M.=Promedio Mensual

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor, según la Ley Federal de Derechos

#### **1.4.2 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal**

La Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal, dichos valores se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996

<b>LIMITES MAXIMOS PERMISIBLES</b>			
<b>PARÁMETROS (mg/L) excepto cuando se especifique</b>	<b>PROMEDIO MENSUAL</b>	<b>PROMEDIO DIARIO</b>	<b>INSTANTÁNEO</b>
<b>Grasas y Aceites</b>	50	75	100
<b>Sólidos Sedimentables (mL/L)</b>	5	7.5	10
<b>Arsénico Total</b>	0.5	0.75	1
<b>Cadmio Total</b>	0.5	0.75	1
<b>Cianuro Total</b>	1	1.5	2
<b>Cobre Total</b>	10	15	20
<b>Cromo Hexavalente</b>	0.5	0.75	1
<b>Mercurio Total</b>	0.01	0.015	0.02
<b>Níquel Total</b>	4	6	8
<b>Plomo Total</b>	1	1.5	2
<b>Zinc Total</b>	6	9	12

#### **1.4.3 Límites Máximos Permisibles de Metales Pesados en Instalaciones de Agua Potable**

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-001-CONAGUA-2011, Sistemas de Agua Potable, Toma Domiciliaria y Alcantarillado Sanitario-Hermeticidad-Especificaciones y Métodos de Prueba, como se muestra en la Tabla 1.3, los límites máximos permisibles para metales pesados, en instalaciones de agua potable después de que un elemento plástico este en contacto con el agua, no deben ser superiores a:

Tabla 1.3 Norma Oficial Mexicana NOM-001-CONAGUA-2011

<b>Metal</b>	<b>ppm</b>
<b>Plomo</b>	0,05
<b>Cadmio</b>	0,005
<b>Estaño</b>	0,02
<b>Mercurio</b>	0,001
<b>Bario</b>	1,00
<b>Antimonio</b>	0,05
<b>Cromo</b>	0,05
<b>Arsénico</b>	0,05

#### 1.4.4 Límites Máximos Permisibles de Calidad para Agua de Uso y Consumo Humano

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización", en su contenido cita conforme a la Tabla 1.4, los límites máximos permisibles para contenido de constituyentes químicos.

Tabla 1.4 Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994

CARACTERÍSTICA	LÍMITE PERMISIBLE (mg/L)
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN <sup>-</sup> )	0.07
Cloro residual libre	0.2-1.50
Cloruros (como Cl <sup>-</sup> )	250.00
Cobre	2.00
Cromo total	0.05
Dureza total (como CaCO <sub>3</sub> )	500.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001
Fierro	0.30
Fluoruros (como F <sup>-</sup> )	1.50
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Nitratos (como N)	10.00
Nitritos (como N)	0.05
Nitrógeno amoniacal (como N)	0.50
pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6.5-8.5
Plaguicidas en microgramos/l: Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0.03
Clordano (total de isómeros)	0.30
DDT (total de isómeros)	1.00
Gamma-HCH (lindano)	2.00
Hexaclorobenceno	0.01
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.00
2,4 - D	50.00
Plomo	0.025
Sodio	200.00
Sólidos disueltos totales	1000.00
Sulfatos (como SO <sub>4</sub> =)	400.00
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50
Trihalometanos totales	0.20
Zinc	5.00

NOTA: Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los contenidos en suspensión y los disueltos.

### 1.4.5 Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en Lodos y Biosólidos

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental. Lodos y Biosólidos, establece las especificaciones de los límites máximos permisibles y especificaciones para su Aprovechamiento y Disposición Final, en la Tabla 1.5, se citan dichos límites para metales pesados (Cd, Cu y Pb), en biosólidos.

Tabla 1.5 Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002

<b>Contaminante (Determinados en Forma Total)</b>	<b>Excelentes mg/Kg En Base Seca</b>	<b>Buenos mg/Kg En Base Seca</b>
<b>Arsénico</b>	41	75
<b>Cadmio</b>	39	85
<b>Cromo</b>	1 200	3 000
<b>Cobre</b>	1 500	4 300
<b>Plomo</b>	300	840
<b>Mercurio</b>	17	57
<b>Níquel</b>	420	420
<b>Zinc</b>	2 800	7 500

### 1.5 Tratamientos Convencionales para eliminación de Metales Pesados del Agua

El tratamiento de aguas residuales es un proceso complicado, debido a que la composición del agua residual es variable en cuanto a residuos orgánicos e inorgánicos y por ende presenta diferentes características fisicoquímicas, además de altos costos de operación, por lo que tratar el agua es todo reto. A fin de eliminar los contaminantes del agua residual se han empleado diferentes métodos, a continuación, se enlistan algunos de los más importantes:

**1.5.1 Procesos Electroquímicos:** Están basados en la utilización de técnicas electroquímicas (electrocoagulación, electrofloculación, electroflotación, electrólisis directa), haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua ( que necesariamente ha de contener un electrolito), y provocando una reacción de oxidación-reducción, tanto en el cátodo como en el ánodo, El costo es una de las principales desventajas de estas técnicas, cabe resaltar versatilidad de los equipos, la ausencia de utilización de reactivos, y la selectividad de estas técnicas. [Marin, 2010]

**1.5.2 Osmosis Inversa:** Es un proceso de permeación a través de una membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm, lo que le otorga un amplio abanico de capacidades de tratamiento. [Caviedes et al., 2015]

**1.5.3 Intercambio Iónico:** Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. En el intercambio iónico los iones intercambiados no se modifican químicamente. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las *especificaciones* de descarga estrictas. [Caviedes et al., 2015]

**1.5.4 Precipitación Química:** Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si es costoso debido a la alta generación de lodos. [Caviedes et al., 2015]

**1.5.5 Tecnología de Membranas:** Presenta altas eficiencias, no es selectiva y es de fácil operación, pero genera una gran cantidad de lodos que contienen metales. Se emplea para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales y en menor medida aguas residuales domésticas. [Caviedes et al., 2015]

**1.5.6 Adsorción:** Presenta remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad, cinética rápida y posiblemente selectiva dependiendo de adsorbente de lo cual también depende su rendimiento, básicamente por la estructura física del mismo. Los carbones activados, arcillas, biopolímeros, Zeolitas, perlas de sílice y plantas o desechos lignocelulósicos son algunos de los adsorbentes, generalmente con procesos variados de modificación química. [Caviedes et al., 2015]

## **1.6 Biosorción**

La biosorción puede ser simplemente definida como la remoción de sustancias en solución por un material biológico, dichas sustancias pueden ser de carácter orgánico o inorgánico

y se pueden encontrar de forma soluble o insoluble. [Gadd,2009]. La biosorción puede describir cualquier sistema donde un sorbato (p.e. un átomo, molécula, un ion molecular) interacciona con un biosorbente, (una superficie sólida de una matriz biológica) que resulta en una acumulación en la interfase sorbato-biosorbente, y por lo tanto una reducción en la concentración de sorbato en solución. [Borda y Sparks, 2008]

La biosorción es un proceso fisicoquímico de unión rápida y reversible de iones, que incluye mecanismos de absorción, adsorción, intercambio iónico, complejación y precipitación. Se puede realizar en una amplia gama de valores de pH 3-9 y valores de temperatura de 4-90 °C. El tamaño de partícula óptimo del biosorbente oscila entre 1 y 2 mm. [ Michalak, *et. al.*, 2013]. Es también una propiedad de la biomasa muerta, ya que el mecanismo de adsorción no se encuentra controlado metabólicamente. [Davis,*et. al*, 2003; Marín, 2010], en contraste con la biomasa viva donde se conoce como bioacumulación, ya que los procesos metabólicos en los organismos vivos pueden afectar los mecanismos de biosorción fisicoquímicos, así como la biodisponibilidad de contaminantes, la especiación química y la acumulación o transformación por propiedades dependientes del metabolismo. [Gadd,2009]. Las propiedades de sorción de una amplia gama de biomasas naturales generalmente son probadas para el tratamiento de aguas residuales, especialmente cuando la concentración de contaminantes es inferior a 100 mg L<sup>-1</sup>, y donde el uso de otros métodos de tratamiento es ineficaz y demasiado costoso [Schiewer y Volesky, 1995]. Se ha demostrado que la biosorción es una alternativa de alta eficiencia y bajo costo para la remoción de metales pesados de los efluentes industriales. [Schiewer y Patil, 2008; Veglio y Beolchini, 1997; Volesky, 1995].

### **1.6.1 Biosorbentes**

Un biosorbente es cualquier tipo de material biológico que tiene una afinidad por los contaminantes inorgánicos y orgánicos, lo que significa que hay un enorme potencial de biosorción en innumerables tipos de biomateriales [Gadd, 2009]. Varios biomateriales han sido examinados por sus propiedades de biosorción, y diferentes tipos de biomasa han demostrado tener un potencial para la absorción de metal suficientemente alto, como para garantizar más investigación en el futuro [Volesky, 1995]. Dependiendo de su origen, los se pueden clasificar como productos de plantas o microbios, en la Tabla 1.6 se hace referencia a algunos materiales utilizados para la preparación de biosorbentes. [Dhankhar y Hooda, 2011]

Tabla 1.6 Tipos de Biomasa que han sido utilizados para la preparación de Biosorbentes  
[Park *et. al*, 2010]

Categoría	Ejemplos
<b>Bacteria</b>	Bacterias Grampositivas ( <i>Bacillus</i> sp., <i>Corynebacterium</i> sp., etc...), Bacterias Gramnegativas ( <i>Escherichia</i> sp., <i>Pseudomonas</i> sp.), cianobacterias ( <i>Anabaena</i> sp., <i>Synerochocystis</i> sp., etc.)
<b>Fungi</b>	Mohos ( <i>Aspergillus</i> sp., <i>Rhizopus</i> sp., etc... Hongos ( <i>Agaricus</i> sp., <i>Trichautum</i> sp., etc...) y levaduras ( <i>Saccharomyces</i> sp., <i>Candida</i> sp., etc...)
<b>Algae</b>	Microalgas( <i>Clorella</i> sp., <i>Chamydomonas</i> sp., etc...) macroalgas (algas verdes ( <i>Enteromorpha</i> sp., <i>Codium</i> sp., etc...) algas cafés ( <i>Sargassum</i> sp., <i>Eclonia</i> sp., etc...) algas rojas ( <i>Geldium</i> sp., <i>Porphyra</i> sp., etc...)
<b>Desperdicios Industriales</b>	Residuos de Fermentación, Residuos de Alimentos y Bebidas, Lodos Activados, Lodos Anaerobios, etc...
<b>Desperdicios Agrícolas</b>	Residuos de Plantas, Aserrín, Corteza de Árboles, Salvado de Trigo, Cáscara de Soya.
<b>Otros Residuos Naturales</b>	Materiales Impulsados por Quitosano, Materiales impulsados por Celulosa.

### 1.6.2 Sorbatos

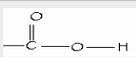
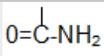
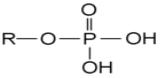
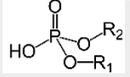
La mayoría de la investigación de biosorción se ha centrado en la eliminación de iones metálicos y elementos relacionados, incluidos actínidos, lantánidos, metaloides y varios iones de radioisótopos, Además, se han estudiado las partículas y los coloides, así como los compuestos organometálicos y orgánicos, incluidos los colorantes. [Aksu,2005; Michalak, *et. al.*, 2013]

Gran parte de la investigación actual se ha llevado a cabo sobre la eliminación de cationes de metales pesados, es decir, Pb (II), Cd (II), Zn (II), Cu (II), entre otros. Se deben tener en cuenta varios metales y metaloides tóxicos, como el arsénico, el selenio, el cromo, el molibdeno y el vanadio que se producen en efluentes de aguas residuales industriales en forma aniónica. Sin embargo, en los últimos años, la biosorción se ha empleado con éxito para el tratamiento eficaz de contaminantes aniónicos del agua residual. Mientras que la biosorción de especies aniónicas a la fecha, no se ha estudiado tan ampliamente como el biosorción catiónica. [ Michalak, *et. al.*, 2013]

### 1.6.3 Caracterización de los Biosorbentes

En el estudio de las características de los diferentes sólidos biosorbentes se han podido identificar numerosos grupos químicos que podrían contribuir al proceso de retención de metales. Entre los sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino, sulfónico, que forman parte de la estructura molecular de la mayoría de los polímeros de origen biológico, como se describen en la Tabla 1.7. Grupos Funcionales que Intervienen en la Biosorción [Tunalli, *et al.*, 2006]. Sin embargo, la presencia de algunos grupos funcionales no garantiza el éxito de la biosorción de contaminantes, ya que aún se encuentran presentes barreras esteéricas y conformacionales. [Volesky, 2000]. Para que un grupo funcional tenga importancia en la biosorción de cierto metal por una determinada biomasa se debe de tomar en cuenta la cantidad de sitios activos del biosorbente, la accesibilidad del sitio, la disponibilidad del sitio (estado químico) y la afinidad entre el sitio y el metal. [Vieira y Volesky, 2000; Marin, 2010].

Tabla 1.7 Grupos Funcionales que Intervienen en la Biosorción [Volesky, 2007]

Grupo de Unión	Formula Estructural	pKa	HSAB classif.	Átomo Ligando
Hidroxilo	-OH	9.5-13	Duro	O
Carbonilo (cetona)	>C=O	---	Duro	O
Carboxilo		1.7-4.7	Duro	O
Sulfidriilo (Tiol)	-SH	8.3-10.8	Suave	S
Sulfonato		1.3	Duro	O
Tioeter	>S	---	Suave	S
Amina		8-11	Intermediario	N
Amina Secundaria	>NH	13	Intermediario	N
Amida	-NH2	---	Intermediario	N
Imina	=NH	11.6-12.6	Intermediario	N
Imidazol		6	Suave	N
Fosfonato		0.9-2.1 6.1-6.8	Duro	O
Fosfodiester		15	Duro	O

## **1.7 Mecanismos de biosorción**

Entender los mecanismos de biosorción por los cuales los biosorbentes remueven los contaminantes es muy importante para el desarrollo de los procesos de biosorción en cuanto a la concentración, remoción y recuperación de contaminantes en soluciones acuosas. La complejidad que las estructuras biosorbentes presentan, implica que existan diferentes maneras de que el metal sea capturado por las paredes celulares de estos. Los mecanismos de biosorción son por tanto variados y dependen en cada caso del metal y el biosorbente. [Marin,2010]. Generalmente se considera que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados, siendo muy difícil de explicar, el o los mecanismos que tienen lugar en el proceso de biosorción. [Ho *et al.*, 2001]. De acuerdo con Veglio y Beolchini (1997) los mecanismos se clasifican en dos tipos, dependientes de un metabolismo y no dependientes, se describen a continuación.

### **1.7.1 Mecanismos dependientes de un Metabolismo**

**1.7.1.1 Transporte a través de la Membrana Celular:** Este fenómeno está asociado con el metabolismo celular. Desafortunadamente, la toxicidad de algunos elementos no permite la investigación de biosorción en presencia de altas concentraciones de metales. El transporte de metales pesados a través de las membranas celulares microbianas puede estar mediado por el mismo mecanismo utilizado para transportar metabólicamente iones esenciales, como potasio, magnesio y sodio. El sistema de transporte de metal puede confundirse por la presencia de iones de metales pesados de la misma carga y radio iónico. La biosorción por microorganismos vivos comprende dos pasos básicos. En primer lugar, un metabolismo independiente que se une a las paredes celulares y, en segundo lugar, un metabolismo dependiente de la captación intracelular, mediante la cual los iones metálicos se transportan a través de la membrana celular hacia la célula. [Veglio y Beolchini, 1997].

**1.7.1.2 Precipitación:** La precipitación tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su límite. Esto puede ocurrir de acuerdo con las condiciones locales (superficialmente o en el interior del biosorbente), que se originan gracias a desviaciones locales de determinados parámetros como el pH. [Volesky, 2003]. La precipitación también puede producirse por una interacción entre el metal y la superficie celular a través de la formación de un complejo,

seguida de su hidrolización y la precipitación del metal en forma de una especie hidrolizada en la pared celular. En otro caso, la precipitación puede ser dependiente del metabolismo celular o independiente de eso. En el primer caso, la eliminación de metal de la solución es a menudo asociado con un sistema de defensa activo de microorganismos. Ellos reaccionan en la presencia de un metal tóxico, produciendo compuestos que favorecen el proceso de precipitación. [Veglio y Beolchini, 1997].

### **1.7.2 Mecanismos no dependientes de un Metabolismo**

**1.7.2.1 Adsorción Física:** La adsorción es la adherencia física o la unión de iones y moléculas a la superficie de otra molécula. En este caso, el material acumulado en la interfaz es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. Si ocurre adsorción y resulta en la formación de una fase molecular estable en la interfaz, esto puede describirse como un complejo superficial. [Gadd, 2008]. Se incluyen los fenómenos asociados con la presencia de fuerzas de Van der Waals, por lo que las fuerzas de atracción de los metales, a la superficie del sólido, son relativamente débiles. [Marín, 2010, Veglio y Beolchini, 1997].

**1.7.2.2 Complejación:** La retirada de metales de una solución puede tener lugar a través de un mecanismo de formación de complejos en la pared celular, después de haberse llevado a cabo la interacción entre el metal y los centros activos. El metal puede unir a estos a través de ligaduras simples o por medio de quelación. [Marin,2010; Veglio y Beolchini, 1997].

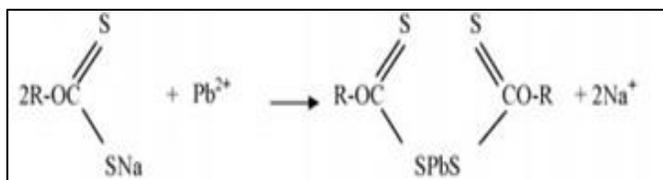
**1.7.2.3 Intercambio Iónico:** Las paredes celulares de la biomasa en general, se compone de polisacáridos como estructura básica de su construcción, Las propiedades para el intercambio iónico de los polisacáridos naturales han sido estudiadas con detalle, y se ha establecido fielmente la propiedad de que los iones metálicos divalentes se intercambian con ciertos iones de los polisacáridos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^+$ ). [Marin,2010; Veglio y Beolchini, 1997].

### **1.7.3 Mecanismo de Biosorción propuesto para la remoción de metales pesados por Cáscara de Naranja Xantada**

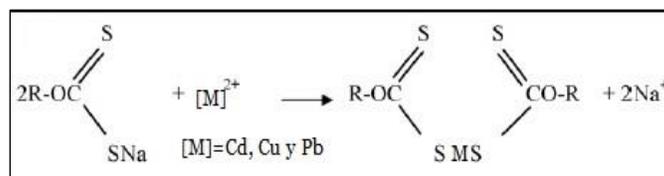
Como se explicó con anterioridad, se cree que en la biosorción de metales pesados pueden aparecer simultáneamente más de uno de los mecanismos señalados dependiendo del

biosorbente que se esté utilizando, en el caso de la biosorción de metales pesados con xantatos en cáscara de naranja, se considera que el mecanismo de biosorción se genera por intercambio iónico, complejación o una combinación de ambas comprobado en metales como el Pb, Cu y Zn bajo diferentes tratamientos del biosorbente, incluyendo a la xantación. [Feng y Guo, 2012; Schiewer y Balaria, 2009, Liang, *et al.*, 2009]. A continuación, en la Figura 1.1, se presenta un posible mecanismo de biosorción por intercambio iónico y complejación en cáscara de naranja xantada para el  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , basado en el mecanismo propuesto por Liang, *et al.*, 2009 para la remoción de  $Pb^{2+}$  en cáscara de naranja xantada:

a) Mecanismo por Intercambio Iónico

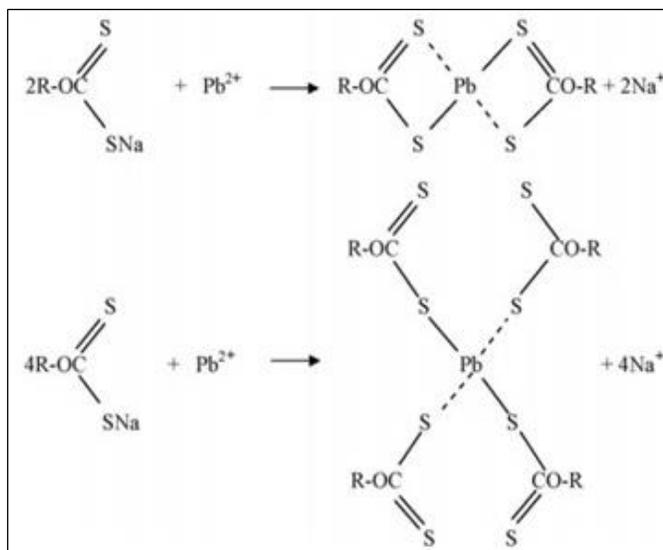


Liang *et al.*, 2009

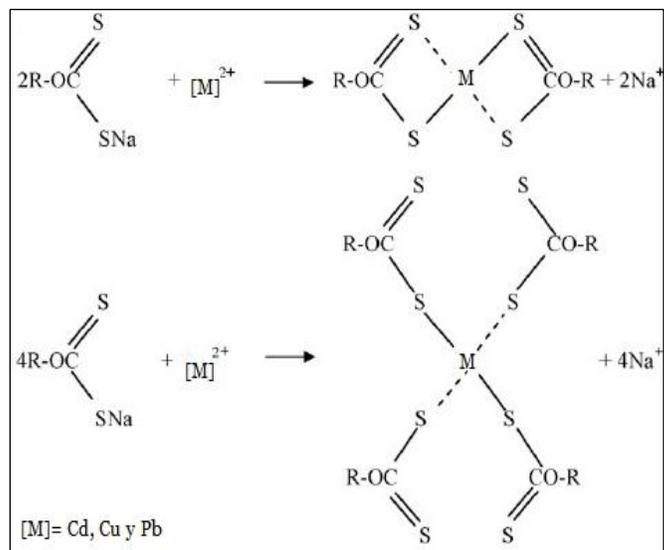


Propuesto a partir de Liang, *et al.*, 2009

b) Mecanismo por Complejación



Liang, *et al.*, 2009



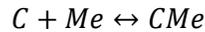
Propuesto a partir de Liang *et al.*, 2009

Figura 1. 1 Mecanismo propuesto para la biosorción del  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$

## **1.8 Modelos Teóricos**

### **1.8.1 Equilibrios de Adsorción**

Los modelos interpretativos de la biosorción de metales pesados son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de los iones metálicos entre la fase líquida y la fase sólida. Generalmente la reacción básica de la adsorción puede describirse como:



Donde  $Me$  representa las especies metálicas en la disolución,  $C$  representa el grupo activo en fase sólida y  $CMe$  representa las especies metálicas adsorbidas por el sitio. [Marín, 2010]

### **1.8.2 Cinética del Proceso de Biosorción**

La cinética de la velocidad del proceso de biosorción, permite describir el comportamiento de los metales que son adsorbidos sobre la superficie del biosorbente. El modelo más utilizado para describir el proceso de biosorción es el modelo propuesto por Yagi y Kunni (1955) para reacciones gas-sólido no catalizadas y consta de las siguientes etapas:

- a) Transferencia externa de la materia de los iones metálicos desde el seno de la fase fluida, hasta las proximidades de la superficie externa del sólido biosorbente.
- b) Transferencia de materia interna o difusión de los iones metálicos por el interior de los poros del biosorbente.
- c) Adsorción de los iones metálicos por los centros activos del biosorbente.

Las primeras dos son etapas físicas de transferencias de materia, en cambio la última etapa puede ser de carácter químico (quimisorción) Para obtener la ecuación cinética del proceso, se combinarán de forma adecuada las ecuaciones de velocidad de etapas elementales que integran el modelo global. Los modelos más extendidos son aquellos que suponen la reacción superficial como controlante de la velocidad. Se han propuesto diferentes modelos para analizar la cinética de los procesos de biosorción, basados en el control de la etapa de reacción, como el modelo de primer orden o de Langergren, pseudoprimer orden, segundo orden y pseudosegundo orden entre otros, que destacan por la sencillez de su aplicación y fácil interpretación.

La cinética de pseudo segundo orden está basada en la capacidad de biosorción en fase sólida, este modelo es capaz de predecir el comportamiento de un proceso en un amplio margen de operación, en él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. [Marín, 2010, Ho y McKay, 2000]

El modelo cinético de pseudo segundo orden corresponde a la ecuación:

$$\frac{dq_e}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (1)$$

Separando variables se obtiene:

$$\frac{dq_e}{(q_e - q_t)^2} = k dt \dots \dots \dots (2)$$

Integrando bajo los límites  $t = 0, q_e = 0, t = t$  y  $q_t = q_t$  :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + qt \dots \dots \dots (3)$$

Reagrupando los términos se genera:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k + q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \dots \dots \dots (4)$$

La cual en su forma lineal es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (5)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g) para la adsorción de pseudo segundo orden,  $q_t$  es la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio en el tiempo  $t$  (mg/g) y  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la adsorción. El valor de  $k$  se obtiene de la curva  $t/q_t$  contra  $t$ . [Ho y McKay, 2000]

### 1.8.3 Isotermas de Adsorción

Generalmente la biosorción de los metales pesados ha sido evaluada mediante la utilización de modelos ideales que describen el equilibrio del proceso, como lo son el modelo de Langmuir (1918) y el modelo de Freundlich (1926), que quizá han sido los modelos más utilizados para describir con éxito los procesos de biosorción. [Park *et. al.*, 2010]

### 1.8.3.1 Isotherma de Langmuir

Este modelo fue aplicado para la adsorción de un gas activado, tomando en cuenta la formación de una monocapa. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo por el gas. En este modelo la atracción de los iones del metal y la superficie del material sorbente, se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y no se tienen en cuenta las agrupaciones moleculares, ni las variaciones de energía de la interacción con el material. [Marin, 2010]

Para poder aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- ❖ La superficie de adsorción es uniforme.
- ❖ Se forma una sola capa de moléculas adsorbidas (monocapa).
- ❖ No hay interacción entre las moléculas adsorbidas, es decir, la velocidad de adsorción por el sitio activo es uniforme.
- ❖ Todas las moléculas de sorbato se adsorben siguiendo el mismo mecanismo.

Estas consideraciones forman una superficie ideal, la cual se caracteriza por una entalpia molar de adsorción constante e independiente del grado de recubrimiento u ocupación de la superficie. Langmuir considero que, en el sistema construido por una superficie sólida y un gas, las moléculas del gas chocarían continuamente con la superficie, y una fracción de ella quedaría adherida al sólido. Sin embargo, debido a su energía cinética y vibracional, las moléculas con más energía se desprenderían continuamente de la superficie. Por tanto, en estado estacionario se alcanza el equilibrio: la velocidad con que las moléculas se adsorben (chocan y se adhieren) es igual a la velocidad a la que se desprenden de la superficie. El proceso puede verse como una reacción reversible entre el sorbato y los centros activos del adsorbente. [Marin, 2010]

La ecuación general de este modelo es:

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots (6)$$

Donde  $q_e$  representa la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa del sorbente en mg/g,  $q_m$  es la máxima capacidad de sorción de una monocapa completa en mg/g,  $b$

es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato (L/mg) y  $C_e$  es la concentración en el equilibrio del ión metálico en la fase líquida (mg/L).

La ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (7)$$

Por lo que representando  $C_e/q_m$  frente a  $C_e$ , se obtendría una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen, se determinarían los valores de los parámetros  $q_m$  y  $b$ .

### **1.8.3.2 Isoterma de Freundlich**

Supone que la superficie del sorbato es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto. [Marin, 2010]

Para poder aplicar la isoterma de adsorción de Freundlich hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- ❖ Propone un modelo de adsorción en multicapa.
- ❖ No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- ❖ No hay quimisorción, es decir, no adsorción por atracción de fuerzas de valencia.

La isoterma de Freundlich es válida, cuando la adsorción es solamente un proceso físico y no hay un cambio en la configuración de las moléculas, cuando estas hayan sido adsorbidas. [Marin, 2010]

La ecuación general de este modelo es:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (8)$$

Donde  $q_e$  representa la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa del sorbente, mg/g,  $K_F$  es la constante de equilibrio de Freundlich en  $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}$ ,  $C_e$  es la concentración en el equilibrio del ión metálico en la fase líquida (mg/L) y  $n$  es la constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

La ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots (9)$$

De forma que representando  $\log q_e$  frente a  $\log C_e$ , de los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtendrían los parámetros  $K_F$  y  $n$ , de la isoterma.

### **1.9 Variables que afectan la biosorción**

Además del tipo y la forma química del sorbato, una serie de factores determinan el rendimiento general de la biosorción [Gadd, 2009; Park *et al.*, 2010]. Dichos factores incluyen:

- ❖ **1.9.1 pH de la Solución:** Es el regulador más importante de la biosorción y afecta la solución química de los contaminantes mismos, la actividad de grupos funcionales en los biosorbentes, y la competencia con iones coexistentes en solución [Vijayaraghavan y Yun, 2008]. El pH creciente mejora la eliminación de metales catiónicos o tintes básicos, pero reduce el de los metales aniónicos o colorantes ácidos. [Park *et al.*, 2010]
- ❖ **1.9.2 Resistencia iónica de la solución:** Cuando esta aumenta, reduce la eliminación biosorptiva del contaminante adsorptivo compitiendo con el adsorbato por sitios de unión en el biosorbente.
- ❖ **1.9.3 Concentración inicial de contaminante:** Cuando esta aumenta, incrementa la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso de biosorbente, pero disminuye la eficiencia de eliminación.

- ❖ **1.9.4 Dosificación del biosorbente:** Disminuye la cantidad de contaminante biosorbido por unidad de peso de biosorbente, pero aumenta su eficiencia de eliminación.
- ❖ **1.9.5 Naturaleza biosorbente y disponibilidad de sitios de unión:** La historia del crecimiento y el tratamiento, la modificación física y/o química y el tamaño del biosorbente son de gran importancia para rendimiento. (incrementa el área superficial del biosorbente para procesos por lotes, pero en procesos de columna es perjudicial, debido a su baja fuerza mecánica y obstrucción de la columna) [Gadd, 2009; Park *et al.*, 2010].
- ❖ **1.9.6 Temperatura:** Generalmente mejora la eliminación biosorptiva de contaminante adsorbtivo al aumentar la actividad de la superficie y la energía cinética del adsorbato, pero que también puede dañar la estructura física del biosorbente. [Park *et al.*, 2010]
- ❖ **1.9.7 Aumento de la velocidad de agitación:** En los sistemas acuosos apropiados mejora la tasa de eliminación biosorptiva de la adsorción del contaminante, al minimizar la resistencia de transferencia de masa, pero puede dañar la estructura física del biosorbente [Park *et al.*, 2010].
- ❖ **1.9.8 Otros efectos de los contaminantes:** Incluida la competencia por sitios de unión u otras interferencias. El aumento de la concentración de contaminantes competidores normalmente reducirá la eliminación biosorptiva del contaminante objetivo. [Fourest y Roux,1992]. Sin embargo, la carga del catión en la biomasa puede mejorar la biosorción de otro catión debido a los efectos de amortiguación del pH. En algunos casos, los cationes pueden aumentar la biosorción de especies aniónicas mejorando la unión de aniones con carga negativa [Gadd, 2009]. Los efectos aniónicos en la capacidad de biosorción del metal dependen de la especiación del metal, coexistiendo el metal (es) y la naturaleza del biosorbente. [Michalak *et al.*, 2013].

### **1.10 Reutilización de Desechos Agroindustriales en México**

Los residuos industriales se han convertido en un gran problema ambiental y económico, donde las empresas que los generan deberían asumir los altos costos de disposición de éstos. El ejemplo más claro es la gran cantidad de residuos de frutas que producen las plantas de jugos diversos entre ellos los cítricos, empresas del sector agroindustrial. [Yepes *et al.*, 2008]

La transformación de los productos agroindustriales es una actividad industrial necesaria, para aprovechar los recursos naturales recolectados y ofrecer así nuevos productos útiles al hombre, satisfaciendo las demandas de la sociedad de consumo. [Saval, 2012]. Los altos volúmenes de residuos orgánicos de la agroindustria y su impacto, ha llamado la atención de las autoridades de muchos países y grupos ecologistas, para emitir multas, sanciones y establecer cuotas más altas cuando las industrias no se ajustan a su control. Las empresas hoy en día son valoradas tanto por su desempeño productivo e impacto económico, como por su impacto al ambiente, ya que suscriben el eslogan en sus productos citando “Empresa socialmente responsable” frase que para los ecologistas y consumidores significa un tipo de publicidad que hace que estos productos tengan un punto más a su favor. [Wadhwa *et al.*, 2013]. La industria de la transformación de alimentos está incorporando nuevas tecnologías de uso más eficiente para los subproductos agroindustriales y se está integrando a cadenas de valor agregado que permitan su aprovechamiento. [Galanakis, 2012]

La actividad agroindustrial se dedica a producir, transformar, almacenar y comercializar los productos de cosecha. Como: verduras, frutas, verduras, flores, raíces, bulbos, semillas, hojas, tubérculos y vainas entre otros; los cuales se comercializan en fresco, o son transformados a jugos, néctares, tés, mermeladas, ensaladas, harinas, pastas, aceites, vinos, polvos de condimento y conservas, entre otros. Todo lo anterior genera día a día un notable crecimiento de residuos. Ver Figura 1.2. Tomando como marco de referencia lo anterior, se puede describir a los residuos agroindustriales como materiales sólidos o líquidos generados del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social.



Figura 1.2 Residuos Agroindustriales de Cáscara de Naranja

Por fines prácticos y de usos y costumbres se usa de manera indistinta el término subproducto, residuos y desecho, sin importar que existe una diferencia conceptual entre ellos. El “subproducto” es un producto secundario, bien conocido, generalmente útil, comercializable y por lo tanto con valor agregado, que resulta de un proceso industrial. El término “residuos”, se aplica a aquellos que pueden tener o no un valor comercial, porque son poco comunes o porque se generan en bajas cantidades, sin embargo, algunos de sus constituyentes aún en baja proporción, le pueden conferir algún interés para su utilización. Desde este punto de vista, los términos “subproducto” y “residuo” podrían utilizarse como sinónimos, no así el término “desecho”, que está referido a aquellos materiales que no tienen algún valor comercial, ni poseen atributos de interés para ser utilizados en algún proceso, por lo que se consideran como basura y se les debe dar una disposición final.

Los residuos orgánicos agroindustriales son muy variados en cuanto a su composición química y están constituidos de manera general por diferentes porcentajes de celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, ácidos orgánicos, azúcares y diversos fitoquímicos. Para aprovechar los residuos, agroindustriales se hace necesaria su caracterización y conocer su composición, la calidad y cantidad de sus componentes para así definir la tecnología más apropiada para su aprovechamiento. Respecto a esto último, es de esperar que después del aprovechamiento de un residuo se genere un siguiente residuo más agotado que podría tener otra aplicación, o bien, convertirse en un desecho. [Saval, 2012]

### **1.10.1 Alternativas de Valorización para los Residuos Agroindustriales**

Existen básicamente tres grupos de tecnologías para la recuperación de recursos: la valorización biológica y química, la obtención de combustibles (derivados de desechos) y la valorización térmica [Tsai, 2008].

### **1.10.2 Criterios de Selección de Residuos con Fines de Aprovechamiento**

Los residuos orgánicos generados de los procesos agroindustriales pueden servir como sustratos para fermentaciones industriales para obtener gas, etano, etc. [Fanchini *et al.*, 2010], se pueden someter a procesos de extracción para recuperar algún producto de interés, que requiera de un pretratamiento económico para ser transformado en producto útil, como lo son los biosorbentes, que sirvan de forraje para ganado, que sirvan de base orgánica para compostas, que sean útiles como combustible entre otros. De los anteriores citados, los biosorbentes actúan como agentes quelantes con mecanismos netamente fisicoquímicos y alta capacidad de remoción de metales en aguas contaminadas.

### **1.10.3 Evaluación del Impacto de los Residuos y Desechos Agroindustriales en su Proceso de Desintegración Natural en el Suelo**

Por su naturaleza orgánica, contienen residuos de azúcares, aceites, celulosa, hemicelosa, lignina y diversos compuestos químicos diversos estudios indican que los residuos y desechos agroindustriales, son excelentes sustratos de diversas bacterias que pululan en el medio ambiente y los utilizan de sustrato para la obtención de sus fuentes energéticas, en este proceso de biodegradación, no solo la demanda bioquímica de oxígeno DBO es un tema alarmante, ya que es parte del costo biológico que los microorganismos cobran por desintegrar la materia orgánica, consumen cantidades significativas de oxígeno, en sus procesos metabólicos al consumir la materia orgánica presente., Un claro ejemplo generación de lixiviados, que al alcanzan los mantos freáticos contaminan las aguas, la materia orgánica expuesta al medio ambiente generando gases de efecto invernadero como el metano.

El suelo es un soporte natural donde se depositan de inicio los residuos y desechos agroindustriales y en México no hay un marco normativo específico para este tipo de contaminación, por lo que no existe referencia de su impacto. Se deben conocer las

características de los materiales que fueron depositados y sus componentes principales, los parámetros químicos se pueden evaluar en base a diferentes documentos normativos, como lo son el pH, compuestos orgánicos, metales pesados, compuestos lixiviables; también los parámetros biológicos, como microorganismos patógenos a humanos y animales o huevos de helmintos. Si existe un manto freático, o pozos en los alrededores, obtener también muestras de agua subterránea para identificar la presencia de los compuestos lixiviables. De los parámetros referidos solamente existen valores de referencia para el pH [NOM-021-SEMARNAT-2000], para los bifenilos policlorados [NOM-133-SEMARNAT-2000], para algunos compuestos aromáticos polinucleares [NOM-138-SEMARNAT/SS-2003] y para los metales [NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2007], sin embargo, éstos podrán ser utilizados previo acuerdo con la autoridad ambiental.

### **1.11 Utilización de la Cáscara de Naranja como Residuo Agroindustrial para la generación de un Biosorbente**

#### **1.11.1 Naranja (*Citrus Sinensis L.*)**

La naranja es un hesperidio el fruto del naranjo, árbol perteneciente al género citrus de la familia de las rutáceas, es la especie más importante del género citrus, siendo el cítrico más cultivado de todos a nivel mundial. El fruto es originario de Asia Oriental que llegó a América en el segundo viaje de Cristóbal Colón. En general, se conocen dos especies de naranjas: dulces (*Citrus sinensis L.*) y amargas (*Citrus aurantium*). La naranja dulce es la que se consume normalmente, tanto en crudo como en jugos y otras recetas. La naranja amarga no se consume en crudo y se utiliza para elaborar mermeladas, confituras, licores y aceites esenciales. Las variedades cultivadas en México son la valencia, la navel-lane-late y la navelina. La naranja valencia entra en producción en mayo, es jugosa y dulce por lo que encuentra orientada para la producción de jugo. La navel-lane-late se produce a partir de febrero y es una fruta destinada a la mesa del consumidor que suma a sus atributos un grado de acidez que estimula el paladar. Por su parte la navelina entra en producción en diciembre, sirve tanto para la mesa como para la producción de jugos. [SIAP,2009]

#### **1.11.2 Constitución de un Naranjo (*Citrus Sinensis L.*)**

Árbol de la familia de las rutáceas, plantas con angiospermas comúnmente conocidas como plantas con flores, llegan a medir hasta 10 metros de altura, de copa grande, redonda o piramidal y frondosa, como se muestra en la Figura 1.3. Presenta tallos verdes

ligeramente espinosos, un solo tronco, derecho y cilíndrico, verdoso primero y gris después. Las ramas son perennes y aparecen a un metro, poco más o menos, del suelo sus hojas tienen forma lanceolada y miden 6 centímetros de largo por 2 centímetros de ancho, son de color verde claro y muy brillantes. Las flores del naranjo se encuentran solitarias o agrupadas en las axilas, son de color blanco, unos dos centímetros de diámetro y tienen un perfume intenso, presentan cinco pétalos y estambres numerosos son comúnmente conocidas como azahar. El naranjo puede reproducirse por germinación de una semilla, por trasplante de una estaca o por acodo, es decir, partiendo de una raíz.



Figura 1.3 Árbol de Naranja

### **1.11.3 Composición Física de la Naranja**

El peso promedio de una naranja corresponde a  $313.17 \pm 37.27\text{g}$ , del cual su cáscara tiene un peso aproximado de  $68.07 \pm 37.27\text{g}$ , lo que representa el 21.73% del fruto. [Escobar, 2010]. La morfología de la naranja está compuesta por:

- ❖ Epicarpio: La porción externa de la cáscara, también conocida como flavedo, se encuentran los carotenoides, vesículas con aceites esenciales. [Ting y Attaway, 1971; Ting y Rouseff, 1986]
- ❖ Mesocarpio: También conocida como albedo, es una capa blanca esponjosa que consiste en dos largas células ricas en sustancias pécticas y hemicelulosas. Esta capa cubre completamente al endocarpio, el cual es la porción comestible de los cítricos. El flavedo y el albedo conforman el pericarpio, comúnmente conocido como cáscara de la fruta. [Escobar, 2010]

- ❖ Endocarpio: Es la parte comestible de la naranja y está compuesta por muchos segmentos, dentro de los cuales se encuentran las vesículas de jugo. [Weier et al., 1979; Ting y Rouseff, 1986]. Ver figura 1.4.

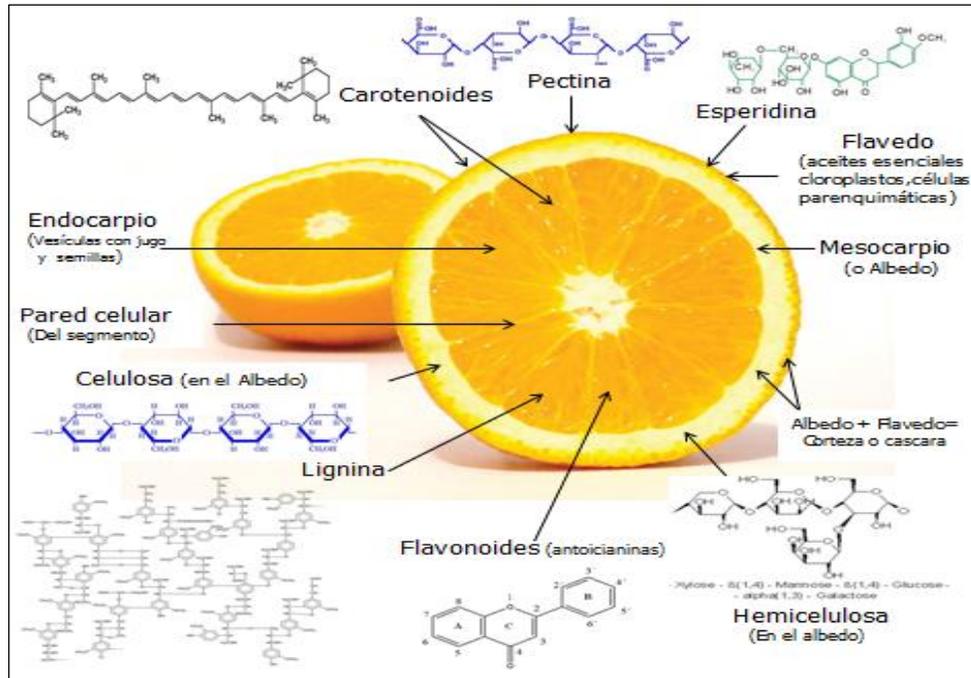


Figura 1.4 Sección media de una naranja (*Citrus*). Indicando su morfología y principales componentes químicos. (Elaboración propia)

#### 1.11.4 Composición Química de la Cáscara de Naranja

La cáscara de naranja pared celular de la cáscara de naranja (*Citrus Sinensis L.*) se encuentra principalmente formada por los siguientes cuatro compuestos:

- ❖ **1.11.4.1 Celulosa:** Es el compuesto más abundante en la naturaleza y el principal componente de la pared celular vegetal. La celulosa está constituida por una larga cadena de carbohidratos polisacáridos. La estructura de la celulosa se forma por la unión de moléculas de  $\beta$ -glucosa a través de enlaces  $\beta$ -1,4-glucosídico, lo que hace que sea insoluble en agua, Figura 1.5. La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes e insolubles al agua. La celulosa constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de

forma continua mediante la fotosíntesis microfibrillas y representa entre el 15 % y el 30 % del peso seco de las paredes celulares vegetales. [Cruz, 2014].

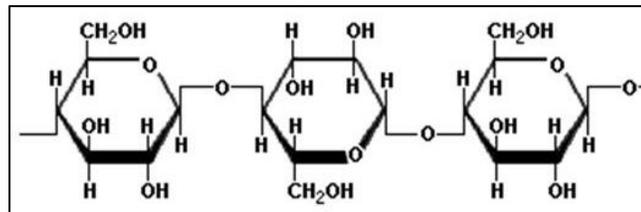


Figura 1.5 Estructura Química de la Celulosa

- ❖ **1.11.4.2 Hemicelulosa:** Es un heteropolisacárido que se encuentra principalmente en la pared celular, presentan estructura amorfa y actúa como agente cementante de la pared celular. Se asocian principalmente a las pectinas, a la celulosa y a otros polímeros con estructuras de mananas, glucomananas, galactanas, arabinogalactanas, etc. Su composición química se basa en la unión glucosídica de distintos monosacáridos, sobre todo pentosas (vg. arabinosa y xilosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa), ácidos urónicos (galacturónico y glucurónico) y algunos desoxiazúcares, ver Figura 1.6. El contenido de hemicelulosas cambia durante la maduración de los frutos y vegetales. Una de las hemicelulosas más abundantes es la que está integrada por la unión  $\beta$  (1,4) de unidades de D-xilopiranosas; a esta estructura lineal básica ocasionalmente se le enlazan grupos de L-arabinofuranosas mediante los carbonos 2 o 3 de la xilosa. [Badui, 2006].

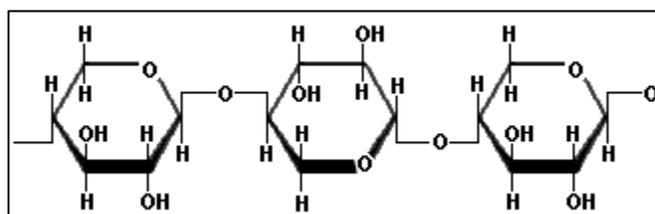


Figura 1.6 Estructura Química de la Hemilcelulosa

- ❖ **1.11.4.3 Lignina:** La lignina es un heteropolímero amorfo con unidades de fenil propano (p-coumaril, coniferilico y alcohol sináplico) que se mantienen unidas por diferentes vínculos, Figura 1.8. Está se encuentra constituida por una superficie rígida, impermeable, es resistente al ataque microbiano y al estrés oxidativo. La lignina está generalmente aceptada como el "pegamento" que une los diferentes componentes de la biomasa lignocelulósica, por lo que, es insoluble en agua. [Agbor, *et al.*, 2011]

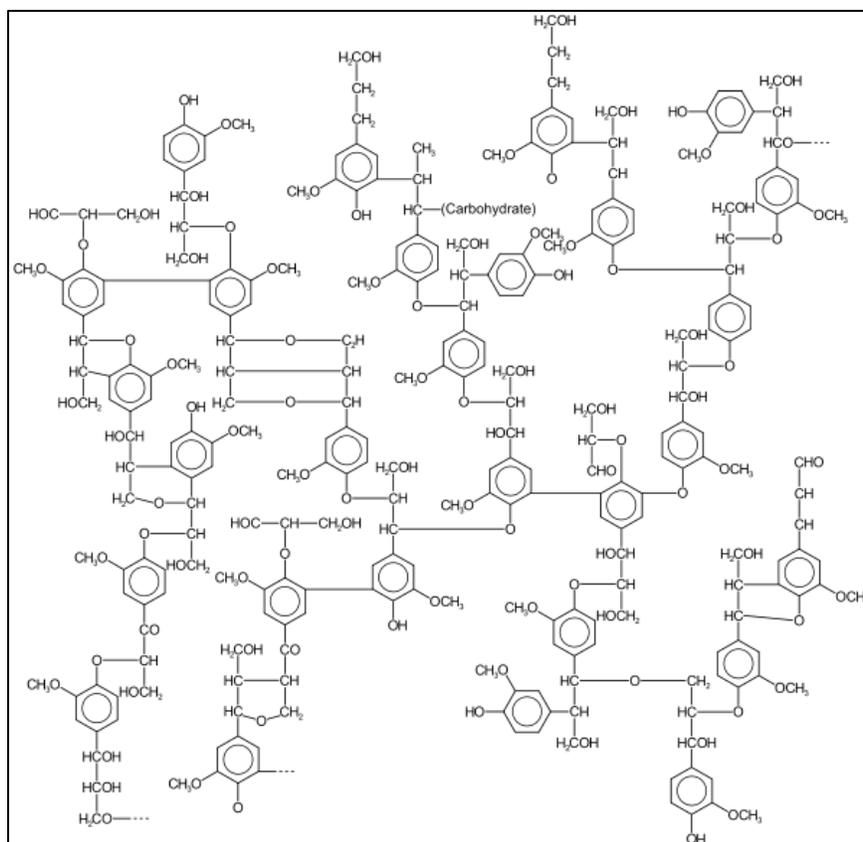


Figura 1.7 Estructura Química de la Lignina

❖ **.11.4.3 Pectina:** Las sustancias pécticas comprenden un extenso grupo de heteropolisacáridos vegetales cuya estructura básica está integrada por moléculas de ácido D-galacturónico, unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -D-(1,4), en la cual algunos de los carboxilos pueden estar esterificados con metilos o en forma de sal, Figura 1.7. Las pectinas se encuentran asociadas con otros hidratos de carbono, principalmente con hemicelulosas, en las paredes celulares de los vegetales, y son responsables de la firmeza de algunos productos.

Por definición, las pectinas son ácidos pectínicos con diferentes grados de esterificación y neutralización, que pueden contener de 200 a 1,000 unidades de ácido galacturónico. Existen otros compuestos de este tipo, las protopectinas, altamente esterificadas con metanol y muy insolubles en agua, que se encuentran en los tejidos inmaduros de los frutos y son responsables de su textura rígida; sin embargo, la acción de la enzima protopectinasa hace que se conviertan en pectinas solubles o ácido pectínico, en un proceso que ocurre durante la maduración y que trae consigo el ablandamiento del fruto. [Badui, 2006]

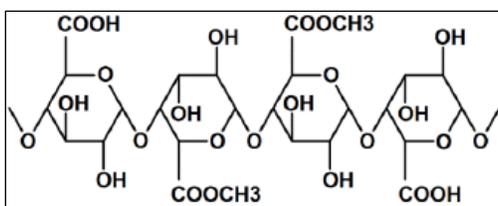


Figura 1.8 Estructura Química de la Pectina

#### 1.11.4.5 Composición Química Porcentual de la Cáscara de Naranja

En la Tabla 1.8, se presenta la composición química porcentual basada en % de peso en seco de la cáscara de naranja:

Tabla 1.8 Composición química porcentual de la cáscara de naranja

Material Biosorbente	Porcentaje de Humedad	Porcentaje de Azúcares Reductores	Porcentaje % de Celulosa	Porcentaje de Hemicelulosa	Porcentaje de Lignina	Porcentaje de Pectina
<b>Cáscara de Naranja</b>	69.4%	2.8%	37.08±10 <sup>a</sup>	11.04±1.05 <sup>a</sup>	7.52±0.59 <sup>a</sup>	23.02±2.12 <sup>a</sup>
			31.1±10 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>	7.5 <sup>b</sup>	23.0 <sup>b</sup>

a: [Marín F. *et al.*, 2007]

b: [Boluda-Aguilar, *et al.*, 2010]

c: [Tejada, L *et al.*, 2014]

#### 1.12. Cultivo de la Naranja en México

El valor económico de la citricultura en México se genera de una superficie sembrada calculada en 549 mil hectáreas, de la cual 68.5% se destina a la naranja, [Fundación Produce Sinaloa, 2011]. La naranja es uno de los frutos más populares es México debido a la nobleza de su cultivo que solo requiere una altitud de 0 a 750msnmm, de 1000-1200 mm<sup>3</sup> de lluvia, una temperatura de 20-25°C con suelos permeables y poco calizos entre un pH de 5.5 y 6, lo que lo hace un cultivo apto para gran cantidad de estados del país, ver Figura 1.9. [SIAP, 2017]



Figura 1.9 Regiones de México Propicias para el Cultivo de la Naranja, Imagen obtenida del Atlas Agroalimentario 2017

México se ha consolidado como el quinto productor de naranja a nivel mundial, ver Tabla 1.9 y Figura 1.10, el valor de la producción de naranja en México se estima en más de seis mil millones de pesos, con un consumo anual per cápita de 37.5 kilogramos por cada mexicano, por lo que la producción es suficiente para satisfacer la demanda del mercado nacional y aporta el 21.6 por ciento del volumen de frutas que son producidas en el país. El 15% de la producción de naranja se destina a la industria de la transformación y genera en promedio 189,750 toneladas de cáscara como subproducto agroindustrial, el cual no tiene un manejo conveniente pasa su destino final [SAGARPA,2009]. Los meses de mayor disponibilidad de este cultivo son de noviembre a abril, con un pico de producción entre los meses de febrero a abril. [SIAP,2017]

Tabla 1.9 Principales Productores de Naranja a Nivel Mundial

País	Toneladas	Año
<b>Brasil</b>	17,549,536	2013
<b>Estados Unidos</b>	7,574,094	
<b>China</b>	7,469,840	
<b>India</b>	6,426,200	
<b>México</b>	4,409,968	
<b>España</b>	3,394,100	

Datos Recuperados de: <https://es.actualitix.com/pais/wld/naranja-paises-productores.php>

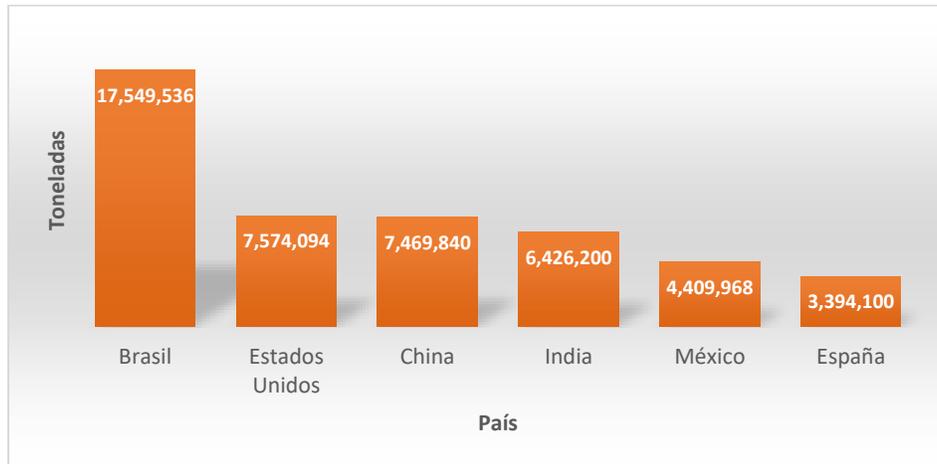


Figura 1.10 Principales Países Productores a Nivel Mundial del Cultivo de Naranja

Tabla 1.10 Principales Estados Productores de Naranja en México, datos recabados del Atlas Agroalimentario 2017.

Ranking	Estado	Toneladas
1	Veracruz	2,368,501
2	Tamaulipas	689,961
3	San Luis Potosí	346,970
4	Nuevo León	328,503
5	Puebla	232,643
6	Sonora	153,499
7	Yucatán	139,584
8	Tabasco	82,199
9	Hidalgo	56,050
10	Oaxaca	55,090
11	Resto del País	150,253

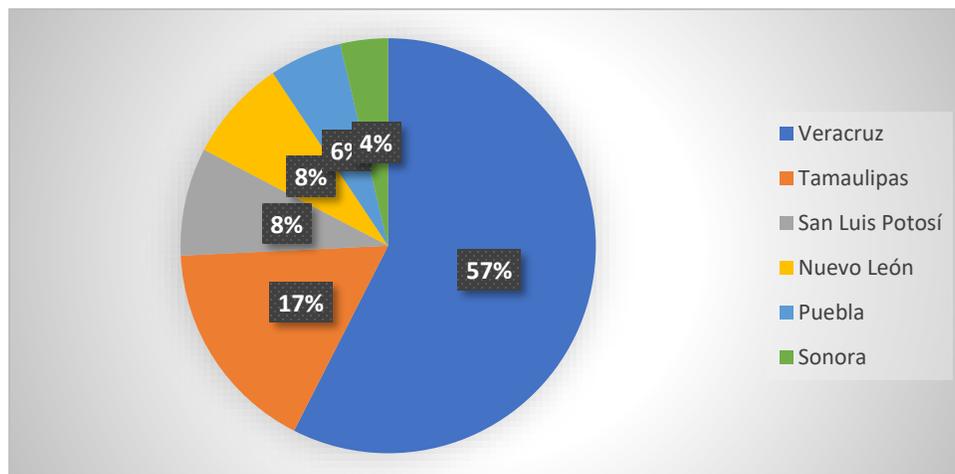


Figura 1.11 Principales Estados Productores del Cultivo de Naranja en México

La producción de naranja en México se concentra en 4 estados, mencionados en orden de importancia: Veracruz, Tamaulipas, San Luís Potosí, Nuevo León, estos representan más del 80% de la producción nacional, ver Tabla 1.10 y Figura 1.11. Veracruz es el estado líder en la producción de la naranja, con más de la mitad de la producción en México con 2.3 millones de toneladas, la variedad de naranja que se siembra principalmente es la valencia. [SIAP,2009; SIAP,2017]

Tabla 1.11 Volumen de la Producción Nacional del Cultivo de Naranja

<b>Año</b>	<b>Miles de Toneladas</b>
<b>2007</b>	4,249
<b>2008</b>	4,297
<b>2009</b>	4,193
<b>2010</b>	4,052
<b>2011</b>	4,080
<b>2012</b>	3,667
<b>2013</b>	4,110
<b>2014</b>	4,533
<b>2015</b>	4,516
<b>2016</b>	4,603
<b>2017</b>	4,533

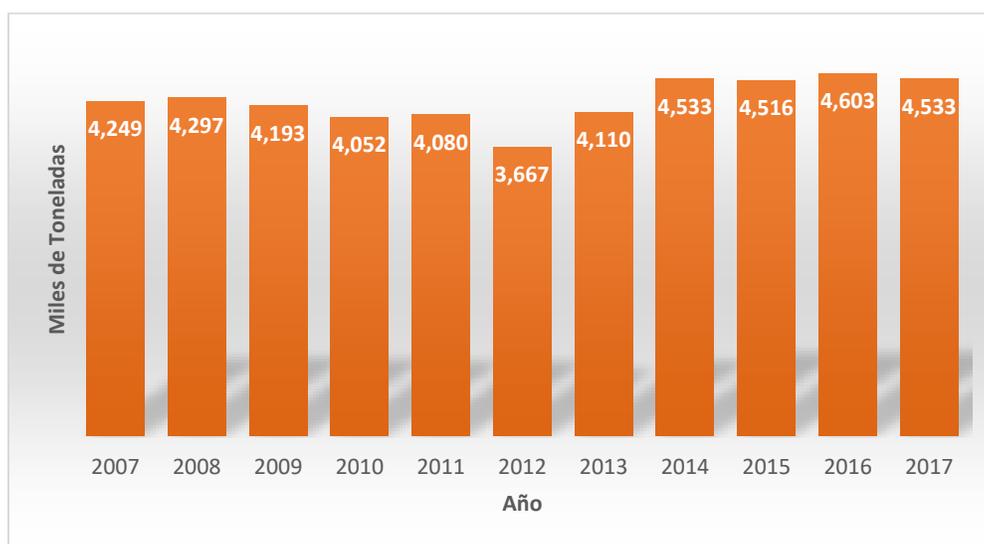


Figura 1.12 Volumen de Producción Nacional del Cultivo de Naranja

La naranja mexicana tiene presencia internacional siendo su mercado primordial países como Estados Unidos el principal comprador de esta fruta, Reino Unido y Holanda, ver Figura 1.13. También existen exportaciones a Francia, Alemania, Rusia, Arabia Saudita y Hong Kong; no obstante México tiene la necesidad de importar poco más de 32 mil toneladas anuales, debido a la baja producción de este fruto en los meses comprendidos de junio a octubre. [SIAP, 2017]

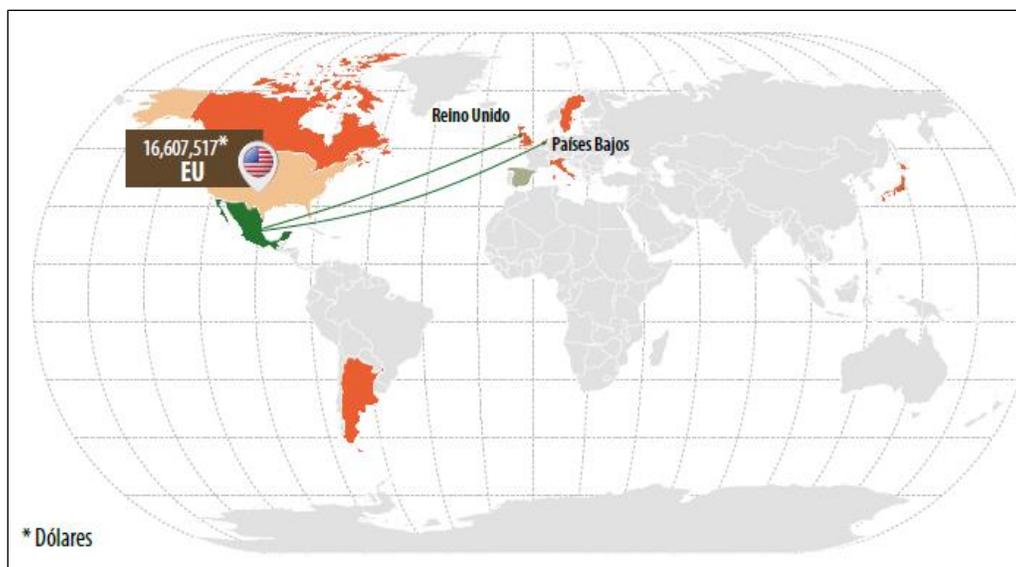


Figura 1.13 Mercado Internacional de la Naranja Mexicana, imagen obtenida del Atlas Agroalimentario 2017

### 1.13 Reacción de Xantación

Los adsorbentes que contienen Azufre tienen una alta afinidad para los metales pesados, pero una baja afinidad por metales más ligeros. Algunos compuestos que contienen azufre incluyen sulfuros, tioles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos y xantatos. [Bailey, 1998] Los xantatos son las sales y ésteres del ácido xántico, u O-ésteres del ácido ditiocarbónico, (ver Figura 1.14) y se forman en presencia de un sustrato orgánico con grupos hidroxilo y disulfuro de carbono en condiciones causticas.

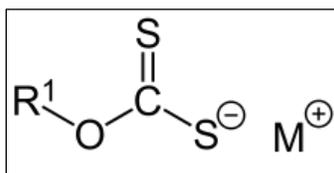


Figura 1.14 Grupo Funcional Xantato

En química orgánica, el xantato es un intermediario, y corresponde al primer paso de la reacción de Chugaev, (ver Figura 1.15) que es una reacción que implica la extracción del agua a partir de alcoholes para producir alquenos.

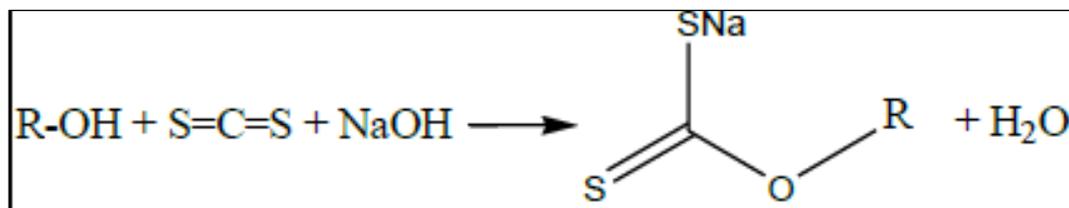


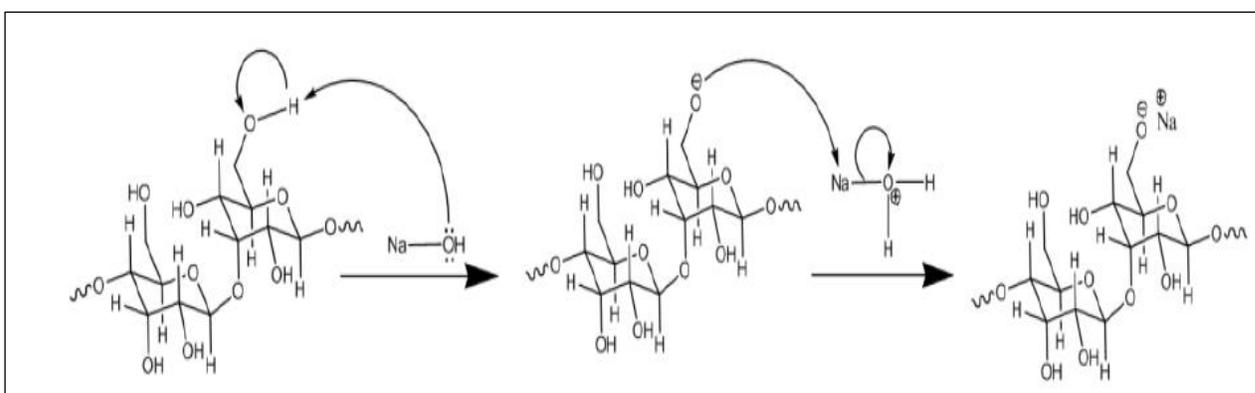
Figura 1.15 Reacción de Chugaev

En el caso de la cáscara de naranja los grupos hidroxilo presentes en la lignina, celulosa, pectina y hemicelulosa funcionan como precursores para que se pueda llevar a cabo la reacción de Chugaev. En teoría, al dar paso a la formación de un xantato en la cáscara de naranja, es un indicativo de que la eficiencia de remoción de metales pesados se verá incrementada, debido a la afinidad de los metales de transición al reaccionar con los ligandos que contienen O, S, N formando complejos metálicos también conocidos como compuestos de coordinación. [Bailey *et. al.*, 1999; Torres *et. al.*, 2013]

### 1.13.1 Mecanismo de Reacción de Xantación

A continuación, en la Figura 1.16, se muestra el mecanismo de la reacción de Xantación con la celulosa que en promedio corresponde al 37% de la composición en peso de la cáscara de naranja.

Paso 1: Eliminación del agua en medio cáustico.



## Paso 2: Formación del Xantato con disulfuro de Carbono

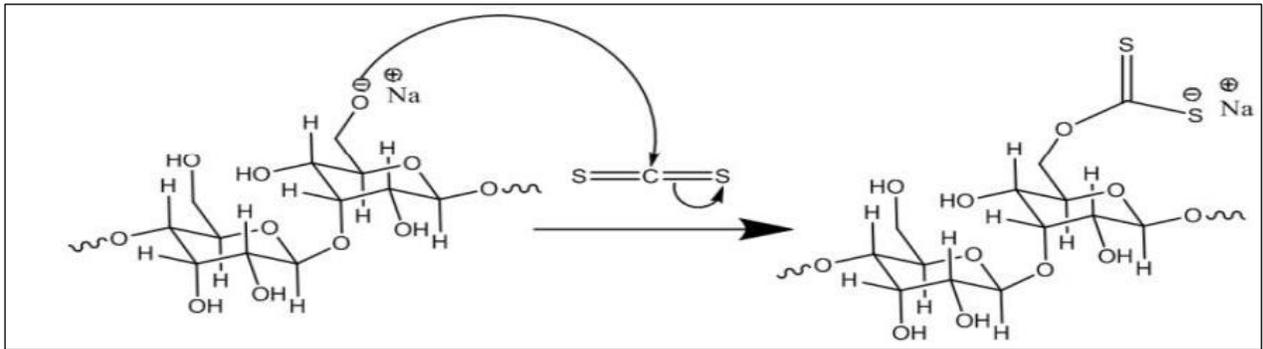


Figura 1.16 Mecanismo de reacción de Xantación, obtenido de [Palma, 2012]

### 1.14 Regeneración del biosorbente

La desorción de la biomasa cargada permite la reutilización de la misma y la recuperación y/o contención de los materiales absorbidos, aunque es deseable que el agente desorbente no dañe o degrade significativamente la biomasa. [Gaad,2009]. Una de las aplicaciones industriales más importantes de la biosorción es la recuperación de contaminantes cargados (especialmente metales valiosos) del biosorbente y la regeneración simultánea de este para su reutilización [Park *et. al.*, 2010]. De hecho, la utilidad de una biomasa específica como biosorbente depende no solo de su capacidad biosorbente, sino también de la facilidad de su regeneración y reutilización. [Bishnoi y Garima, 2005]. El adsorbato unido a la superficie de un biosorbente puede desorberse fácilmente mediante métodos físicos/químicos simples no destructivos usando eluyentes químicos, pero el adsorbato unido intracelularmente a través de la bioacumulación dependiente del metabolismo solo puede liberarse mediante métodos destructivos como la incineración o disolución en ácidos fuertes o álcalis [Gadd, 1990, Gadd, 1993].

En la actualidad, se ha centrado una mayor atención en la desorción no destructiva del biosorbente cargado [Vijayaraghavan y Yun, 2008]. Por esta razón, la elección entre sistemas de biomasa viva o muerta es importante debido a la implicación para la posterior recuperación del metal [Gadd, 1990]. Se han probado diversos eluyentes químicos para la desorción de contaminantes en los biosorbentes. En muchos casos, los ácidos minerales diluidos o los álcalis permiten la desorción eficiente del biosorbente, pero también causan un daño estructural grave al propio biosorbente, lo que resulta en una disminución de la

capacidad de adsorción del biosorbente después de la regeneración [Vijayaraghavan y Yun, 2008]. Los disolventes orgánicos, como el etanol, también se pueden usar para desorber contaminantes orgánicos como los colorantes del biosorbente [Binupriya *et. al.*, 2007]. Algunas veces, calentar en el microondas puede ayudar a la desorción con una solución eluyente o de mezcla [Kuyucak y Volesky, 1989]. El agua desionizada destilada, el  $\text{CaCl}_2$ , y el  $\text{NaOH}$  se han usado para desorber compuestos fenólicos y pesticidas. [Aksu, 2005], en la Tabla 1. 12 se describen algunos métodos de desorción populares, utilizados para la regeneración del biosorbente.

Tabla 1.12 Métodos de Regeneración de los Biosorbentes, Park *et. al*, 2010]

Categoría		Métodos
No Destructivos	Físicos	Microondas, Calor, etc...
	Químicos	Ácidos ( $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido acético, etc...), Solventes Orgánicos (Metanol, Etanol, Acetona, etc...), Otros ( $\text{CaCl}_2$ , $\text{KSCN}$ , $\text{NaCO}_3$ , $\text{KHCO}_3$ , EDTA, etc...).
Destructivos		Incineración, Disolución en Ácidos fuertes o en Alcalinos, etc..

## 1.15 Diseño de Experimento y Técnicas de Caracterización

### 1.15.1 Modelo de Box Behnken

El diseño Box-Behnken es un diseño organizado en bloques con estructura estadística, el principal argumento para su utilización consiste en el bloqueo, que según la definición tradicional fisheriana, es una restricción a la aleatorización del diseño. Se basa en separar el conjunto de elección en subconjuntos de menor tamaño siguiendo algún criterio para su separación. Por lo tanto, el uso de bloques contribuye a reducir la variabilidad de respuestas que pueden generarse en los experimentos debido a diferentes circunstancias; por ejemplo, la existencia de un intervalo de tiempo mayor en un proceso de adsorción, así como las propias circunstancias personales, estados de ánimo, grado de distracción, etc.

Por otro lado, también cabe señalar que cuando los investigadores usan bloques, se asume que los efectos del bloque son aditivos, generando un único cambio en la variable dependiente, así como que no hay interacción entre la variable de bloqueo y ninguno de los factores. Además, la organización de los perfiles en bloques puede generar información

estadística más relevante, mejorando la varianza y la covarianza de las estimaciones, debido a las restricciones que incorpora la exclusión de algunas alternativas. Por otro lado, la evaluación de bloques es más fácil y rápida, por lo que en los estudios donde se utilizan subconjuntos de elección más pequeños se puede realizar un mayor número de tareas de elección.

El software estadístico que se emplea de manera común sin ser el único en su tipo es el software Statgraphic Centurion XVI versión 16.1.03, que es un programa de computadora diseñado para ejecutar funciones estadísticas básicas y avanzadas, donde al introducir los datos de manera correcta ofrece en una tabla bien organizada un resumen del diseño, que incluye el número total de factores, corridas, bloques y réplicas. La tabla de diseño muestra la configuración de factores para cada corrida experimental utilizando niveles y nombres de factor codificados. El diseño Box-Behnken es un diseño cuadrático independiente, en este diseño, las combinaciones de tratamiento se encuentran en los puntos medios de los bordes del espacio de proceso y en el centro. [Box, Behnken, 2018]

### ***1.15.2 Espectroscopia de Absorción Atómica***

La Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia de energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la Ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. [Rocha, 2000]

#### ***1.15.2.1 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica***

- 1) Fuente de Radiación: Emite una línea específica correspondiente a la necesaria.
- 2) Nebulizador. Aspira la muestra en forma líquida y forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Quemador: Por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, favorece la formación de átomos a partir de los componentes en solución de la muestra en análisis.
- 4) Sistema Óptico: Separa la radiación de la longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.

- 5) Detector o Transductor: Transforma en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Amplificador: Amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Sistema de Lectura: La señal de intensidad de corriente, se convierte a una señal que el operador puede interpretar (transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura puede ser aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que a su vez puedan ser procesados por una computadora, entre otros. [Rocha, 2000; Skoog,2008]. Ver Figura 1.17.

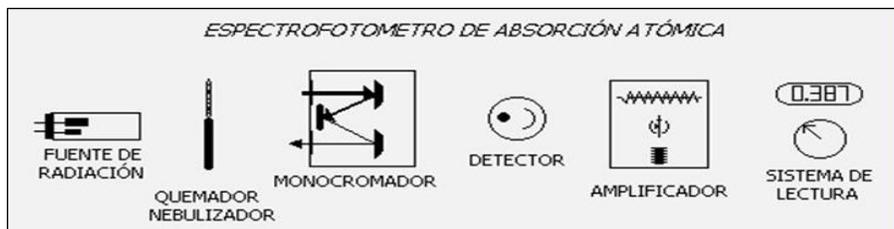


Figura 1.17 Diagrama de Funcionamiento de un EAA, obtenido de [Rocha, 2000]

La Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) en flama es la técnica más ampliamente utilizada para determinar elementos metálicos y metaloides, ya que es una técnica de bajo costo y se puede aplicar a una gran variedad de muestras. La EAA, se realiza introduciendo una muestra en forma líquida por un pequeño tubo capilar, la cual pasa por un nebulizador donde se crea un pequeño rocío, después esta se desolvata produciendo un aerosol molecular para volatilizarse y crear moléculas de gas; por último las moléculas se disocian formando iones y átomos, donde una pequeña fracción de estos átomos e iones se excita absorbiendo la energía cualitativa generada por la lámpara de cátodo hueco (la cantidad de radiación absorbida se encuentra en función a la concentración de la muestra), para que la señal recibida por la lámpara pase por la flama y llegue al monocromador donde se eliminan las interferencias. Después la señal arriba a un detector pasa por un amplificador y finalmente llega a un sistema de lectura, donde se cuantifica la absorbancia de cada muestra. [Skoog,2008]

### 1.15.3 Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo

La Espectroscopia de Infrarrojo (IR) es una determinación cualitativa, que permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto y, por ende, la deducción de estructuras moleculares de compuestos orgánicos e inorgánicos. De acuerdo a la Figura 1.18, el infrarrojo se extiende desde el 0.8 a 1000  $\mu\text{m}$  en el espectro electromagnético, que corresponde a números de onda comprendidos de 12800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , y se encuentra dividido en tres regiones las cuales son el Infrarrojo Cercano (NIR) que comprende de 0.8 a 2.5  $\mu\text{m}$ , el Infrarrojo Fundamental o Medio (MIR) que es el área de mayor importancia analítica y va de 2.5-50  $\mu\text{m}$  y el Infrarrojo Lejano(FIR) de 50-1000  $\mu\text{m}$ . [Skoog,2008]

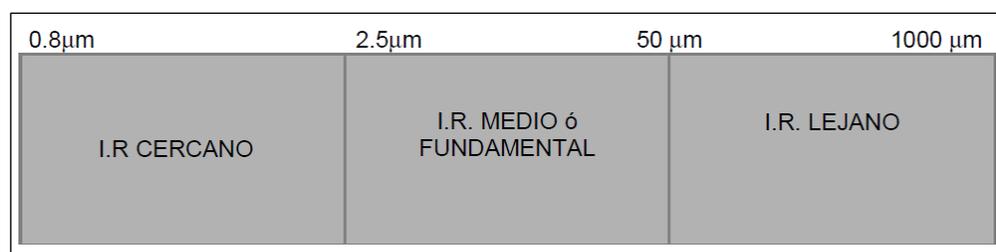


Figura 1.18 Regiones del Infrarrojo, obtenido de [Rocha, 2000]

El espectro infrarrojo es una de las propiedades más características de un compuesto, ya que no existen dos espectros iguales para dos compuestos diferentes. Dentro de la región (MIR) existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000 a 1300  $\text{cm}^{-1}$  y la región dactilar de 1300 a 670  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción depende solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa, en cambio, la posición de los picos en la región dactilar es independiente de la estructura molecular completa.

Para que la vibración produzca una banda de absorción, la radiación incidente debe tener una frecuencia igual a la frecuencia de la vibración que va a producir, además de que la vibración resultante, produzca el cambio en el momento dipolar, es decir que la vibración no absorberá radiación infrarroja. [Skoog,2008]. Los fotones producidos poseen poca energía por lo que no pueden producir transiciones eléctricas, pero pueden provocar que los enlaces se estiren y doblen, es decir, que puedan causar vibraciones en las moléculas, en las cuales los átomos cambian su posición relativa.

Se pueden distinguir dos tipos de vibraciones, Ver Figura 1.19:

- a) De tensión: Simétrica y Asimétrica.
- b) De flexión: Balanceo, Tijereteo, Aleteo y Torsión.

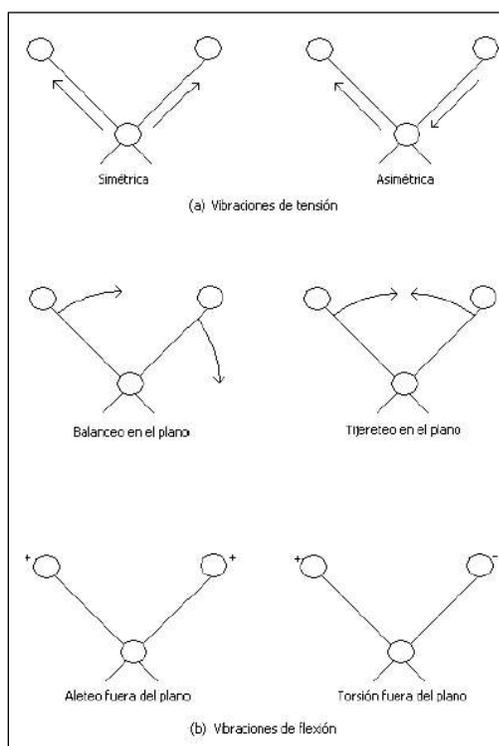


Figura 1.19 Tipos de Vibraciones generadas en el IR, recuperado de [Skoog,2008]

Los factores que determinan la energía de un fotón para que produzcan vibración en una molécula son:

- a) La masa de los átomos
- b) La geometría de la molécula
- c) La rigidez de los enlaces químicos
- d) Los periodos de las vibraciones atómicas.

Los IR más modernos son del tipo FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier). El componente principal de un espectrofotómetro FTIR (Figura 1.20), es el interferómetro de Michelson que está formado por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil. Cuando la luz colimada procedente de la fuente incide sobre el divisor de haz se divide en dos rayos que se reflejan en cada uno de los espejos y vuelven al divisor de haz, donde se recombinan y salen del interferómetro para ser finalmente conducidos por un sistema de

espejos a través de la muestra y hasta el detector. El objeto de dividir el haz es conseguir la interferencia de dos rayos de luz infrarroja que recorren distancias distintas. Esta diferencia de distancia se regula con la posición del espejo móvil. [Harris,2007]

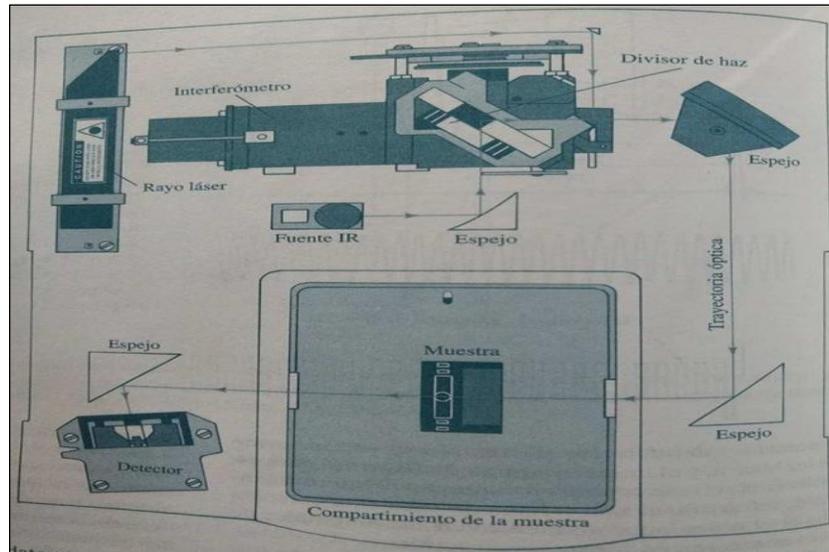


Figura 1.20 Diagrama del Funcionamiento de un FTIR, obtenida de [Skoog,2008]

La técnica de IR es una de las más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, agricultura, alimentos, adhesivos y polímeros entre otros.

## **CAPÍTULO 2**

# **HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 HIPÓTESIS

La cáscara de naranja modificada, por medio de la reacción de xantación, incrementará su capacidad de adsorción conforme se lleve un aumento en el pH de las soluciones acuosas, debido a que disminuyen las fuerzas de repulsión eléctrica para la adsorción de metales pesados ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) en la superficie de la cáscara, dando lugar a la formación de complejos azufre-metálicos.

## 2.2 OBJETIVOS

### 2.2.1 Objetivo General

“Evaluar el efecto del pH en el proceso de adsorción de metales pesados ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) en solución acuosa individual y mixta empleando xantatos sintetizados en residuos agroindustriales de cáscara de naranja”

### 2.2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Acondicionar las cáscaras de naranja CN (*Citrus sinensis* L.).
- ❖ Establecer el diseño experimental para determinar del número de experimentos en pruebas simples y mixtas.
- ❖ Generar los xantatos en el sustrato particulado de cáscara de naranja.
- ❖ Preparar y ajustar las soluciones de metales de prueba,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ , a los valores de pH (1, 3 y 7)
- ❖ Realizar el experimento de biosorción de los metales pesados en solución.
- ❖ Modelar las cinéticas de adsorción de (CNX) para  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  a intervalos de tiempo de 10 min/2h.
- ❖ Identificar por Espectroscopia Infrarroja (FTIR), los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja con y sin xantación.
- ❖ Determinar la adsorción de metales por Espectroscopia de Absorción Atómica.
- ❖ Determinar la capacidad de adsorción con las isoterma de Langmuir y Freundlich.
- ❖ Identificar el pH de mayor adsorción de los metales en solución.
- ❖ Evaluar la eficiencia de regeneración del biosorbente para su reutilización.

# **CAPÍTULO 3**

## **METODOLOGÍA**

### 3.METODOLOGIA

En este capítulo se describen los pasos realizados para poder llevar acabo la síntesis de xantatos a partir de la cáscara de naranja, y posteriormente la biosorción de los metales pesados Cadmio, Cobre y Plomo.

#### 3.1 Utilización Previa del Material Biosorbente

Los residuos de cáscara de naranja (*Citrus Sinensis L.*) son un subproducto de la obtención de jugo de naranja, fueron trasladados desde un local productor de jugos de la ciudad de Toluca, para su procesamiento.

##### 3.1.1 Acondicionamiento del Material Biosorbente

A 1 kg de residuos de cáscara de naranja se les lavó con agua destilada para eliminar la suciedad y retirar las azúcares aún presentes, posteriormente se realizó un corte en pedazos triangulares de aproximadamente 2 cm de largo, los pedazos fueron depositados en charolas para más tarde llevarse a una estufa y ser secados durante 48 horas a 80 °C. Después del secado los residuos de cáscara de naranja fueron molidos en un molino pulverizador para granos modelo PULVEX-200, finalizando con un tamizado con ayuda de un Mesh #100 para generar un  $\phi \leq 0.149\text{mm}$  de tamaño de partícula para la cáscara de naranja. A partir de ahora se mencionará como (**CNS**) cáscara de naranja sin tratamiento, ver Figura 3.1.

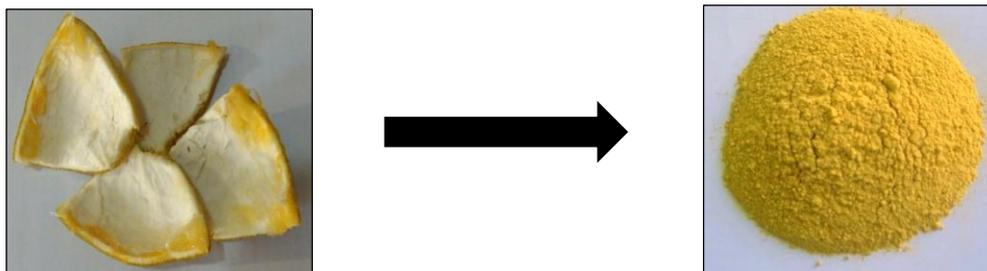


Figura 3.1 Acondicionamiento de la Cáscara de Naranja

### 3.1.2 Diseño Experimental

Para comparar el efecto del pH y la presencia de los metales en la “eficiencia” de la biosorción, el experimento se desarrolló, con el software Statgraphic Centurion XVI versión 16.1.03 bajo un diseño experimental de tipo Box Behnken, con cuatro factores de estudio, de acuerdo con las condiciones experimentales indicadas en el Tabla 3.1. Los experimentos y repeticiones se llevaron a cabo bajo un arreglo de bloques completos al azar.

Tabla 3.1 Factores Experimentales utilizados para crear el Modelo de Box Behnken

Factor	Valores reales			Valores codificados		
	Mínimo	Centro	Máximo	Mínimo	Centro	Máximo
pH	1	3	7	-1	0	1
Cd <sup>+2</sup> (ppm)	0	25	50	-1	0	1
Pb <sup>+2</sup> (ppm)	0	50	100	-1	0	1
Cu <sup>+2</sup> (ppm)	0	25	50	-1	0	1

Los experimentos de superficies de respuesta como el de tipo Box Behnken, permiten determinar el efecto de los factores de estudio, sobre variables de respuesta, con un número reducido de experimentos. De este modo, pueden calcularse modelos matemáticos que ayuden a describir el fenómeno de estudio. Por lo tanto, en el presente trabajo se determinó un modelo de primer orden con la finalidad de verificar la presencia de un metal, Así como la interacción de dos o más metales. Dicho modelo se describe en las ecuaciones siguientes:

Efecto simple:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \varepsilon_i$$

Efecto de interacción

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 A + \beta_2 B + \beta_3 C + \beta_4 D + \beta_5 AB + \beta_6 AC + \beta_7 AD + \beta_8 BC + \beta_9 BD + \beta_{10} CD + \varepsilon_i$$

Donde los estimadores  $\beta$  representan la contribución de cada factor a la respuesta media.

El cálculo realizado por el software colocó cada conjunto de réplicas en bloques separados. Teniendo un total de 30 experimentos de manera aleatoria, empleando los valores de pH (1,3 y 7) y las concentraciones en ppm de los iones metálicos en solución Cd<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup> y Cu<sup>+2</sup>.

Tabla 3.2. Diseño experimental modelo de Box Behnken. Software Statgraphic Centurion XVI 16.1.03

Experimento	[Cd <sup>+2</sup> ] ppm	[Pb <sup>+2</sup> ] ppm	[Cu <sup>+2</sup> ] ppm	pH
1	50	50	25	1
2	N/A	50	N/A	3
3	25	100	50	3
4	50	50	N/A	3
5	N/A	N/A	25	3
6	25	50	N/A	1
7	N/A	50	25	1
8	25	50	25	3
9	25	50	N/A	7
10	50	N/A	25	3
11	25	100	25	7
12	25	50	50	7
13	25	N/A	25	7
14	25	50	25	3
15	25	50	25	3
16	25	100	N/A	3
17	25	N/A	50	3
18	N/A	50	25	7
19	25	50	50	1
20	25	100	25	1
21	50	50	50	3
22	50	50	25	7
23	50	100	25	3
24	N/A	100	25	3
25	25	50	25	3
26	N/A	50	50	3
27	25	N/A	25	1
28	25	50	25	3
29	25	N/A	N/A	3
30	25	50	25	3

### 3.1.3 Modificación de los residuos de Cáscara de Naranja por medio de la Reacción de Xantación con Disulfuro de Carbono (CS<sub>2</sub>)

Siguiendo la metodología de Wing R.E, *et al.* (1975) y modificada por Liang, S. (2009), a 15 g de **CNS** se adicionaron 200 mL de NaOH 4M en un Matraz Erlenmeyer de 250 mL, la mezcla se dejó en agitación durante tres horas a 180 rpm y 25°C, eliminando así los grupos H<sup>+</sup> de los alcoholes presentes en la cáscara de naranja, para posteriormente adicionar 10

mL de disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) y mezclar durante tres horas más, manteniendo las mismas condiciones en una campana de extracción sintetizando así el xantato de sodio. Una vez terminada la reacción se dejó reposar la mezcla durante una hora y se filtró al vacío con ayuda de un matraz Kitasato y un embudo Buchner con agua bidestilada y acetona para remover el exceso de sosa, dejándose secar en una estufa durante 24 hrs a  $80^\circ C$  y volver a moler con ayuda de un mortero con pistilo para tamizar el polvo y volver a obtener un tamaño de partícula de 0.149 mm, en la Figura 3.2 se aprecia el tratamiento realizado a la cáscara de naranja por medio de la xantación.

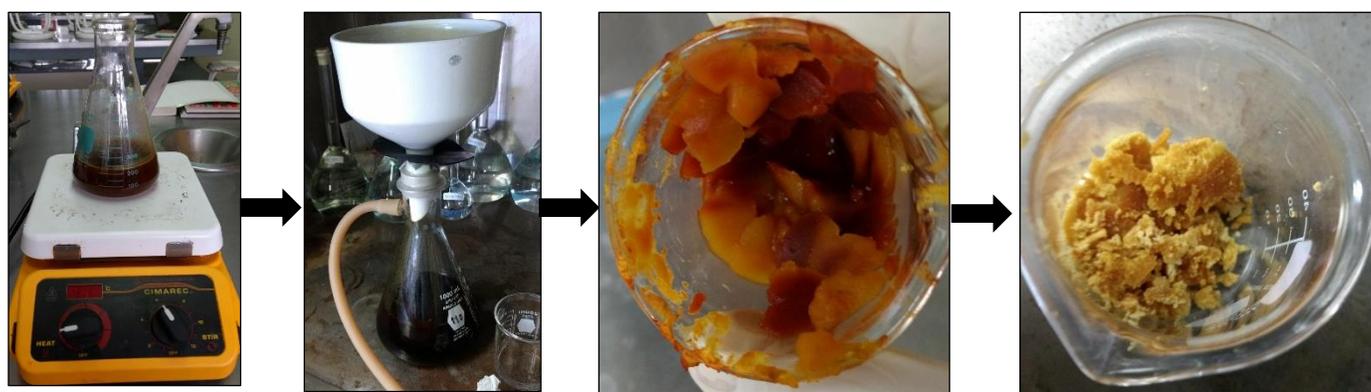


Figura 3.2 Reacción de Xantación aplicada a la Cáscara de Naranja

### **3.2 Materiales, reactivos y equipos**

Los materiales, reactivos y equipos utilizados para llevar a cabo esta experimentación fueron los siguientes:

**3.2.1 Materiales:** Matraces Erlenmeyer de 250 y 500 mL, Vasos de Precipitado de 50 y 100 mL y 1 L, Buretas de 10, 50, 100 y 200 mL, Probetas Graduadas de 1, 5 y 10 mL, Embudo Buchner, Matraz Kitasato de 1L, Matraces aforados de 200 mL y 1L, Frascos Ambar de 1L, Frascos de Polipropileno de 30 y 120 mL, Embudos de Vidrio, Parrillas Eléctricas, Agitadores Magnéticos, Termómetro, Desecador, Vidrio de Reloj, Mortero con Pistilo, Espátulas, Puntas para Micropipeta y Micropipetas ajustables de 10-100 y 100-1000  $\mu L$ . Papel Filtro Whatman del N°40 de 12.5 cm de diámetro.

**3.2.2 Reactivos:** Todos los reactivos utilizados en esta experimentación son de grado analítico, y fueron adquiridos con diferentes laboratorios y proveedores especializados.

- ❖ Ácido Clorhídrico (HCl) al 37.5%
- ❖ Hidróxido de Sodio (NaOH)
- ❖ Disulfuro de Carbono (CS<sub>2</sub>)
- ❖ Nitrato de Plomo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)
- ❖ Sulfato de Cobre Pentahidratado (CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O)
- ❖ Sulfato de Cadmio Octahidratado (3CdSO<sub>4</sub>•8H<sub>2</sub>O)
- ❖ Acetona (CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>)
- ❖ Solución Buffer HEPES (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S)
- ❖ Agua Bidestilada

**3.2.3 Equipo:** Estufa, Potenciómetro modelo PC45 marca CONDUCTRONIC, Tamices para pruebas físicas de acero inoxidable marca Montinox malla 30,40,50,70,80 y 100, Tamizador Tyler Ro Tap RX-29, Molino para granos PULVEX-200, Balanza Analítica, Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker, Espectrómetro de Absorción Atómica modelo PU 9100X Marca Philips.

### **3.2.4 Equipo de Protección Personal**

- ❖ Mascarilla de Gases
- ❖ Guantes de Latex
- ❖ Lentes de Seguridad
- ❖ Bata de Algodón

### **3.3 Preparación de Soluciones [M<sup>2+</sup>]**

*Soluciones de Cobre:* Las soluciones de estudio del cobre fueron de 50 y 25 ppm por lo que se pesaron 0.19 g y 0.097 g de CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O respectivamente, llevándose ambas a un aforo de 1L de agua bidestilada en un matraz volumétrico de 1L.

Para la preparación de los estándares de Cu se preparó una solución madre de 60 ppm pesándose 0.2363g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a partir de la cual se realizaron disoluciones para crear estándares de 5,10,20,40 y 60 ppm respectivamente.

*Soluciones de Cadmio:* Las soluciones de estudio del cadmio fueron de 50 y 25 ppm por lo que se pesaron 0.114g y 0.0570 g de  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  respectivamente, llevándose ambas a un aforo de 1L de agua bidestilada en un matraz volumétrico de 1L.

Para la preparación de los estándares de Cd se preparó una solución madre de 60 ppm pesándose 0.1368 g de  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a partir de la cual se realizaron disoluciones para crear estándares de 5,10,20,40 y 60 ppm respectivamente.

*Soluciones de Plomo:* A diferencia del Cd y Cu, las soluciones de estudio de plomo fueron de 100 y 50 ppm por lo que se pesaron 0.1598g y 0.0799 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente, llevándose ambas a un aforo de 1L de agua bidestilada en un matraz volumétrico de 1L.

Para la preparación de los estándares de Pb se preparó una solución madre de 110 ppm pesándose 0.1758 g de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a partir de la cual se realizaron disoluciones para crear estándares de 10,20,40, 60, 80,100 y 110 ppm respectivamente.

*Soluciones de Ácido Clorhídrico:* Las soluciones de HCl fueron preparadas a 0.07 M, 0.1 M, 1 M y 5 M.

*Soluciones de Hidróxido de Sodio:* Las soluciones de NaOH fueron preparadas a 0.1 M, 1 M, 4 M y 5 M.

*Solución de HEPES:* Se preparó una solución  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , por lo que se disolvieron 10 mL de buffer en un matraz aforado de 1L y se llevó a aforo con agua bidestilada.

*Solución de  $\text{HNO}_3$ :* Se prepararon 50 mL de una solución  $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$  como blanco para la lectura de las muestras por espectroscopia de absorción atómica.

### **3.4 Ajuste de pH de las muestras [ $\text{M}^{2+}$ ]**

A partir de las soluciones anteriormente preparadas de los tres metales ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) fueron elaboradas las muestras correspondientes para todos los experimentos, ajustando cada muestra al pH correspondientes de 1,3 y 7 con ayuda de un potenciómetro modelo PC45 marca CONDUCTRONIC y agregando cantidades microlíticas de HCl y NaOH a diferentes concentraciones y 1 mL de solución buffer HEPES.

### **3.5 Experimentos de Biosorción**

#### **3.5.1 Experimento de Biosorción Pruebas Simples**

Para este experimento se pesaron 50mg de **CNX**, se agregaron a vasos de precipitado de 50 mL, y se adicionaron 10 mL de la solución correspondiente [M<sup>+2</sup>] a cada vaso, para Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [100 mg/L] y [50 mg/L] para (CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O) y 3CdSO<sub>4</sub>•8H<sub>2</sub>O. Cada vaso se mantuvo bajo agitación constante a 180 rpm durante 2 horas y 21°C. Al término de la experimentación la muestra se filtró y se guardó correctamente identificados en frascos de polipropileno de 30 mL. Estos experimentos fueron realizados por triplicado.

#### **3.5.2 Experimento de Biosorción para Pruebas Mixtas en base al Modelo de Box Behnken**

En el experimento de pruebas mixtas, se pesaron 50 mg de **CNX**, se agregaron a vasos de precipitado de 50 mL, y se adicionaron en partes proporcionales las soluciones correspondientes [M<sup>+2</sup>], para Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [100 y 50 mg/L] y [50 y 25 mg/L] para (CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O) y 3CdSO<sub>4</sub>•8H<sub>2</sub>O de acuerdo a la Tabla 3.2 Diseño experimental modelo de Box Behnken a un volumen total de 10 mL. Cada vaso se mantuvo bajo agitación constante a 180 rpm durante 2 horas y 21°C. Al término de la experimentación la muestra se filtró y se guardó correctamente identificados en frascos de polipropileno de 30 mL. Estos experimentos fueron realizados por triplicado.

### **3.6. Experimento para obtener las Cinéticas de Adsorción en Pruebas Simples**

En este ensayo fueron pesados 400 mg de (**CNX**) en matraces Erlenmeyer de 250 mL y se adicionaron 80 mL de solución de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de [100 ppm] y [50 ppm] para (CuSO<sub>4</sub>•5H<sub>2</sub>O) y 3CdSO<sub>4</sub>•8H<sub>2</sub>O, se mantuvo una agitación de 180 rpm durante 2 horas y 21 °C (Ver Figura 3.3) y se realizó un muestreo cada 10 minutos hasta concluir el tiempo de experimentación obteniendo a su vez la capacidad de adsorción del biosorbente mediante la ecuación:

$$q_e = \frac{(p_0 - p_e)V}{m}$$

Donde  $q_e$  es la [M<sup>+2</sup>] de metal absorbida en el biosorbente,  $p_0$  y  $p_e$  representan las concentraciones del ion [M<sup>+2</sup>] en mg/mL inicial y en el equilibrio.  $V$  es el volumen de las soluciones en (mL) y ( $m$ ) es la masa del absorbente en (mg).

El biosorbente filtrado con el metal retenido ahora se citará como (**CNX met**), este fue secado a 80°C durante 24 h y almacenado en empaques herméticos a 4°C; la concentración de los metales retenidos en el biosorbente se calculó por balance de masa.

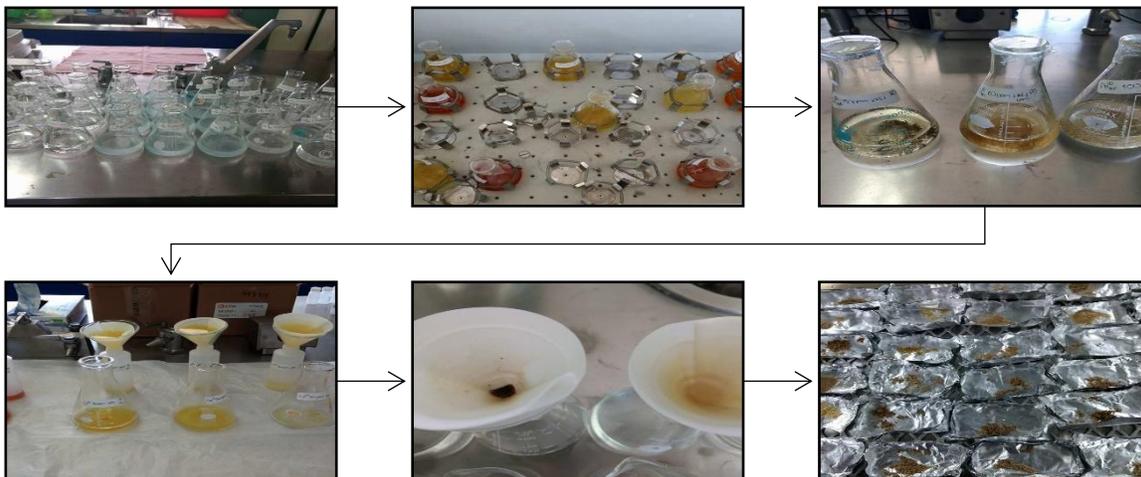


Figura 3.3 Proceso Experimental de Cinéticas de Adsorción en Pruebas Simples

### **3.7 Caracterización de las Muestras por Técnicas Analíticas**

#### **3.7.1 Análisis de muestras por Espectroscopia Infrarroja**

El análisis de Espectroscopia Infrarroja se llevó a cabo en el Centro Conjunto Investigación de Química Sustentable en el Laboratorio de Infrarrojo, siendo procesadas las muestras en estado sólido (polvo), en un Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum ATR, Bruker con cristal de diamante para poder leer la muestra en polvo, (Ver Figura 3.4)

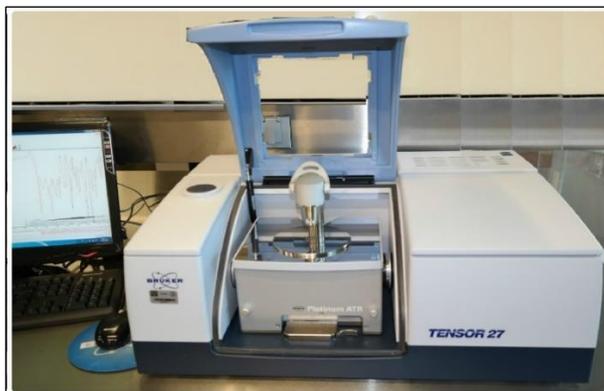


Figura 3.4 FTIR modelo Tensor 27, Bruker con una fuente MIR

### **3.7.2 Acondicionamiento de muestras para Espectroscopia de Absorción Atómica**

Las muestras obtenidas de los experimentos de quelación en pruebas simples y mixtas, para pruebas simples y los experimentos con la cáscara de naranja regenerada fueron acidificadas a pH de 2 con ayuda de un potenciómetro modelo PC45 marca CONDUCTRONIC y soluciones de HCl y NaOH a diferentes concentraciones para poder ser procesadas por Espectroscopia de Absorción Atómica.

### **3.7.3 Análisis de muestras por Espectroscopia de Absorción Atómica**

Para el análisis de las muestras fue utilizado un Espectrómetro de Absorción Atómica modelo PU 9100X Marca Philips (Figura 3.5), perteneciente al Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Química UAEMéx, se utilizaron lámparas de cátodo hueco para Plomo, Cadmio y Cobre con una longitud de onda de 238.3, 228.8 y 324.8 nanómetros, así como una intensidad de corriente de 10, 8 y 5 mA, la flama se trabajó bajo una mezcla de aire-acetileno y se ajustó el equipo para poder leer los datos de absorbancia y obtener la concentración de los  $[M^{+2}]$  en las muestras.



Figura 3.5 Espectrómetro de Absorción Atómica modelo PU 9100X

## **3.8 Experimento de Regeneración del Biosorbente**

### **3.8.1 Regeneración del Biosorbente de Experimentos Simples**

Se tomaron como base las muestras del biosorbente resultantes del experimento de las cinéticas de adsorción (**CNX met**), y se procedió a pesarlas resultando un peso promedio de  $300 \text{ mg} \pm 20\%$ , posteriormente las muestras se vaciaron en vasos de precipitado de 150 mL, agregando 80 mL de una solución 0.07 M de HCl con agitación a 180 RPM durante 2 horas a  $21^\circ\text{C}$  (Ver Figura 3.4), se filtraron, se lavaron los biosorbentes con agua destilada y se dejaron secar en la estufa a  $80^\circ\text{C}$ , 24 horas más. A partir de aquí se citará como (**CN**

**Reg).** Una vez obtenido el (**CN Reg**), se procedió a moler cada muestra en un mortero con pistilo hasta obtener el tamaño de partícula deseada y se volvió a correr el experimento de las cinéticas de adsorción para evaluar el comportamiento del biosorbente regenerado.

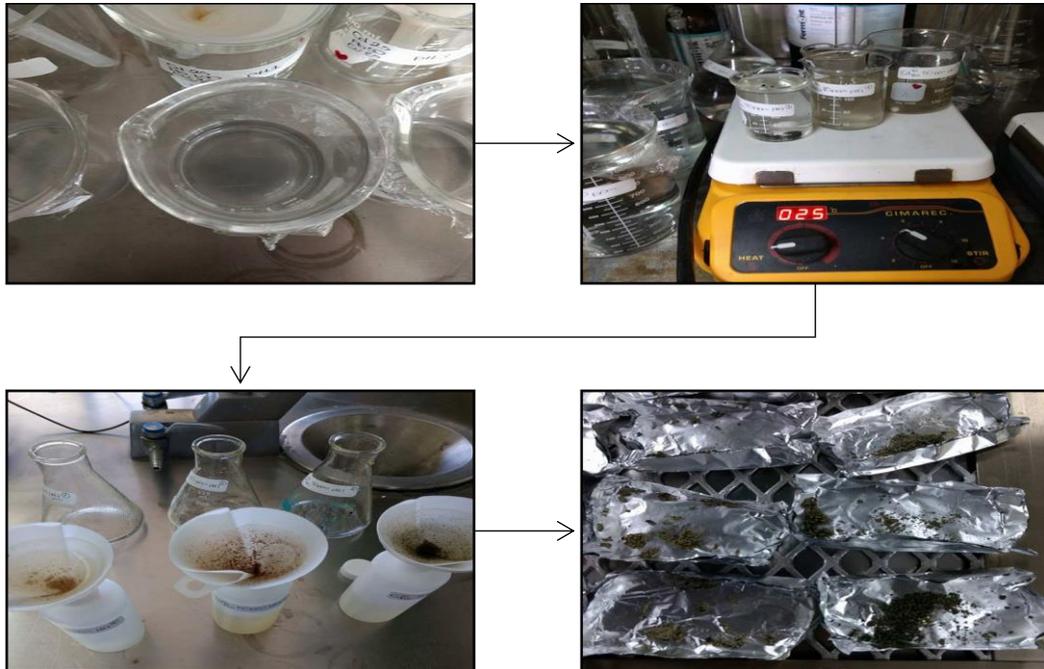


Figura 3.6 Proceso Experimental de Regeneración del Biosorbente en Pruebas Simples

### 3.8.2 Regeneración del Biosorbente para Experimentos Mixtos

En el caso de los experimentos mixtos se partió de los biosorbentes obtenidos en las pruebas de quelación mixtas, se seleccionaron los biosorbentes de los cinco mejores resultados de adsorción en las mezclas, como se indica en la Tabla 3.3 (**CNX met**), para llevar a cabo su regeneración las cuales fueron:

Tabla 3.3 Muestras de Experimento de Quelación Mixto, seleccionadas para regenerarse.

Experimento	[Cd <sup>+2</sup> ] ppm	[Pb <sup>+2</sup> ] ppm	[Cu <sup>+2</sup> ] ppm	pH
<b>8</b>	25	20	25	3
<b>11</b>	25	100	25	7
<b>20</b>	25	100	25	1
<b>22</b>	50	50	25	7
<b>23</b>	50	100	25	3

Las muestras fueron pesadas resultando un peso promedio de 40 mg  $\pm$  10%, posteriormente las muestras se vaciaron en vasos de precipitado de 50 mL, agregando 30 mL de una solución 0.07 M de HCl con agitación a 180 rpm durante 2 horas a 21°C, se filtraron, se lavaron los biosorbentes con agua destilada y se dejaron secar en la estufa a 80°C, 24 horas más. A partir de aquí se citará como **(CN Reg)**.

Una vez obtenido el **(CN Reg)**, se procedió a moler cada muestra en un mortero con pistilo hasta obtener el tamaño de partícula deseada y se volvió a correr el experimento de quelación para evaluar el comportamiento del biosorbente regenerado.

**CAPÍTULO 4**

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE  
RESULTADOS**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de Infrarrojo por transformada de Fourier, Biosorción de Metales, Cinéticas de Adsorción y Regeneración de los Biosorbentes para los metales pesados de estudio cadmio, cobre y plomo; así como la discusión de los mismos para su interpretación.

### 4.1 Resultados del Espectro FTIR

#### 4.1.1 Espectro FTIR para Cáscara de Naranja Nativa

La Figura 4.1 muestra el espectro de IR que se obtuvo de la cáscara de naranja nativa codificado como **M1:CN**.

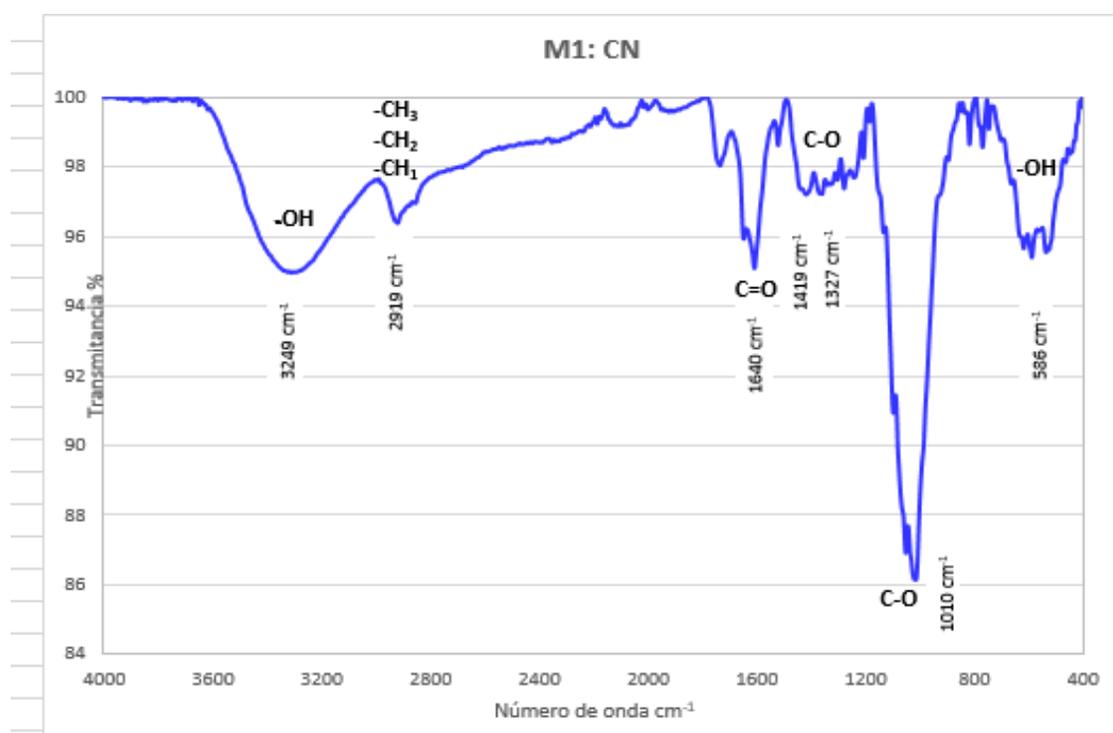


Figura 4.1 IR Cáscara de Naranja sin modificar (nativa).

En seguida se detallan y se localizan los grupos funcionales presentes en el espectro.

- La primera banda localizada de derecha a izquierda entre los  $586\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones fuera del plano del grupo funcional **O-H**
- La segunda banda valores de longitud de onda de  $1010\text{ cm}^{-1}$ , que son atribuidas a la tensión de los enlaces **C-O** provenientes de un grupo éter.
- La tercera banda entre los  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se trata de vibraciones de una interacción **C-O** provenientes de un alcohol primario y secundario que están disociados.
- Otras señales de absorción observadas alrededor de los  $1640\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las tensiones entre **C=O**.
- La banda del pico  $2919\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces **CH**, **CH<sub>2</sub>** y **CH<sub>3</sub>**
- La última banda amplia que aparece a los  $3249\text{ cm}^{-1}$  es debida a los estiramientos de los enlaces **O-H** de los grupos hidroxilos presentes en la estructura.

#### 4.1.2 Espectro FTIR para Cáscara de Naranja Xantada

La Figura 4.2 del espectro FITR de la cáscara de naranja xantada, codificada como **M2: CNX** mostró nuevas señales de absorción de grupos funcionales, como se aprecian y describen.

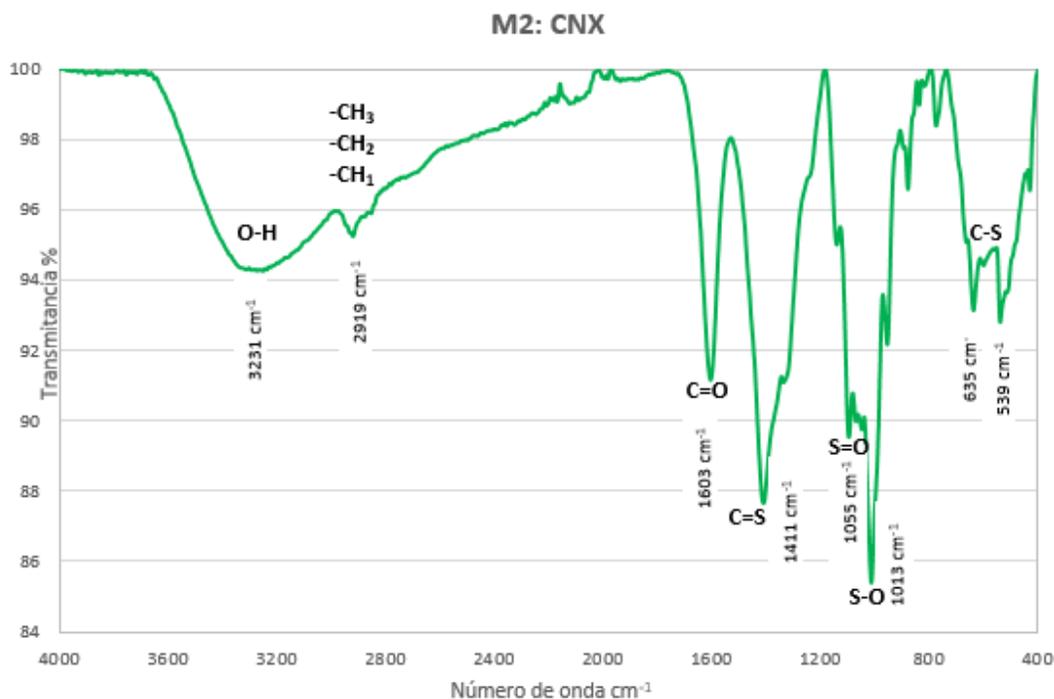


Figura 4.2 IR Cáscara de Naranja Xantada

- a) La primera banda localizada de derecha a izquierda entre los 539 a 635  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones fuera del plano del grupo funcional **C-S**
- b) La segunda banda valores de longitud de onda de 1013  $\text{cm}^{-1}$ , que son atribuidas a la tensión de los enlaces **S-O**.
- c) La tercera banda entre los 1055  $\text{cm}^{-1}$  se trata de vibraciones de una interacción **S=O**
- d) La banda de absorción observada alrededor de los 1603  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las tensiones entre **C=O**.
- e) La banda del pico 2919  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces **CH**, **CH<sub>2</sub>** y **CH<sub>3</sub>**
- f) La última banda amplia que aparece a los 3231  $\text{cm}^{-1}$  es debida a los estiramientos de los enlaces **O-H** de los grupos hidroxilos presentes en la estructura.

#### 4.1.3 Comparativo de los resultados del espectro FTIR del biosorbente particulado de Cáscaras de Naranja sin tratamiento y Xantada

La Figura 4.3 Muestra el espectro de IR que se obtuvo de la cáscara de naranja nativa codificado como **M1:CN** en color azul vs las cáscaras de naranja xantadas codificadas como **M2: CNX** en color verde.

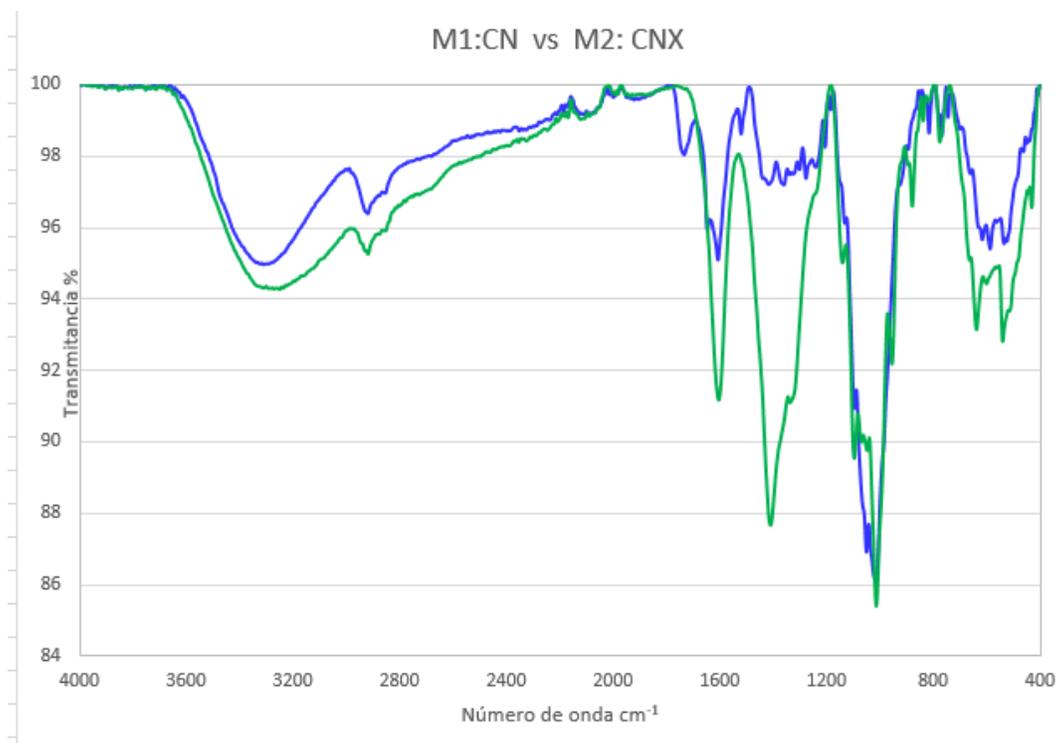


Figura 4.3. IR Cáscara de Naranja CN y CNX

Al comparar los espectros de IR en la Figura 3, que superpone las bandas de la Figura 1 y 2 se aprecia que hay una similitud en las bandas, sin embargo, se aprecia que hay una disminución en la transmitancia, generada por la formación de los compuestos sintetizados por el proceso de xantación, que vienen siendo compuestos azufrados o sitios de complejación que son los que van a incrementar el proceso de biosorción.

La biosorción de metales pesados utilizando un biosorbente modificado mediante la reacción de xantación a diferencia del biosorbente sin modificar, aumenta la eficiencia del proceso de biosorción, tal como ha reportado por [Torres *et al.*, 2013] que encontró que la eficiencia de remoción al utilizar xantatos en pimienta aumentaba el rendimiento de la biosorción un 29% respecto al biosorbente sin tratamiento, [Núñez *et al.*, 2017] también encontró que al generar xantatos en los residuos de maderos, aumentaba la eficiencia de adsorción hasta en un 50% y por último [Rentería *et al.*, 2014] utilizando xantatos en cáscara de naranja observó que la eficiencia de adsorción aumentaba en un 32%, por lo cual en esta investigación se toma como referencia el valor de comparación ya reportado para **CN** vs **CNX**.

## ***4.2 Diagramas de Distribución de Especies para los metales pesados en solución***

Los diagramas de distribución de especie fueron realizados para los tres metales con la ayuda del Medusa Box Software 2.6.1.5, para lo cual fue necesario transformar las concentraciones a mM, los diagramas se muestran a continuación, en las figuras 4.4, 4.5 y 4.7.

### ***4.2.1 Diagrama de Distribución de Especie del Cd<sup>2+</sup>***

Acorde a la Figura 4.4 se observa que el cadmio presenta una precipitación aproximada a pH 8 por lo que la interacción del Cd<sup>2+</sup> en el medio acuoso para los tres valores de pH experimentales (1,3 Y 7), no tendría repercusión en la biosorción debido a que no existe formación de un precipitado hasta pH de 7.6.

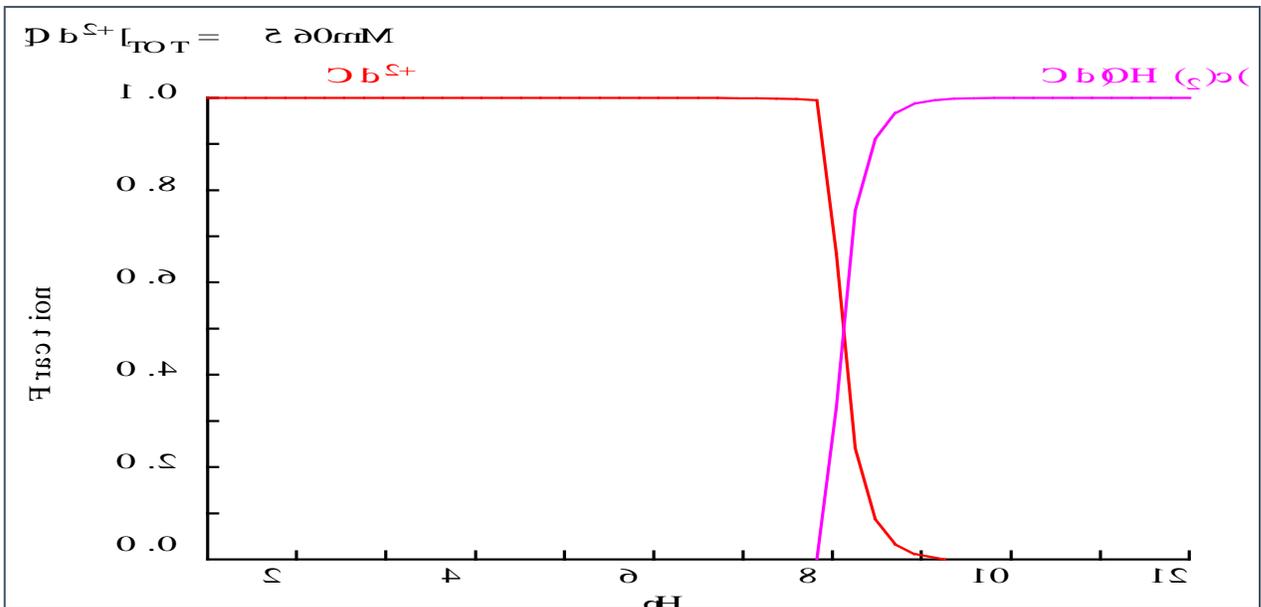


Figura 4.4 Diagrama de Distribución de Especie del cadmio

#### 4.2.2 Diagrama de Distribución de Especie del $Pb^{2+}$

Acorde a la Figura 4.5 se observa que el plomo presenta una precipitación aproximada a pH 5 por lo que la interacción del  $Pb^{2+}$  en el medio acuoso para el pH 7 tendría repercusión en la biosorción debido a la presencia del precipitado (Figura 4.6) a diferencia del pH 1 y 3 donde predomina la existencia del  $Pb^{2+}$ .

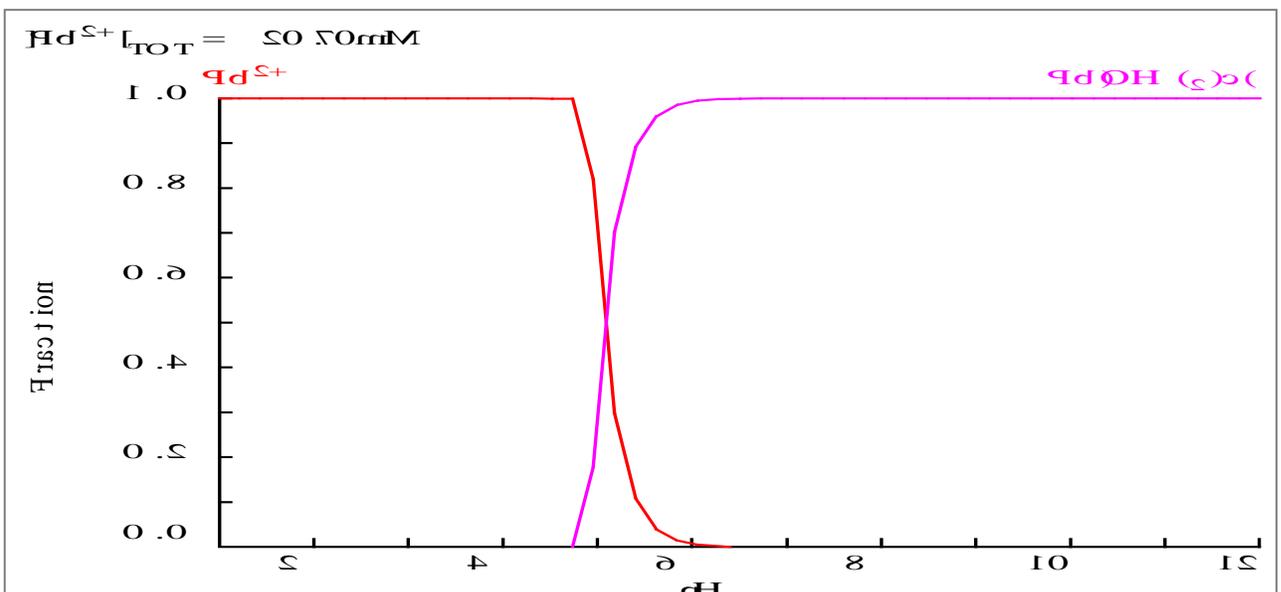


Figura 4.5 Diagrama de Distribución de Especie del plomo



Figura 4.6 Precipitados de plomo y cobre a pH 7

#### 4.2.3 Diagrama de Distribución de Especie del $\text{Cu}^{2+}$

Acorde a la Figura 4.7 se observa que el cobre presenta una precipitación aproximada a pH 5.8 por lo que la interacción del  $\text{Cu}^{2+}$  en el medio acuoso para el pH 7 tendría repercusión en la biosorción debido a la presencia del precipitado (Figura 4.6) a diferencia del pH 1 y 3 donde predomina la existencia del  $\text{Cu}^{2+}$ .

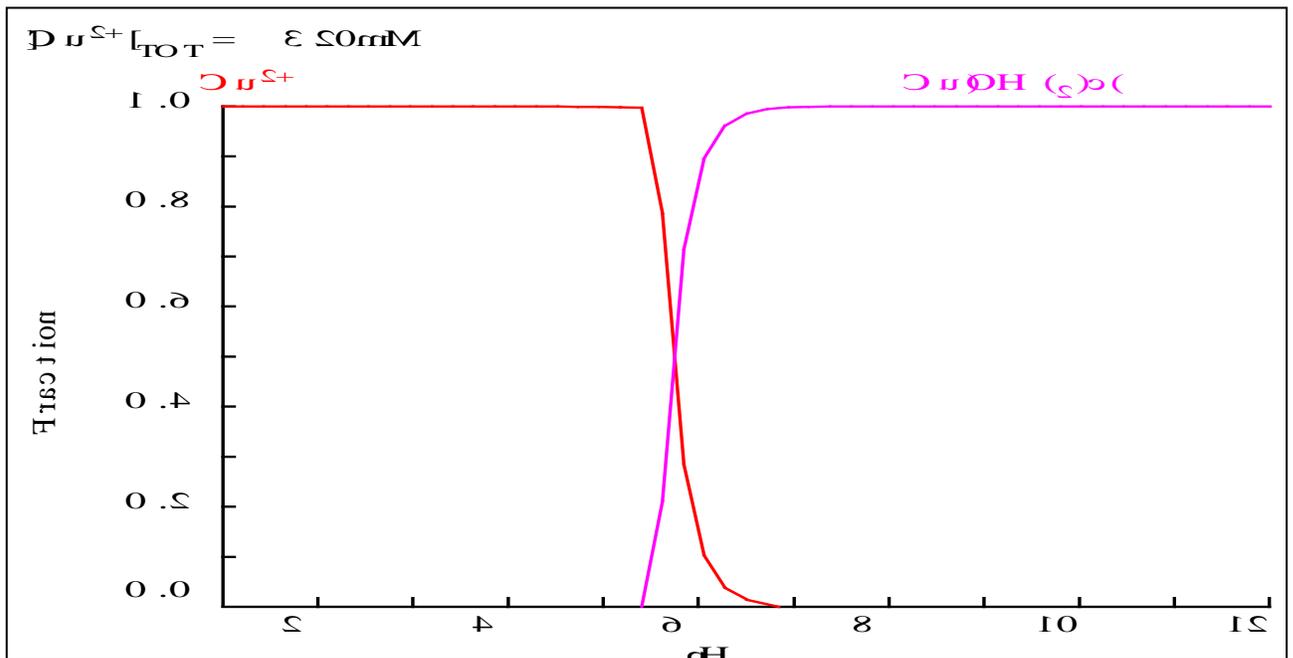


Figura 4.7 Diagrama de Distribución de Especie del cobre

### 4.3 Resultados de Experimento de Biosorción Pruebas Simples

A continuación, se presentan los resultados de biosorción, obtenidos para los tres metales en solución a las mismas condiciones experimentales:

Tabla 4.1 Resultados de Biosorción bajo las mismas condiciones experimentales

Metal	pH	Concentración Inicial (ppm)	Concentración Final (ppm)	Porcentaje de Remoción	Capacidad de Adsorción q (mg/L)
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	3	50	29.14	42.19	0.0041
<b>Pb<sup>2+</sup></b>			3.12	93.76	0.0093
<b>Cu<sup>2+</sup></b>			22.15	56.15	0.0055

Donde se puede apreciar una mejor eficiencia del plomo con 93.76% de remoción, seguido del cobre con 56.15% de remoción y por último 42.19% del cadmio, que es acorde a la tendencia obtenida de los experimentos de biosorción ejecutados.

#### 4.3.1 Disminución de la Concentración en Función de la Solución del $[M^{+2}]$

Todas las pruebas realizadas en esta serie se realizaron a los valores de pH (1,3 y 7), con 50 mg de CNX, 10 ml de la solución correspondiente de cada metal  $[M^{+2}]$  a 180 rpm durante 2 horas y 21°C.

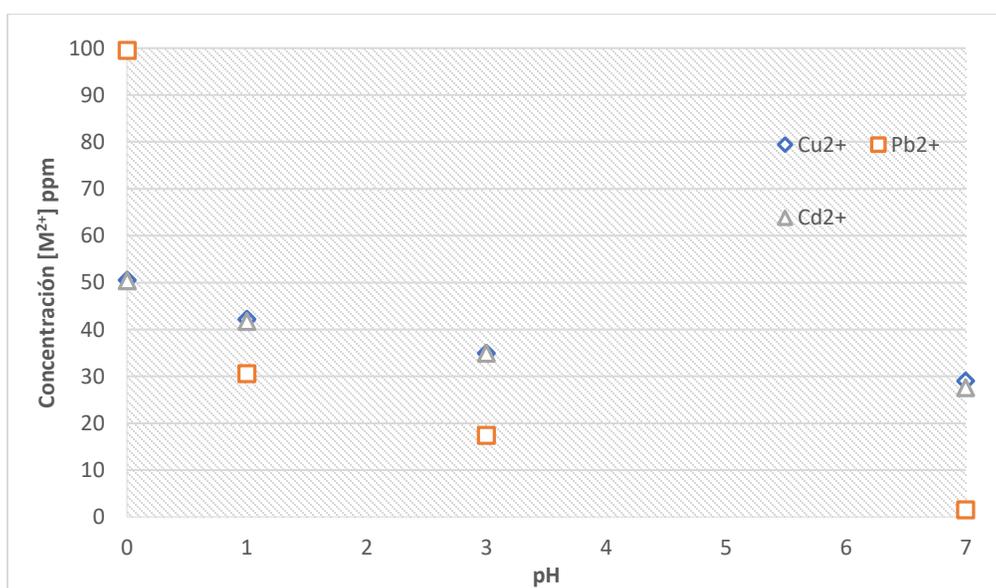


Figura 4.8 Concentración de  $[M^{+2}]$  después del tiempo de quelación a diferentes pH's

En la Figura 4.8, se puede apreciar una clara tendencia, conforme se presenta el aumento del pH, la concentración de los iones en solución va decreciendo, mostrándose así los mejores resultados para los tres iones metálicos a un pH de 7.

#### 4.3.2 Porcentaje de Remoción del $[M^{2+}]$ en la Biosorción Pruebas Simples

Los resultados para este experimento como se puede apreciar en la Figura 4.9, de manera general se presentaron a un pH de 7, obteniéndose la mejor remoción para el  $Pb^{2+}$  con 98.47 %, seguido del  $Cd^{2+}$  con 45.35% y el  $Cu^{2+}$  con 42.64%, el experimento con menor índice de remoción correspondió al  $Cu^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  a pH de 1, con rendimientos reportados por debajo del 18%.

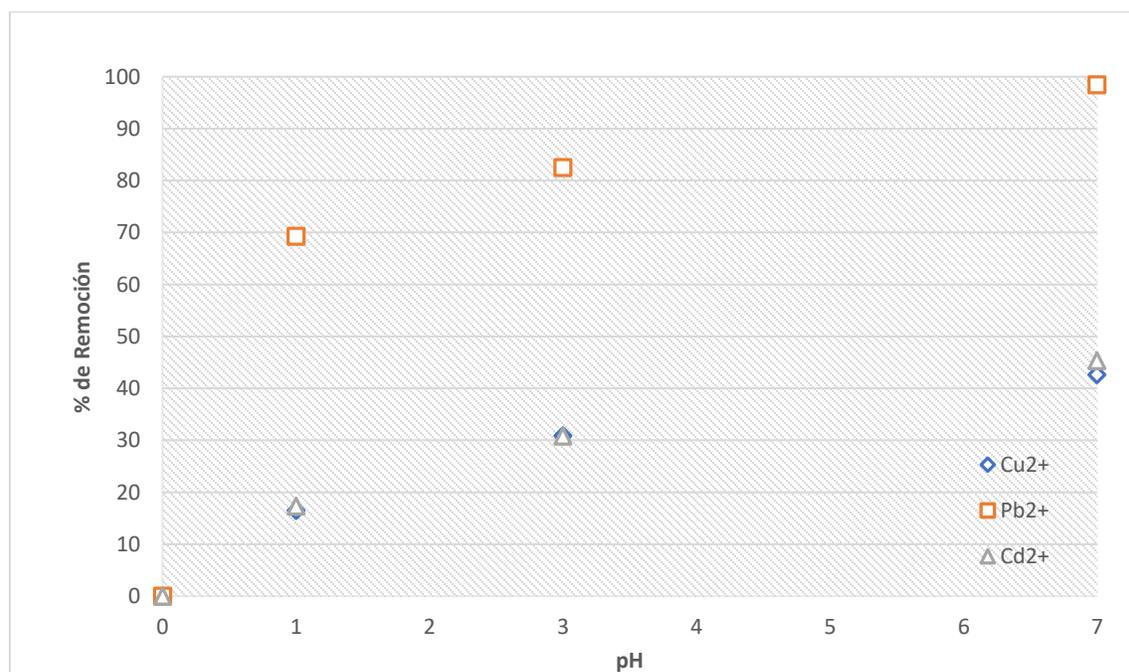


Figura 4.9 Porcentaje de Remoción del  $[M^{2+}]$  después del tiempo de biosorción a diferentes pH's

#### 4.4 Resultados del Experimento de Biosorción en Pruebas Mixtas

De acuerdo con el modelo de Box Behnken, cada especie metálica participa en veinticuatro muestras para los valores de pH (1,3 y 7) y diferentes concentraciones iniciales. A continuación, se detallan los resultados obtenidos por cada metal pesado ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ).

#### 4.4.1 Comportamiento de Biosorción del Plomo en Soluciones Mixtas

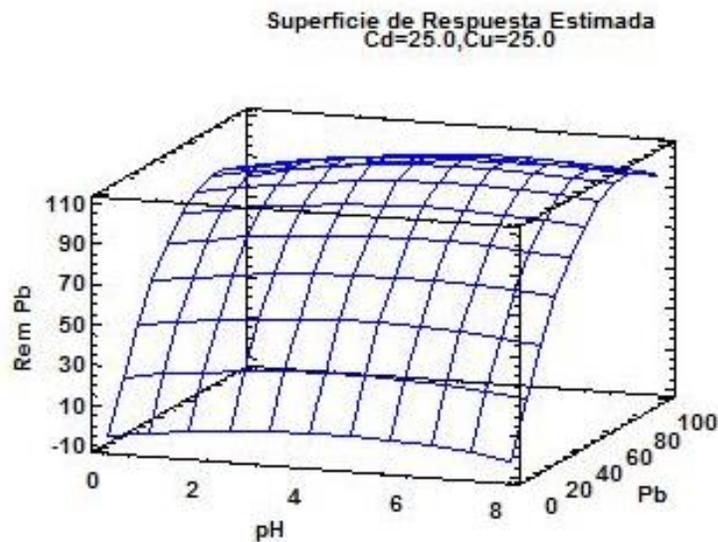


Figura 4.10 Predicción del Modelo de Box Behnken para el  $Pb^{2+}$  en Mezclas a diferentes pH's

En la Figura 4.10, se describe la interacción pH vs % de remoción y se logra apreciar, que las condiciones de remoción se maximizan al incrementar el valor del pH, no obstante la remoción del plomo presenta resultados por arriba del 95 % de remoción a partir del pH 4 y cercanos al 100% a pH 7 (ver anexo 7.2) que coincide con el plano pH vs la biosorción del plomo. De acuerdo al modelo de Box Behnken con una  $r^2$  del 99.65%, para la superficie de respuesta del plomo, la biosorción del plomo, no se ve afectada por la combinación de variables en el sistema, como la temperatura, velocidad de agitación, tiempo de contacto, así mismo influye el hecho que el plomo es el metal con el radio iónico más grande de los metales estudiados, por lo cual no se aprecia la existencia de una alta competencia por los sitios activos con respecto al Cu y Cd. La respuesta óptima del modelo para maximizar el porcentaje de remoción del plomo se generaría a un pH de 6.27 con una concentración máxima de 77.73 ppm.

El comportamiento del plomo a pH de 1 pese a la competencia entre los metales y el medio para las cinco muestras presenta un porcentaje de remoción superior al 75% (ver Figura 4.11) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 6 con un 77.76% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 20 con un 90.03% de remoción del plomo en mezclas.

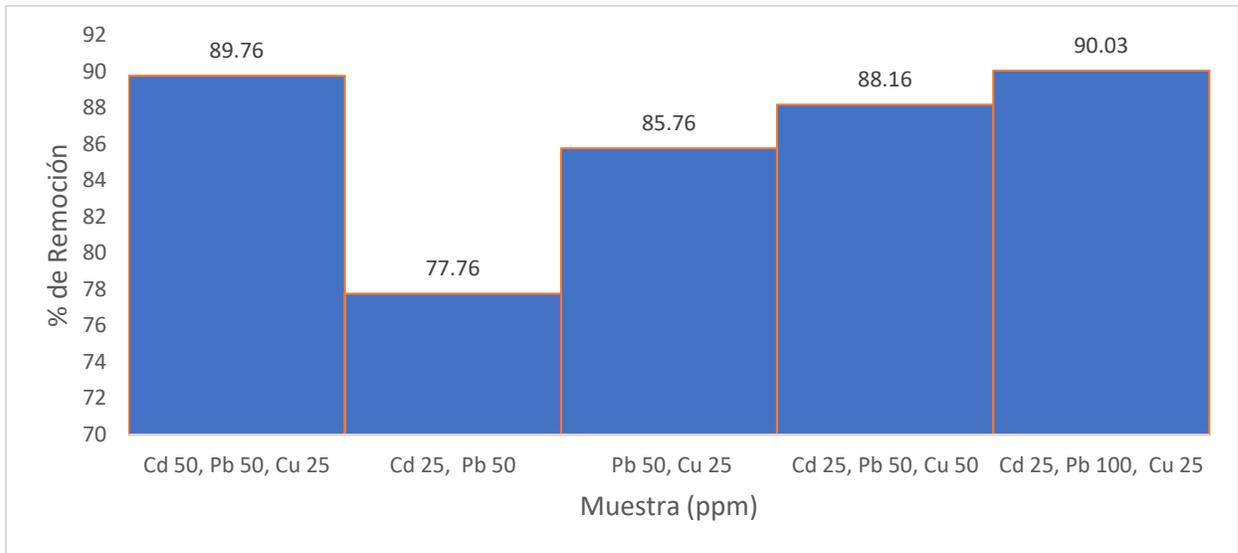


Figura 4.11 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 1

El comportamiento del plomo a pH de 3 presenta una mejor eficiencia para las 14 muestras arrojadas por el modelo de Box Behnken con un porcentaje de remoción superior al 90% (ver Figura 4.12) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 4 con un 89.76% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 28 con un 95.36% de remoción del plomo en mezclas.

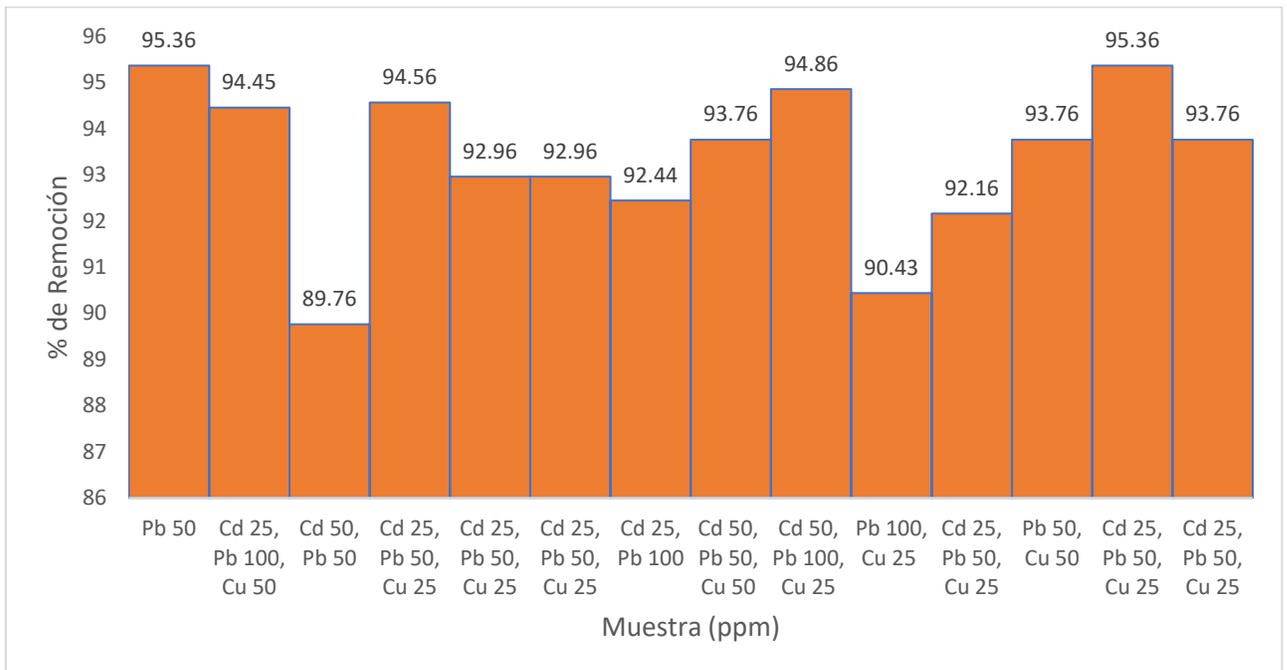


Figura 4.12 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 3

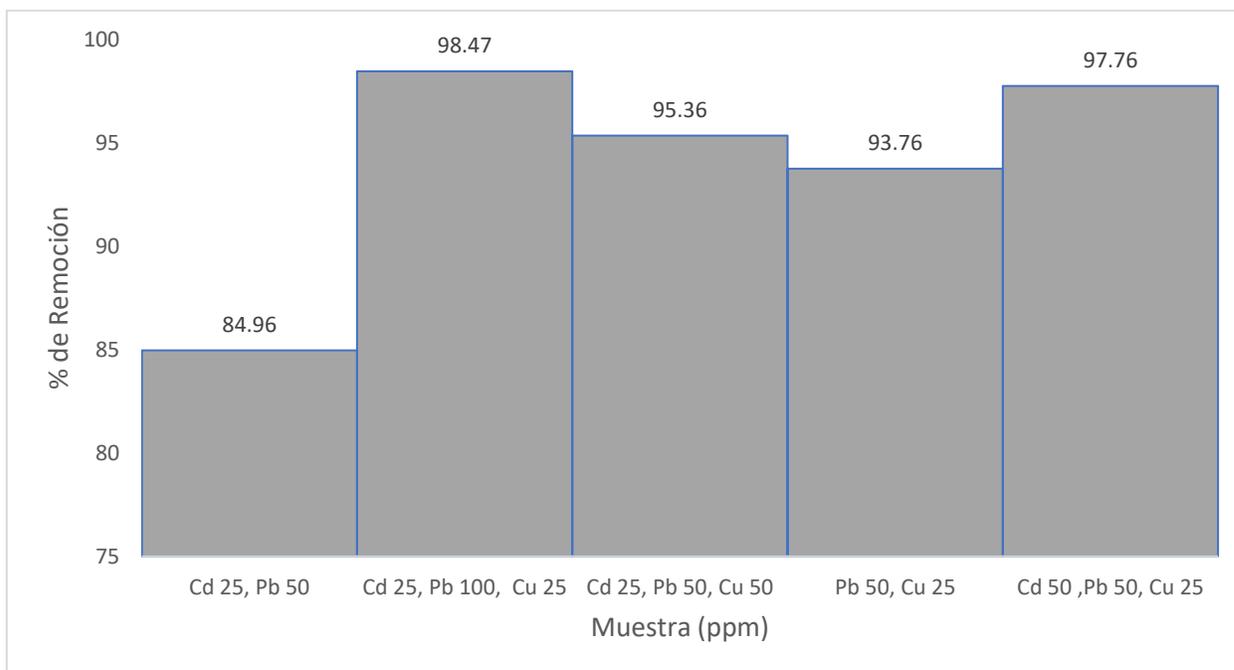


Figura 4.13 Análisis de remoción del plomo en mezclas a pH 7

El comportamiento del plomo a pH de 7 presenta algunas de las mejores eficiencias de remoción, dicho porcentaje es superior al 84 (ver Figura 4.13) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 9 con un 84.96% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 11 con un 98.47% de remoción del plomo en mezclas.

En base a las 24 muestras realizadas con el modelo de Box Behnken (Figura 4.11, 4.12 y 4.13), se puede apreciar de manera general una reducción en la concentración por arriba del 77% en todas las muestras del  $Pb^{2+}$  resaltando las muestras 2, 11, 12 y 22; en las cuales la concentración se redujo por arriba del 95% destacando que estas mezclas se trabajaron a un pH de 3 y 7.

#### **4.4.2 Comportamiento de Biosorción del Cadmio en Soluciones Mixtas**

En la Figura 4.14, evaluando la interacción pH vs el porcentaje de remoción se logra apreciar, que las condiciones de remoción se maximizan al incrementar el valor del pH, no obstante los mejores resultados de remoción para el cadmio se podrían alcanzar en el rango de pH 4-6 (ver anexo 7.1) con una predicción de 93.58% a pH 4, 100% a pH 5 y 94.57% a pH 7 que coincide con el plano pH vs la biosorción del cadmio. De acuerdo al modelo de

Box Behnken con una  $r^2$  del 90.26% para la superficie de respuesta del cadmio, la biosorción del cobre se ve afectada por el pH, debido a que a mayores valores de pH disminuye la competición de los metales en solución respecto a los iones  $H^+$  también la cantidad de sitios activos en la superficie del biosorbente interfiere, la concentración en solución del Pb, Cu, y Cd. Además de los diferentes radios iónicos (Pb 1.2 Å, Cd 0.97Å y Cu 0.69 Å), por lo que en el caso de las mezclas el cadmio también enfrenta una competición contra el Pb el Cu por los sitios activos del biosorbente, y el bloque en sí que es un efecto de la variabilidad externa como lo es la temperatura, el día de realización del experimento, errores de pesado y preparación de las muestras. La mejor respuesta del modelo para maximizar el porcentaje de remoción del cadmio se generaría a un pH de 4.98 con una concentración máxima de 37 ppm.

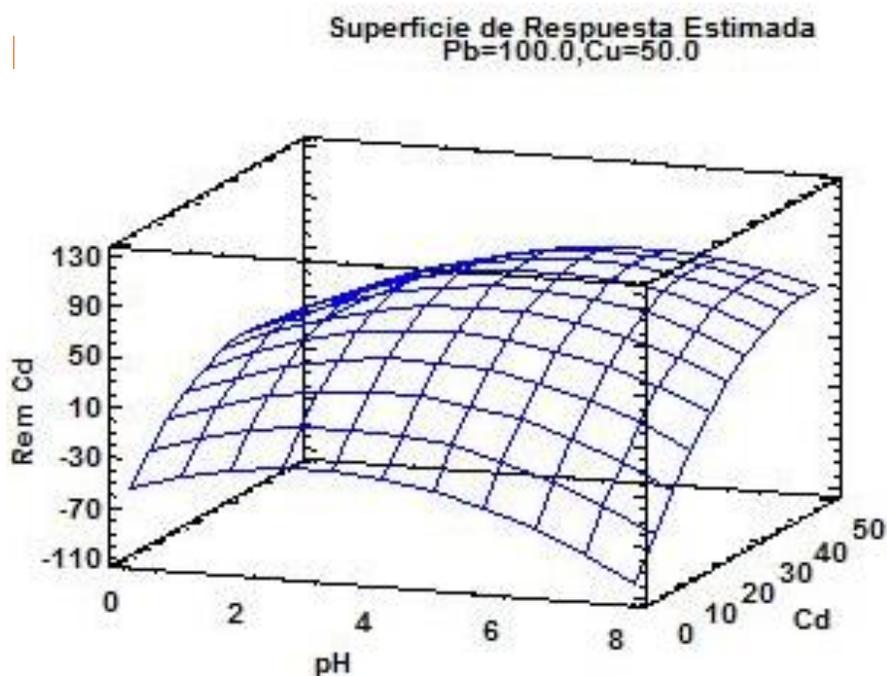


Figura 4. 14 Predicción del Modelo de Box Behnken para el  $Cd^{2+}$  en Mezclas a diferentes pH's

El comportamiento del cadmio a pH de 1 pese a la competencia entre los metales y el medio para las cinco muestras presenta en su mayoría un porcentaje de inferior al 40% (ver Figura 4.15) a excepción de la muestra 20 que presenta el mayor porcentaje de remoción con 79.96%, donde de alguna manera influye la concentración del plomo el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 27 con un 2.03% de remoción del cadmio en mezclas.

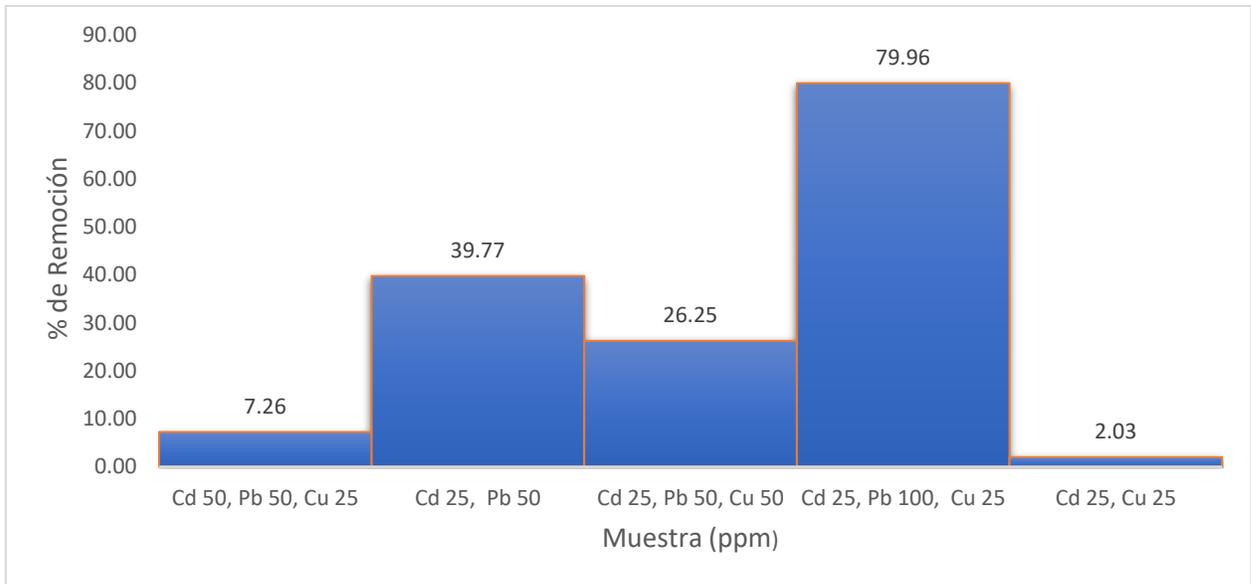


Figura 4.15 Análisis de remoción del cadmio en mezclas a pH 1

El comportamiento del cadmio a pH de 3 presenta una mejor eficiencia para algunas de las 14 muestras arrojadas por el modelo de Box Behnken, el porcentaje de remoción se encuentra entre el 40 y 50%, a excepción de las muestras centrales del modelo donde la remoción es superior al 80% (ver Figura 4.16) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 27 con un 2.79% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 28 con un 92.57% de remoción del cadmio en mezclas.

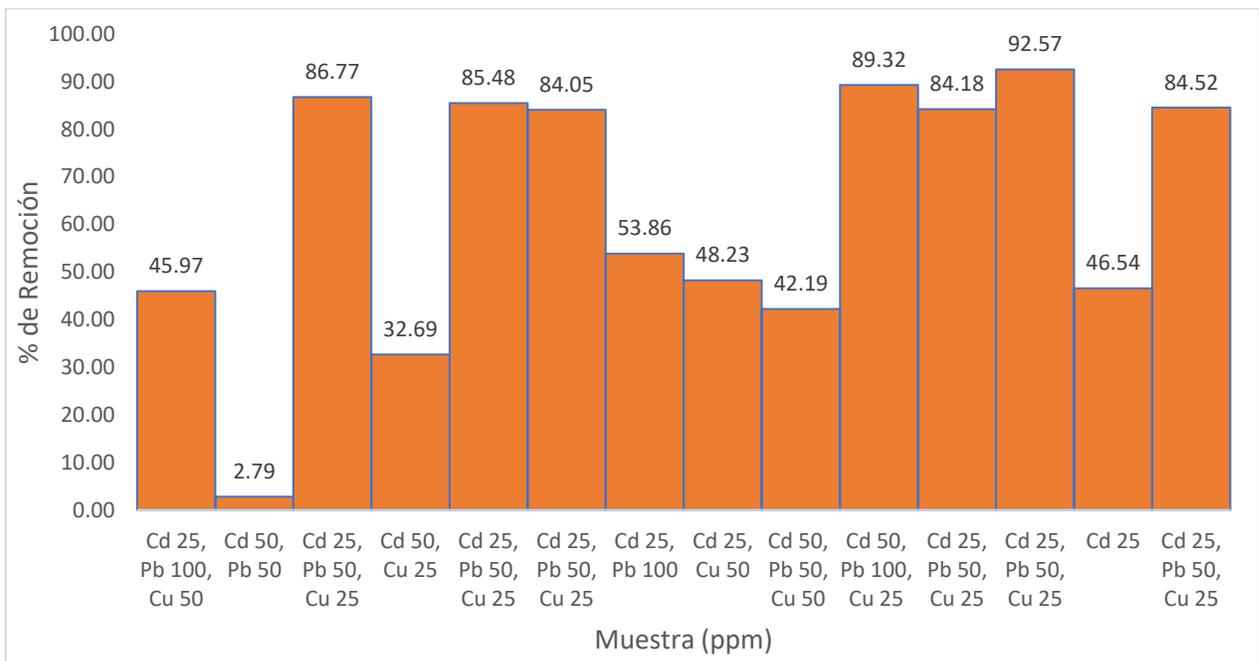


Figura 4.16 Análisis de remoción del cadmio en mezclas a pH 3

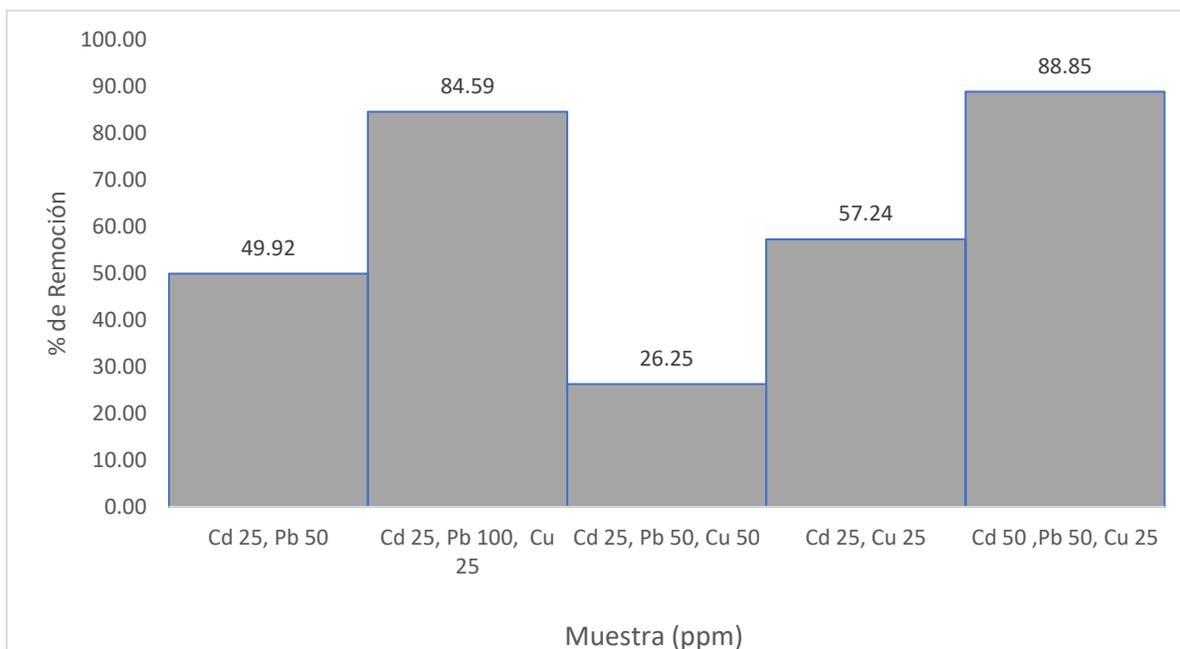


Figura 4.17 Análisis de remoción del cadmio en mezclas a pH 7

El comportamiento del cadmio a pH de 7 presenta algunas de las mejores eficiencias de remoción, dicho porcentaje es superior al 84 (ver Figura 4.17) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 12 con un 26.25% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 22 con un 88.92% de remoción del cadmio en mezclas.

En base a las 24 muestras realizadas con el modelo de Box Behnken, la reducción promedio del cadmio corresponde al 50% de la concentración en muestras con pH de 3 y 7. Los mejores resultados se presentan en las muestras 8, 11,13,14, 15, 20, 22 ,23 ,25, y 30, en las cuales la concentración se redujo por arriba del 80%, en contraste con la muestra 4, donde la muestra se redujo una ppm su concentración.

#### **4.4.3 Comportamiento de Biosorción del Cobre en Soluciones Mixtas**

En la Figura 4.18, evaluando la interacción pH vs el porcentaje de remoción se logra apreciar, que las condiciones de remoción se en los extremos de pH del modelo, es decir, a pH de 1 y 7, no obstante los mejores resultados de remoción para el cobre se podrían alcanzar en el rango de pH 6-9 (ver anexo 7.3) con una predicción de remoción superior al 75% a pH de 6 hasta alcanzar la completa remoción a pH de 9, lo que no coincide con el plano pH vs la biosorción del cobre que aumenta su biosorción al incrementar el valor de

pH. De acuerdo al modelo de Box Behnken con una  $r^2$  del 91.85% para la superficie de respuesta del cobre, la biosorción del cobre se ve afectada principalmente por el pH debido a que a mayores pH's disminuye la competencia de los metales en solución respecto a los iones  $H^+$  también presentes por los sitios activos en la superficie del biosorbente, la cantidad en solución del Pb y Cd, a pesar de que el Cu presenta el radio iónico más pequeño, no influye en la biosorción de este. La respuesta óptima del modelo para maximizar el porcentaje de remoción del cobre se generaría a un pH de 1 con una concentración máxima de 38.35 ppm para obtener una remoción superior al 80% de cobre.

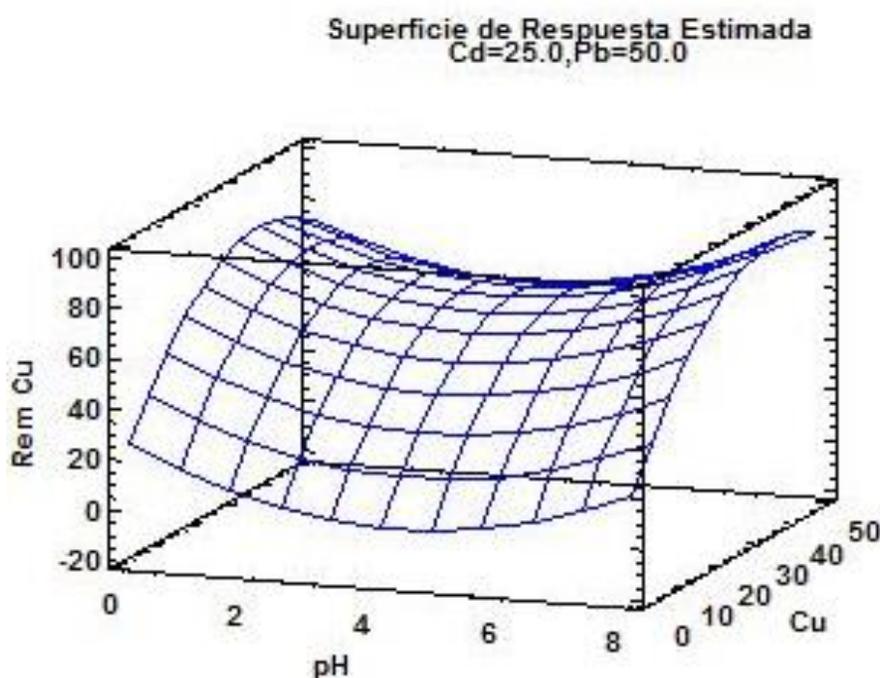


Figura 4. 18 Predicción del Modelo de Box Behnken para el  $Cu^{2+}$  en Mezclas a diferentes pH's

El comportamiento del cobre a pH de 1 pese a la competencia entre los metales y el medio para las cinco muestras, el cobre presenta algunos de los mejores porcentajes de remoción superiores al 80% (ver Figura 4.19) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 27 con un 38.99% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 20 con un 81.58% de remoción del cobre en mezclas.

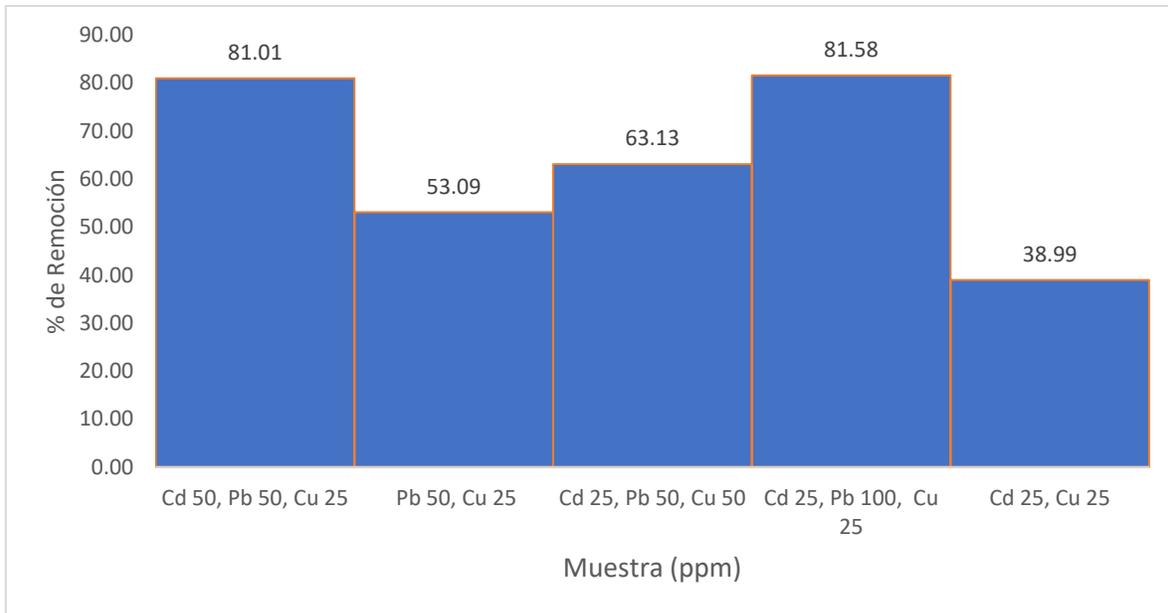


Figura 4.19 Análisis de remoción del cobre en mezclas a pH 1

El comportamiento del cobre a pH de 3 presenta una eficiencia aproximada al 50% para la mayoría de las 14 muestras arrojadas por el modelo de Box Behnken (ver Figura 4.20) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a la muestra 5 con un 1.58% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 8 con un 58.85% de remoción del cobre en mezclas.

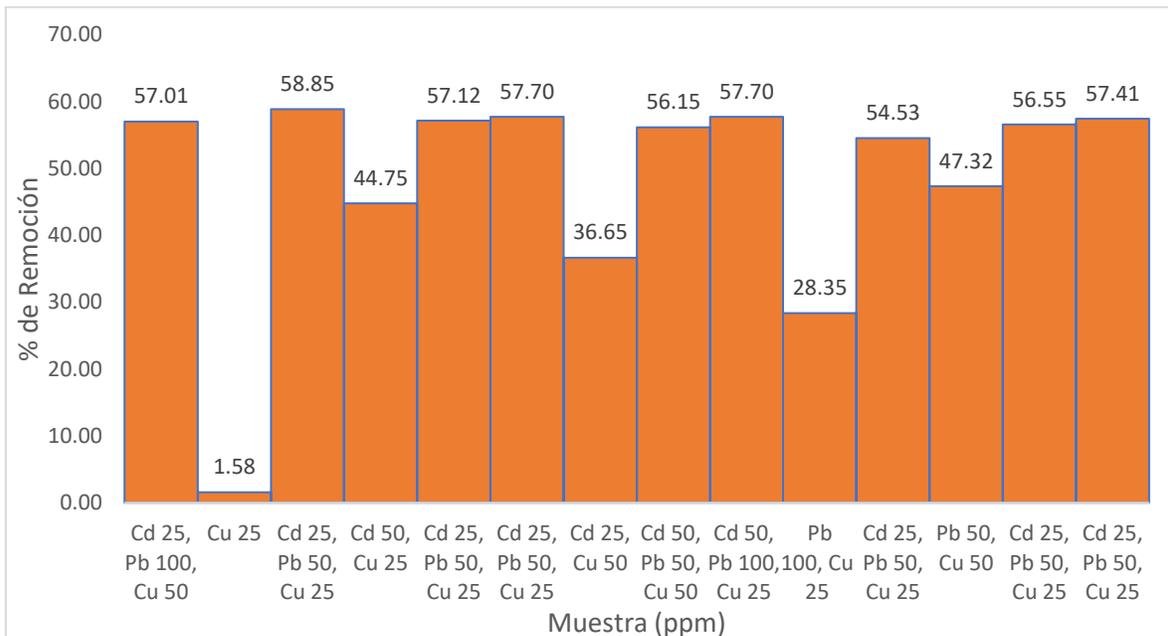


Figura 4.20 Análisis de remoción del cobre en mezclas a pH 3

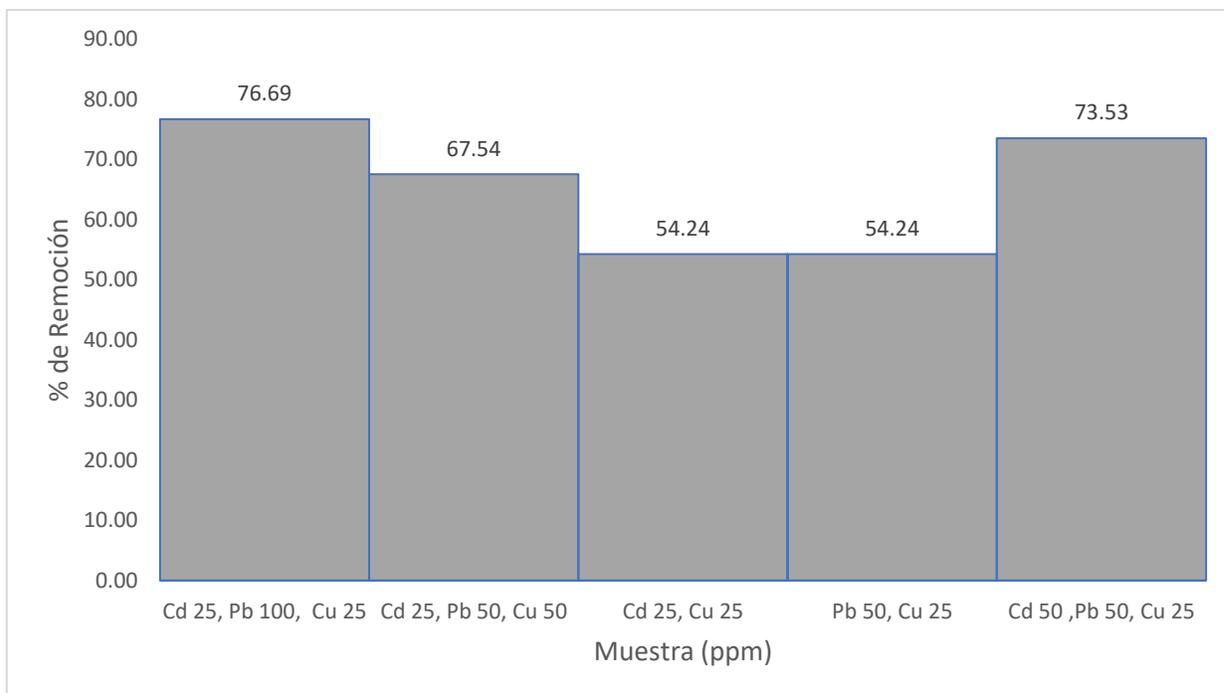


Figura 4.21 Análisis de remoción del cobre en mezclas a pH 7

El comportamiento del cobre a pH de 7 presenta un porcentaje de remoción superior al 54% (ver Figura 4.21) el porcentaje de remoción menos eficiente corresponde a las muestras 13 y 18 con un 54.24% de remoción, mientras que la mejor eficiencia a este pH se observa en la muestra 11 con un 76.69% de remoción del cobre en mezclas.

De las tres especies metálicas, el cobre presentó los resultados más bajos de adsorción en mezclas, ya que se visualizan una reducción de la concentración aproximada al 50% a un pH de 3. Las mejores corresponden a la 1 y la 20 con un 81 % de reducción del metal en solución, a diferencia de la muestra 5 donde se redujo la concentración una ppm.

#### **4.4.4 Porcentaje de Remoción en Biosorción de Mezclas**

En la Tabla 4.2 se muestra un resumen de los datos resultados obtenidos para todos los experimentos realizados bajo el modelo de Box Behnken, donde se especifican las condiciones de experimentación, así como el porcentaje de remoción y las constantes de sorción para cada metal pesado en solución presente en cada muestra.

Tabla 4.2 Principales resultados de experimentos mixtos, bajo el modelo de Box Behnken.

MUESTRA	pH	ppm	% de Rem.	q	ppm	% de Rem.	q	ppm	% de Rem.	q
		Cd <sup>+</sup>	Cd <sup>+</sup>	Cd <sup>+</sup>	Pb <sup>+</sup>	Pb <sup>+</sup>	Pb <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>
1	1	50	7.26450577	0.0006507	50	89.76	0.008976	25	81.0071942	0.00405036
2	3	N/A	N/A	N/A	50	95.36	0.009536	N/A	N/A	N/A
3	3	25	45.971831	0.00229859	100	94.4533762	0.018896	50	57.0055138	0.00565468
4	3	50	2.79397878	0.0002	50	89.76	0.008976	N/A	N/A	N/A
5	3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	25	1.58273381	7.9137E-05
6	1	25	39.7746479	0.00198873	50	77.76	0.007776	N/A	N/A	N/A
7	1	N/A	N/A	N/A	50	85.76	0.008576	25	53.0935252	0.00265468
8	3	25	86.7745645	0.00433873	50	94.56	0.009456	25	58.8489209	0.00294245
9	7	25	49.915493	0.00249577	50	84.96	0.008496	N/A	N/A	N/A
10	3	50	32.690628	0.00321408	N/A	N/A	N/A	25	44.7482014	0.00223741
11	7	25	84.5930494	0.00422965	100	98.4726688	0.019696	25	76.6906475	0.00383453
12	7	25	26.2535211	0.00131268	50	95.36	0.009536	50	67.5405865	0.00671942
13	7	25	57.2394366	0.00286197	N/A	N/A	N/A	25	54.2446043	0.00271223
14	3	25	85.4792899	0.00427396	50	92.96	0.009296	25	57.1223022	0.00285612
15	3	25	84.0476706	0.00420238	50	92.96	0.009296	25	57.6978417	0.00288489
16	3	25	53.8591549	0.00269296	100	92.4437299	0.018496	N/A	N/A	N/A
17	3	25	48.2253521	0.00241127	N/A	N/A	N/A	50	36.6471974	0.00359712
18	7	N/A	N/A	N/A	50	93.76	0.009376	25	54.2446043	0.00271223
19	1	25	26.2535211	0.00131268	50	88.16	0.008816	50	63.1272452	0.00627338
20	1	25	79.9573298	0.00399787	100	90.0321543	0.018016	25	81.5827338	0.00407914
21	3	50	42.1904979	0.00417183	50	93.76	0.009376	50	56.1513187	0.00556835
22	7	50	88.8516233	0.00887606	50	97.76	0.009776	25	73.5251799	0.00367626
23	3	50	89.3160357	0.00892288	100	94.8553055	0.018976	25	57.6978417	0.00288489
24	3	N/A	N/A	N/A	100	90.4340836	0.018096	25	28.3453237	0.00141727
25	3	25	84.1840153	0.0042092	50	92.16	0.009216	25	54.5323741	0.00272662
26	3	N/A	N/A	N/A	50	93.76	0.009376	50	47.3246361	0.00467626
27	1	25	2.02816901	0.00010141	N/A	N/A	N/A	25	38.9928058	0.00194964
28	3	25	92.5692141	0.00462846	50	95.36	0.009536	25	56.5467626	0.00282734
29	3	25	46.5352113	0.00232676	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
30	3	25	84.5248771	0.00422624	50	93.76	0.009376	25	57.4100719	0.0028705

#### 4.5 Resultados del Experimentos de Biosorción para determinar la Cinética de Adsorción

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la concentración sobre la superficie del Biosorbente, porcentaje de Remoción del [M<sup>+</sup>] en solución, las Cinéticas de Adsorción e isothermas de Langmuir para cada especie metálica, a diferentes pH's. Los resultados respecto a la Isotherma de Freundlich, no se presentan debido a que los datos

experimentales no se ajustaron a este modelo de multicapas heterogéneas, por lo que se puede suponer entonces, que la biosorción se lleva a cabo por medio de una monocapa.

#### 4.5.1 Aumento en la Concentración de $Cd^{2+}$ sobre la Superficie del Biosorbente

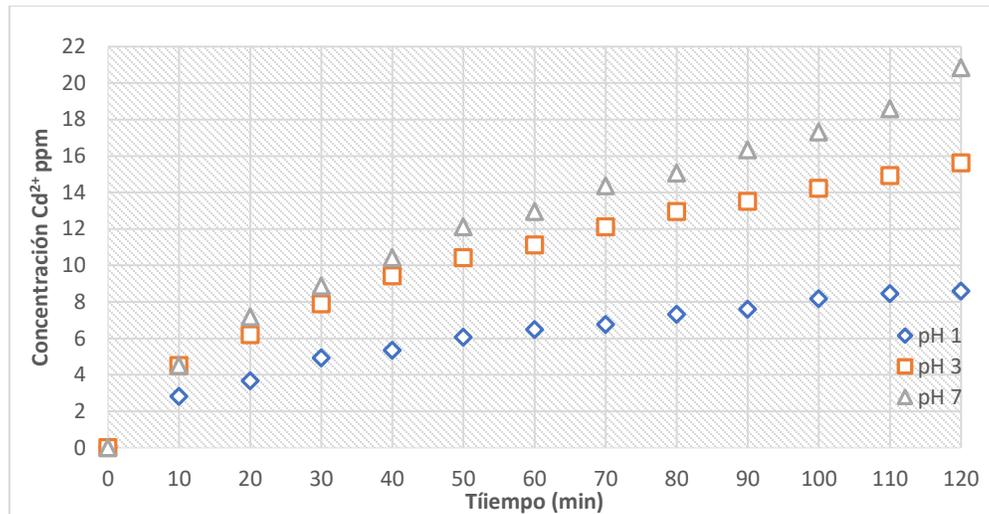


Figura 4.22 Concentración de  $Cd^{2+}$  sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's

Conforme a la Figura 4.22, se distingue que los mejores resultados de biosorción para el  $Cd^{2+}$ , se presentaron a un pH de 7 obteniéndose una adsorción después de 2 horas a 21 ppm; a diferencia de 15 ppm a pH de 3 y 9 ppm del pH de 1. Cabe señalar que los tres experimentos muestran una tendencia muy similar en la biosorción para los pH's.

#### 4.5.2 Porcentaje de Remoción del $Cd^{2+}$ en Solución Acuosa

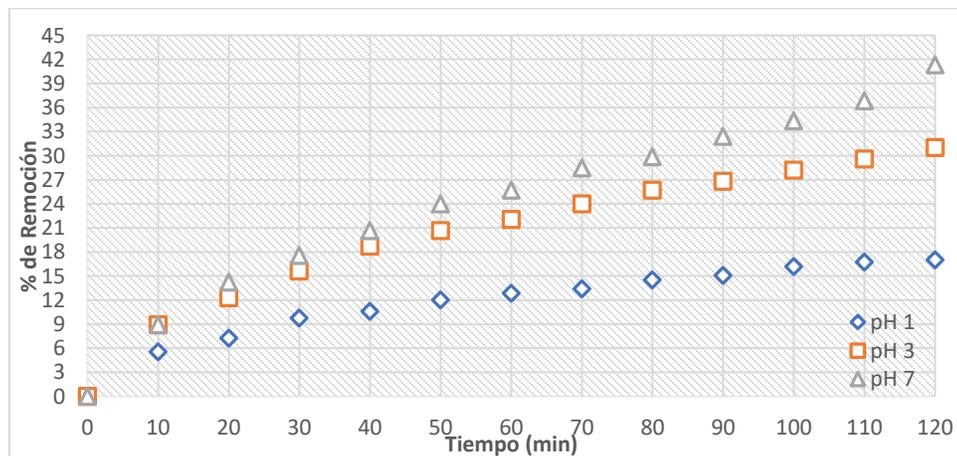


Figura 4.23 Remoción del  $Cd^{2+}$  después del tiempo de biosorción a diferentes pH's

El porcentaje de remoción se encuentra en función de la concentración de la especie metálica sobre la superficie del biosorbente que como se aprecia en la Figura 4.23 para el cadmio a un pH de 7 la remoción fue del 41.35 % contra, 31% a pH de 3 y el 17.04% a un pH de 1.

#### 4.5.3 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $Cd^{2+}$

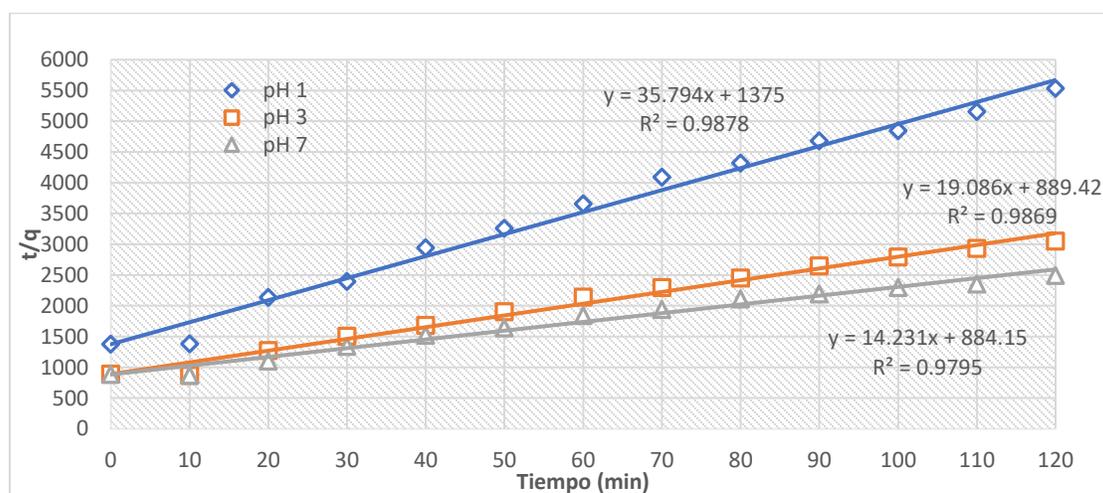


Figura 4.24 Cinética de Adsorción del  $Cd^{2+}$  a diferentes pH's

Acorde a la Figura 4.24, se muestran coeficientes de correlación superiores a 0.97 para los diferentes pH's por lo que se puede apreciar un buen ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden en la biosorción del cadmio.

Tabla 4.3 Resultados Cinéticos del cadmio Pruebas Simples

$Cd^{2+}$	$q_e$ (mg/g)	$k$ (mg/gmin)	$r^2$
<b>pH 1</b>	0.0279	0.9343	0.9878
<b>pH 3</b>	0.0523	0.4110	0.9869
<b>pH 7</b>	0.0702	0.2293	0.9795

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

#### 4.5.4 Isoterma de Langmuir del Cd<sup>2+</sup>

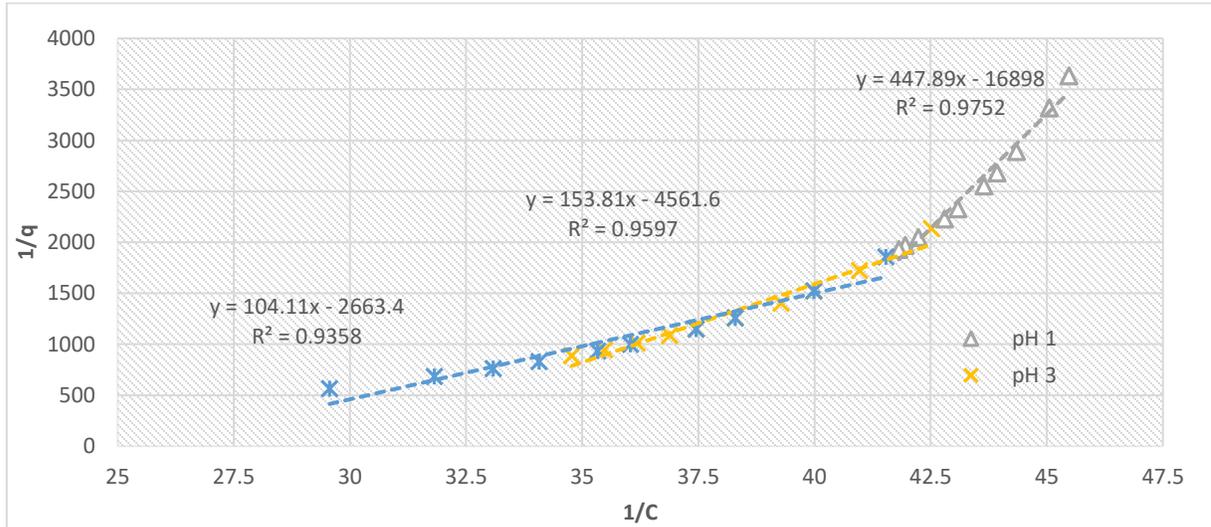


Figura 4.25 Isoterma de Langmuir Cd<sup>2+</sup> a diferentes pH's

Pese a obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes pH's superior a 0.9, (Figura 4.25) se aprecia que el coeficiente independiente de las tres rectas es negativo, por lo que los experimentos de biosorción para cadmio no se ajustan del todo al modelo de Langmuir, es posible que la biosorción si se lleve a cabo mediante una monocapa, más no que cumpla con todas las condiciones establecidas por este modelo.

Tabla 4.4 Capacidades de Adsorción Máximas para el Cd<sup>2+</sup>

Cd <sup>2+</sup>	Q <sub>m</sub> (mg/g)
pH 1	0.0591
pH 3	0.219
pH 7	0.375

#### 4.5.5 Aumento en la Concentración de Pb<sup>2+</sup> sobre la Superficie del Biosorbente

De los tres metales de estudio, el plomo presentó los mejores resultados, ya que como se aprecia en la Figura 4.26, a un pH de 7 se obtuvo una biosorción máxima después de 2 horas de 97 ppm, casi la totalidad de la especie metálica, a un pH de 3, 82 ppm y 70 ppm a pH de 1. Cabe señalar que los tres experimentos muestran una tendencia muy similar en la adsorción para diferentes pH's, además de que la biosorción del plomo se presenta por arriba del 50%, durante los primeros 10 minutos.

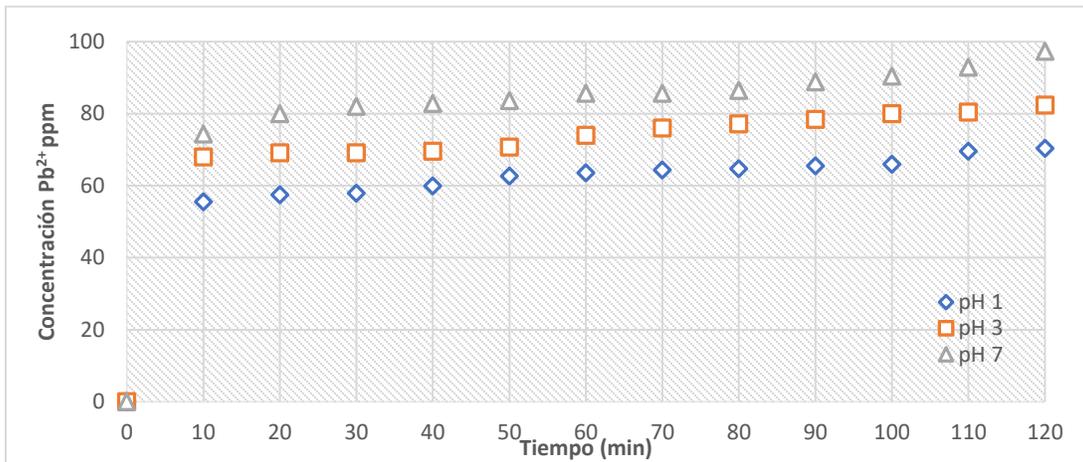


Figura 4.26 Concentración de  $Pb^{2+}$  sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's

#### 4.5.6 Porcentaje de Remoción del $Pb^{2+}$ en Solución Acuosa

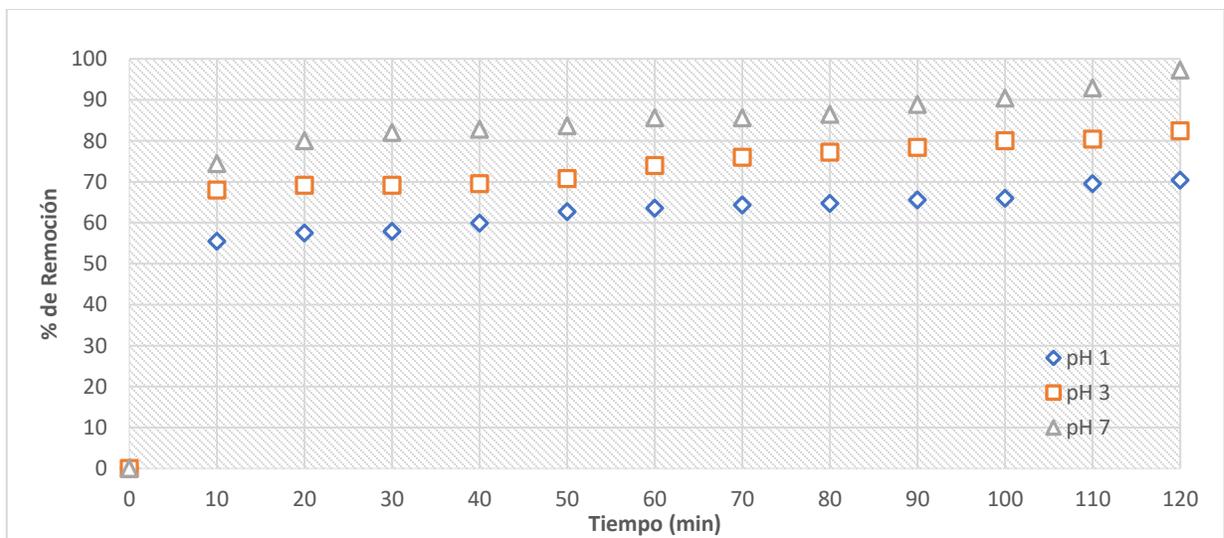


Figura 4.27 Remoción del  $Pb^{2+}$  después del tiempo de biosorción a diferentes pH's

El porcentaje de remoción para el plomo en esta experimentación fue donde se obtuvo el mejor rendimiento en los tres casos, ya que como se aprecia en la Figura 4.27 a un pH de 7 la remoción fue del 97.26 % contra, 82.39 % a pH de 3 y el 70.33% a un pH de 1.

#### 4.5.7 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $Pb^{2+}$

En el caso del plomo en la Figura 4.28, se puede apreciar un ajuste en los coeficientes de correlación por encima de 0.99, por lo que se considera un buen ajuste al modelo cinético

de pseudo segundo orden y diferentes pH's por lo que se comprueba que el plomo se adsorbe en dos sitios activos de la cascara de naranja xantada.

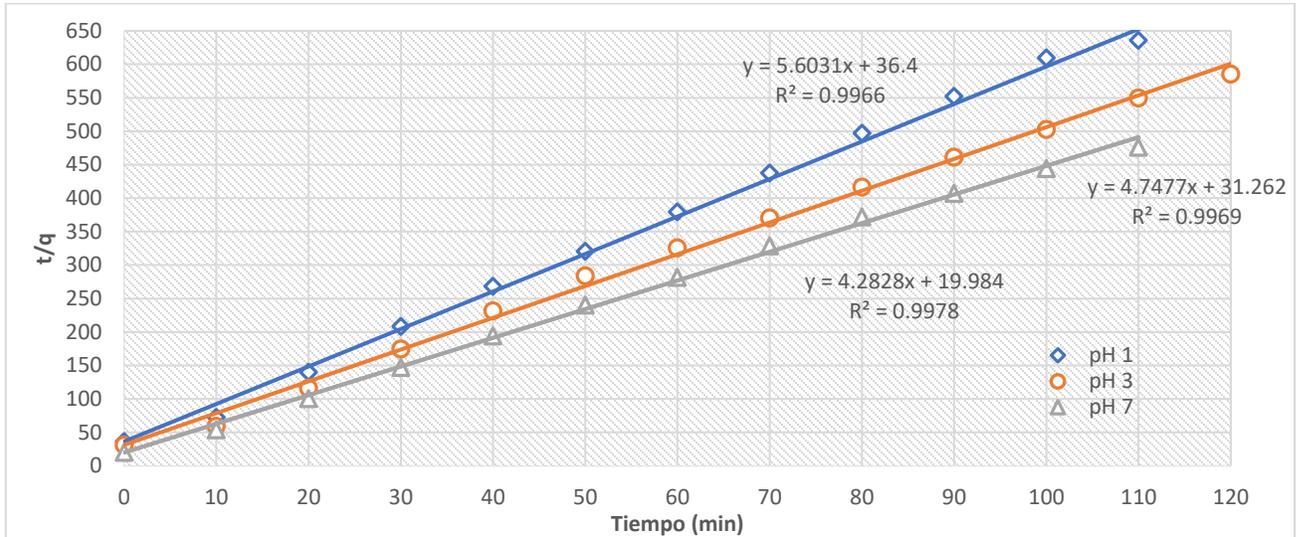


Figura 4.28 Cinética de Adsorción del Pb<sup>2+</sup> a diferentes pH's

Tabla 4.5 Resultados Cinéticos del plomo Pruebas Simples

Pb <sup>2+</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	k (mg/gmin)	r <sup>2</sup>
pH 1	0.1784	0.8631	0.9966
pH 3	0.2106	0.7212	0.9969
pH 7	0.2334	0.9185	0.9978

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

#### 4.5.8 Isoterma de Langmuir del Pb<sup>2+</sup>

Pese a obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes pH's superior a 0.9, (Figura 4.29) se aprecia que el coeficiente independiente de las tres rectas es negativo, por lo que los experimentos de biosorción para plomo no se ajustan del todo al modelo de Langmuir, es posible que la biosorción si se lleve a cabo mediante una monocapa, más no que cumpla con todas las condiciones establecidas por este modelo.

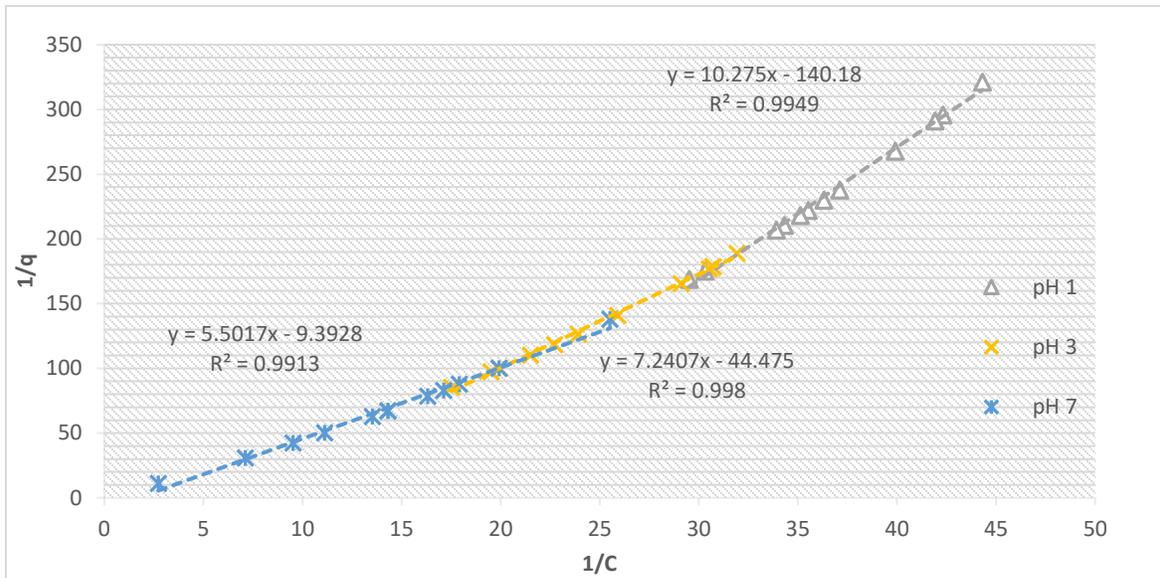


Figura 4.29 Isotherma de Langmuir  $Pb^{2+}$  a diferentes pH's

Tabla 4.6 Capacidades de Adsorción Máximas para el  $Pb^{2+}$

$Pb^{2+}$	$Q_m$ (mg/g)
pH 1	7.13
pH 3	22.4
pH 7	106.4

#### 4.5.9 Aumento en la Concentración de $Cu^{2+}$ sobre la Superficie del Biosorbente

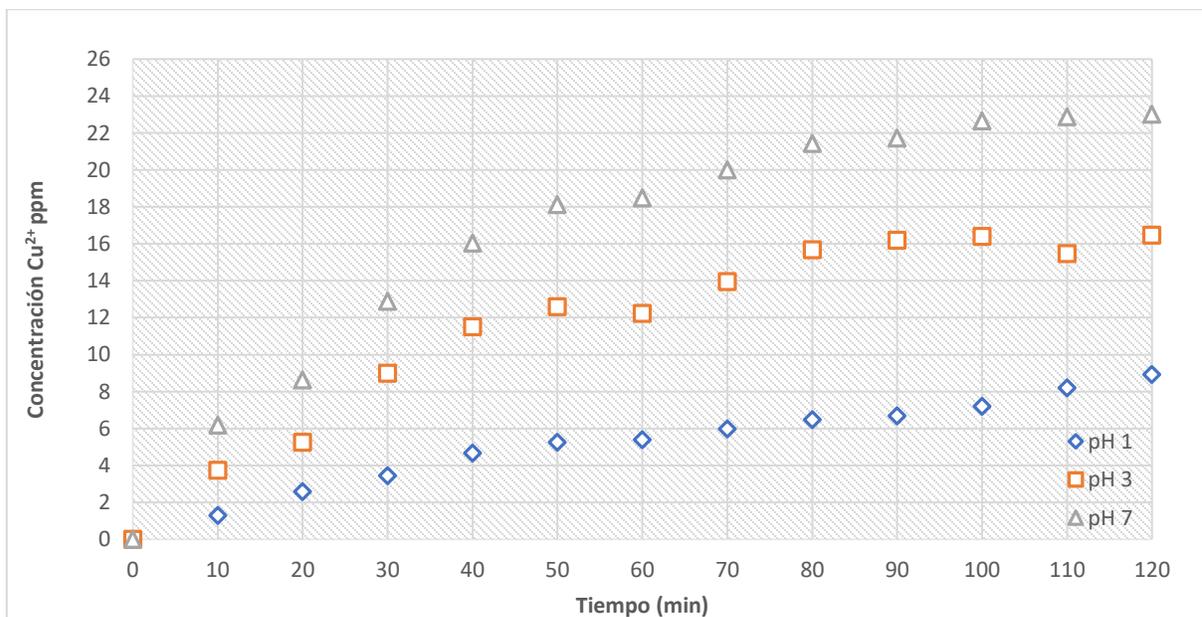


Figura 4.30 Concentración de  $Cu^{2+}$  sobre la superficie del biosorbente en función del tiempo a diferentes pH's

En la Figura 4.30, se distingue una tendencia no muy marcada en la biosorción del cobre a los diferentes pH, los mejores resultados de biosorción para este metal, se presentaron a un pH de 7 obteniéndose 23 ppm a diferencia de las 16 a pH de 3 y 9 ppm del pH de 1, observándose una similitud con el cadmio.

#### 4.5.10 Porcentaje de Remoción del $\text{Cu}^{2+}$ en Solución Acuosa

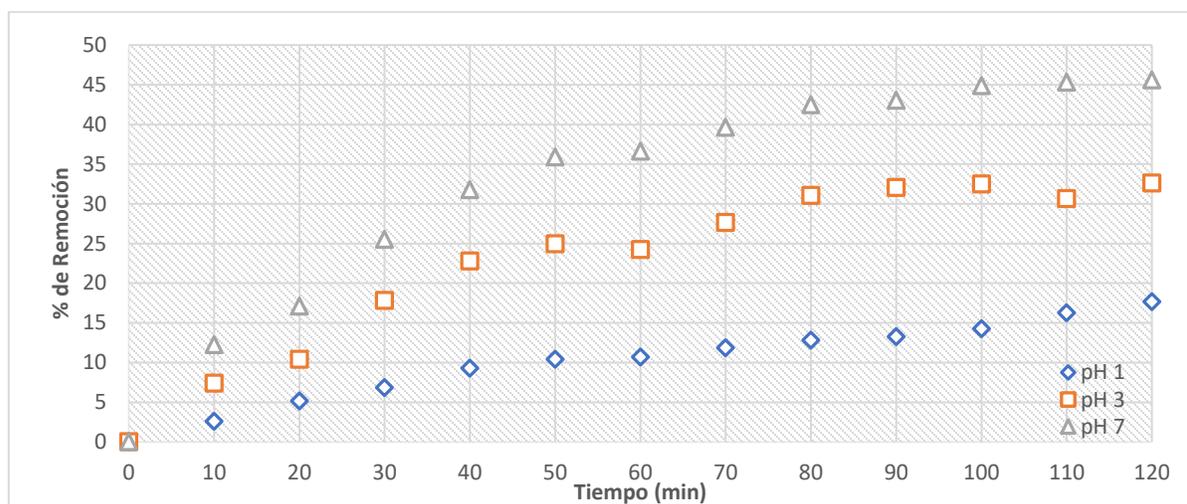


Figura 4.31 Remoción del  $\text{Cu}^{2+}$  después del tiempo de biosorción a diferentes pH's

El porcentaje de remoción para  $\text{Cu}^{2+}$ , como se aprecia en la Figura 4.31 a un pH de 7 fue del 45.58 % contra, 32.62% a pH de 3 y el 17.66% a un pH de 1, por lo que la biosorción del cobre fue ligeramente superior a la presentado por el cadmio.

#### 4.5.11 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $\text{Cu}^{2+}$

Para el modelo cinético de pseudosegundo orden del cobre acorde a lo presentado en la Figura 4.32, se obtuvieron los coeficientes de correlación más bajos para los tres metales, no obstante, el ajuste sigue siendo muy bueno acorde al modelo, ya que dichos coeficientes son superiores a 0.94 para los diferentes pH's.

Tabla 4.7 Resultados Cinéticos del cobre Pruebas Simples

$\text{Cu}^{2+}$	$q_e$ (mg/g)	$k$ (mg/gmin)	$r^2$
<b>pH 1</b>	0.0387	0.2462	0.9470
<b>pH 3</b>	0.0628	0.2783	0.9546
<b>pH 7</b>	0.0720	0.3977	0.9477

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

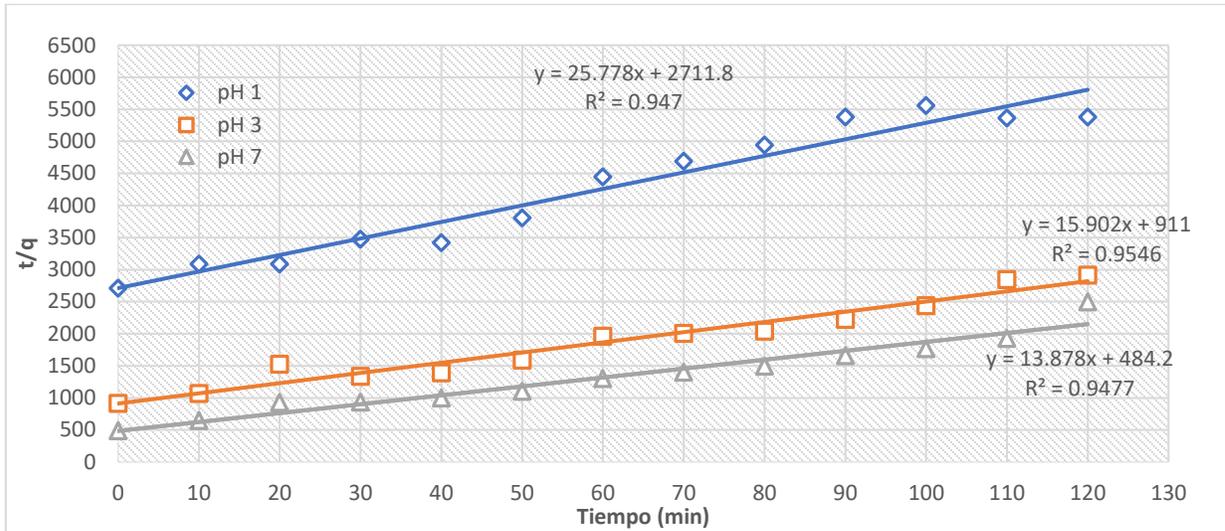


Figura 4.32 Cinética de Adsorción del  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH's

#### 4.5.12 Isoterma de Langmuir del $\text{Cu}^{2+}$

Pese a obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes pH's superior a 0.9, se aprecia que el coeficiente independiente de las tres rectas es negativo (Figura 4.33), por lo que los experimentos de biosorción para cobre no se ajustan del todo al modelo de Langmuir, es posible que la biosorción si se lleve a cabo mediante una monocapa, más no que cumpla con todas las condiciones establecidas por este modelo.

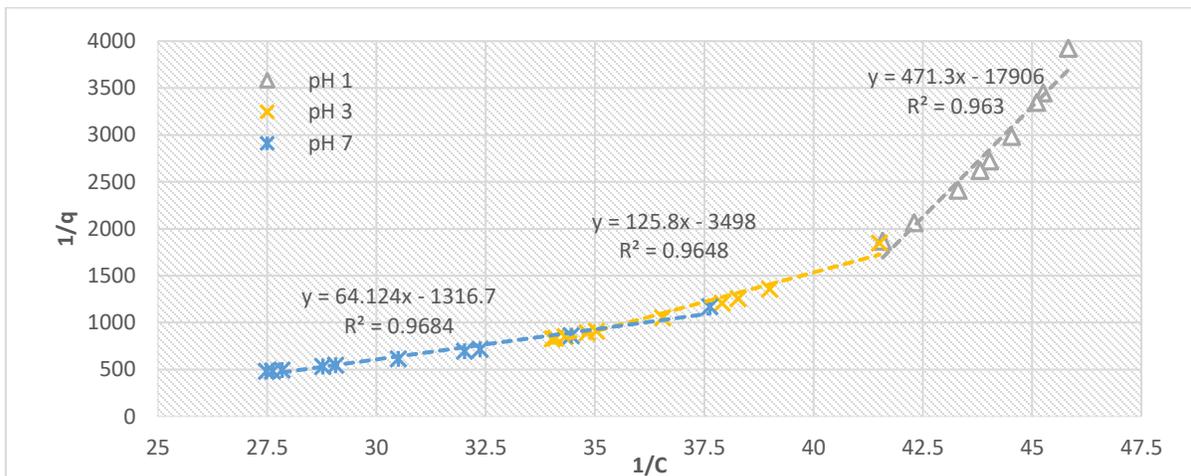


Figura 4.33 Isoterma de Langmuir  $\text{Cu}^{2+}$  a diferentes pH's

Tabla 4.8 Capacidades de Adsorción Máximas para el  $\text{Cu}^{2+}$

$\text{Cu}^{2+}$	$Q_m$ (mg/g)
pH 1	0.0558
pH 3	0.285
pH 7	0.759

#### 4.6 Resultados del Experimentos de Regeneración del Biosorbente para Muestras Simples

A continuación, se presentan los resultados obtenidos una vez regenerado el biosorbente comparado contra la primera vez de su uso, se muestran gráficos de aumento en la concentración en sobre la superficie del Biosorbente, porcentaje de Remoción del  $[\text{M}^+]$  en solución, Cinéticas de Adsorción e Isotermas de Langmuir se calcularon para cada especie metálica, a pH 7 debido a que en este se presentaron los mejores resultados de remoción para los tres metales en solución.

##### 4.6.1 Disminución de la Concentración del $\text{Cd}^{2+}$ en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado

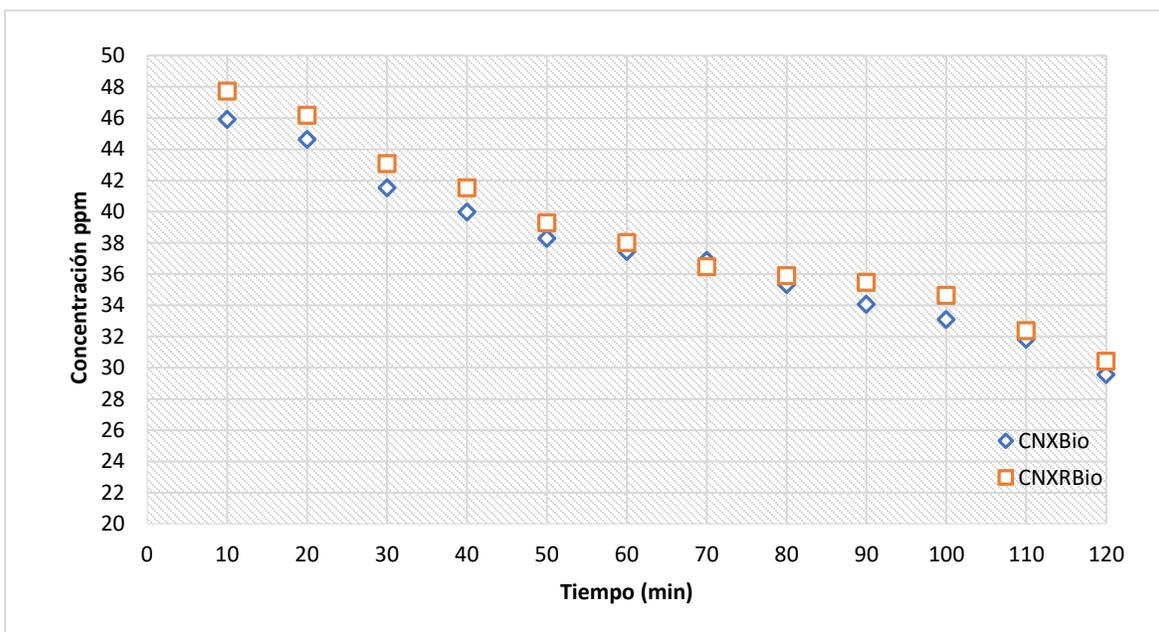


Figura 4.34  $\text{Cd}^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) Vs (CNXRBio)  $\text{Cd}^{2+}$  regenerado en función de la disminución de la concentración de especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7

Conforme a la Figura 4.34, se distingue una biosorción muy similar, casi idéntica entre la primera vez que se utilizó el biosorbente sin regenerar y el biosorbente regenerado para el cadmio a pH 7 obteniéndose de 30.40 ppm del  $Cd^{2+}$  biosorbido contra las 39.67 ppm que quedaron en solución de la especie metálica con la prueba de biosorción para el biosorbente regenerado.

#### 4.6.2 Porcentaje de Remoción del $Cd^{2+}$ Regenerado en Solución Acuosa

Figura 4.35 Remoción del  $Cd^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) regenerado a través del tiempo de biosorción a pH 7

El porcentaje de remoción para el  $Cd^{2+}$  observado en la Figura 4.35, a pH 7 para la especie metálica y el biosorbente regenerado disminuye con 41.35 % de la especie metálica contra el 35.18% de la especie regenerada.

#### 4.6.3 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $Cd^{2+}$ Regenerado

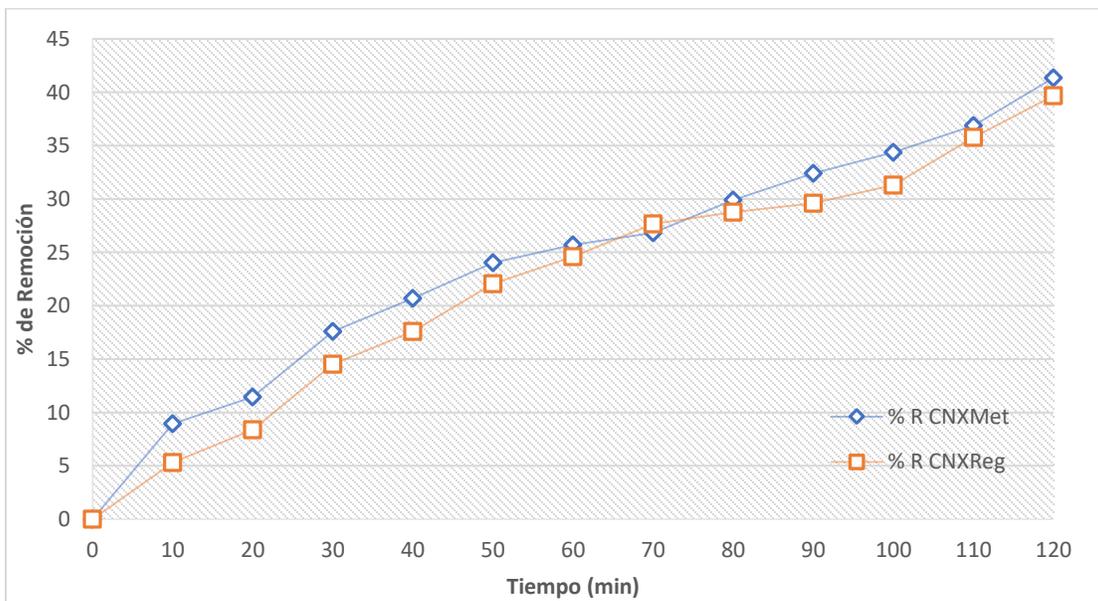


Tabla 4.9 Datos Cinéticos del cadmio en la Regeneración del Biosorbente

$Cd^{2+}$ pH 7	$q_e$ (mg/g)	$k$ (mg/gmin)	$r^2$
<b>CNXBio</b>	0.0702	0.2293	0.9795
<b>CNXRBio</b>	0.0844	0.1107	0.9759

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

La Figura 4.36, modela el tratamiento realizado para la regeneración de la cascara de naranja xantada, no afecta el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden en la biosorción del Cadmio ya que el coeficiente de correlación sigue manteniéndose por arriba de 0.97.

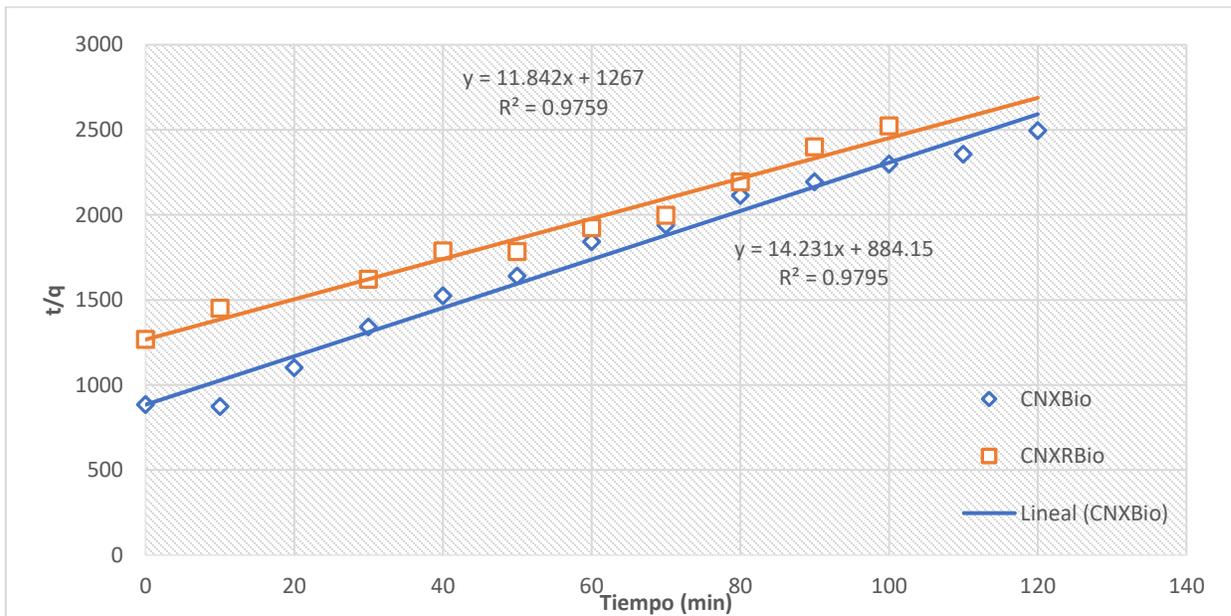


Figura 4.36 Cinética de Adsorción del Cd<sup>2+</sup> Biosorbido (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

#### 4.6.4 Isoterma de Langmuir del Cd<sup>2+</sup> Regenerado

Conforme a las isotermas obtenidas en el experimento de cinéticas de adsorción en pruebas simples, donde se citó que pese a obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes valores de pH, el coeficiente independiente de las tres rectas era negativo, en el caso de la regeneración del biosorbente del cadmio (Figura 4.37) comparando los resultados obtenidos a pH 7, se sigue observando esta misma tendencia por lo que los experimentos de biosorción no se ajustan del todo al modelo de Lagmuir.

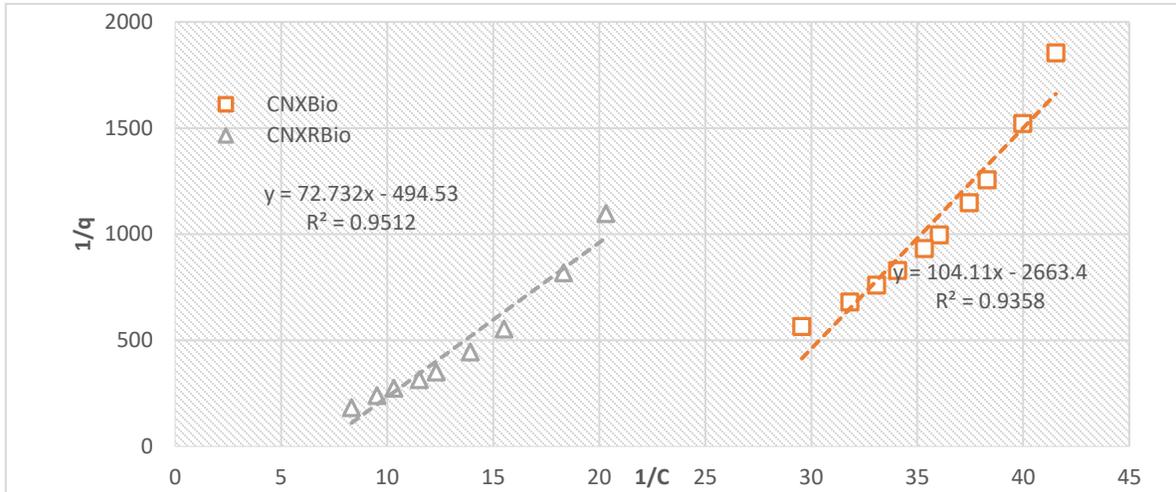


Figura 4.37 Isoterma de Langmuir del Cd<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Tabla 4.10 Capacidades de adsorción máximas del Cd<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Cd <sup>2+</sup>	Q <sub>m</sub> (mg/g)
CNXBio	0.375
CNXRBio	0.279

#### 4.6.5 Disminución de la Concentración del Pb<sup>2+</sup> en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado

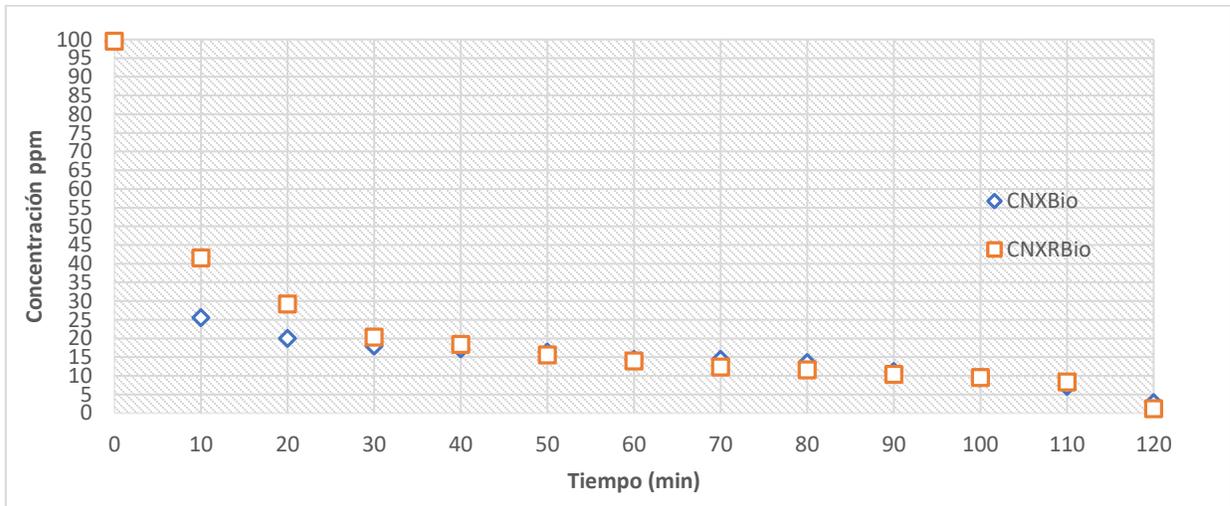


Figura 4.38 Pb<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) regenerado en función de la disminución de la concentración de la especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7

Conforme a la Figura 4.38, la biosorción del plomo se aprecia idéntica a un pH 7, obteniéndose resultados menores a 3 ppm en solución de la especie metálica con la prueba del biosorbente regenerado y el primer experimento de biosorción.

#### 4.6.6 Porcentaje de Remoción del $Pb^{2+}$ Regenerado en Solución Acuosa

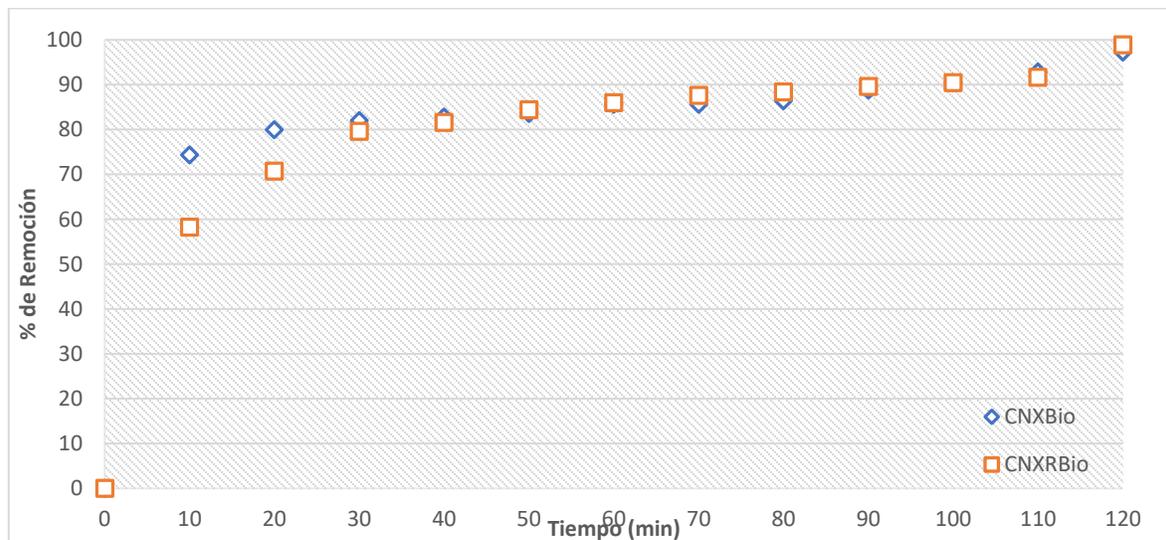


Figura 4.39 Remoción del  $Pb^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) regenerado después del tiempo de biosorción a pH 7

El porcentaje de remoción para el plomo fue idéntico, conforme la Figura 4.39, a un pH de 7 debido a que tanto para la especie metálica como el biosorbente regenerado el porcentaje de remoción es superior al 97%.

#### 4.6.7 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $Pb^{2+}$ Regenerado

Acorde a la Figura 4.40, se aprecia que el tratamiento realizado para la regeneración de la cáscara de naranja xantada utilizada para la biosorción del plomo, no afecta el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden, ya que el coeficiente de correlación sigue siendo casi perfecto por arriba de 0.99.

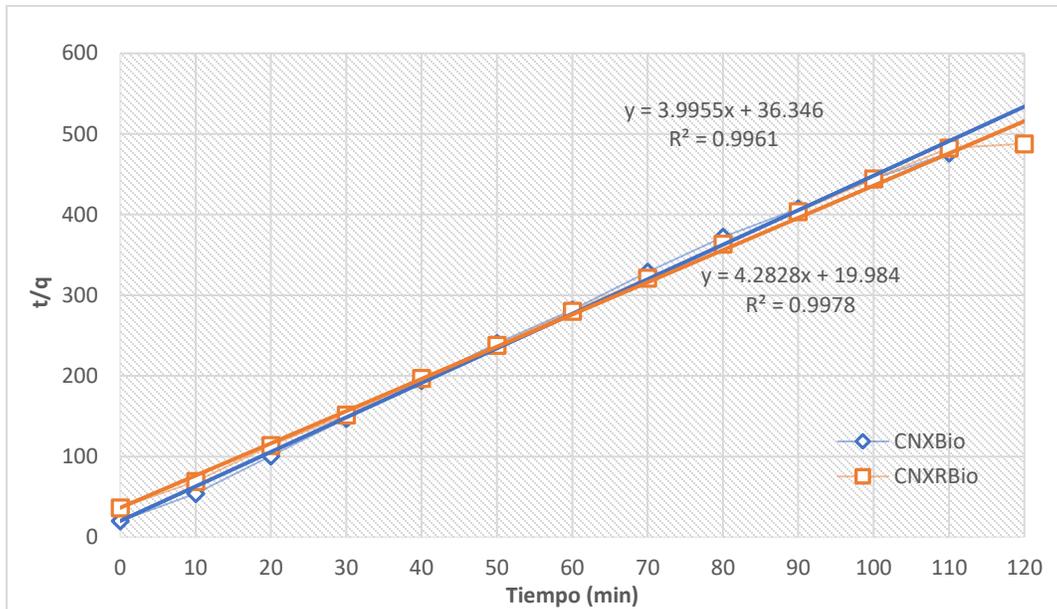


Figura 4.40 Cinética de Adsorción del  $Pb^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Tabla 4.11 Datos Cinéticos del plomo en la Regeneración del Biosorbente

$Pb^{2+}$ pH 7	$q_e$ (mg/g)	$k$ (mg/gmin)	$r^2$
CNXBio	0.2334	0.9185	0.9978
CNXRBio	0.2502	0.4395	0.9961

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

#### 4.6.8 Isoterma de Langmuir del $Pb^{2+}$ Regenerado

Conforme a las isotermas obtenidas en el experimento de cinéticas de adsorción en pruebas simples, donde se observó que, a pesar de obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes valores de pH, el coeficiente independiente de las tres rectas era negativo, en el caso de la regeneración del biosorbente del plomo a pH 7(Figura 4.41), se sigue observando esta misma tendencia por lo que los experimentos de biosorción no se ajustan del todo al modelo de Langmuir.

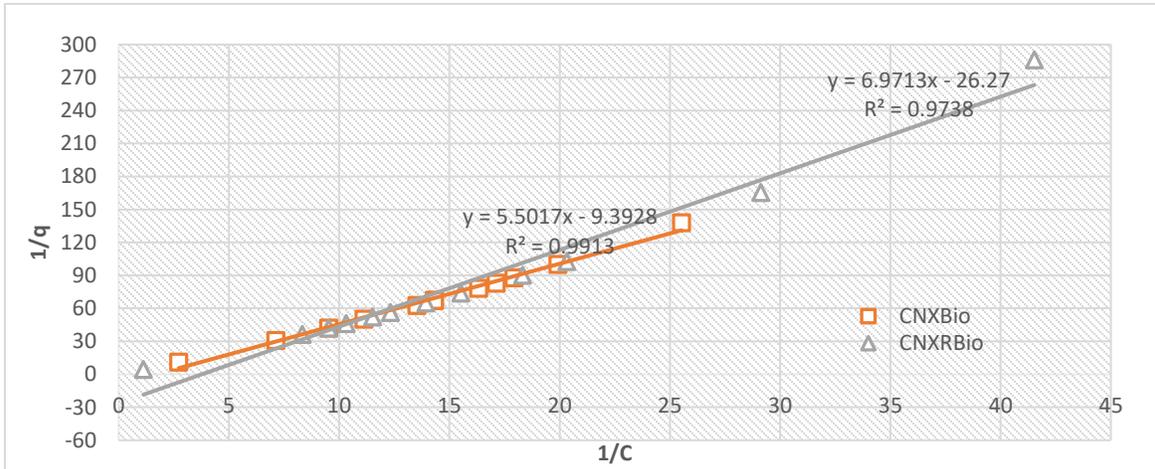


Figura 4.41 Isotherma de Langmuir del Pb<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Tabla 4.12 Capacidades de adsorción máximas del Pb<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Pb <sup>2+</sup>	Q <sub>m</sub> (mg/g)
CNXBio	106.4
CNXRBio	38.0

#### 4.6.9 Disminución de la Concentración del Cu<sup>2+</sup> en Función de la Solución Metálica Acuosa del Biosorbente Regenerado

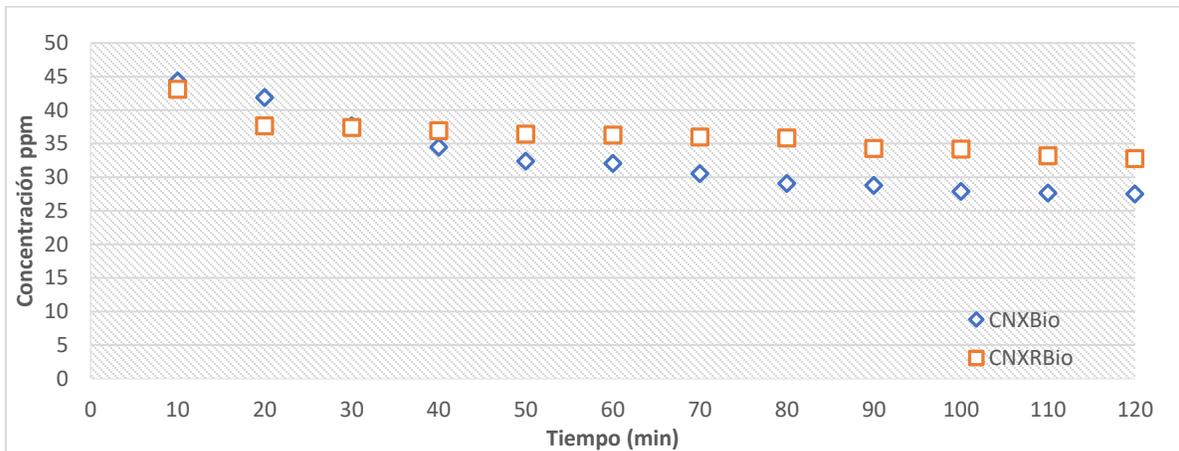


Figura 4.42 Cu<sup>2+</sup> Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado en función de la disminución de la concentración de la especie metálica en solución a través del tiempo a pH 7

En la Figura 4.42, se muestra la disminución de la concentración en función de la solución metálica y no se encuentra similitud en la tendencia de biosorción entre ambos biosorbentes, a pH 7 obteniéndose de 27.48 ppm del  $\text{Cu}^{2+}$  contra las 32.73 ppm con lo que, pese a no existir una similitud en el proceso de biosorción, el rendimiento del biosorbente regenerado es bueno.

#### 4.6.10 Porcentaje de Remoción del $\text{Cu}^{2+}$ Regenerado en Solución Acuosa

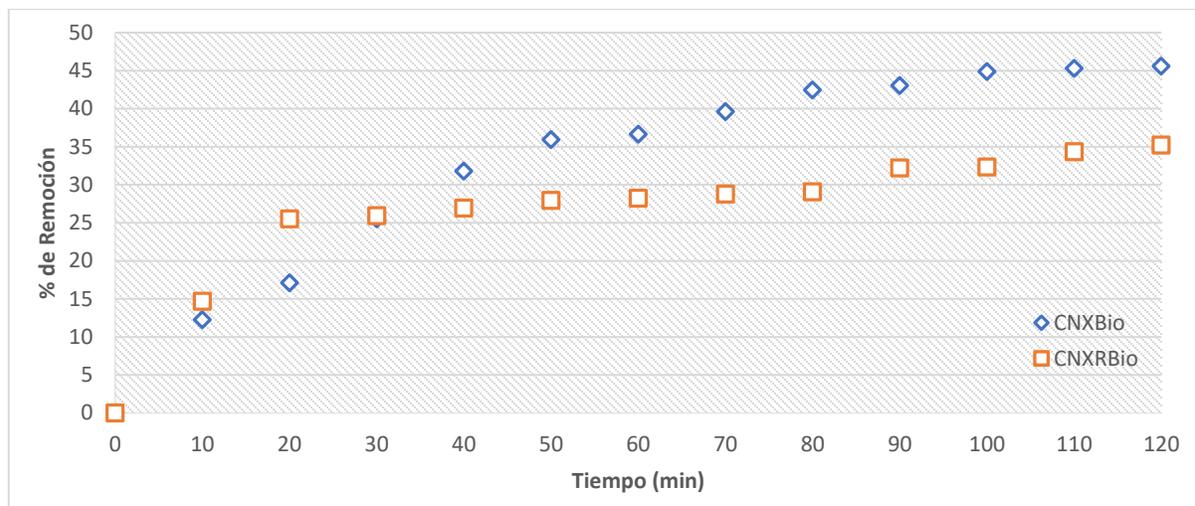


Figura 4.43 Remoción del  $\text{Cu}^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado después del tiempo de biosorción a pH 7

El porcentaje de remoción para el  $\text{Cu}^{2+}$  entre los biosorbentes, es muy parecido al rendimiento obtenido en el  $\text{Cd}^{2+}$ , (Ver Figura 4.43), ya que a un pH de 7 el % de remoción para el biosorbente metálico, es de 45.58% contra el 35.18 del biosorbente regenerado.

#### 4.6.11 Cinéticas de Velocidad de Adsorción del $\text{Cu}^{2+}$ Regenerado

Tabla 4.13 Datos Cinéticos del  $\text{Cu}^{2+}$  en la Regeneración del Biosorbente

$\text{Cu}^{2+}$ pH 7	$q_e$ (mg/g)	$k$ (mg/gmin)	$r^2$
<b>CNXBio</b>	0.0720	0.3977	0.9477
<b>CNXRBio</b>	0.0463	1.4919	0.9883

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción máxima (mg/g)  $k$  es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (mg/g\* min), para la biosorción, datos obtenidos a partir de la ecuación 9.

Acorde a la Figura 4.44, se aprecia que el tratamiento realizado para la regeneración de la cascara de naranja xantada utilizada para la biosorción del cobre, no afecta el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden, en este caso en especial existe hasta una mejora, esto puede deberse a un error experimental, así mismo el coeficiente de correlación continúa siendo por arriba de 0.94.

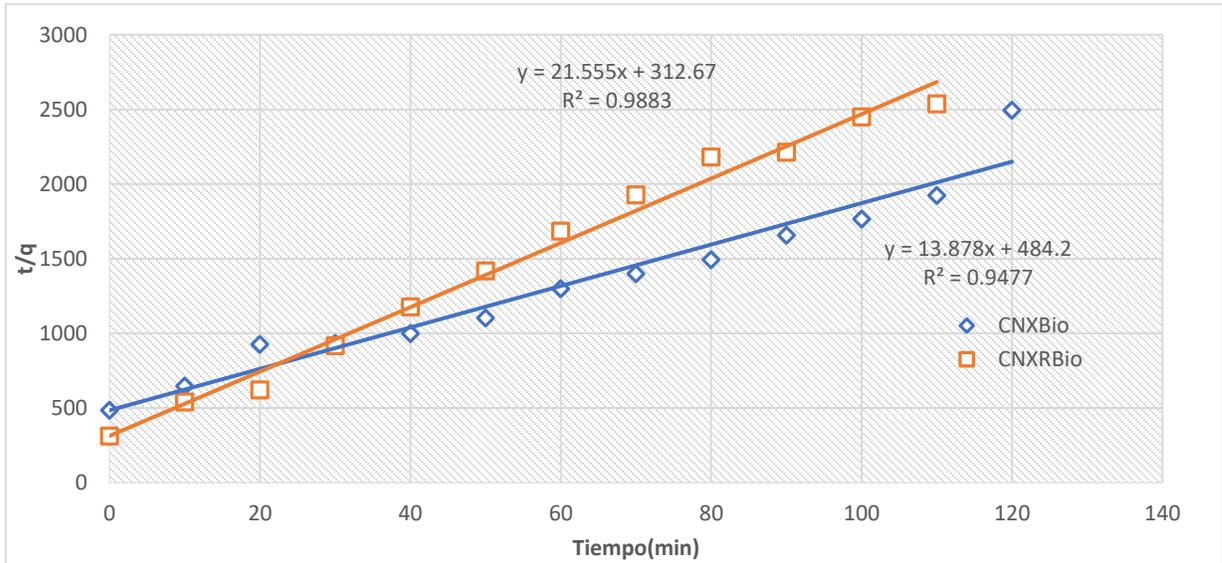


Figura 4.44 Cinética de Adsorción del  $\text{Cu}^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

#### 4.6.12 Isoterma de Langmuir del $\text{Cu}^{2+}$ Regenerado

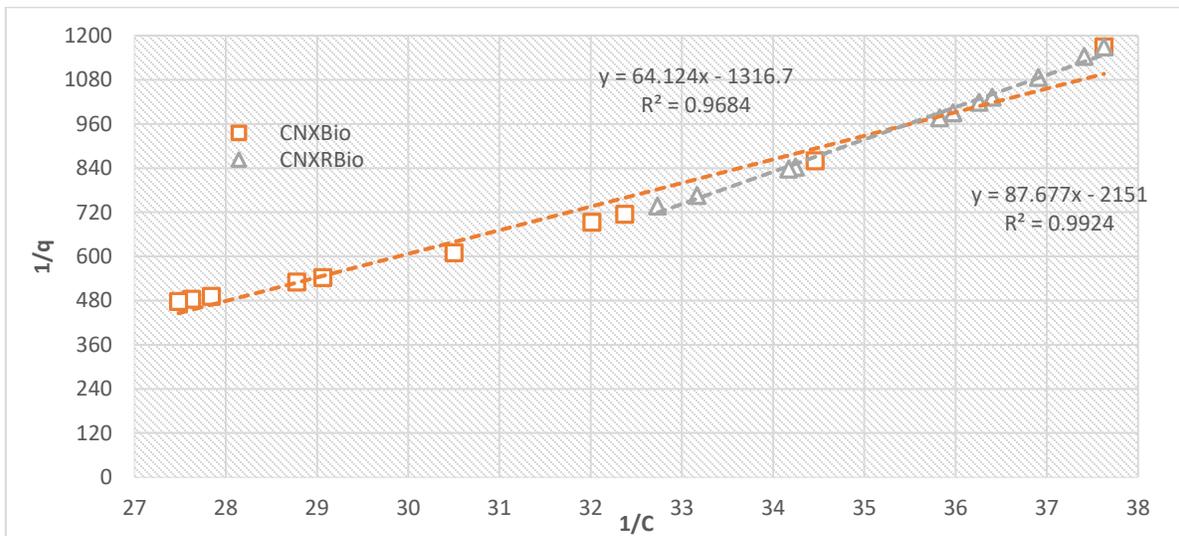


Figura 4.45 Isoterma de Langmuir del  $\text{Cu}^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

Conforme a las isothermas obtenidas en el experimento de cinéticas de adsorción en pruebas simples, donde se citó que pese a obtener un buen coeficiente de correlación para los diferentes pH's, el coeficiente independiente de las tres rectas era negativo, en el caso de la regeneración del biosorbente del cobre (Figura 4.45), se sigue observando esta misma tendencia por lo que los experimentos de biosorción no se ajustan del todo al modelo de Langmuir, no obstante, la Isotherma del biosorbente regenerado, presenta un mejor coeficiente de correlación respecto a la primera isoterma de biosorción, lo cual puede deberse a un pequeño error experimental.

Tabla 4.14 Capacidades de adsorción máximas del  $\text{Cu}^{2+}$  Biosorbido con (CNXBio) vs (CNXRBio) Regenerado a pH 7

$\text{Cu}^{2+}$	$Q_m$ (mg/g)
<b>CNXBio</b>	0.759
<b>CNXRBio</b>	0.464

#### **4.7 Resultados del Experimentos de Regeneración del Biosorbente para Muestras Mixtas**

En la Tabla 4.15 se muestran los rendimientos de remoción obtenidos en el biosorbente regenerado para repetición de las pruebas mixtas, en su mayoría se observan casi idénticos a los obtenidos en la primera biosorción, por lo que se puede asumir al igual que en las pruebas simples que la concentración de los metales en solución no afecta el tiempo de vida de los xantatos generados en el biosorbente, a excepción de la muestra 20 donde tanto la remoción del  $\text{Pb}^{2+}$  como la del  $\text{Cd}^{2+}$  fue menor en un 70%, por lo que se puede comprobar que a pH 1 la adsorción de cobre resulta más favorecida compitiendo contra los iones  $\text{H}^+$  que contra los iones en solución de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , debido a que el cobre presenta el menor radio iónico de los tres metales en solución.

Tabla 4.15 Comparativo de Porcentaje de Remoción obtenido entre CNXMet y CNXReg para las Especies Metálicas

MUESTRA	pH	Porciento de Remoción					
		CNXCd	CNXRegCd	CNXPb	CNXRegPb	CNXCu	CNXRegCu
<b>8</b>	3	86.77	86.16	94.56	92.16	58.85	59.71
<b>11</b>	7	84.59	83.16	98.47	93.76	76.69	74.68
<b>20</b>	1	79.96	9.35	90.03	27.36	81.58	79.86
<b>22</b>	7	88.85	65.69	97.76	95.36	73.53	71.80
<b>23</b>	3	89.32	96.12	94.86	88.16	57.70	52.52

## **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 CONCLUSIONES

La síntesis de grupos biosorbentes generados a partir de la cáscara de naranja *Citrus sinensis* L. fueron identificados por espectroscopia Infrarroja FITR, aumentaron la afinidad del biosorbente hacia los iones metálicos en soluciones de prueba.

Se observó una influencia importante del pH en el proceso de biosorción de los iones metálicos de prueba en solución  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que la biosorción se incrementa a valores cercanos de pH neutro.

El orden de capacidad de remoción los iones en solución por el biosorbente a los diferentes valores de pH (1,3 y 7) fue para todos siempre la siguiente:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ , Se alcanzó una remoción mayor de  $\text{Pb}^{2+}$  en solución acuosa que fue del 97.27% a pH de 7, por lo contrario, el menor porcentaje de remoción obtenido fue para el  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 1 con una remoción del 17.04%.

En el caso de las mezclas de metales en solución mediante el modelo de Box Behnken se encontró que para el  $\text{Cd}^{2+}$ , la concentración del  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  si trasciende directamente en la adsorción del  $\text{Cd}^{2+}$ . La biosorción del  $\text{Pb}^{2+}$  en mezclas no se ve afectada por la presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , por lo que fue el metal en el cual se obtuvieron las mejores eficiencias de remoción en mezclas y en el  $\text{Cu}^{2+}$ , valores de pH bajos eficientan su adsorción debido a que para el  $\text{Cu}^{2+}$  resulta más factible competir contra los iones  $\text{H}^+$  que contra los otros metales en solución por poseer el menor radio iónico de los tres metales. La tendencia de adsorción observada en mezclas fue  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

Las cinéticas de adsorción para los tres iones metálicos:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , corresponden a una cinética de pseudo segundo orden, en la cual se asume que existen dos sitios activos en la cáscara de naranja xantada por donde se biosorben los metales en solución, los cuales se cree son el sulfuro del xantado generado y los grupos hidroxilo presentes en la lignina, pectina, hemicelulosa y celulosa de la cáscara xantada que no reaccionaron para formar xantatos. Las cinéticas de biosorción obtenidas indican que el  $\text{Pb}^{2+}$  en solución

acuosa se adsorbió casi en su totalidad en los primeros 10 minutos debido a la afinidad de los sitios activos del biosorbente, a diferencia del  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , que requieren de mayor tiempo para la adsorción. El equilibrio cinético lo alcanzaron a los 40 minutos, teniendo menor afinidad de los sitios activos del biosorbente.

El modelo de Freundlich de multicapas y superficies heterogéneas, no se ajusta a los experimentos de biosorción presentados. Acorde a la relación con el modelo cinético de pseudo segundo orden, se cumple parcialmente el ajuste de los resultados a la Isoterma de Langmuir en todas las pruebas, ya que existe un coeficiente negativo, por lo que se tiene creencia que la biosorción se lleva a cabo sobre la superficie de una monocapa.

El tratamiento de regeneración del biosorbente tanto para las mezclas de metales como los metales en solución simple fue exitoso para la cáscara de naranja xantada, debido a que en la mayoría de los experimentos se observó una remoción superior al 80% en el biosorbente regenerado respecto a la primera biosorción realizada.

## 5.2 RECOMENDACIONES

Para futuros proyectos de investigación utilizando biosorbentes preparados a partir de la reacción de xantación y cáscara de naranja se recomienda:

1. Realizar el proceso de biosorción a otros metales diferentes a los de esta investigación, para poder conocer su comportamiento de biosorción por medio de xantatos.
2. Utilizar diferentes tamaños de partícula para realizar la biosorción, debido a que el área superficial de la partícula se encuentra directamente relacionada a la adsorción de los metales en solución.
3. Trabajar con agua residual contaminada por metales pesados, para comprobar la eficiencia real del método.
4. Someter los experimentos de biosorción a pH's intermedios entre 3 y 7, con el fin de conocer el pH de mayor adsorción de estos metales en solución.
5. Probar más técnicas de regeneración del Biosorbente, para determinar así el mejor método más eficiente para tratar la cáscara xantada.
6. Montar un experimento que permita conocer el tiempo de vida del biosorbente.
7. Incluir pruebas que determinen el mecanismo controlante de la biosorción.
8. Integrar nuevos modelos de equilibrio como el Modelo de Sips, obteniendo un mejor ajuste al proceso de biosorción.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y ELECTRONICAS

1. Aksu, Zümriye (2005) Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry* ;40: 997–1026.
2. Agbor V. B., Cicek, N., Sparling R., Berlin A., Levin D., (2011) "Biomass pretreatment: Fundamentals toward application," *Biotechnol. Adv.*, vol. 29, no. 6, pp. 675–685.
3. Badui Dergal Salvador (2006) *Química de los Alimentos*, Cuarta Edición, Pearson Education, Págs. 80-81, 92-97.
4. Bailey S., Olinb T, Brickab, M., Adriana D (1999), A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Research*; 33(11)2469-2479
5. Biblioteca Digital de la Medicina Tradicional Mexicana, (2009) UNAM, Recuperado de: <http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/monografia.php?l=3&t=naranja%20o%20naranja%20dulce&id=7987>
6. Bishnoi, N. R. and A. Garima (2005) Fungus-an alternative for bioremediation of heavy metal containing wastewater: a review. *Journal Scientific & Industrial Research*;64: 93-100.
7. Boluda-Aguilar M, López-Gómez A, García-Vidal L, González-Castañeda F. (2010) Mandarin peel wastes production. *Bioresource Technology*. 101, pp. 3506-13.
8. Borda M.J., Sparks D.L., 2008. Kinetics and mechanisms of sorption-desorption in soils: a multiscale assessment, in: Violante A., Huang P.M., Gadd G.M. (Eds.), *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, Wiley, New Jersey, USA, pp. 97–124.
9. Binupriya, A. R., Sathishkumar M., Kavitha D., Swaminathan K., y Yun S. E. (2007) Aerated and rotated mode of decolorization of a textile dye solution by native and modified mycelial biomass of *Trametes versicolor*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* ;82: 350-359.
10. Caviedes D, Muñoz A., Perdomo A., Rodríguez D, Sandoval I. (2015), Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión, *Revista Ingeniería y Región*; 13(1):73-90
11. Covarrubias, S. A.; Peña Cabriales, J. J. (2017), Contaminación Ambiental por Metales Pesados en México: Problemática y Estrategias de Fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, [S.I.], v. 33, p. 7-21. ISSN 01884999.

12. Cruz Estrada Carolina (2014), Celulosa, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Química en Alimentos.
13. Davis T., Voleskya B., Muccib A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*; 37:4311–4330.
14. Ejemplo de Crear diseño de superficie de respuesta (Box-Behnken), (2018) Recuperado de: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-box-behnken-design/before-you-start/example/>
15. Escobar B.M, Barragan B.E., Hernández (2010) Extracción de compuestos fenólicos de las cáscaras de cítricos producidos en México, Tesis Grado Maestría, IPN, Escuela Nacional De Ciencias Biológicas, México, Maestría en Ciencias de Alimentos, Páginas 2-3,41.
16. Fanchini C R, Temer B, Teixeira M C & Cano E. (2010). Production of xylanolytic enzymes by *Penicillium janczewskii*. *Biores. Technol.* 101(11): 4139-4143.
17. Feng N-C., Guo X-Y, (2012) Characterization of adsorptive capacity and mechanism on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*; 22:1224-1231.
18. Formina M., Gadd G. M., (2013) Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*; 160:3-14.
19. Fourest E., Roux J.C. (1992), Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiol Biotechnol*; 37:399-403.
20. Fundación Produce Sinaloa A.C. (2011). Memoria III Jornada de Transferencia de tecnología de cítricos. SAGARPA. Gobierno del Estado de Sinaloa. Recuperado de: <http://www.fps.org.mx/portal/index.php/publicaciones/100-frutales/1096-iii-jornada-de-transferencia-de-tecnologia-citricos>.
21. Gadd, Geoffrey (1990) Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia* 46: 834-840
22. Gadd G., White C. (1992), Removal of thorium from simulated acid process streams by fungal biomass: potential for thorium desorption and reuse of biomass and desorbent. *Journal Chem Technol Biotechnol*; 55:39–44.
23. Gadd, G., White C., (1993) Microbial treatment of metal pollution - a working biotechnology? *Trends Biotechnol.* 11: 353-359.

24. Gadd, Geoffrey (2009) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *J Chem Technol Biotechnol*; 84:13–28.
25. Galanakis, C. (2012). Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications”. *Trends in Food Science & Technology*. 26(2): 68–87.
26. Harris, Daniel, (2007), *Análisis Químico Cuantitativo*, Tercera Edición, Editorial - Reverté, Página 481-486.
27. Ho Y.S, Ng, J. C. Y, McKayG. (2001) Removal of Lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Separation Science and Technology*; 36(2):241–261.
28. Ho Y.S, Ng, J. C. Y, McKayG. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*; Vol. 34(3):735-742.
29. Kuyucak, N. y Volesky B. (1989) Desorption of cadmium from algal biosorbent. *Biotechnology and Bioengineering*;33: 815-822.
30. Liang, S. Guo, X.Y., Feng, N.C., Tian, Q.H. (2009) Application of orange peel xanthate for adsorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution. *Journal Hazardous Materials*; 170(1):425-429.
31. Mancilla-Villa O.R., Ortega-Escobar H. M., Ramírez-Ayala C., Uscanga-Mortera E., Ramos-Bello R., Reyes-Ortigoza A. L., (2012), Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(1), 39-48.
32. Marín F, Soler-Rivas C, Benavente-García O, Castillo J, Pérez-Álvarez J. (2007) By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*.; 100, pp. 736-41.
33. Martin Lara, María de los Ángeles (2010) Caracterización y Aplicación de la biomasa residual a la eliminación de los metales pesados, Tesis Grado Doctorado, Universidad de Granada, Departamento de Ingeniería Química, España, Doctorado en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente, pp 45-71.
34. Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A., (2013) Review: State of the Art for the Biosorption Process. *Appl Biochem Biotechnol*; 170:1389–1416.
35. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, “Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales en aguas y Bienes Nacionales”.

36. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, "Límites Máximos Permisibles de Contaminantes en las Descargas de Aguas Residuales a los Sistemas de Alcantarillado Urbano o Municipal".
37. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 (2002). Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Diario Oficial de la Federación, 31 de diciembre de 2002, pp 1-85.
38. Norma Oficial Mexicana NOM-133-SEMARNAT-2000 (2001). Protección Ambiental - Bifenilos policlorados (BPCs) - Especificaciones de manejo. Diario Oficial de la Federación, 10 de diciembre de 2001.
39. Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (2007). Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Diario Oficial de la Federación, 02 de marzo de 2007.
40. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994," Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización".
41. Norma Oficial Mexicana NOM-001-CONAGUA-2011, Sistemas de Agua Potable, Toma Domiciliaria y Alcantarillado Sanitario-Hermeticidad-Especificaciones y Métodos de Prueba.
42. Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental. - Lodos y Biosólidos -Especificaciones y Límites Máximos Permisibles de Contaminantes para su Aprovechamiento y Disposición Final.
43. NuñezJ., Colpas F., Taron A. (2017) Aprovechamiento de residuos maderosos para la obtención de resinas de intercambio iónico. Revista Temas Agrarios Volumen 22(1) (Enero- Junio de 2017)
44. Palma Efrain (2012) Optimización del Proceso de Pb (II), en un sistema de Columna Empacada con Pimienta Dioica L. Merriel, modificada por Xantación, utilizando un sistema biosorción, ozono, Tesis Grado Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, México, Licenciatura en Química, págs. 36-37.
45. Park D., Yun Y.-S., Park J.-M., (2010), The past, present, and future trends of biosorption. Biotechnol. Bioproc. E. 15, 86-102.

46. Portal del Centro Virtual de Información del Agua (2017) Recuperado de: <http://www.aguas.org.mx/sitio/index.php/panorama-del-agua/diagnosticos-del-agua>.
47. Portal del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (2016) Recuperado de: <http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/ambiente/11179-agua-contaminada-una-amenaza-latente-en-mexico>
48. Portal de la Secretaría de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación de México (2009), Recuperado de: <https://www.sagarpa.gob.mx>
49. Rentería M., Ramírez L., Aguilar N., Rubio H., Pinedo C., Sánchez C. Vélez C. (2014) Remoción de plomo en solución acuosa por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*). *Investigación y Ciencia [en línea]*, 22 (mayo-agosto).
50. Rocha Castro, E. (2000) *Principios Básicos de Espectroscopia*, Editorial UACH, México, Pág 123-203.
51. Rooney C.P., Zhao F.J. and McGrath S.P. (2006). Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 726–732.
52. Saval, S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro”. *Revista de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería, A.C.* 16 (2): 14–46.
53. Schiewer S., Volesky B., (1995), Modelins of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science and Technology*;29: 3049–3058.
54. Schiewer Silke, Patil Santosh B. (2008) Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peles. *Journal of Hazardous Materials*; 157:8–17.
55. Schiewer S., Balaria A., (1995), Biosorption of Pb<sup>2+</sup> by original and protonated citrus peles: Equilibrium, kinetics, and mechanism, *Chemical Engineering Journal*; 146:211-219.
56. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera SIAP, (2009) Reporte Especial Naranja, Recuperado de: <http://infosiap.siap.gob.mx/images/stories/infogramas/100602-reporte-naranja.pdf>
57. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera SIAP, (2017), *Atlas Agroalimentario*, Primera Edición, SIAP, Páginas 118-119.
58. Skoog D.A, Holler F.J., Crouch S.R. (2008) *Principios de Análisis Instrumental*, Sexta Edición, Cengage Learning, pp. 230-250.

59. Tejeda, L., Marimón W., Medina, M. (2014) Evaluación del potencial de las cáscaras de frutas en la obtención de bioetanol. *Hechos Microbio.*;5(1); 4-9.
60. Tenorio G., (2006), Caracterización de la Biosorción de Cromo con Huesos de Aceituna, Tesis Grado Doctorado, Universidad de Granada, Departamento de Ingeniería Química, España, Doctorado en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente, pp. 13-25.
61. Ting, S.V., Attaway, J.A., 1971, *The Biochemistry of citrus fruits and their products.* Citrus Fruits, cap.3: 107-161.
62. Ting, S.V., Russell L. Rouseff. 1986, *Citrus fruits and their products*, New York Basel, Marcel Dekker Inc.
63. Torres T., Roa G., Barrera C. Fall C., Ureña F, Pavón. T (2013) Modificación de Residuos de Pimienta (*Pimenta dioica* L. Merrill) por reacción de Xantación para Remoción de Pb(II), Tesis Grado Maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, México, Maestría en Ciencias Ambientales, págs. 20-21.
64. Tsai, W.T. (2008). Management considerations and environmental benefit analysis for turning food garbage into agricultural resources. *Bioresour Technol.* 99:5309-5316.
65. Tunali S., Akar T. Ozcan A.S., Kiranl., Ozcan A., (2006) Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*; 47:105–112.
66. Veglio F., Beolchini F. (1997) Removal of Metals by Biosorption: a review. *Hidrometallurgy*; 44:301-316.
67. Vieira, R. H. S. F., Volesky B., (2000) Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiol*;3: 17-24.
68. Vijayaraghavan K., Yun Y.-S., (2008), Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnol. Advances*; 26:266-291.
69. Volesky B., (1994) Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types. *Microbiology Reviews*; 14: 291-302.
70. Volesky B., and Holant Z., (1995) REVIEW: Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnol. Prog.*;11:235-250.
71. Volesky B., (2007) Review: Biosorption and me. *Water Research*; 41:4017-4029.
72. Volke-Sepulveda T., Velasco-Trejo J.A. y de la Rosa Pérez D.A. (2005). Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su

remediación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Ciudad de México, México.

73. Wadhwa, M.; Bakshi, M. P. S.; Makkar, H. P. S. (2013). Utilization of fruit and vegetable wastes as livestock feed and as substrates for generation of other value-added products. (H. Makkar, Ed.) (p. 68). Roma.
74. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.K.M, (2008), Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresource Technology*; 99:3935-3948.
75. Weier, E. M., Stocking, G., Michael C.B., 1979, *Botánica* 5ª ed. p. 322-323.
76. Wing, R.E. Doane, W.M., Russel, C.R, (1975) Insoluble starch xantates: Use heavy metal removal. *Journal of Applied Polymer Science*; 19:847-854.
77. Yepes S.M; Montoya N.L.J y Orozco S.F. (2008). Agroindustrial waste valorization fruits in Medellín and the South of valle de Aburrá, Colombia. 61(1): 4422-4431.
78. Zard S.Z (2007), *Xanthates and Related Derivatives as Radical Precursors*, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd,
79. Zhao F.J., Rooney C.P., Zhang H. y McGrath S.P. (2006). Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 733–742.
80. <https://es.actualitix.com/pais/wld/naranja-paises-productores.php>

## 7.ANEXOS

En este apartado se encuentran los resultados obtenidos por medio de la superficie de respuesta del modelo de Box Behnken para la parte experimental de las mezclas, evaluados en el software Statgraphic Centurion XVI versión 16.1.03, se presenta el análisis de varianza, el gráfico de residuos, el gráfico de efectos principales, el Camino de Máximo Ascenso y la Respuesta óptima para cada metal  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

### 7.1 Análisis de superficie de respuesta para la remoción del cadmio derivado del modelo de Box Behnken

Análisis de Varianza para Rem Cd

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH+bloque	2090.59	1	2090.59	171.48	0.0002
B:Cd	7289.02	1	7289.02	597.86	0.0000
C:Pb+bloque	1391.57	1	1391.57	114.14	0.0004
D:Cu+bloque	60.4339	1	60.4339	4.96	0.0900
AA+bloque	3417.52	1	3417.52	280.31	0.0001
AB	1657.7	1	1657.7	135.97	0.0003
AC+bloque	255.846	1	255.846	20.99	0.0102
AD+bloque	51.6333	1	51.6333	4.24	0.1087
BB	13618.3	1	13618.3	1117.01	0.0000
BC	801.609	1	801.609	65.75	0.0013
BD	388.021	1	388.021	31.83	0.0049
CC+bloque	798.613	1	798.613	65.50	0.0013
CD+bloque	0.712645	1	0.712645	0.06	0.8208
DD	6061.41	1	6061.41	497.17	0.0000
bloques	389.644	1	389.644	31.96	0.0048
Falta de ajuste	3389.37	10	338.937	27.80	0.0029
Error puro	48.7673	4	12.1918		
Total (corr.)	35300.4	29			

R-cuadrada = 90.2604 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 79.825 por ciento

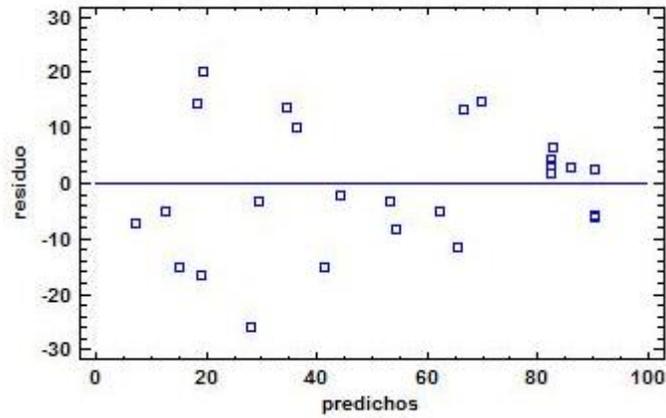
Error estándar del est. = 3.49168

Error absoluto medio = 8.64169

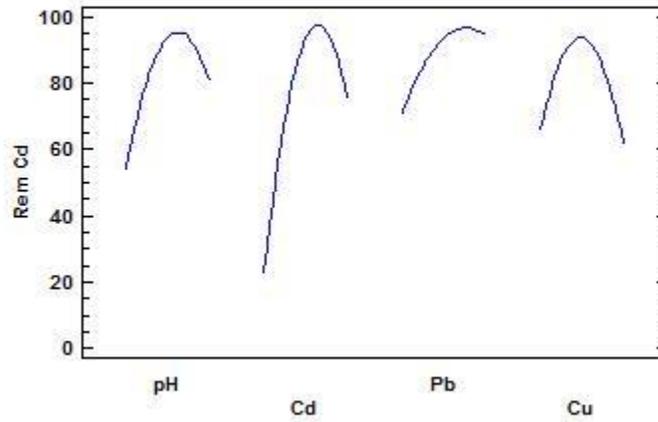
Estadístico Durbin-Watson = 2.35831 (P=0.8189)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.187701

Gráfica de Residuos para Rem Cd



Gráfica de Efectos Principales para Rem Cd



Camino de Máximo Ascenso para Rem Cd

				<i>Predicción para</i>
<i>pH</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Rem Cd</i>
4.0	25.0	50.0	25.0	93.5836
5.0	35.982	76.3338	25.0884	105.929
6.0	31.31	105.099	28.9502	94.5716
7.0	18.81	113.807	33.1289	43.3792
8.0	4.60761	122.106	37.5315	-60.2803
9.0	-10.4775	130.271	42.0506	-221.981

**Optimizar Respuesta**  
Meta: maximizar Rem Cd

Valor óptimo = 106.333

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	1.0	7.0	4.987
Cd	0.0	50.0	37.1241
Pb	0.0	100.0	86.4406
Cu	0.0	50.0	25.3712

## 7.2 Análisis de superficie de respuesta para la remoción del plomo derivado del modelo de Box Benhker

Análisis de Varianza para Rem Pb

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH+bloque	132.93	1	132.93	77.89	0.0009
B:Cd	4.69384	1	4.69384	2.75	0.1726
C:Pb+bloque	23144.5	1	23144.5	13561.21	0.0000
D:Cu+bloque	47.5975	1	47.5975	27.89	0.0062
AA+bloque	84.8715	1	84.8715	49.73	0.0021
AB	0.848021	1	0.848021	0.50	0.5198
AC+bloque	19.3835	1	19.3835	11.36	0.0280
AD+bloque	6.45576	1	6.45576	3.78	0.1237
BB	0.271641	1	0.271641	0.16	0.7103
BC	4.88675	1	4.88675	2.86	0.1659
BD	7.84	1	7.84	4.59	0.0987
CC+bloque	13962.7	1	13962.7	8181.29	0.0000
CD+bloque	2.73332	1	2.73332	1.60	0.2744
DD	33.1887	1	33.1887	19.45	0.0116
bloques	11.7059	1	11.7059	6.86	0.0589
Falta de ajuste	133.991	10	13.3991	7.85	0.0309
Error puro	6.82667	4	1.70667		
Total (corr.)	41107.4	29			

R-cuadrada = 99.6574 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 99.2904 por ciento

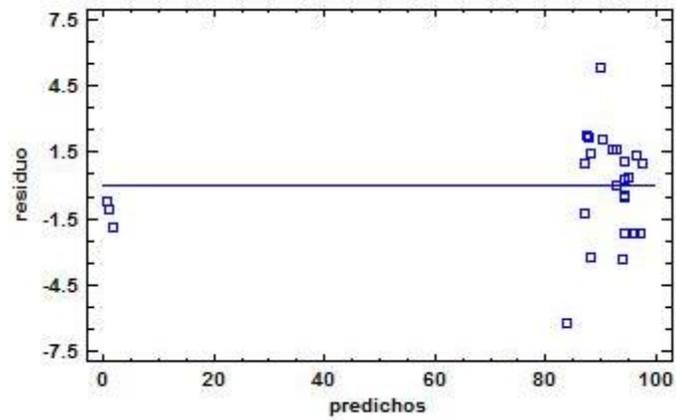
Error estándar del est. = 1.30639

Error absoluto medio = 1.67725

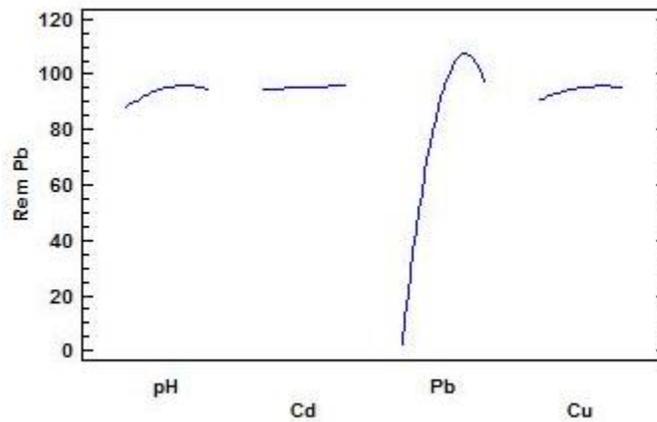
Estadístico Durbin-Watson = 1.5129 (P=0.0423)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.224168

Gráfica de Residuos para Rem Pb



Gráfica de Efectos Principales para Rem Pb



Camino de Máximo Ascenso para Rem Pb

				Predicción para
pH	Cd	Pb	Cu	Rem Pb
4.0	25.0	50.0	25.0	95.1991
5.0	29.0491	76.3359	31.3272	109.317
6.0	50.2582	77.5146	45.1193	112.794
7.0	130.318	80.2985	70.6335	129.155
8.0	219.858	83.3172	96.7286	158.816
9.0	309.638	86.3415	122.821	200.727

**Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar Rem Pb

Valor óptimo = 112.966

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	1.0	7.0	6.27473
Cd	0.0	50.0	50.0
Pb	0.0	100.0	77.7399
Cu	0.0	50.0	49.9445

### 7.3 Análisis de superficie de respuesta para la remoción del cobre derivado del modelo de Box Benhker

Análisis de Varianza para Rem Cu

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH+bloque	8.76931	1	8.76931	0.07	0.7937
B:Cd	1127.47	1	1127.47	9.14	0.0091
C:Pb+bloque	970.184	1	970.184	7.86	0.0141
D:Cu+bloque	7891.43	1	7891.43	63.95	0.0000
AA+bloque	826.579	1	826.579	6.70	0.0215
AB	12.0119	1	12.0119	0.10	0.7596
AC+bloque	34.3826	1	34.3826	0.28	0.6059
AD+bloque	39.5379	1	39.5379	0.32	0.5803
BB	322.957	1	322.957	2.62	0.1280
BC	47.6995	1	47.6995	0.39	0.5441
BD	19.4777	1	19.4777	0.16	0.6971
CC+bloque	624.144	1	624.144	5.06	0.0411
CD+bloque	118.964	1	118.964	0.96	0.3428
DD	5415.74	1	5415.74	43.89	0.0000
bloques	22.3973	1	22.3973	0.18	0.6766
Error total	1727.68	14	123.406		
Total (corr.)	21218.4	29			

R-cuadrada = 91.8576 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.L.) = 83.1336 por ciento

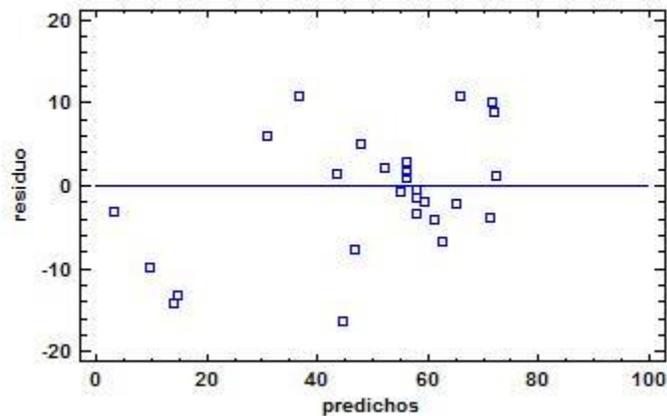
Error estándar del est. = 11.1088

Error absoluto medio = 5.91431

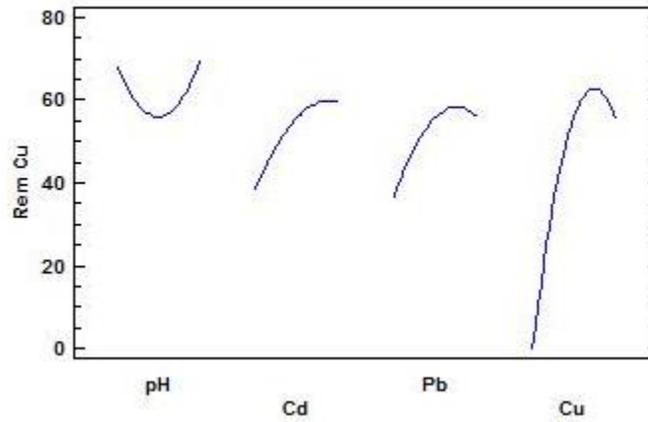
Estadístico Durbin-Watson = 1.90173 (P=0.3074)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.02576

Gráfica de Residuos para Rem Cu



Gráfica de Efectos Principales para Rem Cu



Camino de Máximo Ascenso para Rem Cu

				<i>Predicción para</i>
<i>pH</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Rem Cu</i>
4.0	25.0	50.0	25.0	55.8911
5.0	37.9103	72.5883	38.9681	71.2906
6.0	39.0495	73.4258	39.5118	75.8065
7.0	39.3676	73.1229	39.8798	83.0794
8.0	39.4286	72.5107	40.2027	93.2171
9.0	39.3718	71.771	40.5067	106.238

**Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar Rem Cu

Valor óptimo = 83.0794

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
pH	1.0	7.0	1.0
Cd	0.0	50.0	49.3842
Pb	0.0	100.0	81.2212
Cu	0.0	50.0	38.3516