

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



TESIS

**“BIOSORCIÓN DE PLOMO II CON CÁSCARA DE
NARANJA (CITRUS CINENSIS) APLICADO A
EFLUENTES ACUOSOS”**

**SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO
PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR

**CALIXTO DOMINGUEZ CARLOS MAURO
GAONA LOPEZ BRAULIO ALEJANDRO**

ASESOR

ING° JULIO CALDERÓN CRUZ

CALLAO – 2019

PERÚ

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente Tesis fue Sustentada por los señores Bachilleres **CALIXTO DOMINGUEZ CARLOS MAURO** y **GAONA LOPEZ BRAULIO ALEJANDRO** ante el **JURADO DE SUSTENTACIÓN DE TESIS** conformado por los siguientes Profesores Ordinarios:

ING° JUAN TAUMATURGO MEDINA COLLANA	PRESIDENTE
ING° POLICARPO AGATÓN SUERO IQUIAPAZA	SECRETARIO
ING° CALIXTO IPANAQUE MAZA	VOCAL
ING° JULIO CÉSAR CALDERÓN CRUZ	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro de Actas N° 2 de Tesis sin Ciclo de Tesis Folio N° 134 y Acta N° 317 de fecha **18 DE OCTUBRE DE 2019**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la Modalidad de Titulación de Tesis sin Ciclo de Tesis, de conformidad establecido por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado con la Resolución N° 245–2018–CU de fecha 30 de octubre de 2018

DEDICATORIA

La presente tesis está dedicada especialmente a nuestros padres, porque ellos siempre estuvieron a nuestro lado como el pilar fundamental en nuestra formación profesional, brindándonos confianza, apoyo y recursos necesarios para lograrlo; y también, a nuestros queridos profesores que con todo su esfuerzo y dedicación en estos cinco años de vida universitaria lo han hecho posible.

ÍNDICE

	Pag
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN	7
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
1.1. Descripción de la realidad problemática	8
1.2. Formulación del problema	9
1.2.1. Problema general	9
1.2.2. Problemas específicos	10
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo general	10
1.3.2. Objetivos específicos	10
1.4. Limitantes de la investigación	10
II. MARCO TEÓRICO	12
2.1. Antecedentes	12
2.1.1. Antecedentes Nacionales	12
2.1.2. Antecedentes Internacionales	13
2.2. Bases teóricas	14
2.2.1. Cáscara de naranja	14
2.2.2. Pectinas	14
2.2.3. Biosorción	19
2.2.4. Biosorbentes	21
2.2.5. Proceso de Biosorción	22
2.2.6. Adsorción	24
2.3. Conceptual	27
2.4. Definición de términos básicos	28
III. HIPÓTESIS Y VARIABLES	30
3.1. Hipótesis	30
3.1.1. Hipótesis general	30
3.1.2. Hipótesis específicas	30
3.2. Definición conceptual de variables	30

3.2.1. Variables de la investigación independientes	30
3.2.2. Variables de la investigación dependientes	30
3.3. Operacionalización de la variable	31
IV. DISEÑO METODOLÓGICO	32
4.1. Tipo y diseño de investigación	32
4.2. Método de investigación	38
4.3. Población y muestra	38
4.4. Lugar de estudio y periodo de desarrollo	38
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información	38
4.6. Análisis y procesamiento de datos	43
V. RESULTADOS	47
5.1. Efecto del pH en el Proceso de Biosorción.	47
5.2. Efecto del tiempo en el proceso de Biosorción.	48
5.3. Efecto del flujo de entrada ascendente del efluente en el proceso de Biosorción.	49
5.4. Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich	51
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
CONCLUSIONES	59
RECOMENDACIONES	60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS	64
A.1. Matriz de consistencia	65
A.2. Tablas adicionales	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Composición fisicoquímica aproximada de la cascara de naranja	14
Tabla 2.	Contenido de sustancias pécticas en vegetales conocidos (g/100 g materia fresca)	17
Tabla 3.	Contenido de acetil de diversas pectinas	19
Tabla 4.	Ejemplos de biosorción de metales en distintos biosorbentes	21
Tabla 5.	Tipos de modelo de isothermas de adsorción	26
Tabla 6.	Actividades generales y específicas	34
Tabla 7.	Diseño factorial 3 x 3	42
Tabla 8.	Resultado obtenido	43
Tabla 9.	Concentraciones finales de Pb (II) en ppm luego de pasar el efluente sintético por el equipo de biosorción.	44
Tabla 10.	% Remoción de Pb (II) en ppm luego de pasar el efluente sintético por el equipo de biosorción. ¡Error! Marcador no definido.	
Tabla 11.	Resultados del estudio de biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich	52
Tabla 12.	Concentraciones de Plomo	66
Tabla 13.	Límites máximo permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades Minero – Metalúrgicas.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura de la molécula de pectina	17
Figura 2.	Modelo de intercambio iónico entre el Ca (II) ligado a las cadenas poligalacturónicas y el Pb (II) en solución. 24
Figura 3.	Desarrollo del método	36
Figura 4.	Diagrama de flujo	37
Figura 5.	Equipo de biosorción de columna fija con flujo continuo ascendente 41
Figura 6.	Gráfica de interacción para %remoción	45
Figura 7.	Gráfica de efectos principales para % de remoción	46
Figura 8.	% Remoción de Pb a Q cte	47
Figura 9.	% Remoción de Pb a t cte.	47
Figura 10.	% Remoción de Pb a Q cte.	48
Figura 11.	% Remoción de Pb a pH cte.	49
Figura 12.	% Remoción de Pb (II) a t cte.	49
Figura 13.	% Remoción de Pb a pH cte.	50
Figura 14.	Gráfica de q_e vs C_f	53
Figura 15.	Gráfica de $1/q_e$ vs $1/C_f$	53
Figura 16.	Gráfica de $\ln(q_e)$ vs $\ln(C_f)$	55

RESUMEN

La naranja que es destinada como insumo para la agroindustria conlleva una generación considerable de desechos de cáscaras. Estos desechos fueron utilizados con el fin de aprovechar la presencia de pectinas en la cáscara de naranja para la Biosorción del Pb (II) Se estudió el proceso de Biosorción de Pb (II) en condiciones ambientales ($T = 25^{\circ}\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$) de efluentes acuosos proveniente de una solución sintética con una concentración de 100 ppm en una columna fija de 6,5 cm de diámetro; 42,5 cm de longitud y una capacidad de 1,41 L a un flujo continuo. El volumen del efluente tratado fue de 4 L y la biomasa de cáscara de naranja (*Citrus cinensis*) empacada en mallas tul poliéster utilizada de 153 g del estudio del proceso se determinó que el equilibrio de Biosorción se alcanzó al cabo de 6 horas logrando un porcentaje de remoción de Pb (II) del 91,8% a un pH de 5 y un caudal de 2,2 L/min

Palabras clave : Biosorción, biomasa, efluente, remoción, pH, caudal

ABSTRACT

The orange that is destined as an input for agribusiness entails a considerable generation of peel waste. These wastes were used in order to take advantage of the presence of pectins in the orange peel for the Biosorption of Pb (II) The process of Biosorption of Pb (II) in environmental conditions ($T = 25^{\circ}\text{C}$ and $P = 1$ atm) of aqueous effluents from a synthetic solution with a concentration of 100 ppm in a fixed column of 6,5 cm in diameter; 42,5 cm was studied in length and a capacity of 1,41 L at a continuous flow. The volume of treated effluent was 4 L and orange peel biomass (*Citrus cinensis*) packed in polyester tulle meshes used of 153 g from the study of the process it was determined that the Biosorption equilibrium was reached after 6 hours achieving a Pb (II) removal percentage of 91,8% at a pH of 5 and a flow rate of 2,2 L / min

Keywords : Biosorption, biomass, effluent, removal, pH, flow

INTRODUCCIÓN

Su uso generalizado del plomo ha dado lugar en muchas partes del mundo a una significativa contaminación del medio ambiente y a un nivel considerable de exposición humana, provocando graves problemas de salud pública. Dentro de los principales sectores industriales, que son fuentes de contaminación de plomo se encuentran: la minería, colorantes, galvanoplastia, producción de acero, pinturas corrosivas, fabricación de textiles y entre otras.

La Biosorción hoy en día es una tecnología que puede ser usada en los procesos “limpios” de remediación ambiental utilizando cualquiera de los dos mecanismos para la recuperación de metales y descontaminación de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados, los cuales son la Bioacumulación y Bioadsorción. La Biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de absorción y adsorción de moléculas e iones por diferentes materiales de origen natural (algas, hongos, cáscaras de frutas, etcétera). Estos materiales renovables se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

El deterioro obvio de los ambientes acuáticos, tanto dulces (ríos, lagos y embalses) como costeros (lagunas, estuarios, bahías y marismas), es el resultado de los cambios provocados por diversas actividades antropogénicas, teniendo como consecuencia que la calidad del agua que sostiene una gran variedad de organismos se haya visto alterada en diversos grados (De la Lanza et al. 2000)

Hoy por hoy estamos rodeados de una contaminación a toda escala, siendo uno de los más resaltantes la contaminación del agua (nuestra fuente de vida), reflejando en la estadística el incremento en los índices de contaminación de efluentes industriales por parte de metales pesados: como el cromo, níquel, cadmio, mercurio y plomo.

El plomo es una sustancia tóxica que tiende a persistir indefinidamente en el medio ambiente, comprometiendo el bienestar y equilibrio de la flora y fauna y por ende de los seres humanos.

En la flora origina la necrosis en las puntas de las hojas, la inhibición en el crecimiento de las raíces y en el peor de los casos la muerte total de la planta. En la fauna a determinadas circunstancias puede llegar también a la muerte de animales en las zonas aledañas expuestas a la contaminación. En los seres humanos el plomo como metal pesado puede llegar a ser muy tóxico al introducirse en el organismo; y en elevadas concentraciones, este puede ocasionar problemas respiratorios, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte.

El impacto ambiental generado por esta sustancia toxica ha llevado a la comunidad científica a desarrollar diferentes tecnologías que puedan generar el tratamiento de los efluentes industriales contaminados con esta sustancia, entre los cuales existen: precipitación, oxido – reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación. Sin embargo, estas tecnologías o métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración del metal es muy baja, además de la formación, disposición y almacenamientos de lodos y desechos, originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver.

Debido a la existencia de esta problemática nosotros nos vemos con la necesidad de implementar métodos que combatan dicho impacto y la Biosorción hoy en día es una tecnología que puede ser usada en los procesos “limpios” de remediación ambiental, para recuperación de metales y descontaminación de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados.

Por ende en este trabajo de investigación apuesta en utilizar la cáscara de naranja “Citrus cinensis” como un biosorbente, evaluando los parámetros fisicoquímicos del efluente y del agente biosorbente para generar la remoción del metal pesado Pb (II) de efluentes acuosos.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cómo debe ser el proceso de Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos, usando cáscara de naranja “Citrus cinensis”?

1.2.2. Problemas específicos

- a) ¿Cuál es flujo de entrada óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”?
- b) ¿Cuál es el pH óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”?
- c) ¿Cuál es el tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Establecer el proceso de Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos, usando cáscara de naranja “Citrus cinensis”

1.3.2. Objetivos específicos

- a) Determinar el flujo de entrada óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”
- b) Determinar el pH óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”
- c) Determinar el tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja “Citrus Cinensis”

1.4. Limitantes de la investigación

Una de las limitaciones que tuvimos al realizar el Proceso de Biosorción de Pb (II) fue utilizar los mismos parámetros de tratamiento de Reticulación y Desmetoxilación de la cáscara de naranja con respecto a otras investigaciones. Es por ello que por ejemplo nos vimos con la necesidad de aumentar la temperatura de secado de la cáscara de naranja, de 40°C a 60°C sin que esta

se vea afectada para de esta manera poder reducir el tiempo. Lo mismo ocurrió cuando se hizo la reticulación de la cáscara de naranja, ya que se necesitaba pasar por una agitación a un tiempo de 24 horas, pero se desarrolló a uno de 6 horas con una velocidad mayor, la cual fue de 900 rpm para poder reducir el tiempo de agitación.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

2.1.1. Antecedentes Nacionales

Juan Carlos Muñoz Carpio (2007) *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus cinensis" pretratada. (Tesis de grado) Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ingeniería Química.*

El objetivo de la presente tesis fue el estudio de la biosorción de Pb (II) en un proceso Batch a partir de soluciones acuosas diluidas por cáscara de naranja reticulada con la evaluación de la máxima capacidad de biosorción de Pb (II) por este material con ayuda de la ecuación de Langmuir, obteniendo una capacidad máxima de Biosorción de 140,4 mg/g (utilizando 0,2 g de biomasa) al cabo de 4 horas de haber iniciado el proceso.

Juan Hazem Fayad Sam Niego (1998) *Evaluación de acrílicas activadas como adsorbentes de efluentes industriales con contenido de cromo. (Tesis de grado) Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ingeniería Química.*

El objetivo de la presente tesis fue la preparación de materiales adsorbentes, a partir de arcillas bentonitas peruanas, las cuales después de un proceso de activación termo-ácido, han sido empleadas en la adsorción del cromo, y en particular de efluentes de curtiembre.

Carmen Carola Palomino Amorin (2016) *Aprovechamiento de pelos de vacuno del proceso de pelambre de las curtiembres en la remoción de plomo de un efluente. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Agraria la Molina.*

El objetivo de la presente tesis de maestría fue evaluar la posibilidad de utilizar los residuos de pelos de vacuno del proceso de pelambre convencional y

enzimático como un material adsorbente, que sea capaz de remover el plomo de efluentes industriales. En el test de adsorción continua se determinó que el efluente debe circular por la columna de lecho fijo hasta 8 a 9 veces el volumen del lecho, logrando que el efluente después del tratamiento salga de la columna con una concentración de plomo (II) inferior. Además, se determinó que el % de remoción promedio de plomo (II) en la columna es de 80.53%, lo que indica que los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático son bioadsorbentes eficientes para la remoción de plomo.

2.1.2. Antecedentes Internacionales

Cuizano, N., Navarro, A. (2008) *Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. SISOC7 Séptimo Simposio España – Italia en Química Orgánica.*

El objetivo de esta investigación es demostrar que los materiales de desecho como algas marinas, levaduras y hongos ayudan en la biosorción de metales pesados de baja concentración en efluentes de agua contaminada, confirmando que es una excelente biotecnología para el tratamiento de estos efluentes.

Reyes, E., Cerino, F., Suárez, M. (2006) *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de la biomasa. Universidad Autónoma de Nuevo Leon, México.*

Este trabajo tiene como objetivo es el estudio del carbón activado como soporte de la biomasa para la remoción de metales pesados de efluentes industriales diferenciándolo del método de la adsorción que es el más usado en la actualidad.

Cardona, A., Cabañas, D., Zepeda, A. (2013) *Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Universidad Autónoma del Estado de México, México.*

El objetivo de esta investigación nos da a conocer la biosorción de Pb (II) y Zn (II) por cáscara de naranjas secas, trituradas, con o sin tratamiento de reticulación (CaCl₂), variándose 7 parámetros fisicoquímicos (pH, tamaño de partícula de la biomasa, concentración del contaminante metal, cantidad de la biomasa, temperatura, tiempo de contacto y tipo de tratamiento) asignando dos valores cada uno: alto y bajo.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Cáscara de naranja

Las principales variedades de naranja son la “común (citrus cinensis)”, “valencia” y “tangelo”, siendo las dos primeras, las variedades que más se comercializan dentro de nuestro territorio nacional.

Espachs, Soliva y Martín indican que la naranja que se destina como insumo para la agroindustria es utilizada para la producción de jugos principalmente, cuyo proceso conlleva una generación considerable de desechos como: cáscaras, pulpa y semillas, que se han vuelto una carga sustancial para el medio ambiente (Espachs, Soliva, & Martín, 2005) Estos desechos pueden ser empleados para obtener otros productos como aceites esenciales y pectinas, buscando incrementar su “valor agregado” con el proceso de agro industrialización y al mismo tiempo de disminuir el impacto ambiental que estos producen (Espachs, Soliva, & Martín, 2005) La pectina se encuentra en gran proporción en la cáscara de naranja, tal como Cerón y Cardona reportan en la **Tabla 1 (Ver pag. N° 15)**

2.2.2. Pectinas

a) Procedencia de las pectinas.- Según Arroyo, las pectinas o sustancias pécticas son polisacáridos que se componen principalmente de ácidos poligalacturónicos coloides (poliurónidos derivados del ácido galacturónico

CHO(CHOH)₄COOH. Se hallan en los tejidos de las plantas. Las pectinas son útiles por su capacidad para formar geles o jaleas con compuestos polihidroxilados, como los azúcares o con cantidades diminutas de iones polivalentes (Arroyo, 2002)

Tabla 1

Composición fisicoquímica aproximada de la cascara de naranja

PARÁMETRO	VALOR
Sólidos solubles (°Brix)	7,1 ± 1,2
pH	3,93 ± 0,03
Total de acidez (g de ácido cítrico/100 mL)	0.,9 ± 0,03
Índice de formol	34 ± 2,4
Humedad %	85,9 ± 1,6
Grasa % (DM)	1.,5 ± 0,17
Ceniza % (DM)	3,29 ± 0,19
Proteína % (DM)	6,16 ± 0,23
Carbohidratos % (DM)	89,0 ± 1,1
Azúcares neutrales	3,8 ± 0,3
Ácido urónico	7,1 ± 0,9
Lignina	3,2 ± 0,4
Pectina%(DM)	17 ± 5

(Cerón & Cardona, 2011)

De acuerdo a Gierschner, la pectina se compone de cadenas largas de residuos parcialmente esterificados de ácido galacturónico, interrumpidos ocasionalmente por monómeros de rammosa. La galactosa, arabinosa, xilosa, glucosa forman cadenas intermitentes laterales en base del ácido poligalacturónico que generalmente no son representados en la estructura química (Gierschner, 1997)

Doesburg en su investigación nos dice que las pectinas se localizan en la mayoría de los tejidos de plantas y en frutos inmaduros la porción mayor de material péctico está presente en una forma insoluble en agua comúnmente conocida como una Protopectina, la que es abundante en los estratos celulares y paredes de células (Doesburg, 1965)

El trabajo de Fennema asegura que durante la maduración de la fruta la protopectina insoluble es gradualmente transformada en una forma más soluble en agua. Asimismo indica que este cambio de la protopectina insoluble a pectina soluble trae como consecuencia cambios de textura que acompañan a la maduración y sigue un periodo durante el cual la cantidad de ambos tipos de sustancias pécticas permanecen constantes y de manera eventual todas las sustancias pécticas disminuyen y la consistencia se vuelve harinosa (Fennema, 1993)

Cheftel indica que las sustancias pécticas están presentes en los jugos de los frutos como pectina soluble y como pectina insoluble en las partes verdes de las plantas, en frutas y en las raíces; esta insolubilidad es aparentemente debida a la presencia de la pectina como la sal de calcio o de magnesio o porque esta combinada con celulosa o algún otro polisacárido insoluble de alto peso molecular (Cheftel, 1986)

Según Willats, Knox, & Dalggaard, las pectinas, son compuestos importantes de la pared celular de las plantas que actúan como material fortalecedor de la pared celulósica. La pectina es un polímero con cadenas de 300 a 1 000 unidades de α – acidogalacturónico, con un número variado de grupos de metilester y tienen aplicación en la industria de alimentos por sus propiedades espesantes, estabilizantes y gelificantes para la fabricación de néctares, mermeladas y confituras (Willats, Knox, & Dalggaard, 2006)

El trabajo de Braverman nos indica que el contenido de sustancias pécticas varía con la fuente, variedad, grado de madurez, condiciones climáticas e incluso según las diferentes partes de la misma planta tal como se muestra en la **Tabla 2 (Ver pag. N° 17)** (Braverman, 1977)

Tabla 2

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

Producto	Contenido de pectina
Limón	2,5 – 4,0
Naranja	3,5 – 5,5
Manzana	1,5 – 2,5
Toronja	3,90
Papaya	1,20
Grosellas	1,52
Albaricoque	0,99
Peras	0,60
Fresas	0,68
Cereza	0,16

(Braverman, 1977)

b) Estructura Química de las pectinas.- Según Hirst, las sustancias pécticas son polímeros lineales de ácido galacturónico, que contienen en su estructura un número grande de grupos carboxilo esterificados por radicales metilo como se muestra en la **Figura 1** (Hirst, 1988)

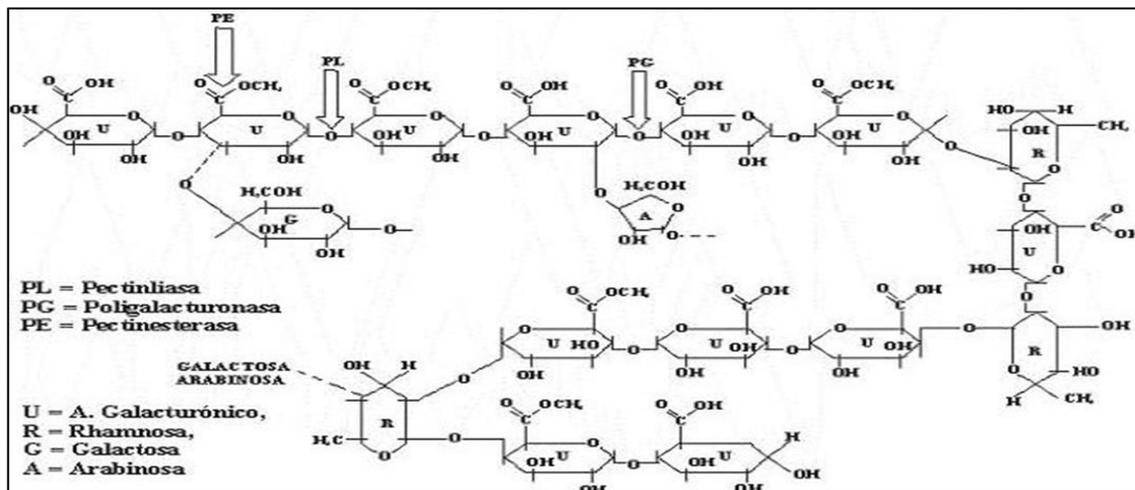


Figura 1. Estructura de la molécula de pectina (Hirst, 1988)

Villanueva y Huerta investigaron que de acuerdo a su estructura la pectina es un polisacárido que posee propiedad ácida. Una terminología correcta exigiría que se llamase únicamente pectina a las cadenas poligalacturónicas metiladas al 100% y ácidos pectínicos a los que tuviesen una menor

proporción de grupos metoxilos al 100 por ciento; el término ácidos pécticos designan ácidos poligalacturónicos exentos de metoxilos (Villanueva & Huerta, 2006)

Sin embargo Hirst nos dice que en la práctica se emplea el término pectinas tanto para los ácidos pectínicos como para las pectinas propiamente dichas, que se logran solo en el laboratorio (Hirst, 1988)

De acuerdo a Fennema, la proporción de metilación se expresa con el contenido de metoxilos (-OCH₃), resultante de la determinación analítica, la metilación total corresponde a un contenido del 16,3%, mientras que las pectinas se extraen de diferentes frutos presentan contenidos comprendidos entre 10 a 12 (Fennema, 1993)

Según Hirst, la longitud de la cadena es variable y puede incluir desde algunas unidades a varios centenares de ácido galacturónico, este representa un peso molecular que va de 1 000 a 100 000 umas. Una pectina extraída se compone de moléculas de longitud variable, pero en general poco dispares (Hirst, 1988)

Fennema indica que todas las pectinas al hidrolizarse se obtienen en varias proporciones, D-galactosa y ácido D-galacturónico y alcohol metílico (Fennema, 1993)

Asimismo las pectinas de plantas más jóvenes dan por hidrólisis una alta proporción de D-galactosa y L-arabinosa mientras que materiales pécticos de fuentes más maduras producen una alta proporción de ácido D-galacturónico (Fennema, 1993)

Sin embargo en trabajo de Nelson nos indica que la presencia de grupos acetil en pectinas de varias fuentes ha sido reportada por muchos investigadores, como se muestra en la **Tabla 3 (pag. Nº 19)** (Nelson, 1991)

Tabla 3

Contenido de acetil de diversas pectinas

Fuente de pectina	Porcentaje de acetil
Frambuesa	2,5 – 4,0
Cítricos	3,5 – 5,5
Cerezas	1,5 – 2,5
Albaricoque	3,90
Fresa	1,20
Remolacha	1,52

(Nelson, 1991)

2.2.3. Biosorción

Según Muñoz, la biosorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones (Muñoz, 2007)

En el trabajo de Cañizares y Villanueva el término biosorción es utilizado mayormente en la relación de la captación de metales que lleva a cabo una biomasa viva o muerta, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico. Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que es normalmente agua) que contiene las especies disueltas que van a ser sorbidas (sorbato, como por ejemplo los iones metálicos) (Cañizares & Villanueva, 2000)

De acuerdo a Muñoz, los dos tipos de mecanismos presente en la Biosorción para la captación de los metales pesados por parte de la biomasa son (Muñoz, 2007) :

- a) **Bioacumulación.**- Se da la absorción de los metales pesado mediante los mecanismos de acumulación en la parte interna de las células de biomasas vivas.
- b) **Bioadsorción.**- Se da la adsorción de los metales pesados por biomasa muerta tratada con sustancias químicas o sin tratar.

Asimismo Muñoz indica que las ventajas más evidentes del proceso de biosorción para la remoción o recuperación de metales pesados de efluentes líquidos en comparación con los métodos tradicionales son(Muñoz, 2007) :

- a)** Uso de materiales renovables que pueden ser producidos a un bajo costo.
- b)** Alta capacidad para acumular iones metálicos de manera eficaz y rápida.
- c)** Capacidad de tratamiento de grandes volúmenes de agua residuales contaminada con metales debido a la rapidez de adsorción del proceso.
- d)** Buena selectividad a metales específicos.
- e)** Capacidad de captación de varios metales pesados.
- f)** Bajo capital de inversión.
- g)** Actúa bajo un amplio rango de condiciones: caudal, pH, tiempo, y presencia de otros iones de metales pesados.

Cañizares y Villanueva investigaron que en la última década, el potencial para la biosorción de metales por biomasa ha quedado bien establecido. Por razones económicas, resultan de particular interés los tipos de biomasa abundante, como los desechos generados por fermentaciones industriales de gran escala o de ciertas algas que enlazan metales y se encuentran en grandes cantidades en el mar (Cañizares & Villanueva, 2000)

De acuerdo a Holan y Volesky, algunos de estos tipos de biomasa que adsorben metales en cantidades elevadas, sirven como base para los procesos de biosorción de metales, previendo su uso particularmente como medios muy competitivos para la destoxificación de efluentes industriales que contienen metales (Holan & Volesky, 1995)

2.2.4. Biosorbentes

Según Vargas, los biosorbentes son materiales naturales disponibles en grandes cantidades, o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas, que pueden ser utilizados con el fin de la captura de contaminantes, debido a su bajo costo (Vargas, 2010)

Gupta y Suhas investigó que algunos de los sólidos que han sido empleados son: cortezas y hojas de coníferas, cáscaras de arroz, nuez, cacahuate, cáscara de naranja, cáscara de plátano, cáscaras de toronja, algas, hongos, nopal, huesos de aceituna, etc. (Gupta & Suhas, 2009)

En la **Tabla 4**, Villanueva y Huerta muestra la capacidad de biosorción de diferentes biomasas vivas y no vivas en la captación de metales, que fueron analizadas usando las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Tabla 4
Ejemplos de biosorción de metales en distintos biosorbentes

Biosorbente	Metal	Máxima capacidad de biosorción Q _{máx} (mg/g)	Referencias
Bacteria <i>Bacillus subtilis</i>	Cu U	9 85	(Nakajima & Sakaguchi, 1986)
Levadura (biomasa no viva) <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cd	9	(Norris & Kelly, 1997)
Fungi (biomasa no viva) <i>Rhizopus arrhizus</i>	U	140	(Tsezos & Volesky, 1981)
Microalga (biomasa no viva) <i>Chorella vulgaris</i>	Pb Au	165 100	(Darnall & Greene, 1986)
Macroalga (biomasa no viva) <i>Sargassum natans</i>	Cd	220	(Costa & Gonçalves, 1995)
Macrofitas de agua dulce <i>Eichhorniaia crassipes</i> <i>Potamogeton lucas</i>	Cu Zn	23 32	(Schneider & Rubio, 1999)
Residuos agrícolas Cortezas(<i>no modificadas</i>) Cortezas(<i>modificadas</i>)	Cu	30	(Gaballah, Goy, & Kilbertus, 1993)

Villanueva & Huerta, 2006

2.2.5. Proceso de Biosorción

La investigación de Tapia nos dice que la biosorción ocurre cuando los cationes de los metales se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos que se encuentran en los biosorbentes. Estos sitios que sirven como centros activos para la biosorción se encuentran ubicados en los grupos de los carboxilo, hidroxilo, amino, sulfónico, que forman parte de la estructura de la mayoría de los polímeros de origen natural (Tapia, 2002)

a) El equilibrio en los procesos de biosorción.- De acuerdo a Cañizares y Villanueva, el caso del proceso biosorción que se considera aquí es aquel en el cual están envueltas la fase sólida (adsorbente) y la fase líquida (disolvente, generalmente el agua) que contiene a las especies disueltas (adsorbatos, generalmente iones de metales pesados) (Cañizares & Villanueva, 2000)

Villanueva & Huerta nos dice que el adsorbente tiene una alta afinidad por los iones que se encuentran en el agua, por esta razón los iones fácilmente se unen a los gránulos del adsorbente por diferentes mecanismos. El proceso continuo hasta que se alcanza el equilibrio entre los iones adsorbidos y los iones que se encuentran en la solución (que se caracteriza a través de la concentración final o de equilibrio C_{eq}) El grado de afinidad del adsorbente con los iones de la solución determina la distribución de estos en la fase sólida y líquida (Villanueva & Huerta, 2006)

Asimismo estos autores nos indican que la cantidad de iones del metal captados por el adsorbente se determina a partir de la siguiente ecuación :

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{V(L)(C_0 - C_{eq}) \left(\frac{mg}{L} \right)}{m(g)}$$

Donde q representa la cantidad de iones retenidos del metal en mg, por un gramo de biosorbente, V es el volumen de la solución que se ha tomado para realizar el proceso de biosorción, C_0 y C_{eq} son la concentración inicial y final (residual) del metal respectivamente en mg/L y m es la masa del biosorbente en gramos.

b) Factores que afectan el proceso de Biosorción.- Los siguientes factores afectan el proceso de biosorción :

- 1) Peso de biosorbente
- 2) El pH de la solución
- 3) Concentración de metales en solución
- 4) Aniones o cationes presentes en la solución
- 5) Flujo de entrada de la solución

c) Proceso de biosorción por pectina.- Según Muñoz investigó que la cáscara de naranja proveniente principalmente de la industria de extracción de jugos y zumos es un producto con buena fuente de pectina.

De esta manera las pectinas al ser tratadas con Ca^{2+} , este ión se une a la cadena poligalacturónica. La remoción de metales por pectina tratada se da básicamente por un fenómeno de intercambio iónico entre el Ca^{2+} y los iones metálicos en solución hasta lograr un equilibrio. De esta forma el Ca^{2+} unido a las cadenas poligalacturónicas es desplazado por el ion metálico hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio en ambas fases. Los grupos intercambiadores iónicos son los grupos carboxilo. La ecuación (a) describe este proceso de intercambio iónico metal/calcio (Muñoz, 2007)

En la **Figura 2 (Ver pag. Nº 24)** Villanueva y Huerta muestra la remoción del Pb (II) por cáscaras de naranja tratadas con Ca^{+2}

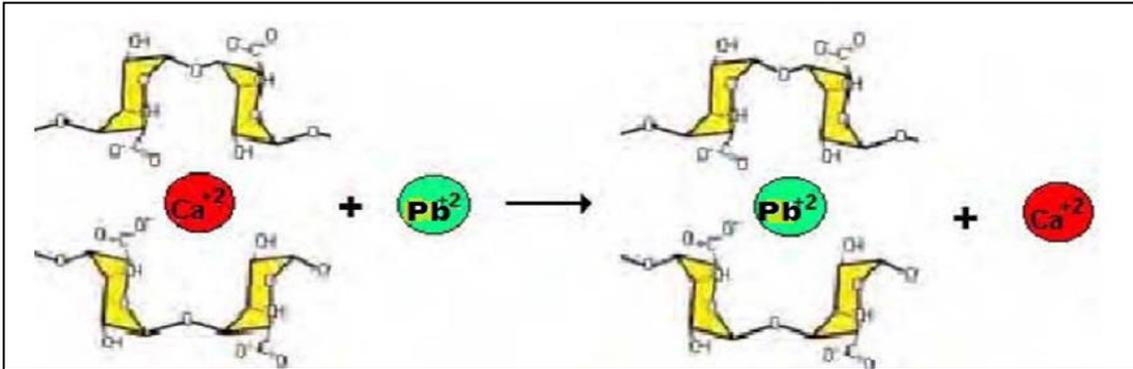
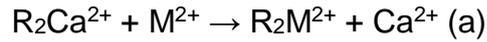


Figura 2. Modelo de intercambio iónico entre el Ca (II) ligado a las cadenas poligalacturónicas y el Pb (II) en solución.

Villanueva & Huerta, 2007

2.2.6. Adsorción

De acuerdo a Muñoz, la adsorción se utiliza para eliminar o recuperar componentes de una mezcla gaseosa o líquida (adsorbatos) utilizando una partícula sólida como adsorbente. La adsorción se favorece a temperaturas bajas y presiones altas, y para la regeneración, desorción o recuperación del metal se emplean temperaturas altas y presiones bajas. De esta manera cuando se requiere recuperar el metal luego de ser adsorbido se utiliza vapor de agua o gases inertes calientes (Muñoz, 2007)

Modelos de Adsorción

Existen cinco tipos o perfiles de isothermas de adsorción I-V. Para explicarlos se han propuesto diferentes ecuaciones, como se muestra en la **Tabla 5 (Ver pag. Nº 26)**

En el presente trabajo de investigación solo estudiaremos la Isotherma de Freundlich, una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución y la Isotherma de Langmuir, modelo de adsorción "Tipo I"

- a) **Isoterma de Langmuir.**- Flores, Ly, Tapia, y Maldonado investigó que esta isoterma fue desarrollada en el año 1918 cuando se estudiaba los principios de equilibrio cinético. Primero se aplicó para sistemas sólido-gas, pero actualmente también ya es estudio por parte de la comunidad científica a sistemas sólido-líquido, como por ejemplo la biosorción (Flores, Ly, Tapia, & Maldonado, 2001)

$$q_{\varepsilon} = \frac{Q_{\text{máx}} b C_{\varepsilon q}}{(1 + b C_{\varepsilon q})}$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{Q_{\text{máx}}} + \frac{1}{Q_{\text{máx}} b} \times \frac{1}{C_{eq}}$$

De donde :

- q** : Concentración de soluto adsorbido por unidad de masa del biosorbente.
- b** : Constante de Langmuir de afinidad o energética.
- Q_{máx}** : Capacidad máxima de biosorción del soluto por unidad de masa del biosorbente.

- b) **Estudio de la Isoterma de Freundlich.**- De la misma manera Flores, Ly, Tapia, y Maldonado también investigó que esta isoterma fue desarrollada en el año 1906 como un modelo matemático empírico para el estudio de procesos de adsorción sólido – gas y sólido – líquido. Para la biosorción se tiene las siguientes definiciones (Flores, Ly, Tapia, & Maldonado, 2001) :

$$q_{eq} = K C_{eq}^{1/n}$$

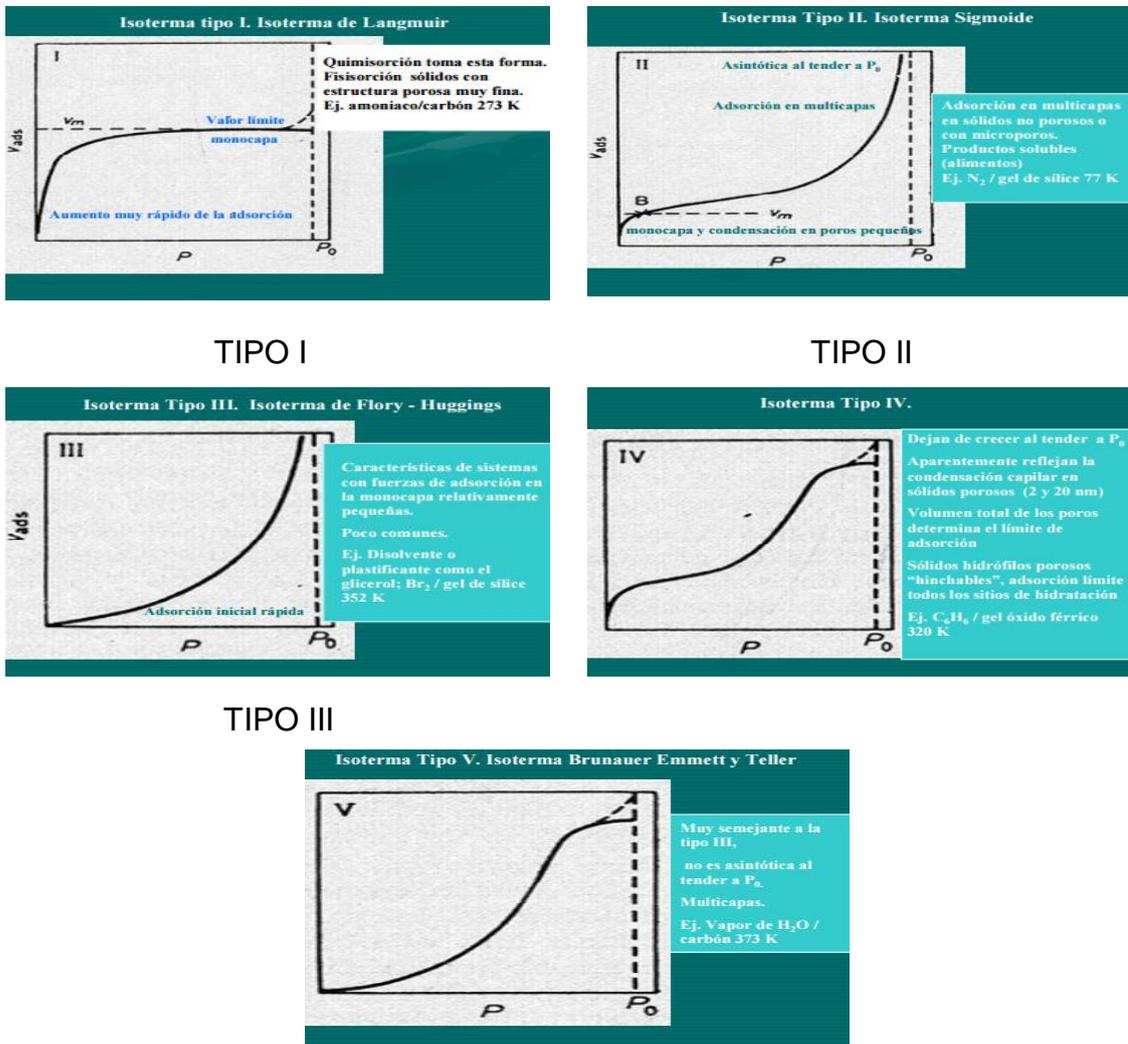
$$\ln q_{eq} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$

De donde :

- q** : concentración de soluto adsorbido por unidad de masa del biosorbente
- K** : Constante de capacidad
- n** : Constante de intensidad

En ambos modelos q_e es la concentración de soluto adsorbido por unidad de masa del biosorbente en el equilibrio y C_{eq} es la concentración del soluto en el equilibrio.

Tabla 5
Tipos de modelo de isotermas de adsorción



- 1) **La Isoterma Tipo I se caracteriza.**- Por ser la Isoterma de Langmuir en donde se desarrolla la adsorción de moléculas en una superficie sólida con la concentración de un medio o presión de un gas que se encuentre encima de la superficie sólida
- 2) **La Isoterma Tipo II se caracteriza.**- Por ser la Isoterma de Sigmoide en donde se desarrolla la adsorción de moléculas en una superficie sólida no porosa o microporosa.
- 3) **La Isoterma Tipo III se caracteriza.**- Por ser la Isoterma de Flory – Huggings con características de sistemas de adsorción en la monocapa relativamente pequeñas.
- 4) **La Isoterma Tipo IV.**- Es característica de sólidos mesoporosos y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas.
- 5) **La Isoterma Tipo V se caracteriza.**- Por ser la Isoterma de Brunauer Emmett y Teller muy semejante a la Isoterma Tipo III, pero se diferencia en que el tramo final no es asintótico.

Todas las isotermas trabajan a una temperatura constante.

2.3. Conceptual

El diseño del proceso de Biosorción de Plomo (II) de efluentes acuosos en una columna fija con flujo continuo ascendente va estar en función de varios factores que son críticos para obtener el máximo rendimiento de dicho proceso.

A continuación, se describe el criterio del dimensionamiento del equipo de Biosorción y dispositivos auxiliares que se usaran en el proceso.

- a) **Lecho en una columna Fija.**- Un lecho consiste en una columna formada por partículas sólidas, a través de las cuales pasa un fluido (líquido o gas) el cual sufre una caída de presión. Si el fluido se mueve a velocidades bajas a través del lecho no produce movimiento de las partículas, pero al ir incrementando gradualmente la velocidad llega un punto donde las

partículas no permanecen estáticas sino que se levantan y agitan. La capacidad de la columna fue de 1,41 L con una longitud de 42,5 cm y un diámetro de 6,5 cm

Al realizar el diseño de esta columna es muy importante siempre hacer la prueba de hermeticidad para evitar fuga de agua en el proceso.

- b) Válvulas de paso.-** Una válvula de paso es un sistema mecánico gracias al cual se puede regular el flujo de líquidos y gases que circulan a través de una tubería. El proceso se efectúa mediante una pieza que tapa de forma parcial o completa el orificio de la cañería. Para este proceso de Biosorción es recomendable usar válvulas de material de plástico para evitar cualquier interferencia de metales.
- c) Bomba.-** Es la máquina que transforma energía, aplicándola para mover el agua. Este movimiento, normalmente es ascendente. Esta siempre presenta amperaje y voltaje para calcular su potencia de trabajo en los procesos. En nuestro diseño de equipo, Voltaje = 12 V y Amperaje = 2A
- d) Efluente utilizado en el proceso.-** Fue una solución sintética de plomo (II) de una concentración de 100 ppm
- e) Biomasa utilizada en el proceso.-** Fueron desechos orgánicos de cáscara de naranja, las cuales fueron empaquetadas en malla tul poliéster para generar un mejor contacto con la solución de plomo tratada.

2.4. Definición de términos básicos

- a) Biosorción.-** La biosorción es un término que describe la eliminación de metales pesados captados por la biomasa viva o no viva a partir de soluciones acuosas

- b) Biomasa.-** La biomasa es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada.
- c) Efluente.-** Líquido que procede de una planta industrial, o aguas residuales en general.
- d) Adsorción.-** Es la atracción y retención que realiza un cuerpo en su superficie de iones, átomos o moléculas que pertenecen a un cuerpo diferente.
- e) Pectinas.-** Es el principal componente enlazante de la pared celular de los vegetales y frutas. Químicamente, es un polisacárido compuesto de una cadena linear de moléculas de ácido D – galacturónico, las que unidas constituyen el ácido poligalacturónico.
- f) pH.-** Coeficiente que indica el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa.
- g) Caudal.-** Cantidad de agua que lleva una corriente o que fluye de un manantial o fuente.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

3.1.1. Hipótesis general

Es posible la remoción del Pb (II) de efluentes acuosos, aplicando la Biosorción con cáscara de naranja "Citrus cinensis"

3.1.2. Hipótesis específicas

- a) El flujo de entrada óptimo de solución de plomo al equipo de biosorción está entre 2 – 4 L/min
- b) El medio adecuado para generar la Biosorción de Pb (II) es ácido
- c) El tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) está entre 2 – 6 h

3.2. Definición conceptual de variables

3.2.1. Variables de la investigación independientes

- X₁ : Flujo de la solución de plomo en la entrada del proceso de Biosorción
- X₂ : pH del efluente acuoso a la entrada en el proceso de Biosorción
- X₃ : Tiempo de operación en el proceso de Biosorción

3.2.2. Variables de la investigación dependientes

- Y₁ : El porcentaje de remoción de Pb (II) de efluentes acuosos, aplicando la Biosorción con cáscara de naranja "Citrus cinensis"

3.3. Operacionalización de la variable

MATRIZ DE OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES			
VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADOR	MÉTODO
Y ₁ : El porcentaje de remoción de Pb (II) de efluentes acuosos, aplicando la Biosorción con cáscara de naranja "Citrus cinensis".	Porcentaje	%	Ensayo experimental en una columna fija con flujo continuo.
VARIABLES INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADOR	
X ₁ : Flujo de la solución de plomo en la entrada del proceso de Biosorción	Caudal	L/min	
X ₂ : pH del efluente acuoso a la entrada del proceso de Biosorción	pH	Escala numérica (1 – 14)	
X ₃ : Tiempo de operación en el proceso de Biosorción	Tiempo	Horas.	

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y diseño de investigación

La presente investigación se tipifica por la clase de investigación es tecnológica, estudia el proceso de remoción del Pb (II) de efluentes acuosos usando la técnica de Biosorción a partir de la cáscara de naranja "Citrus cinensis"; por el nivel de investigación es experimental porque usamos inferencias, analogías (comparando resultados) sobre los datos o información que se toma mediante la observación y medición durante el desarrollo de la investigación ; por el análisis de las variables estas son cuantitativas porque son medibles y de razón y cualitativas por el manejo de alternativas que existen; por el espacio temporal el trabajo de investigación es longitudinal porque el proceso llevado a cabo es consecutivo, por lo cual no se pueden obviar operaciones durante el proceso.

La recolección de la cáscara de naranja fue en las cercanías al mercado "Santa Rosa" en el Callao. Una vez recolectado la cáscara se procede al cortado en pedazos pequeños para reducir el volumen ocupado de la muestra, para facilitar el lavado con agua tibia (40°C) y agua desionizada ambas en agitación constante, estos lavados se hacen con el fin de reducir los sólidos totales y los azúcares presentes en la cáscara de naranja, posteriormente se seca a una temperatura de 60°C por 6 horas, luego se realiza la Desmetoxilación y Reticulación de la cáscara de naranja :

a) Desmetoxilación de la cáscara de naranja.- La muestra seca se tritura y se lava con etanol (C₂H₅OH) a 70° y 96° a una temperatura de 50°C por un espacio de 6 horas con el propósito de eliminar impurezas de polímero, luego se seca a 60°C por 8 horas.

El siguiente paso fue desmetoxilar la cáscara con NaOH 0,2M (pH 10 – 11) esto bajo agitación lenta por 2 horas , luego se filtró y se secó en una estufa a 60°C por 8 horas.

- b) Reticulación de la cáscara de naranja.**- Se tomó la muestra de cáscara de naranja desmetoxilada y se le agregó a una solución de CaCl_2 0,2 M, esto se llevó a un pH 5 (HCl 0,1 M); esta mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 900 rpm por 5 horas usando un agitador de Laboratorio. Luego de este tratamiento se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el exceso de calcio. También se lavó con agua a baja temperatura (4°C) para eliminar diferentes impurezas de polímeros de cadena corta aún existentes. El biopolímero tratado se filtró y se secó en una estufa a 60°C durante 8 horas. Luego de esto se llevó a tamaños de partícula de 1 000 μm de la serie ASTM quedando listo para ser utilizado en el equipo de Biosorción.
- c) Biosorción.**- La Biosorción se lleva a cabo en una Columna Fija de flujo continuo que contiene la cáscara de naranja empacada. Una cantidad de plomo (II) (solución de nitrato de plomo) conocida se tratará con la cáscara de naranja empacada para conocer el porcentaje de remoción mediante el estudio del flujo de entrada de solución de plomo, pH y el tiempo de operación. También se analizará el comportamiento que tiene la concentración final y cantidad absorbida de plomo (II) usando los modelos matemáticos de Langmiur y Freundlich.

Tabla 6

Actividades generales y específicas

General	Específicos	Condiciones de trabajo	Materiales y equipos usados
Pretratamiento de la cáscara de naranja	Recolección	Bolsas de plásticos de gran tamaño	Bolsas
	Cortado	Pedazos pequeños	Tijera
	Lavado	Agua tibia (40°C)	Baño María
		Agua desionizada	Balde
	Secado	T = 60°C, t = 5h	Estufa
	Trituración	Partículas pequeñas	Trituradora Orgánica
	Lavado	Con etanol 70° y 96°	Balde
	Secado	T = 60°C, t = 8 h	Estufa
	Desmetoxilación	Solución NaOH	Balde
	Secado	T = 60°C, t = 8 h	Estufa
	Reticulación	Solución CaCl ₂	Agitador de Laboratorio
	Lavado	Agua desionizada + Agua fría (4°C)	Balde
Secado	T = 60°C, t = 8 h	Estufa	
Selección de tamaño	1 000 µm	Tamices	
Preparación de la solución de Pb (II)	Disolución	Concentración 100 ppm	Bureta
Biosorción del Pb(II)	Flujo a la entrada del proceso	2 – 4 L/min	Pipeta
	pH óptimo de operación	3 – 8 pH	Flujometro
	Tiempo de operación	2 – 6 horas	pHmetro
	Porcentaje de remoción	90% – 100%	Cronómetro
			Espectrofotometría de absorción atómica de metales

Elaboración propia

Requerimientos

a) Equipos :

- 1) Equipo de Biosorción de columna fija con flujo continuo
- 2) Balanza Analítica
- 3) Estufa

b) Materiales :

- 1) Fiolas de 250, 1 000 mL
- 2) Vasos de precipitado de: 100, 250 y 500 mL
- 3) Baguetas de vidrio
- 4) Piscetas
- 5) Papel de filtro
- 6) Matraces enlermeyer de : 100, 250 y 500 mL
- 7) pHmetro

c) Reactivo :

- 1) Solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- 2) Agua desionizada

DESARROLLO DEL PROCESO Y DIAGRAMA DE FLUJO

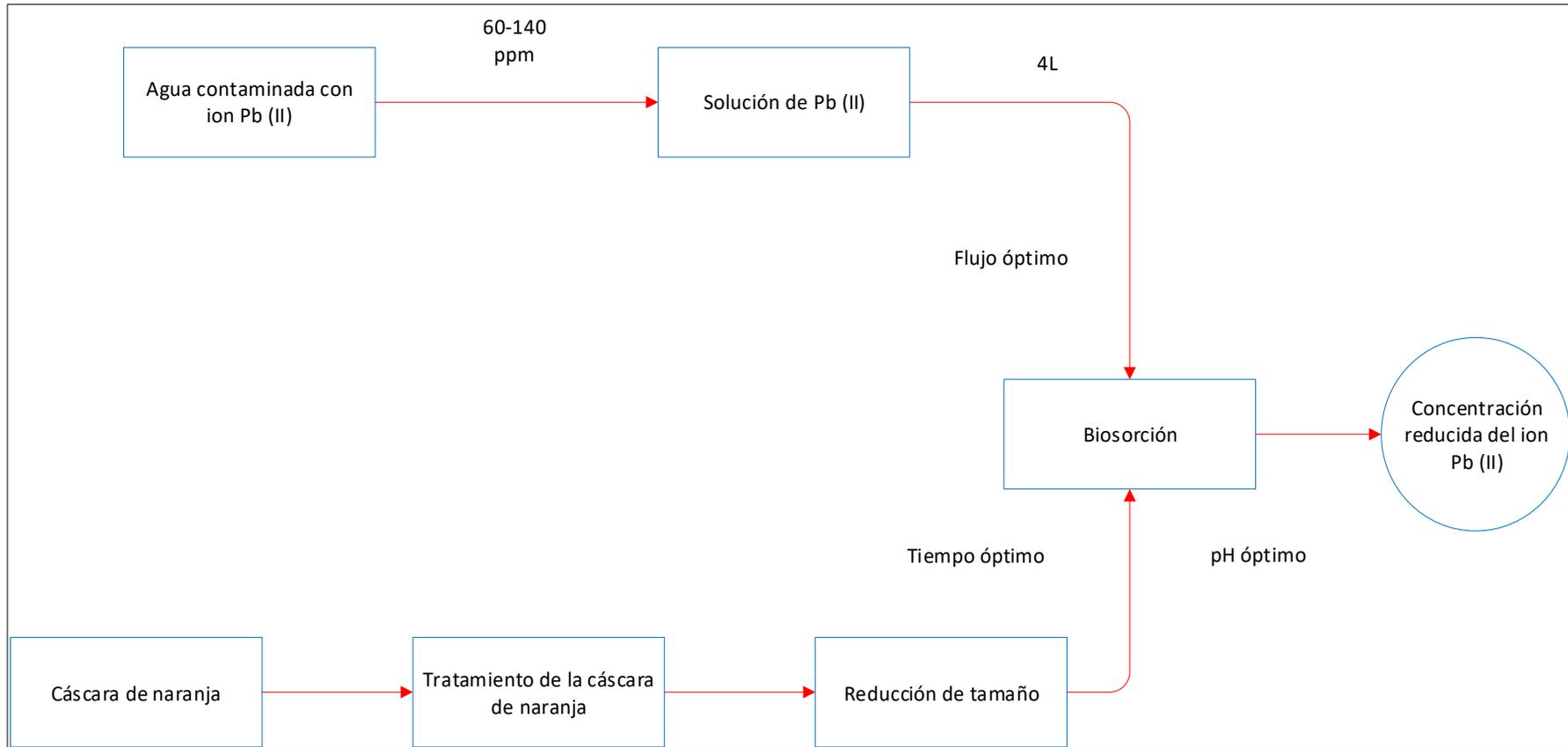


Figura 3. Desarrollo del proceso

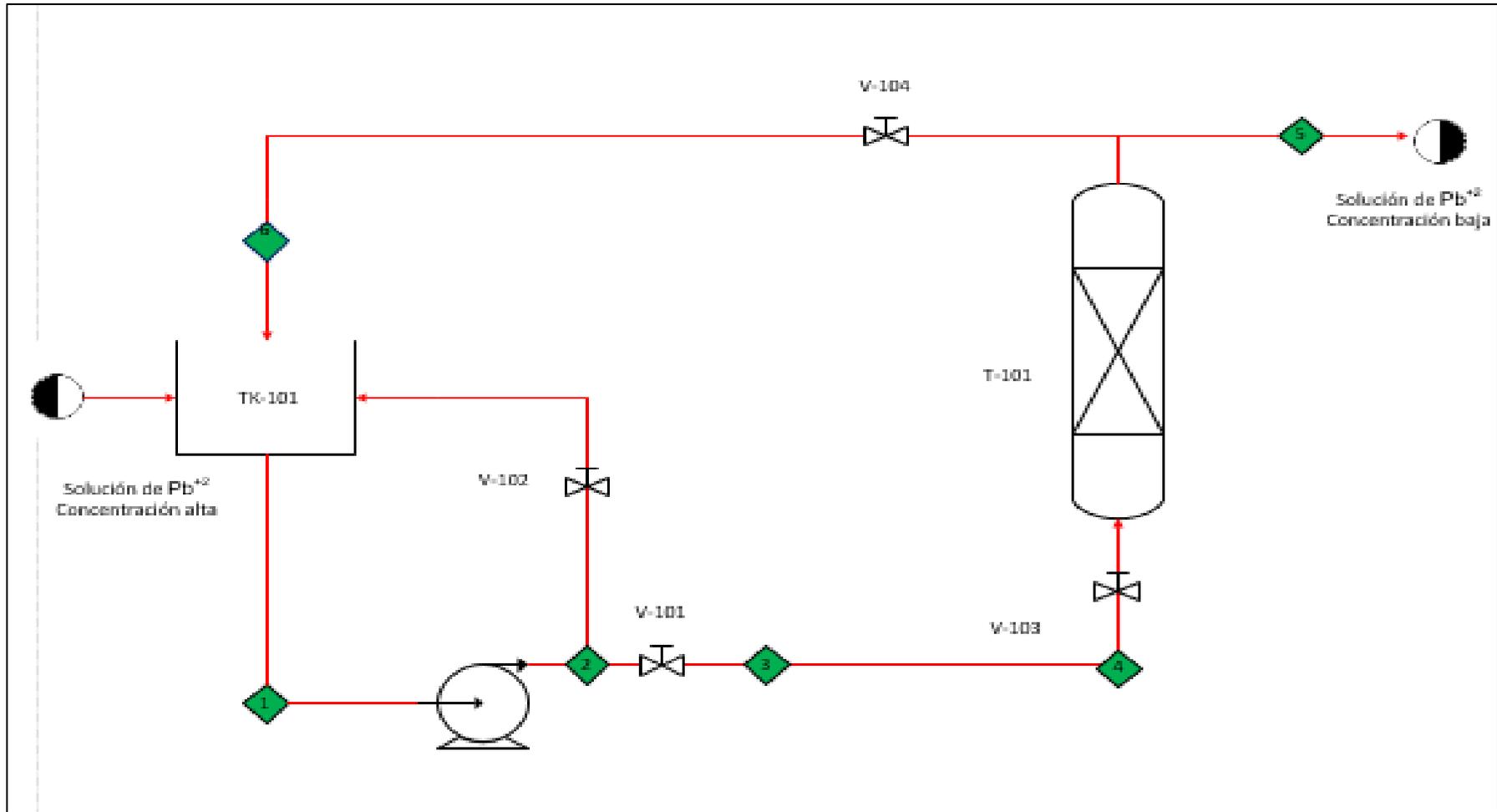


Figura 4. Diagrama de flujo

4.2. Método de investigación

El método de investigación utilizado para este trabajo fue el **deductivo**, debido a que la pectina tiene la capacidad de adsorber iones Pb (II) en el proceso de Biosorción, y la cáscara de naranja contiene el 17% de Pectina (Cerón & Cardona, 2011) en su composición fisicoquímica, es por ello que la cáscara de naranja (*Citrus cinensis*) empaquetada en mallas tul poliéster será la encargada de adsorber iones Pb (II) de un efluente acuoso en el proceso de Biosorción llevado a cabo en una columna fija de flujo continuo.

4.3. Población y muestra

La muestra de trabajo es una solución sintética de plomo preparada en el laboratorio a una concentración de 100 ppm, a la cual se le someterá a un proceso de Biosorción de Pb (II) con cáscara de naranja (*Citrus cinensis*)

4.4. Lugar de estudio y periodo de desarrollo

En cuanto al lugar de estudio de las etapas de la presente investigación, se desarrollaron en las instalaciones del Laboratorio de Química Analítica Cuantitativa y el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOPU) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao.

En cuanto al periodo de las Etapas de la presente Investigación se desarrollaron de Enero – Abril del año 2019

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información

4.5.1. Métodos o técnicas de recolección de datos

Pretratamiento de la cáscara de naranja: lavado, secado y reducción de tamaño:

- a) Determinación del flujo de la solución de plomo a la entrada del proceso
- b) Determinación del pH y tiempo óptimo de operación
- c) Proceso de biosorción: reducir la concentración de Pb (II)
- d) Discusión e interpretación de los resultados

4.5.2. Instrumento de recolección de datos

- a) Estadística descriptiva e inferencial
- b) Software : Excel Y Minitab
- c) Formatos : diseño experimental

4.5.3. Plan de análisis estadístico

Pretratamiento :

- a) Muestra : cáscara de naranja; promedios estándares
- b) Muestra : Pb (II); promedios estándares

La recolección de datos de la investigación: Biosorción de Plomo (II) de efluentes acuosos utilizando la cáscara de naranja citrus cinensis, se obtuvo a partir de la construcción del “*Equipo de biosorción de columna fija con flujo continuo ascendente*”. El equipo se construyó y adecuó a partir del modelo propuesto por Díaz, A. (Díaz, 2003)

4.5.4. Construcción del Equipo de biosorción de columna fija con flujo continuo ascendente.

La columna de lecho empacado con flujo continuo ascendente se construyó manualmente en el laboratorio utilizando un cilindro acrílico con diámetro de 6,5 cm y 42,5 cm de longitud. En la parte inferior se acondicionó una entrada para el efluente sintético con contenido de Pb (con válvulas reguladoras de flujo), mientras que en la parte superior se ubicó una salida lateral para el efluente

tratado (con reflujo para asegurar un mejor contacto con la biomasa). En la columna se colocaron 153 g de la biomasa pre tratada previamente empaquetada en malla de tul poliéster, formando módulos de nueve empaques con diámetro de 5 cm, tres empaques por cilindro (debidamente perforados para garantizar el contacto de la biomasa con la solución) de 10,3 cm de longitud y 5,5 cm de diámetro, sellados en sus extremos con malla de tul poliéster. Estos cilindros fueron de material PVC. La alimentación se dio con una bomba de 3,5 L/min, amperaje de 2A y 12 voltios. Para estudiar la evolución del proceso de remoción de Pb (II) se realizó un muestreo periódico: cada dos horas, durante 6h, de esa forma se determinó la concentración de Pb

Antes de pasar la solución metálica a través de la columna de biosorción, se hizo pasar agua destilada para asegurar el funcionamiento del equipo con los parámetros que se iba a trabajar (sobre todo del flujo continuo ascendente), ya que no se puede regular con la solución de plomo, debido a que existe una rápida adsorción del metal por parte de la biomasa de cáscara de naranja.

Este proceso fue realizado a condiciones ambientales ($T = 25^{\circ}\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$)

En la **Figura 5 (Ver pag. N° 41)** se muestra una fotografía tomada en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOPU) ubicado en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao el día 15 de Abril.

Especificaciones del equipo :

- a) Columna de 6,5 cm de diámetro y 42,5 cm de longitud
- b) Bomba de 3,5 L/min, voltaje de 12V y Amperaje de 2A
- c) Mangueras de $\frac{1}{4}$ ""
- d) Válvulas de $\frac{1}{4}$ ""
- e) Fuente de voltaje para la transformación de 220V a 12V
- f) Mesa de soporte
- g) Volumen de recipiente a tratar de 4 L



Figura 5. Equipo de Biosorción de columna fija con flujo continuo ascendente

4.5.5. Recolección de datos del equipo de biosorción

Se recolectó los datos obtenidos cuando el efluente sintético pasó por el Proceso de Biosorción en el Equipo de columna fija con flujo continuo ascendente (**Ver Tabla 9 pag. Nº 44**) El análisis de datos se dará mediante el diseño factorial 3 x 3 (**Ver Tabla 7 pag. Nº 42**)

Los datos fueron obtenidos a partir del estudio de las variables pH, tiempo y flujo de entrada (entre sí), obtenido los valores de las concentraciones del metal Plomo (II) finales luego de pasar el efluente sintético por el Equipo de Biosorción

- a) El pH se trabajó en un rango de 3 – 8
- b) El tiempo se trabajó en un rango de 2 – 6 h
- c) El flujo se trabajó en un rango de 2,2 – 3,5 L/min

Diseño Experimental

- a) **El diseño experimental se basará en el análisis de las tres variables independientes.**- Flujo de entrada al proceso de biosorción, pH y tiempo de operación. Se hará el estudio de la variación de ellos entre sí mediante un Diseño factorial de 3 x 3 (**Ver Tabla 7**)

Tabla 7
Diseño factorial 3x3

Diseño factorial 3 x 3	t ₁			t ₂			t ₃		
	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₁	pH ₂	pH ₃
Flujo 1	X ₁	X ₄	X ₇	X ₁₀	X ₁₃	X ₁₆	X ₁₉	X ₂₂	X ₂₅
Flujo 2	X ₂	X ₅	X ₈	X ₁₁	X ₁₄	X ₁₇	X ₂₀	X ₂₃	X ₂₆
Flujo 3	X ₃	X ₆	X ₉	X ₁₂	X ₁₅	X ₁₈	X ₂₁	X ₂₄	X ₂₇

- b) Estudio de la Biosorción del Plomo (II) de acuerdo al Modelo de las Isotermas de Langmuir y Freundlich

Cálculo de la capacidad de biosorción (q_{eq})

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) \times V_{sol}}{W_{biosorbente}}$$

Datos :

C₀ : 100 mg/L

V_{sol} : V_{capacidad de la columna} = 1,41 L

W_{biosorbente} : 153 g

- c) El volumen de la columna se calculó con un diámetro de 6,5 cm y una longitud de 42,5 cm

- d) El peso del biosorbente fue de 153 g (17 g por cada empaque de cáscara de naranja)

4.6. Análisis y procesamiento de datos

Para realizar el procesamiento estadístico y análisis de datos se calculó el porcentaje de remoción de Plomo (II) del efluente sintético luego de su paso por el Equipo de Biosorción. De esta manera se hizo estudio de las variables pH, tiempo y flujo y su influencia en el porcentaje de remoción.

Las concentraciones finales se obtuvieron por el método de : Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air – Acetylene Flame Method (**Ver tabla 10 PAG. Nº 44**)

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100\%$$

Ejemplo del experimento Nº 1 :

Se llevó a cabo a un :

- a) **Tiempo** : 2 h
- b) **pH** : 3
- c) **Q** : 2,2 L/min

Tabla 8
Resultado obtenido

Concentraciones (ppm)		% Remoción
Concentración inicial 100 ppm	Concentración final 15,9 ppm	84,1

Tabla 9.*Concentraciones finales de Pb (II) en ppm luego de pasar el efluente sintético por el equipo de Biosorción*

En base a 100 ppm									
Q (L/min)	t₁ = 2 h			t₂ = 4 h			t₃ = 6 h		
	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8
2,2	15,9	13,8	17,1	13,5	11,4	14,7	10,4	8,2	11,4
3	16,4	14,2	17,4	14,0	11,8	15,1	12,5	10,3	13,5
3,5	17,4	15,3	18,5	14,9	12,7	16,0	13,4	11,2	14,5

Tabla 10.*% Remoción de Pb (II) en ppm luego de pasar el efluente sintético por el equipo de Biosorción*

En base a 100 ppm									
Q (L/min)	t₁ = 2 h			t₂ = 4 h			t₃ = 6 h		
	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8	pH₁ = 3	pH₂ = 5	pH₃ = 8
2,2	84,1	86,2	83,0	86,5	88,6	85,4	89,6	91,8	88,6
3	83,6	85,8	82,6	86,0	88,2	84,9	87,5	89,7	86,5
3,5	82,6	84,7	81,5	85,1	87,3	84,0	86,6	88,8	85,6

Influencia de los factores en la respuesta

Para ver la influencia de los factores o variables independientes en la variable dependiente o respuesta se hizo uso del programa Minitab 2018

Este estudio también nos permite saber si las variables interactúan entre sí, conociendo la dependencia de una con otra.

a) Interacción entre el porcentaje de remoción

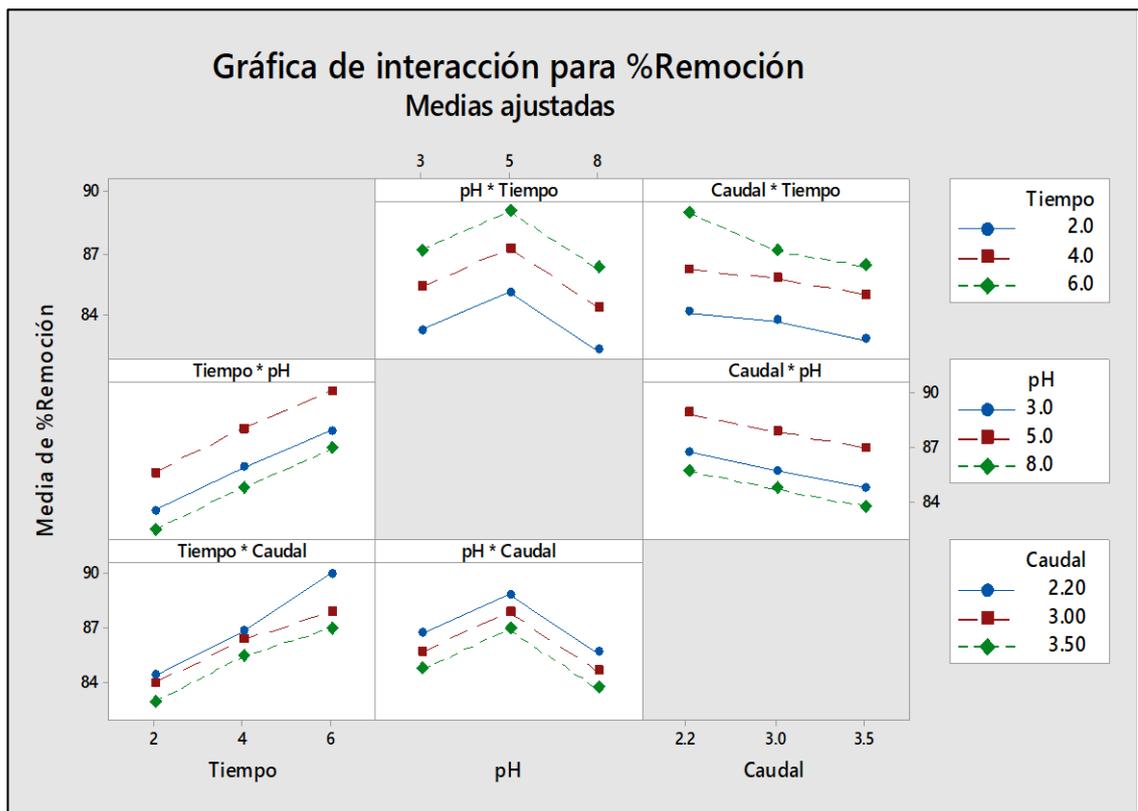


Figura 6. Gráfica de interacción para %remoción

En la **Figura 6** se observa que se evaluó todos los factores en relación con el % Remoción. En la primera columna se observa Las de % Remoción vs tiempo a pH y Caudal constante, en la segunda columna % Remoción vs pH a tiempo y caudal constante, y en la tercera % Remoción vs Caudal a tiempo y pH constante.

En la primera se observa un tiempo de mayor porcentaje de remoción al cabo de 6 horas, en la segunda un mayor porcentaje de remoción entre un pH de 3 a 5 (medio ácido), y en la tercera un mayor porcentaje de remoción a un caudal de 2,2 L/min, donde el mayor porcentaje de remoción es de 91,8%

b) Efectos principales del porcentaje de remoción

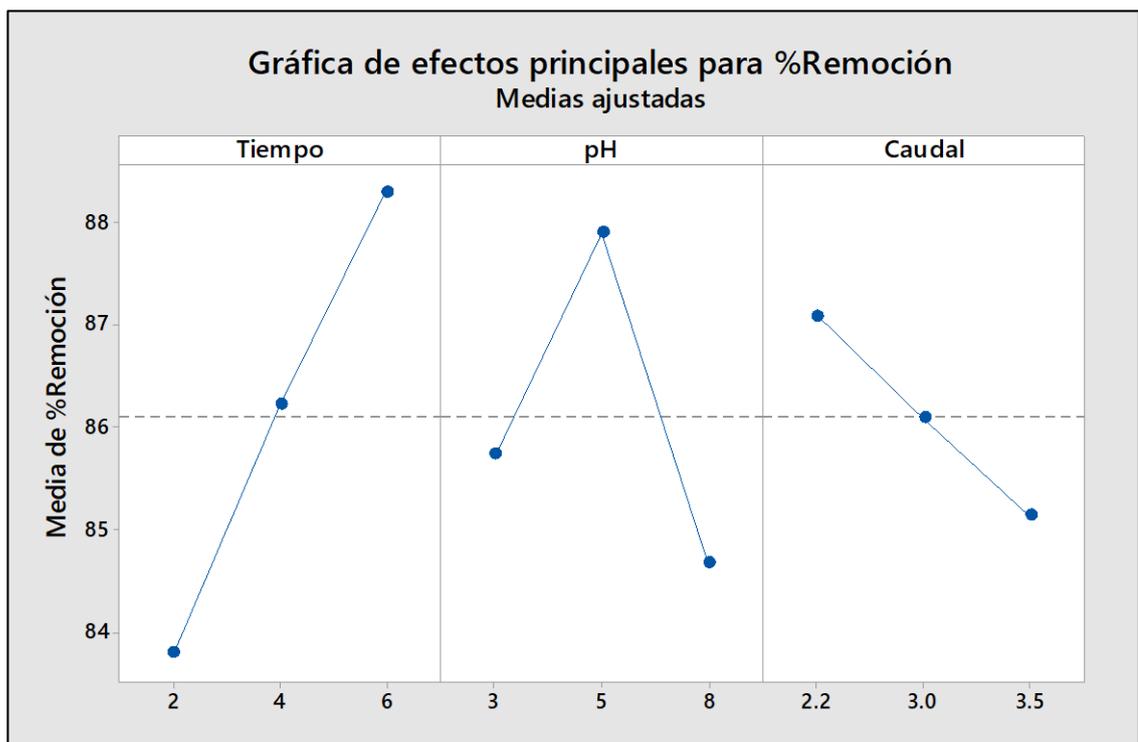


Figura 7. Gráfica de efectos principales para % de remoción

En la **Figura 7** se observa lo ya antes mencionado, pero las gráficas se encuentran de manera independiente, donde se observa un mayor porcentaje de remoción para un tiempo de 6 h, a un pH entre 3 – 5 y un caudal de trabajo de 2,2 L/min

V. RESULTADOS

5.1. Efecto del pH en el Proceso de Biosorción

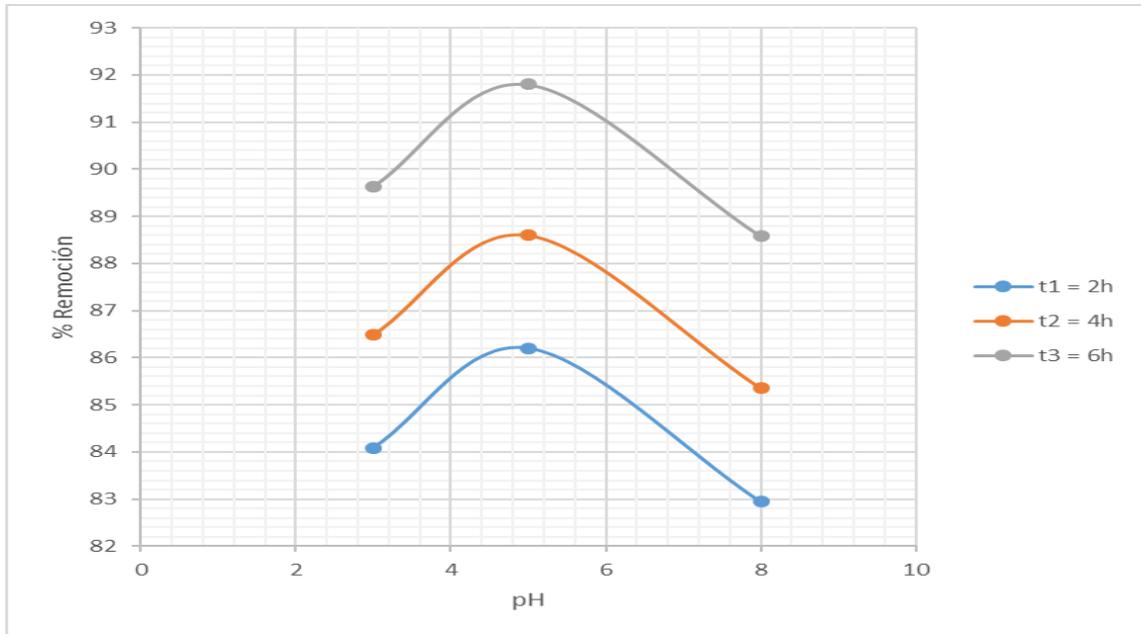


Figura 8. % Remoción de Pb a Q cte

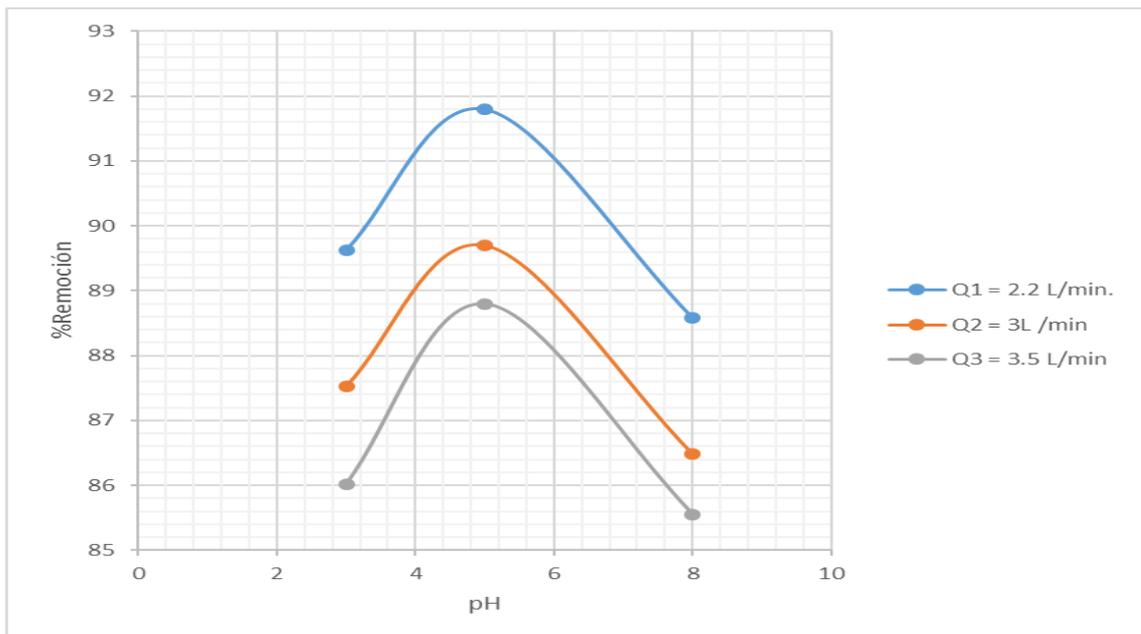


Figura 9. % Remoción de Pb a t cte

En la experiencia se demostró que el porcentaje de remoción para el Pb (II) son sensibles al pH debido a que es un parámetro que afecta la Biosorción de los iones en solución. A valores de pH menor y mayor de 5 la capacidad de biosorción no es muy efectiva. Dando un % de Remoción mayor en ambos casos (tiempo y caudal constante) para un pH = 5, obteniendo un % Remoción máximo de 91,8%

La Biosorción depende mucho de la protonación o desprotonación de los grupos carboxílicos presentes en la pared celular de la cáscara de naranja, en donde a bajos valores de pH (3 – 4) los ligandos de las paredes celulares están asociados con los iones hidronio (H_3O^+) que no permiten el ingreso de los ligandos de los iones metálicos como resultado de fuerzas repulsivas y cuando el pH se incrementa estos iones hidronio se disocian y los ligandos pasan a convertirse en provechosos enlazantes de iones Pb (II)

5.2. Efecto del tiempo en el proceso de Biosorción

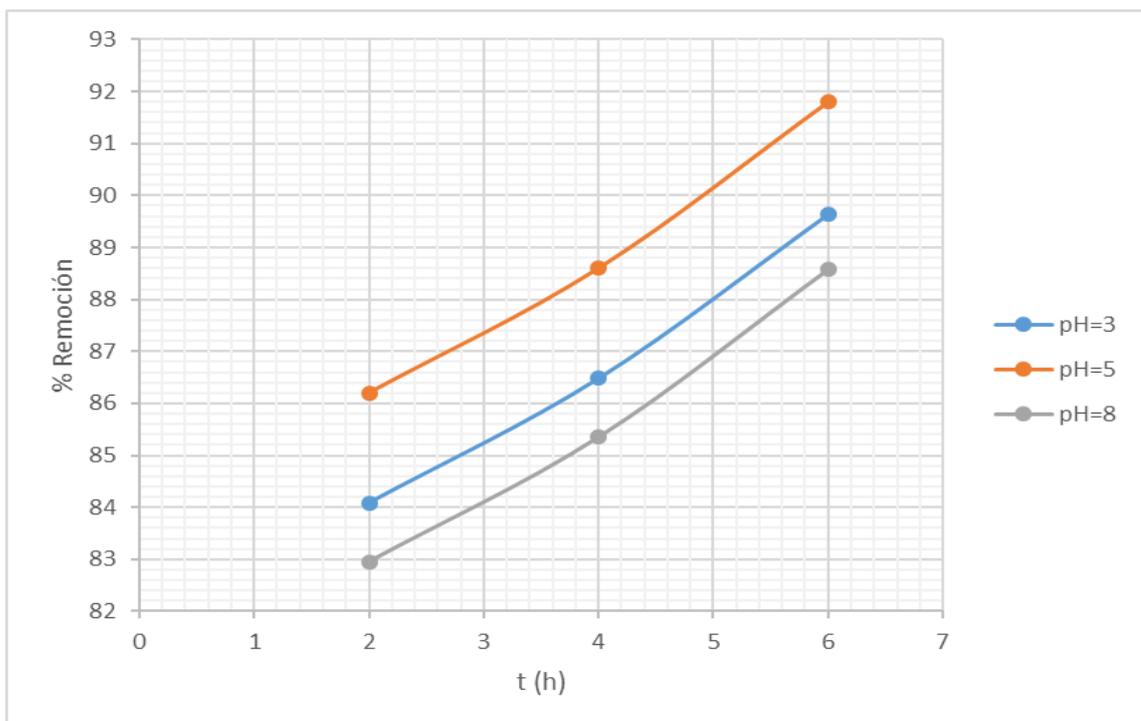


Figura 10. % Remoción de Pb a Q cte.

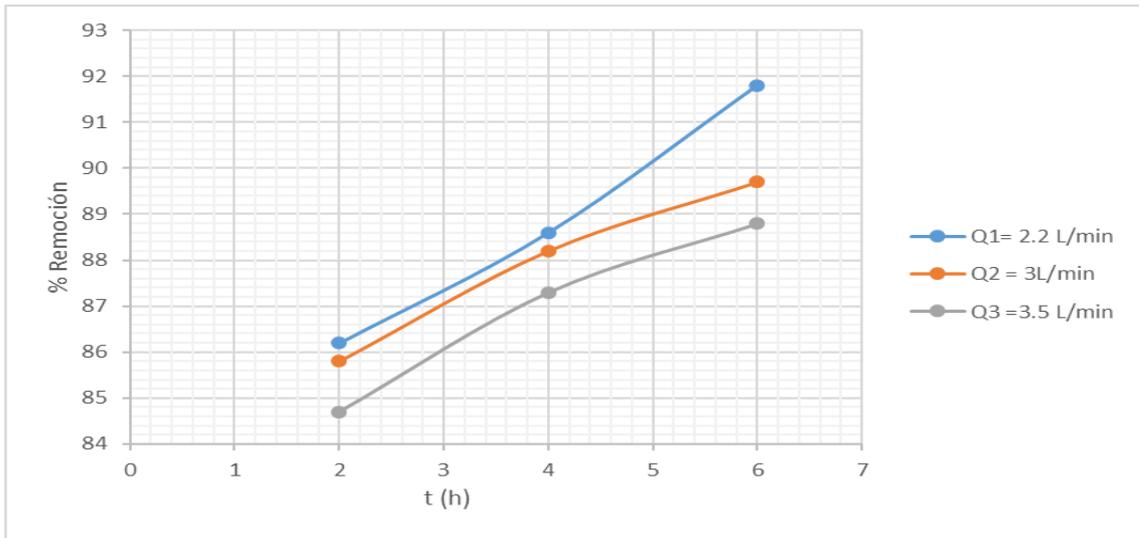


Figura 11. % Remoción de Pb a pH cte.

En la experiencia se demostró que el mayor porcentaje de remoción de Plomo (II) se da para un tiempo de 6h. Comprobándose este resultado en los gráficos de % Remoción vs t a Q (caudal) y pH constantes. A este tiempo de operación se llega al equilibrio de Biosorción.

5.3. Efecto del flujo de entrada ascendente del efluente en el proceso de Biosorción

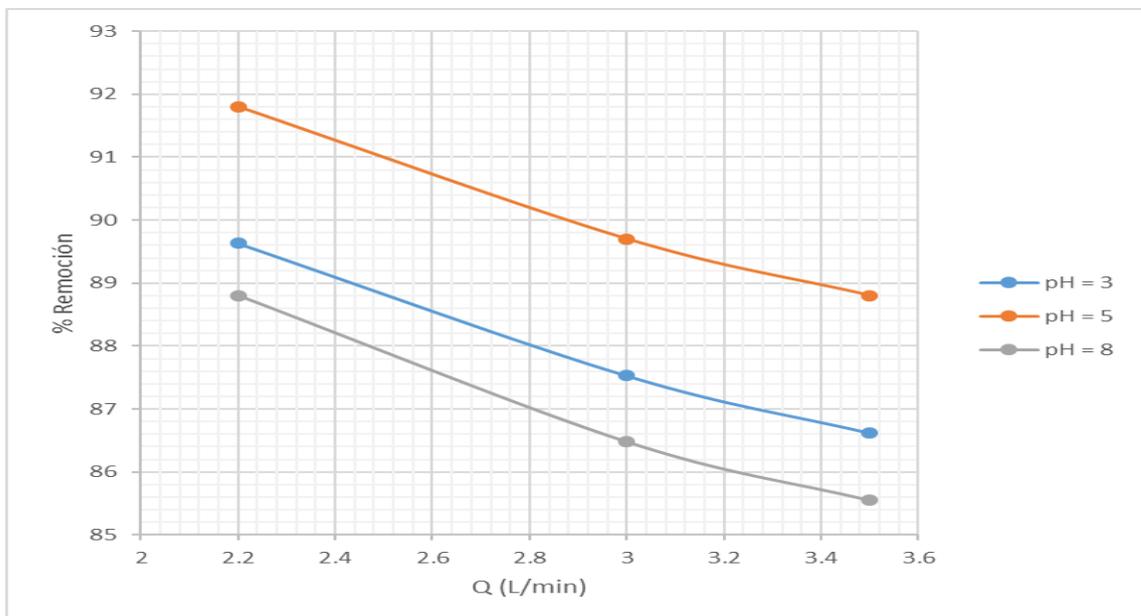


Figura 12. % Remoción de Pb (II) a t cte.

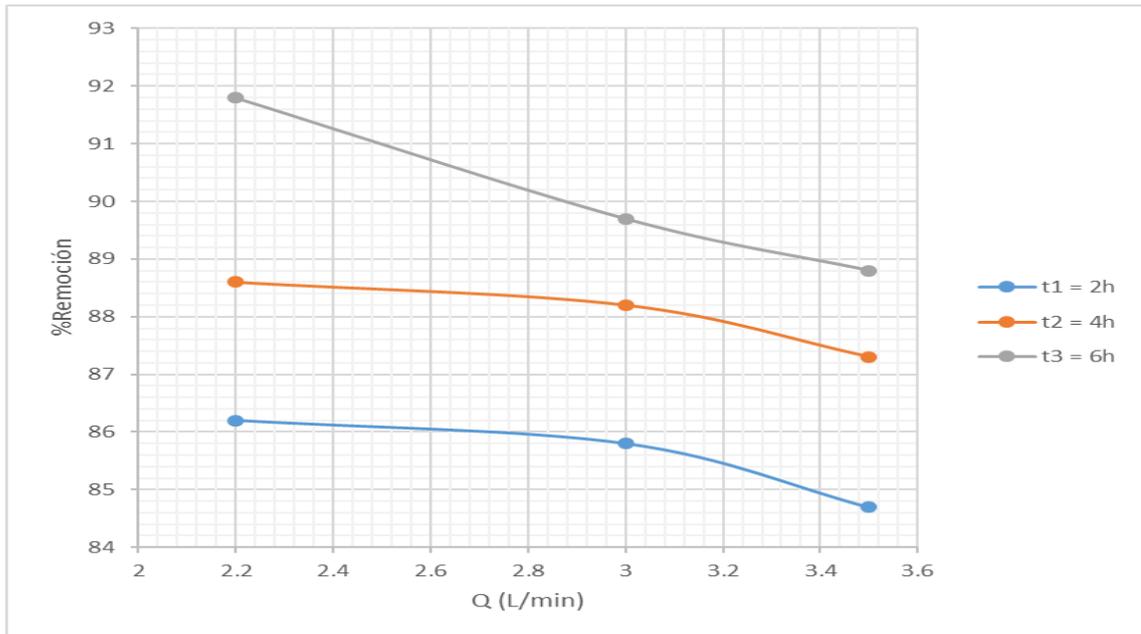


Figura 13. % Remoción de Pb a pH cte.

En la experiencia se demostró que el mayor porcentaje de remoción de Plomo (II) se da para un flujo de entrada ascendente del efluente en el proceso de Biosorción de 2,2 L/min, comprobándose este resultado en los gráficos de % Remoción vs Q a tiempo y pH constantes.

Con este caudal de trabajo existe una mejor área de contacto entre la biomasa y el efluente de Pb (II) ascendente, el cual permite obtener un porcentaje de remoción considerable.

Con esta última variable se tiene los parámetros óptimos para la Biosorción de Plomo (II) de efluentes acuosos utilizando cáscara de naranja Citrus Cinensis.

De acuerdo a los valores obtenidos y análisis de las gráficas :

- a) % Remoción vs pH
- b) % Remoción vs tiempo
- c) % Remoción vs caudal

Se tiene los parámetros óptimos :

- a) pH : 5
- b) tiempo : 6 h
- c) Caudal : 2,2 L/min

5.4. Estudio de la biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich

Para realizar el procesamiento estadístico y análisis de datos de la Biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich, se preparó soluciones de plomo de: 60, 80, 100, 120 y 140 ppm. Estos efluentes fueron tratados en el equipo de Biosorción, manteniendo constantes los parámetros óptimos ya estudiados.

- a) pH : 5
- b) tiempo : 6 h
- c) Caudal : 2,2 L/min

Cuando se llega al equilibrio la concentración final pasa a ser la del equilibrio.

$$C_f = C_e$$

A partir de ello se calcula la capacidad de Biosorción de Plomo (II)

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{W} \times V_{columna}$$

Las concentraciones finales de cada solución fueron obtenidas a partir del equipo de Espectrometría de absorción atómica de metales, la capacidad de la columna se había sido calculada ($V = 1,41$ L) y la masa de la biomasa ($W = 153$ g) es constante. Los resultados se muestran en la **Tabla 11 (Ver pag. N° 52)**

Tabla 11.

Resultados del estudio de biosorción de acuerdo a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich

C _i (ppm)	C _f (ppm)	q _e (mg/g)	1/C _f	1/q _e	ln (q _e)	ln (C _f)
60	4,7	0,51	0,21	1,96	- 0,67	1,55
80	6,6	0,68	0,15	1,48	- 0,39	1,89
100	8,2	0,85	0,12	1,18	- 0,17	2,10
120	10,6	1,01	0,09	0,99	0,01	2,36
140	12,2	1,18	0,08	0,85	0,16	2,50

a) Estudio de la Isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})}$$

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{Q_{m\acute{a}x} b} \times \frac{1}{C_{eq}}$$

De donde :

- q** : Concentración de soluto adsorbido por unidad de masa del biosorbente.
- b** : Constante de Langmuir de afinidad o energética.
- Q_{máx}** : Capacidad máxima de biosorción del soluto por unidad de masa del biosorbente.

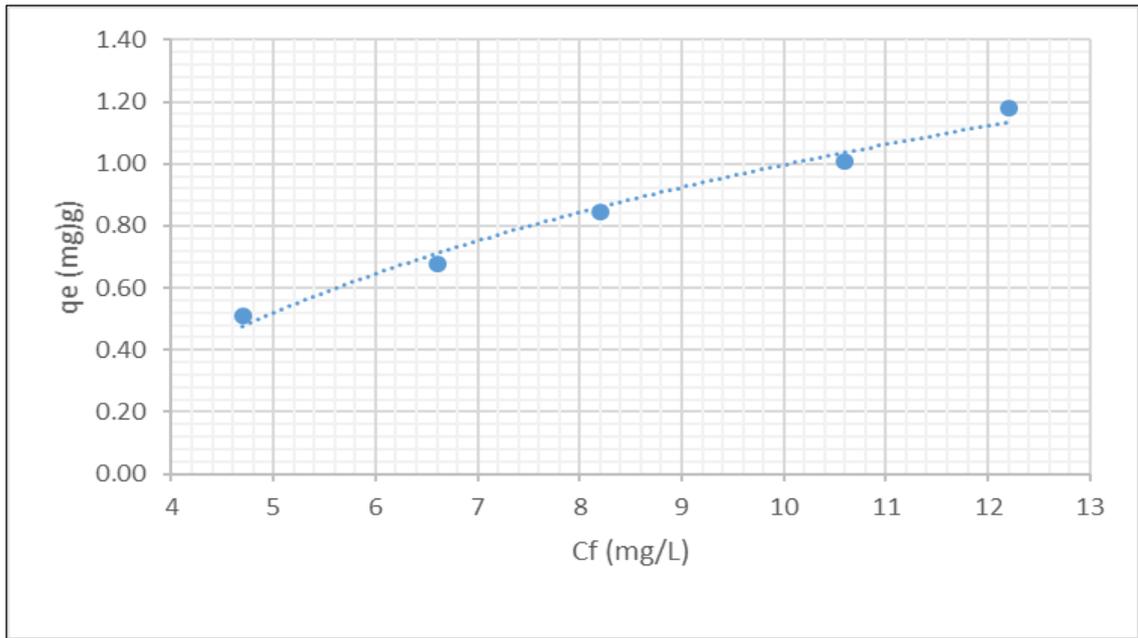


Figura 14. Gráfica de q_e vs C_f

La **Figura 14** demuestra que se cumple la tendencia de la isoterma del tipo I, Isoterma de Langmuir.

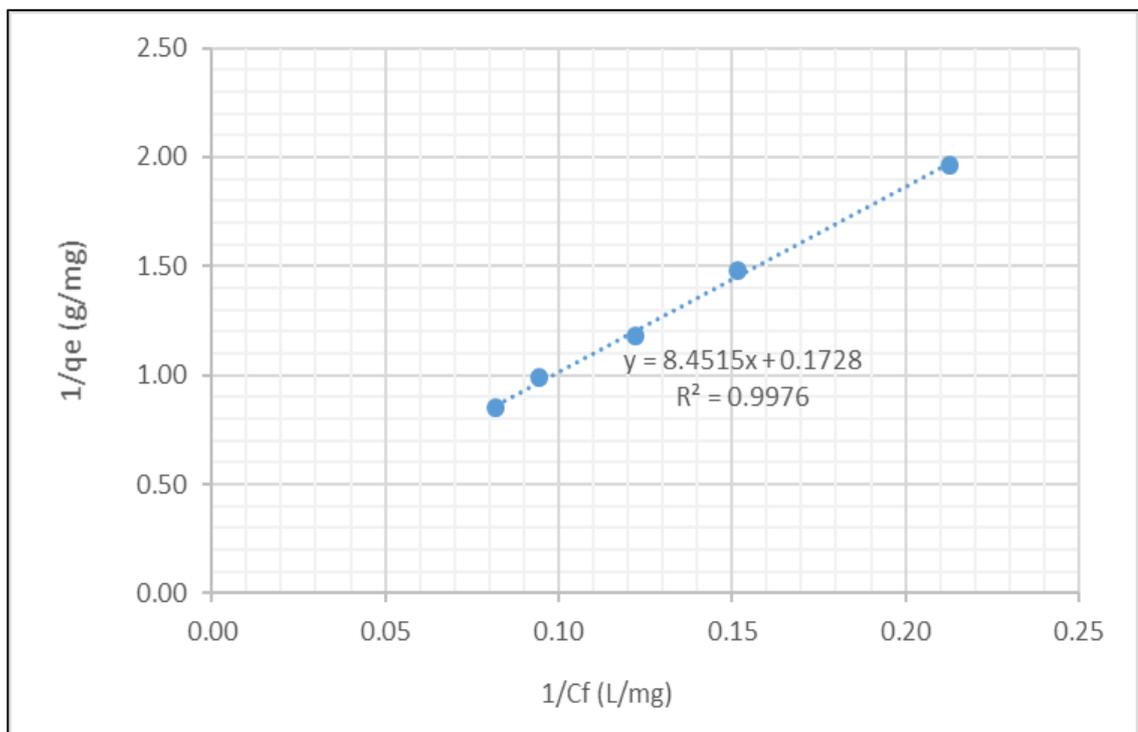


Figura 15. Gráfica de $1/q_e$ vs $1/C_f$

A partir de la linealización de la gráfica se obtienen la capacidad máxima de Biosorción ($Q_{m\acute{a}x}$) y la constante de Langmuir de afinidad o energética (b)

- 1) $Q_{m\acute{a}x}$: 5,8 mg/g
- 2) b : 0,02 L/mg

La capacidad máxima de Biosorción ($Q_{m\acute{a}x} = 5,8$ mg/g) no se aprecia en la **Figura 14 (Ver pag. N° 53)** de forma directa. Esto explica que para las concentraciones iniciales que nosotros hemos trabajado (60 ,80, 100, 120 y 140 ppm) no se obtendrá esta capacidad máxima, por ende se tendría que evaluar para otras concentraciones.

Gongming Qian, Maolin Li, Fei Wang, Xinggang Liu mencionan en su artículo **“Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fixed Bed Adsorption under Constant Pattern Conditions,”** que existe un parámetro que evalúa la adsorción (en nuestra caso biosorción) según la forma de la isoterma, esta es la constante adimensional “parámetro de equilibrio o simplemente parámetro de Langmuir”, R_L . En donde este parámetro está relacionado de la siguiente manera :

$$R_L = \frac{1}{(1+bCi)}$$

Cuando analizaron la isoterma sobre la base de los valores de R_L obtuvieron lo siguiente :

Proceso	Irreversible	Favorable	Lineal	Desfavorable
R_L	= 0	0 < R_L < 1	= 1	>1

Para nuestra experiencia los valores de R_L en base a nuestras concentraciones iniciales fueron lo siguiente :

C_i (ppm)	R_L
60	0,45
80	0,38
100	0,33
120	0,29
140	0,26

Como se puede apreciar para todos los valores de R_L nos encontramos en el caso de muy favorable.

Analizando dichos valores de R_L , para que el proceso sea irreversible, es decir se llegue a la máxima capacidad de biosorción se tendría que tener una concentración inicial mucho mayor a 140 ppm y para el caso que sea desfavorable la concentración tiene que ser mucho menor a 60 ppm. (concentraciones muy pequeñas)

b) Estudio de la Isoterma de Freundlich

$$q_{eq} = KC_{eq}^{1/n}$$

$$\ln q_{eq} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$

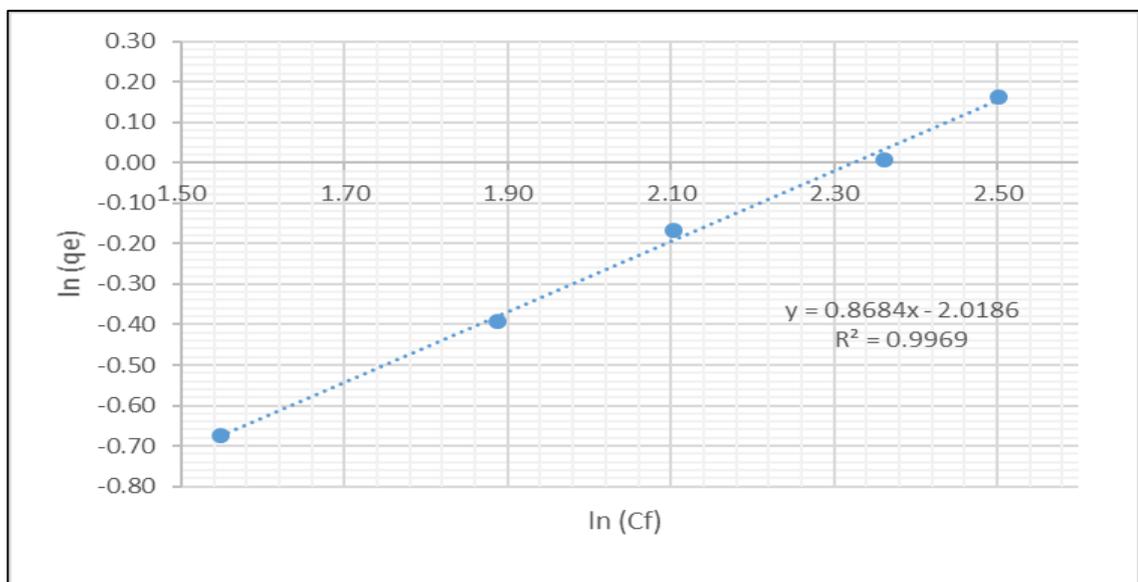


Figura 16. Gráfica de $\ln(q_e)$ vs $\ln(C_f)$

A partir de la gráfica logarítmica se aprecia la tendencia lineal y se obtienen las constantes de la Isoterma de Freundlich.

a) K : 0,13 (constante de capacidad)

b) n : 1,15 (constante de intensidad)

Es decir nuestro proceso de Biosorción de Pb (II) también se ajusta a este tipo de isoterma.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El sistema más empleado en los estudios de Biosorción es el Batch, pero hasta el momento solo hay estudios a nivel de laboratorio con pequeñas cantidades de efluentes la cual requieren de una biomasa no mayor a 10 g para un volumen de 250 mL de solución. En el presente trabajo se empleó el proceso de Biosorción en una columna fija con flujo continuo. En este, las partículas del biosorbente permitieron el paso del fluido de forma tortuosa sin separarse unas de otras, haciendo que la altura del lecho y, en consecuencia, sus porosidades se mantuvieran constantes. La saturación de la columna fue controlada por parámetros como el tiempo y el tamaño de la columna. El fluido en todo instante de tiempo era recirculado para que el efluente tenga un mejor contacto con la biomasa y de respuesta a un mayor % de Remoción.

De los resultados obtenidos podemos afirmar que la cáscara de naranja empacada en mallas de toul poliéster es efectiva para la Biosorción de Plomo (II) en una columna fija con flujo continuo, ya que se obtuvo un buen porcentaje de remoción del 91,8% con una capacidad de Biosorción de 0,85 mg/g al cabo de un tiempo de 6 h a un flujo de 2,2 L/min, también que el proceso es sensible a diferentes valores de pH, debido a que es un parámetro que afecta la Biosorción de los iones en solución. A valores de pH menor y mayor de 5 la capacidad de biosorción no es muy efectiva, dando un % mayor de remoción para un pH = 5, esto debido a que la Biosorción depende mucho de la protonación o desprotonación de los grupos carboxílicos presentes en la pared celular de la cáscara de naranja, en donde a bajos valores de pH (3 – 4) los ligandos de las paredes celulares están asociados con los iones hidronio (H_3O^+) que no permiten el ingreso de los ligandos de los iones metálicos como resultado de fuerzas repulsivas y cuando el pH se incrementa estos iones hidronio se disocian y los ligandos pasan a convertirse en provechosos enlazantes de iones Pb (II). Los resultados también nos demuestran que se llega al equilibrio de Biosorción para un tiempo al cabo de 6 horas, porque la biomasa sufre una saturación y no puede seguir adsorbiendo más iones plomo del efluente. Cuando la biomasa se satura

y se convierte en un residuo peligroso se hace necesaria su inactivación. En este sentido, la calcinación por vía seca resulta una alternativa para su manejo, en donde las residuo de cenizas del proceso puede ser nuevamente incluidas en el ciclo de tratamiento debido a su alta afinidad como adsorbente de metales tales como Ag y Au.

CONCLUSIONES

- 1) El proceso de Biosorción de Pb (II) se logró con un porcentaje de remoción del 91,8%, con una capacidad de biosorción 0,85 mg/g utilizando 153 g de biomasa de cáscara de naranja (*Citrus cinensis*) empacada en mallas tul poliéster en una columna fija de 6,5 cm de diámetro, 42,5 cm de longitud y una capacidad de 1,41 L a un flujo continuo, para un volumen del efluente tratado de 4 L
- 2) El flujo de entrada óptimo de solución de Pb (II) en el proceso de Biosorción fue de 2,2 L/min
- 3) Las pruebas demuestran que el pH óptimo de Biosorción se da en un medio ácido, para un valor del pH de 5
- 4) Del estudio de la cinética se determinó que el tiempo óptimo de Biosorción fue de 6 h

RECOMENDACIONES

- 1) Comparar la eficiencia de la pectina presente en la cáscara de naranja con otras fuentes biológicas (limón, camu, toronja...etc.)
- 2) Automatizar el equipo de Biosorción para poder generar un mejor control de parámetros en próximas investigaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aderhold, D., Williams, C., & Edyvean, R. (1996) *Removal of Heavy Metals Ions by Seaweed and Their Derivates. Biores. Technol*, 58, 1 – 6
- Arroyo, A. (2002) *Producción de enzimas pectinasas por actinomicetos en cultivo sumergido utilizando pectina y cáscara de naranja. Tesis para Magister en Biotecnología*
- Braverman, j. (1977) *Introducción a la bioquímica de los alimentos. Barcelona: Omega*
- Cañizares, R. (2000) *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Revista Latinoamericana de Microbiología*
- Cardona, Cabañas, & Zepeda. (2013) *Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). México, DF. : Editorial Ingeniería*
- Cerón, I., & Cardona, C. (2011) *Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. Ingeniería y Ciencia*
- Cheftel, C. (1986) *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Zaragoza : Acribia*
- Choy, L. (1989) *Planta para producción de pectina. Tesis para obtener el grado de Titulo Ingeniero Químico. Lima: UNMSM*
- Costa, A., & Gonçalves, M. (1995) *Tratamento de Efluentes para Remoção de Metais Pesados Utilizando uma Resina Biológica. Metalurgia & Materiais*, 51, 872 – 877
- Cuizano, & Navarro. (2007) *Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. Química y Medio Ambiente (edición) México, DF. : Editorial El manual moderno*
- Darnall, D., & Greene, B. (1986) *Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algal Biomass. Environ. Sci. Tech.*, 20, 206
- Díaz, A. A. (2003) *Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de mina de carbón empleando algas marinas Sargassum sp. en procesos continuos. . Revista Facultad de Ingeniería*, (30), 34 – 48

- Doesburg, J. (1965) *Sustancias pécticas en vegetales frescos*. Zaragoza: Acribia
- Espachs, A., Soliva, R., & Martín, O. (2005) *A natural clouding agent from orange peels obtained using polygalacturonase and cellulase*. *Food Chemistry*
- Fayad, J. (1998) *Evaluación de acrílicas activadas como adsorbentes de efluentes industriales con contenido de cromo*. (Tesis de grado). Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ingeniería Química
- Fennema, D. (1993) *Química de los Alimentos*. Zaragoza: Acribia
- Fizman, S. (1998) *Propiedades funcionales de los hidrocoloides polisacáridos. Mecanismos de gelificación*. *Revista Agroquímica y tecnología de los alimentos*, 29, 415 – 425
- Flores, J. A., Ly, M., Tapia, N., & Maldonado, H. (2001) *Biosorción con Quitosano: Estudios de Equilibrio*. *Revista de Química*, 134 – 147
- Gaballah, I., Goy, D., & Kilbertus. (1993) *Decontamination of Synthetic Solutions Containing Copper Ions Using Modified Bark*. In: *Proc. 122 nd TMS Annual Meeting & Exhibition*. Denver
- Ghimire, K. (2003) *Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste*. *Water Research*
- Gierschner, K. (1997) *Pectin and Pectin enzymes in fruit and vegetables*. *AGRIS*, 718, 171 – 175
- Grant, G., Morris, E., Rees, D., Smith, P., & Thorm, D. (1973) *Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations : The exx – box model*. *FEBS Lett*, 32, 195 – 198
- Gunt, H. (27 de Octubre de 2016) www.gunt.de. Obtenido de http://www.gunt.de/download/absorption_spanish.pdf
- Gupta, & Suhas. (2009) *Aplicación de low cost adsorbents for dye removal*. *Journal of environmental management*
- Hirst, J. (1988) *The chemistry of pectis materials and advances carbohydrate*. New Jersey: Franklin Publishing
- Holan, Z., & Volesky, B. (1995) *Accumulation of cadmiun, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents*. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 53, 133 – 146

- Montero, I. (2007) *Cuantificación de Cr (VI), Cr (III) y Cr total, en un estudio de biosorción utilizando cáscara de naranja. Tesis de Licenciatura de Química*
- Muñoz, J. (2007) *Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "Citrus cinensis", pretratada. Tesis*
- Nakajima, A., & Sakaguchi, T. (1986) *Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms. App. Microb. Biotech, 24, 59*
- Nelson, F. (1991) *Aplicaciones más recientes de las pectinas en los alimentos. Sociedad Chilena de tecnología de alimentos, 6, 33 – 41*
- Norris, P., & Kelly, D. (1997) *Accumulation of Cadmium and Cobalt by Saccharomyces cerevisiae. J. Gen. Microb., 99, 317*
- Palomino, C. (2016) *Aprovechamiento de pelos de vacuno del proceso de pelambre de las curtiembres en la remoción de plomo de un efluente. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Agraria la Molina*
- Reyes, Cerino, & Suarez. (2006) *Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de la biomasa. Mexico, DF. : Editorial Ingenierías.*
- Schneider, & Rubio, J. (1999) *Sorption of Heavy Metals Ions by the Non Living Biomass of Freshwater Macrophytes. Environ. Sci. Technol., 33, 2213 – 2217*
- Tapia, N. (2002) *Adsorción y Biosorción, mecanismo y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción. Proyecto Palma PUCP*
- Tsezos, M., & Volesky, B. (1981) *Biosorption of Uranium and Thorium. Biotech. & Bioeng., 25, 583*
- Vargas, M. (2010) *Escalamiento de la biosorción de un colorante tipo azo en medio acuoso utilizando cáscaras de naranja. Tesis de licenciatura de Ing. Quím. Ind. FIQ – UADY*
- Villanueva & Huerta, C. C. (2006) *Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de Citrus Sinensis (naranja), Citrus Limonium (limón) y Opuntia Ficus (palmeta de nopal) Tesis para optar el Título Profesional de Químico. Lima: UNMSM*
- Willats, W., Knox, P., & Dalgaard, J. (2006) *Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Trends in Food Science and Technology.*

ANEXOS

A.1. Matriz de consistencia

A.2. Tablas adicionales

A.1. Matriz de consistencia

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPOTESIS GENERAL	VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADOR	MÉTODO
¿Cómo debe ser el proceso de Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos, usando cáscara de naranja "Citrus cinensis"?	Establecer el proceso de Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos, usando cáscara de naranja "Citrus cinensis"	Es posible la remoción de Pb (II) de efluentes acuosos, aplicando la Biosorción con cáscara de naranja "Citrus cinensis"	Y: El porcentaje de remoción de Pb (II) de efluentes acuosos, aplicando la Biosorción con cáscara de naranja "Citrus cinensis"	Porcentaje	%	Ensayo experimental a nivel de laboratorio
PROBLEMAS ESPECIFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPOTESIS ESPECIFICA	VARIABLES INDEPENDIENTES	DIMENSIONES	INDICADOR	
¿Cuál es el flujo de entrada óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"?	Determinar el flujo de entrada óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"	El flujo de entrada óptimo de solución de plomo al equipo de Biosorción está entre 2 – 4 L/min	X1 : Flujo de entrada de solución de plomo al proceso de Biosorción	Caudal	L/min	
¿Cuál es el pH óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"?	Determinar el pH óptimo para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"	El medio adecuado para la Biosorción de Pb (II) es ácido.	X2 : pH de la solución del efluente acuoso al entrar al equipo de Biosorción.	pH	Escala numérica de (1 – 14)	
¿Cuál es el tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"?	Determinar el tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) de efluentes acuosos usando cáscara de naranja "Citrus Cinensis"	El tiempo óptimo de operación para la Biosorción de Pb (II) está entre 2 – 6 h	X3 : Tiempo de operación en el proceso de Biosorción de Pb (II)	Tiempo	Horas	

A.2. Tablas adicionales

a) Concentraciones de plomo.- Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Direct Air – Acetylene Flame Method

Tabla 12
Concentraciones de Plomo

Muestra	Concentración (ppm)
X ₁	15,9
X ₂	16,4
X ₃	17,4
X ₄	13,8
X ₅	14,2
X ₆	15,3
X ₇	17,1
X ₈	17,4
X ₉	18,5
X ₁₀	13,5
X ₁₁	14,0
X ₁₂	14,9
X ₁₃	11,4
X ₁₄	11,8
X ₁₅	12,7
X ₁₆	14,7
X ₁₇	15,1
X ₁₈	16,0
X ₁₉	10,4
X ₂₀	12,5
X ₂₁	13,4
X ₂₂	8,2
X ₂₃	10,3
X ₂₄	11,2
X ₂₅	11,4
X ₂₆	13,5
X ₂₇	14,5

Elaboración propia

Tabla 13

Límites máximo permisibles para la descarga de efluentes líquidos de actividades Minero – Metalúrgicas

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el promedio anual
pH		6 – 9	6 – 9
Sólidos totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05	0,04
Cromo Hexavalente	mg/L	0,1	0,06
Cobre Total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo Total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio Total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

Decreto Supremo N° 010–2010–MINAM

b) Estudio del Parámetro adimensional de Langmuir (R_L)

C_i (ppm)	R_L
60	0,45
80	0,38
100	0,33
120	0,29
140	0,26

Gráfica de RL vs Ci

