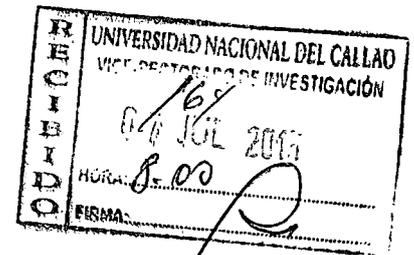




JUL 2015

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA PESQUERA Y DE
ALIMENTOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD DE
INGENIERÍA PESQUERA Y DE ALIMENTOS



INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

“CARACTERIZACIÓN DE LA PEPA DE
NÍSPERO DE PALO (*Mespilus communi*) Y
POSIBILIDADES DE USO COMO
BIOSORBENTE DE CONTAMINANTES DE
AGUA”

AUTOR: Gloria Ana Delgadillo Gamboa

(PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 01 de julio de 2013 al 30 de junio de 2015)

(Resolución de aprobación N° 667 -2013-R)

Callao, 2015

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser el amigo fiel que me protege y que nunca me falla.

A mi madre quien con su apoyo me reconforta siempre. A mi hijo por ser el compañero y mi motivo de lucha sin descanso.

A mis familiares y amigos que con su afecto dan un matiz especial a mi existencia.

Lima, Junio 2015.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive letter 'L' followed by a horizontal line that extends to the right and then curves slightly upwards.

	Página
A. ÍNDICE	1
B. RESUMEN	5
C. INTRODUCCIÓN	6
c.1 Descripción y análisis del tema	6
c.2 Planteamiento del Problema	8
c.3. Objetivos y alcance de la investigación	8
c.3.1 Propósito de la investigación	8
1. Objetivo General	8
2. Objetivos Específicos	8
c.3.2 Alcance de la investigación	9
D. MARCO TEÓRICO	10
d.1 Contaminación del agua	10
d.2 Métodos de remoción de contaminantes	10
d.2.1 Adsorción	11
d.2.2 Biorremediación	12
• <i>Biosorción</i>	12
d.3 Mecanismo de la biosorción por residuos agroindustriales	14
d.4 Ventajas y aplicaciones de la biosorción	16
d.5 Biosorbentes de residuos agroindustriales	18
d.6 Preparación de biosorbentes	20
d.6.1 Precursor: pepa de níspero	21
d.7 Sistemas sólido-líquido: Isotermas de adsorción	22
d.7.1 Isoterma de Langmuir	23
d.7.2 Isoterma de Freundlich	24
d.8 El adsorbato: azul de metileno	24
d.9 El adsorbato: cobre	26
d.10 Técnicas de caracterización de los biosorbentes	27
d.10.1 Análisis próximo	27
d.10.2 Método de titulación Bohem	27
d.10.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	28

d.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
E. MATERIALES Y MÉTODOS	29
e.1. Materiales	29
• <i>Reactivos</i>	29
• <i>Material de vidrio y otros</i>	29
• <i>Equipos</i>	30
e.2 Métodos	30
e.2.1 Diseño del experimento	30
e.2.2 Tratamiento previo de la materia prima	31
e.2.3 Preparación del biosorbente	31
e.3 Caracterización físico-química de la pepa de níspero	31
e.3.1 Análisis próximo y análisis químico global	31
e.3.2 Determinación de los grupos ácidos y básicos por el método de titulación Bohem	32
e.3.3 Determinación de los grupos funcionales del biosorbente por espectroscopia FTIR	33
e.3.4 Determinación de los componentes químicos de la pepa de níspero	33
• <i>Determinación de lignina:</i>	33
• <i>Determinación de celulosa:</i>	34
• <i>Determinación de pentosanos:</i>	35
e.4 Curvas de calibración de los adsorbatos: Cu(II) y Azul de metileno (AM)	35
e.5 Ensayos de adsorción	36
• <i>Acondicionamiento del biosorbente</i>	36
• <i>Preparación de la soluciones de Cu(II) y de azul de metileno (AM):</i>	36
e.5.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio	36
e.5.2 Efecto del pH sobre la adsorción	38
e.5.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción	38
e.5.4 Determinación de los puntos de las isotermas	38
e.6. Estudios cinéticos y modelamiento	38
e.6.1 Modelamiento cinético de los datos experimentales	38
• <i>Modelo de pseudo primer orden</i>	39
• <i>Modelo de pseudo segundo orden</i>	39



• <i>Modelo de difusión intraparticular</i>	40
F.RESULTADOS	41
f.1 Caracterización fisico-química de la pepa de níspero	41
f.1.1 Grupos ácidos y básicos de la pepa de níspero por el método de titulación Bohem	41
f.1.2 Componentes químicos de la pepa de níspero	41
f.2. Ensayos de adsorción	42
6.2.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio	42
6.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción	42
6.2.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción	43
f.3 Modelamiento cinético de los datos experimentales	43
• <i>Modelo de pseudo primer orden:</i>	44
• <i>Modelo de pseudo segundo orden:</i>	44
• <i>Modelo de difusión intraparticular:</i>	45
f.4 Isotermas de adsorción de los iones con el biosorbente	46
f.4.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas	47
G. DISCUSIÓN	49
g.1 Caracterización fisico-química de la pepa de níspero	49
g.1.1 Grupos ácidos y básicos de la pepa de níspero	49
g.1.2 Componentes químicos de la pepa de níspero	49
g.2 Ensayos de adsorción	50
g.2.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio	50
g.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción	51
g.2.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción	53
g.3 Modelamiento cinético de los datos experimentales	54
• <i>Modelo de pseudo primer orden:</i>	54
• <i>Modelo de pseudo segundo orden:</i>	55
• <i>Modelo de difusión intraparticular:</i>	56
g.4 Isotermas de adsorción de los iones con el biosorbente	56
g.4.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas	57

g.5 Conclusiones	58
H. REFERENCIALES	60
I. APÉNDICE	65
i.1 Rendimiento del biosorbente	65
i.2 Curvas de calibración de cobre y azul de metileno	65
i.3 Datos de los ensayos de adsorción	66
J. ANEXOS	68
j.1 Características físico-químicas de la pepa de níspero	68



B. RESUMEN

- Se realizaron ensayos de adsorción del metal Cu(II) y el colorante azul de metileno (AM) con el biosorbente de pepa de níspero *Mespilus communi* tratado con NaOH 0,1 N. Este biosorbente tuvo buenas capacidades de adsorción de estos adsorbatos, presentando una mayor capacidad para el segundo. Se logró remover 42% de Cu(II) y 86% de AM desde 100 mg \cdot L⁻¹ de concentración inicial. El tratamiento previo NaOH 0,1N y las características físico-químicas del biosorbente influyeron en la adsorción: la macroporosidad y presencia de grupos ácidos y básicos y el contenido de lignina y pentosanos favorecieron la mayor capacidad de adsorción de AM frente al Cu(II). De los estudios cinéticos se determinó que el proceso de adsorción es muy rápido dentro de 2 h, y el equilibrio se logra en 4 h. Valores bajos de pH no favorecen la adsorción sobre todo de AM. Los valores más altos de adsorción se obtuvieron a un pH de 7,0 para AM y a pH de 5,0 para el Cu(II); del análisis, la adsorción ocurre probablemente por un mecanismo de intercambio iónico. El incremento de la masa de biosorbente provoca un aumento de la adsorción hasta un valor máximo a 1,0 g biosorbente/100 mL solución. Los datos cinéticos ajustaron bien con el modelo de pseudo segundo orden, indicando que ocurre una quimisorción e intercambio iónico. Además, en el proceso de biosorción del Cu(II) contribuyen la fisisorción y la difusión intraparticular o transporte de masa.

Los datos de adsorción del AM, tuvieron una buena correlación con el modelo de Langmuir, indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos homogéneos, formando una monocapa con una $q_{e_{max}}$ de 106,38 mg.g⁻¹. En el caso del Cu(II) los datos de adsorción se correlacionaron mejor con la isoterma de Freundlich indicando el predominio de biosorción en multicapa sobre superficies con sitios de adsorción heterogéneos con una $q_{e_{max}}$ de 38,54 mg.g⁻¹.

C. INTRODUCCIÓN

La adsorción de contaminantes es uno de los mejores procesos para su remoción del agua; por lo que es importante dirigir el esfuerzo a la búsqueda de adsorbentes no convencionales alternativos a aquellos convencionales; carbón activado y otros que resultan costosos. Así, el estudio de nuevos materiales sorbentes y los procesos de adsorción constituyen temas interesantes y obligados por su intensa aplicación en problemas de remediación ambiental, y en otros campos. Como en este caso; ensayar la biosorción de contaminantes con el residuo lignocelulósico: pepa de níspero, sin un tratamiento previo prohibitivo por su costo y operación. Los resultados favorables serán un aporte a la solución de los problemas de contaminación medioambiental que vivimos actualmente en el Perú.

En este contexto, luego de haber investigado la preparación de carbones activados por método químico a partir de pepa de níspero *Mespilus communis*, considerado subproducto de la producción de conservas; y probado su capacidad de adsorción en diversos contaminantes, es indispensable realizar el estudio de este residuo, como potencial biosorbente de contaminantes orgánicos y metales. Por tanto, se justifica la investigación debido a que se conocerán las características físicoquímicas de la pepa de níspero que ayudará a comprender su aplicación en el proceso de biosorción, más práctico y económico.

El aporte técnico fundamentalmente consiste en la definición de parámetros de biosorción y la comprensión de qué características físicoquímicas de la pepa de níspero, determinarán su uso como biosorbente. Los modelos de biosorción contribuirán al conocimiento de los fenómenos que estén implicados en el proceso.

c.1 Descripción y análisis del tema



La contaminación ambiental que se genera por diversas actividades industriales que están en auge en nuestro país, constituye actualmente una preocupación general; porque está provocando la alteración de nuestro entorno natural perjudicando a todos los seres que habitan en él. Debido a los procesos contaminantes se pueden encontrar en el agua diversos tipos de compuestos nocivos; ya sean orgánicos o inorgánicos que se acumulan en las especies acuáticas y llegan al hombre mediante la cadena alimenticia. De esta manera, la remoción de contaminantes del agua es un tema que está inmerso dentro de las políticas públicas y es un área prioritaria de investigación; pues el tratamiento adecuado de efluentes industriales aseguraría la disponibilidad de este valioso recurso para las generaciones futuras, esto es; alcanzar el desarrollo sostenible.

Dentro de los métodos de remoción de contaminantes del agua el de adsorción es el más importante, porque ha mostrado ser muy eficaz y versátil, y dentro de los adsorbentes el carbón activado constituye por excelencia un material preferido por sus propiedades singulares y en consecuencia tiene intensa aplicación. Sin embargo; este material resulta costoso por el alto consumo de energía para su producción. Es por ello, que las investigaciones para la remoción de contaminantes se han enfocado en los últimos tiempos en la búsqueda de adsorbentes no convencionales, de fácil disponibilidad y bajo costo, que no requieran tratamientos caros para ser eficaces.

El Perú posee recursos naturales abundantes, y de la producción y procesamiento de éstos se generan ingentes residuos; entre estos tenemos los residuos lignocelulósicos de la actividad agroindustrial o alimentaria, que pueden ser usados como biosorbentes llamados adsorbentes no convencionales y al proceso de remoción, biosorción. Este proceso se basa en la remoción de especies contaminantes del agua por medio de unión pasiva a biomasa desnaturalizada.

En nuestros trabajos previos [Delgadillo y Sun, 2009; Delgadillo, 2011; Delgadillo, 2013] se usó la pepa de níspero como precursor de carbones activados adsorbentes, entonces; es pertinente



probar la capacidad del precursor (pepa de níspero) como biosorbente. En este contexto, el objetivo de este trabajo es complementar la caracterización físico-química de la pepa de níspero de palo y ensayar sus propiedades biosorbentes hacia el azul de metileno y Cu(II) y comprobar su potencialidad de biosorción hacia otros contaminantes.

c.2 Planteamiento del Problema

Conociendo que la pepa de níspero de palo es un material lignocelulósico con adecuado contenido de carbono fijo y ciertos grupos funcionales en su superficie, se plantea el siguiente problema de investigación:

¿Será la pepa de níspero un biosorbente eficaz en la remoción de contaminantes orgánicos y metales del agua, sin la necesidad de un tratamiento previo costoso? Cómo influirán los parámetros: pH de la solución, relación masa de biosorbente/volumen de la solución y la concentración inicial de los adsorbatos, sobre la capacidad de adsorción?

c.3 Objetivos y alcance de la investigación

c.3.1 Propósito de la investigación

1. Objetivo General

Caracterizar física y químicamente la pepa de níspero de palo (*Mespilus communi*) y evaluar su aplicación como adsorbente de contaminantes de agua.

2. Objetivos Específicos

- Realizar un ensayo de análisis próximo, para la determinación del contenido de volátiles, humedad, carbono fijo y cenizas.
- Realizar un ensayo de análisis elemental para determinar el contenido porcentual de C, H, O, N y otros elementos.



- Determinación del contenido de constituyentes biopoliméricos mayoritarios: celulosa, hemicelulosa y lignina.
- Determinación del contenido total de grupos funcionales ácidos oxigenados superficiales.
- Identificación de funcionalidades superficiales por espectroscopía FT-IR
- Pretratamiento de la pepa de níspero; lavado, secado y molienda.
- Evaluación de su capacidad de biosorción de compuestos orgánicos con soluciones estándar de azul de metileno.
- Evaluación de su capacidad de biosorción de metales con soluciones estándar de cobre (II).
- En cada caso de adsorbato azul de metileno o cobre (II) se evaluarán:

Tiempo de equilibrio

Variación de la dosis del sorbente (Rango: 0,01-1,0 g/100 mL)

Variación del pH inicial de la solución

Isotermas de adsorción (Rango de concentración inicial de adsorbato: 20-100 mg/L)

Modelamiento del proceso de biosorción: Langmuir y Freundlich

Estudios cinéticos: Pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular

c.3.2 Alcance de la investigación

El trabajo que se desarrollará corresponde al tipo de investigación aplicada dentro del campo de la Ingeniería química y afines, en las áreas de: Nanotecnología y Ciencia de los materiales y Medio Ambiente; pues requiere del conocimiento de diversas materias: química fina, física, análisis instrumental, diseño de reactores, matemática, etc. y el sector que se verá beneficiado es el industrial.



D. MARCO TEÓRICO

d.1 Contaminación del agua

Los cuerpos de agua se pueden contaminar por diferentes fuentes: escurrimiento natural de las aguas de lluvia que arrastran diversos contaminantes, efluentes sin tratar de las actividades industriales, actividades domésticas del hombre, etc.

Los colorantes son uno de los contaminantes del agua que tienen probados efectos negativos sobre plantas y animales. Las industrias que los usan intensivamente son básicamente: textil, del cuero, papelera, del plástico y alimentaria; que además consumen volúmenes considerables de agua. Debido a la gran solubilidad que poseen los colorantes, estos permanecen en los efluentes en un porcentaje apreciable causando toxicidad a los cuerpos receptores. Además, la mayoría de los colorantes textiles no son biodegradables y sólo algunos son biodegradados produciendo aminas y compuestos cancerígenos peligrosos para la salud [1].

Otros contaminantes son los metales pesados y muchos de ellos constituyen serias amenazas a la salud de los seres vivos y el medio ambiente, aun en bajas concentraciones. Los metales están presentes tanto en la corteza terrestre y en su interior, en aguas superficiales y subterráneas así como en el aire; debido a procesos naturales o como producto de las actividades del hombre.

En el Perú, se desarrollan diversas actividades como; minera, siderúrgica, metalurgia, hidrocarburos, pesquería, agricultura, entre otras que producen contaminación. Ésta es consecuencia principalmente de la industria minero-metalúrgica (plomo, mercurio y cadmio, arsénico, etc.) [2]. Así, dependiendo del origen, en el agua se pueden encontrar además otros metales tóxicos como Manganeso, Zinc, Cadmio, Cromo, Cobre, Hierro y Níquel, entre otros [3].

d.2 Métodos de remoción de contaminantes

La remoción de contaminantes del agua es un objetivo importante para garantizar que su

calidad sea adecuada para la salud de los seres vivos y del medio en el que se desarrollan. En este sentido, la legislación ambiental y la preocupación de la sociedad, cada vez creciente, respecto al medio ambiente han conducido al desarrollo de técnicas novedosas y eficaces para el tratamiento de aguas contaminadas con metales o compuestos orgánicos. Entre las técnicas que se aplican para la remoción de metales tenemos la filtración, osmosis inversa, precipitación química, intercambio iónico, electrodeposición y adsorción [4]. Por otro lado, dentro de los métodos para la remoción de colorantes están procesos químicos, físicos y biológicos. Específicamente para el tratamiento de colorantes en las aguas residuales se usan métodos de adsorción, coagulación, neutralización, degradación fotocatalítica, filtración por membrana e intercambio iónico. Aunque muchos de estos tratamientos remueven colorantes con gran eficacia, los costos de estos métodos son altos y en otros casos, como se mencionó con anterioridad se generan productos secundarios con toxicidad [5]. En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestran las características y ventajas-desventajas de los procesos de remoción de colorantes y de metales respectivamente [5, 6].

d.2.1. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial, que implica la transferencia del adsorbato, componente de una fase fluída (gas o líquido) a la superficie (región interfacial) de un sólido adsorbente, donde queda retenido. La interface incluye tanto las superficies geométricas externas como la superficie “interna” de los capilares, las grietas y los intersticios [7]. El fenómeno inverso a la adsorción se denomina desorción. La adsorción se origina por fuerzas superficiales que se manifiestan por la falta de compensación de atracciones moleculares o falta de enlaces de los átomos, y aumenta con el descenso de la temperatura. El aumento de la presión parcial del gas favorece la adsorción que se incrementa con una mayor superficie del adsorbente, y se produce con desprendimiento de energía (proceso exotérmico); el calor liberado por mol del gas adsorbido se denomina calor de adsorción. Las partículas retenidas en la superficie del sólido tienen una

movilidad restringida al plano de la superficie [8].

Tabla d.1

Métodos físicos y químicos para la remoción de colorantes en aguas.

Método	Característica	Ventaja- Desventaja
Métodos físicos		
Adsorción	Decoloración por adsorción e intercambio iónico con el colorante.	Eficiencia solo bajo condiciones específicas como pH, temperatura.
Membranas de filtración	Filtración, concentración y separación de contaminantes. Altos costos.	Resistencia a temperaturas y ataque microbiano. Pueden ocurrir taponamientos, no se reutiliza.
Irradiación	Rompimiento de moléculas	Altos costos
Coagulación	Remoción de colorantes por la adición de sulfato ferroso, y cloruro férrico	Baja remoción de colorantes ácidos, altos costos.
Métodos químicos		
Procesos Fenton	Uso de combinación de peróxido de hidrógeno, catalizadores, presión y temperaturas específicas	Se producen cambios estructurales de compuestos orgánicos, se obtiene productos con baja toxicidad, pueden producirse floculantes no deseados.
Fotoquímicos	Degradación de colorantes por tratamiento con U.V, en presencia de H ₂ O ₂	Oxidación del material orgánico. Se obtiene también la reducción de olores. Altos costos.
Ozonización	Oxidación de fenoles, pesticidas y colorantes por acción del O ₃	Decoloración del efluente. Generación de compuestos tóxicos.
Destrucción Electroquímica	Destrucción de colorantes por tratamientos electroquímicos	No consumo de químicos, no producción de lodos. Altos costos

Fuente: RAMOS. J. M. Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. Tesis para optar el grado de Magíster, 2010.

d.2.2 Biorremediación

La biorremediación de contaminantes se puede dividir en dos grandes categorías: bioacumulación (proceso activo) por organismos vivos y biosorción (proceso pasivo) por biomasa muerta o viva. Los sistemas vivos con frecuencia requieren de nutrientes que se deben agregar y es necesario controlar en los efluentes la demanda biológica de oxígeno (DBO) o la demanda química de oxígeno (DQO) con el fin de mantener una población microbiana saludable. Esta tarea se complica por la toxicidad de los contaminantes y otros factores ambientales [9].

- **Biosorción.** La biosorción, surgió hace algún tiempo como una técnica alternativa de bajo costo y actualmente tiene aplicación intensiva en los procesos de remediación ambiental, mediante

Tabla d. 2

Características generales de las tecnologías convencionales de descontaminación de metales pesados.

Tecnología aplicada	Tolerancia a cambios de pH	Selectividad a los metales	Influencia de sólidos en suspensión	Tolerancia a sustancias orgánicas	Niveles de metal óptimos soportables, mg/L	Ventajas	Inconvenientes
Precipitación química	Alta	Baja	Baja	Alta	>10	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de operación • Bajo costo de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • El agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización. • Problemas con concentraciones bajas de metales • Lodo final de difícil eliminación
Intercambio iónico	Baja	Alta	Muy alta	Inactivan la resina	<100	<ul style="list-style-type: none"> • Efectiva • Efluente puro • Recuperación del metal 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevado coste de instalación • Las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos • El proceso se ve fuertemente afectado por la presencia de otros cationes
Adsorción sobre carbón activo	Baja	Baja	Muy alta	Pueden inactivar el carbón	<10	<ul style="list-style-type: none"> • Convencional • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones • Adsorbente (carbón) 	<ul style="list-style-type: none"> • No es selectivo • Sólo efectiva para bajos niveles de metales pesados • Alta dependencia del pH
Tecnología de membranas	Baja	Moderada	Muy alta	Intolerancia	>10	<ul style="list-style-type: none"> • Efluente puro • Proceso automatizado • Recuperación del metal posible 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto coste energético • Las membranas son especialmente deteriorables (baja tasa de vida media) • Aplicabilidad sólo a caudales con baja concentración
Electrolisis	Alta	Moderada	Baja	Alta	>10	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación del metal 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto coste energético para crear la diferencia de potencial necesaria • Aplicabilidad sólo a caudales con alta concentración
Extracciones orgánicas	Media	Alta	Muy alta	Intolerancia	>5000	<ul style="list-style-type: none"> • Selectividad 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores • Sólo viable para concentraciones de metales elevadas

Fuente: MARTÍN, M. A.. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral, 2008.

el uso de biomasa y biopolímeros naturales como biosorbentes de especies metálicas, colorantes, fenoles y clorofenoles en solución acuosa [10,11]. El término sorción y sus derivados ad-, ab-, fisi-, quimi- incluido bio- derivan del verbo latín *sorbere*, un término colectivo que indica la captación de sustancias gaseosas o disueltas por un sólido; sin el conocimiento preciso del mecanismo a través del cual ocurre [12].

Así, el término biosorción es un término difícil de definir por los múltiples mecanismos que pueden contribuir al proceso total; dependiendo del adsorbato, el biosorbente usado, los factores medioambientales y la existencia o no de procesos metabólicos en el caso de organismos vivos. El prefijo *bio* se refiere a un ente biológico como organismos vivos, o componentes o productos que se derivan o producen de un organismo vivo como en el caso de los términos biotecnología o bioingeniería. En ese contexto, el término *bio* unido a una expresión físico-química como *sorción* indica la participación de un organismo vivo en el proceso de sorción, pero no necesariamente que éste sea diferente al proceso de sorción en sistemas abióticos [9].

d.3 Mecanismo de la biosorción por residuos agroindustriales

En muchos casos los mecanismos que tienen lugar en un proceso de biosorción no son fáciles de explicar, por ello se están investigando y de forma preliminar se ha determinado que puede ser por complejación, intercambio iónico, formación de enlaces de hidrógeno. [5]

El proceso de biosorción mediante residuos de frutos como biosorbentes involucra una fase sólida (residuos de frutos, biomasa o biosorbentes) y una fase líquida (solventes, agua normalmente) que contiene las especies disueltas (colorantes, metal o adsorbato) a ser adsorbidas. Debido a la alta afinidad del biosorbente por las especies del adsorbato, éste último es atraído y enlazado al primero por diferentes mecanismos. Este proceso es continuo hasta que la cantidad de especies enlazadas sorbato-sólido y su porción remanente en la solución alcanza el equilibrio. Los mecanismos de biosorción pueden ser variados y la afinidad del sorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida. Los factores que tienen influencia en el mecanismo



de la biosorción son las características de la biomasa, las propiedades químicas del metal o colorante en solución, las condiciones ambientales tales como pH y temperatura de la solución [13].

Los mecanismos de la biosorción generalmente se basan en interacciones fisicoquímicas entre las moléculas de los contaminantes y los grupos funcionales presentes en la superficie celular, que involucran mecanismos de adsorción, absorción, intercambio iónico, sorción química, la complejación, coordinación y la precipitación, etc. [9]. En la complejación, la remoción del metal se puede dar por la formación de complejos sobre la superficie celular después de la interacción entre el metal y los grupos activos. En el intercambio iónico, las paredes celulares de los residuos de frutos que contienen polisacáridos propician el intercambio de iones metálicos bivalentes o los colorantes con los contraiones de dichos polisacáridos. En la categoría de adsorción física, ésta toma lugar con la ayuda de las fuerzas de Van der Waal's. En el caso de la precipitación, puede ser dependiente o independiente del metabolismo celular. Los precipitados se pueden formar y permanecer en contacto con o dentro de las células o ser independiente de la fase sólida o de las células.

En la figura d.1 se esquematiza el proceso de adsorción e intercambio iónico que pueden tomar lugar en el proceso de sorción de un contaminante sobre un biosorbente [14].



Figura d.1. Representación esquemática de los procesos de adsorción e intercambio iónico. [Adaptada de AGOUBORDE, L., 2008].

d.4 Ventajas y aplicaciones de la biosorción

El uso de biomasa muerta o productos derivados de ella, se ha acrecentado en los últimos años ya que además de eliminar el problema de la toxicidad, presenta ventajas económicas. En la Tabla d.3 se establecen las diferencias entre el proceso de biosorción y bioacumulación.

Tabla d.3

Comparación de los procesos de biosorción y bioacumulación.

Biosorción	Bioacumulación
Ventajas	
Independiente del crecimiento (biomasa muerta), no necesita de nutrientes, ni productos metabólicos, no hay inconveniente con la toxicidad.	Cuando se llega a la saturación el sistema se restablece con el manejo del metabolismo.
Rápida y eficiente en la remoción de metales y compuestos orgánicos.	Se pueden usar dos organismos creando sinergia y potencializando el proceso.
Los metales y otras sustancias pueden ser recuperados.	Usa sistemas multienzimáticos.
Desventajas	
Rápida saturación, es necesario regeneración del biosorbente.	En ocasiones la toxicidad de los metales y otras sustancias afecta la biomasa.
La biosorción siempre es dependiente del pH.	Se necesitan nutrientes para el crecimiento.
El estado de valencia del metal no puede ser alterado biológicamente, por ejemplo, para dar formas menos solubles.	Los productos metabólicos pueden formar complejos con los metales, impidiendo la precipitación.

Fuente: MARTÍN, M. A.. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral, 2008.

La biomasa es usada ampliamente en la remoción (a través de la biosorción) de algunos contaminantes del agua tales como colorantes, metales pesados, fenoles y clorofenoles los cuales se encuentran comunmente en los efluentes de la industria textil, del cuero, de alimentos, de colorantes, de cosméticos, papelera, etc. [15]

Las ventajas que ofrece la biosorción para la remoción de metales, es el bajo costo de los adsorbentes, buena eficiencia y es posible evitar la producción de lodos con alta concentración de

metal; ya que existen métodos que permiten la recuperación del metal del biosorbente como la desorción o incineración [16]. Los bioadsorbentes son a menudo mucho más selectivos que las tradicionales resinas de intercambio iónico y los carbones activados comerciales y pueden reducir la concentración de colorantes a niveles ppb. Así, la bioadsorción es un enfoque novedoso, competitivo, eficaz y barato [17], con múltiples aplicaciones en soluciones ambientales es hoy una técnica con muchas posibilidades. En la figura d.2 se muestra el proceso de remoción de contaminantes por bioadsorción.

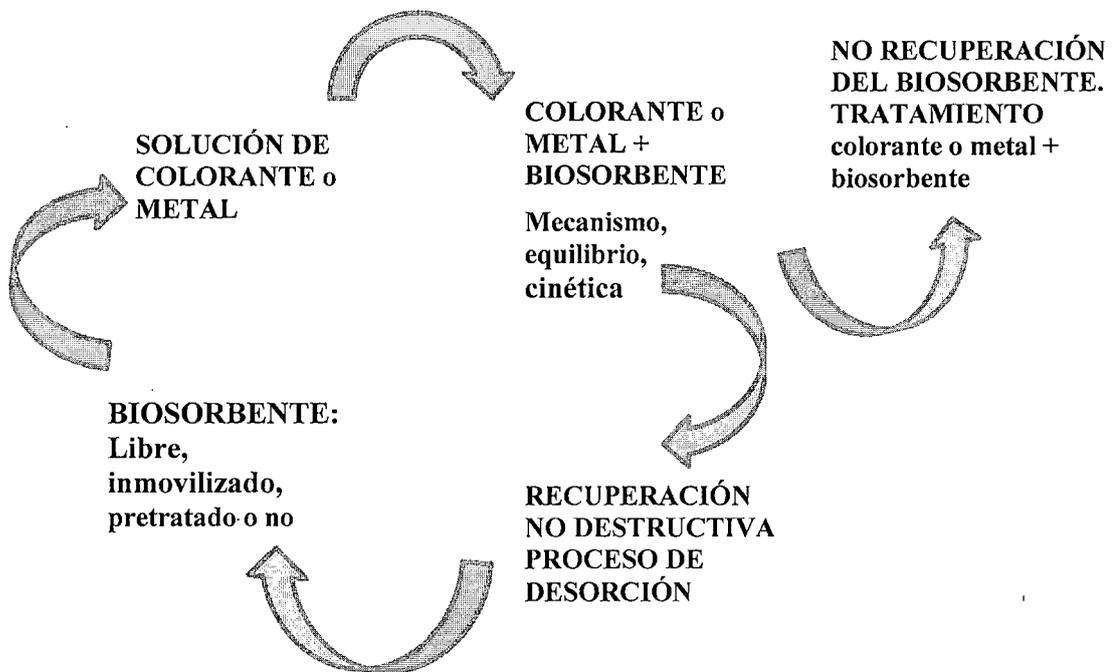


Figura d.2 Esquema del proceso de biosorción. [Adaptada de RAMOS. J. M., 2010].

En esta técnica la biomasa extrae el contaminante de la solución; luego se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante por filtración sólido/líquido, de esta manera podremos recuperar el metal o contaminante aplicando una técnica destructiva o no destructiva de recuperación, en el caso de esta última la biomasa puede ser regenerada para ser usada nuevamente en el proceso de biosorción.

d.5 Biosorbentes de residuos agroindustriales

Los residuos agroindustriales son materiales que presentan la ventaja de que se producen en grandes cantidades, son económicos y cuya transformación en biosorbentes no es costoso. Estos biosorbentes pueden tener capacidad de adsorción de diversos contaminantes debido a la presencia de grupos funcionales activos en sus estructuras, que tienen actividad física o química. Son ejemplos el aserrín subproducto abundante en la industria de madera, disponible y económico; así mismo se han reportado otros residuos como corteza de árboles, cáscaras de arroz, de naranja, pomelo, pepas de aceituna [5], hojas, fibras, y semillas de frutas, etc. se han utilizado como adsorbentes. Estos materiales además de estar disponibles en grandes cantidades pueden ser potenciales adsorbentes debido a sus características físico-químicas y bajo costo, como se mencionó anteriormente [17]. Esas características fisicoquímicas de los biosorbentes son muy importantes para entender el mecanismo de adsorción así como su potencial aplicación.

En el contexto anterior las características clave que determinan la capacidad de adsorción de los materiales lignocelulósicos incluyen su composición química, grupos funcionales, área superficial, porosidad y morfología de su superficie. De éstas la característica más significativa que afecta su capacidad de adsorción es su composición química. El constituyente principal de las paredes celulares de las plantas; lignocelulosa contiene celulosa, hemicelulosa, lignin y una pequeña cantidad de pectina, proteína, vitaminas, lípidos, extractivos, combinados con ceniza [18]. La composición química de los materiales lignocelulósicos se puede determinar por análisis químico y por otros métodos. La composición química de algunos adsorbentes lignocelulósicos típicos de bajo costo se muestra en la figura d.3 [19].

Los residuos de madera, cáscara de coco, hojas de piña, tallo de plátano, caña de azúcar, bagazo, residuos de café tienen los contenidos más alto de celulosas (>40%). El contenido más alto de lignina (>30%) lo poseen el gras de neptuno, la madera suave, la cáscara de coco y la corteza.



Las capacidades de adsorción de biosorbentes podrían ser afectadas por algunos factores como la polaridad y aromaticidad [20]. Un alto contenido de lignina se asume que es el principal medio de almacenamiento de contaminantes orgánicos y un alto contenido de ésta se relaciona con una alta afinidad por los contaminantes orgánicos persistentes. Según estudios, el potencial de adsorción de la lignina se vio seriamente restringida por componentes polares: lo que sugirió que el bajo contenido de azúcar (componente polar) podría mejorar la capacidad de adsorción de aserrín de pino por compuestos orgánicos persistentes [21]. Además, el contenido de cenizas de la lignocelulosa juega un rol importante en el proceso de adsorción de contaminantes de dichos materiales. La estructura iónica de la sílica ($\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que contienen las cenizas provee una capacidad de adsorción de moléculas polares como fenoles. Otro factor importante para la captura de contaminantes orgánicos específicos por lignocelulosa es la existencia de grupos funcionales como hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH) y silanol (Si-OH), los cuales son responsables de la adsorción de contaminantes orgánicos del agua [18] y así, éstos grupos son responsables de la remoción de pesticidas por materiales lignocelulósicos [22].

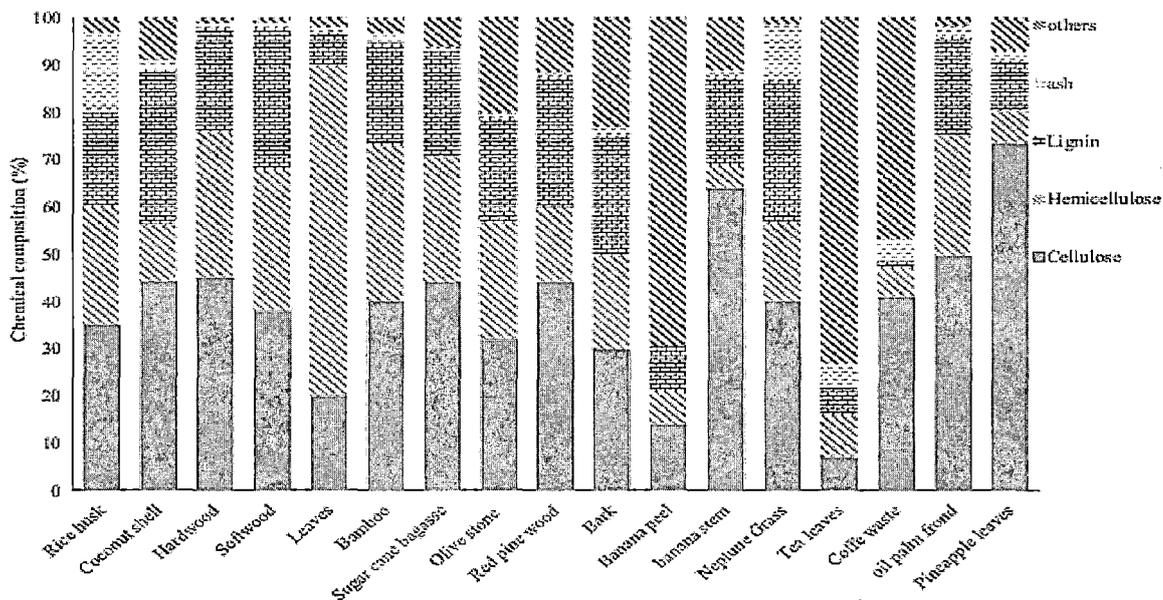


Figura d.3. Composición química promedio de algunos materiales lignocelulósicos (% peso seco). [Adaptada de TRAN, V. S. *et al.*, 2015]

En la Tabla d.4, se muestran las capacidades de adsorción de algunos materiales, residuos provenientes de la agroindustria con respecto al azul de metileno.

Tabla d.4

Capacidades de adsorción de residuos sólidos agroindustriales respecto al azul de metileno.

Adsorbente	Capacidad de adsorción de azul de metileno (mg/g)
Semillas de papayas	555,55
Residuos de gras	457,64
Cáscara de toronja (<i>citrus grandis</i>)	344,83
Cáscaras de arroz	312,26
Residuos de algodón	277,77
Residuos de tallos de banana	243,9
Paja de arroz modificado	208,33
Cáscaras de maní deshidratada	108,6
Cáscara de coco	99
Cáscaras de café	90,1
Cáscaras de avellana	76,9
Residuos de coco	70,92
Cáscara de maní	60,3
Aserrín de nogal	59,17
Orujo de oliva	42,3
Aserrín de nogal	39,84
Cáscara de plátano	20,8
Cáscara de naranja	18,6
Cáscaras de trigo	16,56
Residuos del procesamiento de yute	22,47

Fuente: Adaptado de MOHD, R. *et al.*, 2010.

d.6. Preparación de biosorbentes

Cualquier material orgánico que tiene elevado contenido de lignina y celulosa se puede usar como biosorbente con o sin tratamiento. Por otra parte, las propiedades adsorbentes de un biosorbente están definidas principalmente por su naturaleza química, como se mencionó antes. La superficie de un biosorbente puede tener diferentes grupos superficiales cuya presencia o ausencia afecta a las interacciones del material con otros elementos o compuestos. Una forma de mejorar las propiedades biosorbentes de los sólidos es someterlos a distintos tratamientos que puedan modificar sus características superficiales, favoreciendo así la retención de contaminantes por los

grupos activos presentes en los mismos. Los métodos para realizar la activación de un sorbente pueden ser de distinto tipo, aunque generalmente se diferencian en activación térmica y activación química. En general los tratamientos de los biosorbentes con ácidos o bases son los más utilizados para mejorar sus características sorbentes [23]. No obstante; un precursor apropiado debe tener: buena disponibilidad, bajo costo y bajo contenido en cenizas si el objetivo es adsorber metales. Diversos estudios han mostrado que los residuos agrícolas lignocelulósicos son buenos biosorbentes, porque poseen características apropiadas [24]. Sin embargo; el proceso óptimo de obtención de un biosorbente de características específicas aun es complicado.

En la figura d.4 se muestran los grupos funcionales más frecuentes en la superficie de un biosorbente en forma similar a un carbón activado [25].

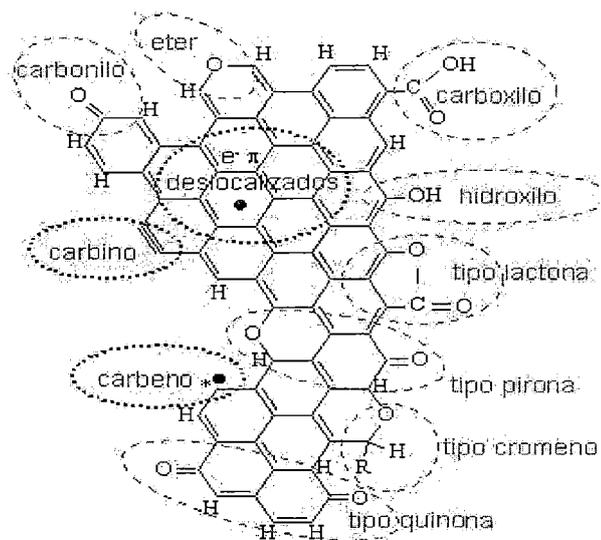


Figura d.4. Principales grupos superficiales que se pueden encontrar en un carbón activado [Tomada de MENÉNDEZ, J.A. Y MARTÍN-GUILLÓN, I. 2006].

d.6.1 Precursor: pepa de níspero

Una composición típica de materiales lignocelulósicos es aproximadamente; 48% C, 6% H y 45% O, y bajo contenido de cenizas [24]. En el caso de la pepa de níspero, su estructura es similar a

la de una madera dura. Según Jagtoyen y Derbyshire, la madera es un material complejo compuesto por microfibrillas cristalinas de celulosa, con diámetro de 2-5 mm. La matriz entre esas microfibrillas es mayormente hemicelulosa, y la lignina aporta el material de fortalecimiento para solidificar las paredes celulares circundantes. Los rangos del contenido de biopolímeros en maderas duras son: 42-50% de celulosa, 19-25% de hemicelulosa y 15-25% de lignina [26].

d.7 Sistemas sólido-líquido: Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión de equilibrio viene determinada por la isoterma de adsorción, que es característica de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato específico que puede ser sólido-gas o sólido-líquido. La isoterma tiene una considerable dependencia de la temperatura del sistema, por lo cual se obtiene a temperatura constante. Se han desarrollado numerosas formas para estas isotermas de equilibrio y la más simple es la forma lineal [7]:

$$q = KC \quad (2.1)$$

donde:

q = capacidad de adsorción (mg g^{-1})

C = concentración en equilibrio (mg L^{-1})

K = constante de equilibrio que generalmente es una función de la temperatura del tipo Arrhenius:

$$K = A_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.2)$$

donde:

A_o = constante del proceso de adsorción

ΔH = calor del proceso de adsorción (kJ mol^{-1})

R = constante universal de los gases ($8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$)



T = temperatura (K)

Se han propuesto modelos para explicar las distintas formas de la isoterma y los más notables son las de Langmuir, Freundlich, Giles y BET [27]. De estos, los tres primeros se aplican usualmente para un sistema sólido-líquido, aunque la ecuación de Langmuir también se usa en un sistema sólido-gas. El modelo BET se utiliza mayormente para un sistema sólido-gas.

La adsorción en un sistema sólido-líquido, en general es un fenómeno más complejo que aquella en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que se establece la adsorción en monocapa, en fase líquida las moléculas adsorbidas no necesariamente están empaquetadas con una misma orientación y, se complica si se toma en cuenta el efecto solvente. Por lo anterior, las isotermas deben considerarse como expresiones válidas sólo en un rango de concentración definido [7].

En el caso del proceso de biosorción, que se caracteriza por la retención de las sustancias, en la superficie del biosorbente, esta retención puede darse mediante la interacción de la sustancia a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie como carboxilos, hidroxilos, fosfatos, también ocurren procesos de difusión. Son mecanismos de cinética rápida, que no presentan alta dependencia en la temperatura y pueden estudiarse en detalle mediante la utilización de modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich [28].

d.7.1 Isoterma de Langmuir

La adsorción de una sustancia de una fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido involucra la distribución de esa sustancia entre las dos fases en equilibrio.

Langmuir fue pionero en proponer una teoría coherente desde un punto de vista cinético, para explicar la adsorción sobre una superficie plana. El modelo de Langmuir asume que todos los centros activos de la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes, la adsorción es

localizada y definida, y cada sitio de adsorción puede acomodar una molécula [29]. Se representa mediante la ecuación:

$$q_e = \left(\frac{b q_m C_e}{1 + b q_m C_e} \right) \quad (2.3)$$

donde:

q_m = capacidad máxima de adsorción de un adsorbente (mg g^{-1})

b = constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción (L mg^{-1}).

q_e = capacidad de adsorción de un adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

C_e = concentración del soluto en la solución en el equilibrio (mg L^{-1})

La expresión linealizada del modelo de Langmuir relaciona q_e y C_e , al igual que los modelos que se describen a continuación.

d.7.2 Isoterma de Freundlich

Para un sistema sólido-líquido se puede conseguir además buenas correlaciones de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich [7]. Este modelo no ideal asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, pues la energía se distribuye según la topografía de la superficie. Esto es, sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbente-adsorbato agrupados en pequeñas áreas, las cuales son completamente independientes unas de otras.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

donde:

K_F = medida de la capacidad del adsorbente ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

n = indica la intensidad de la adsorción.

d.8 El adsorbato: azul de metileno (AM)

El azul de metileno (AM) o ion 3,7 bis (dimetilamino) fenoltiazin 5- ionio por sus

características, es considerado una molécula modelo en el laboratorio con fines de investigación y propósitos técnicos; y sirve como referencia acerca de la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos por un material adsorbente como el carbón activado [30]. Posee un peso molecular de 319 g/mol y un área de sección transversal (σ) de 120 Å.

Por otro lado, el AM es el colorante más utilizado para teñir el algodón, la madera y seda. Puede causar quemaduras en los ojos y ser responsables de lesiones permanentes en los ojos de los seres humanos y animales. La inhalación puede dar lugar a períodos cortos de respiración rápida o difícil, mientras que la ingestión por la boca produce una sensación de ardor y puede producir náuseas, vómitos, sudoración profusa, confusión mental y metahemoglobinemia. Por lo tanto, el tratamiento de efluentes que contenga AM es de interés debido a sus efectos nocivos en las aguas receptoras [17]. En la figura 4.5, se observa la estructura y tamaño del AM. [31]

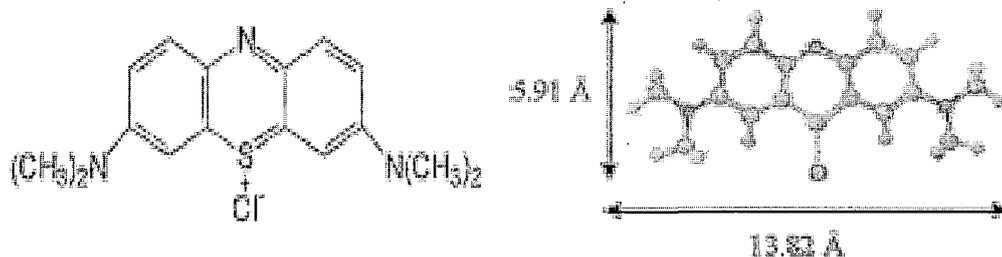


Figura d.5. Estructura y tamaño del azul de metileno [Tomada de SOUZA De MACEDO *et al.* 2006].

En la figura d.6 se muestra un esquema de la posible interacción entre la molécula de azul de metileno y la superficie del carbón [32].

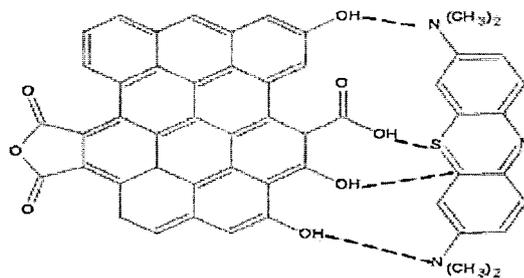


Figura d.6. Esquema de interacción entre el azul de metileno y los grupos funcionales de los carbonos activados [Tomada de GIRALDO *et al.* 2008].

d.9 El adsorbato: cobre

El cobre es un metal de transición y no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y eléctricas y a su abundancia; por ello fue uno de los primeros metales usados por el hombre. En la Tabla d.5 se muestran sus propiedades más importantes.

Tabla d.5
Propiedades del cobre.

Número atómico	Masa atómica (g/mol)	Densidad (g/ml)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
29	63,54	8,96	2861	1083

Fuente: LENNTECH, www.lenntech.com, 04/01/13.

El cobre es un metal que se puede obtener en el estado más puro de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, entre otros. Es algo duro, muy tenaz y resistente al desgaste. Su conductividad térmica y eléctrica son elevadas, a su fuerza se suma su alta ductibilidad. Posee poca actividad química y se combina en alguno de sus estados de valencia: 2+ (cúprico) que es la más común y domina la química acuosa del cobre y, 1+ (cuproso), también frecuente. De los numerosos compuestos de cobre, el sulfato de cobre(II) pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, es el más importante. Las aplicaciones más intensas de los compuestos de cobre son en agricultura, como fungicidas e

insecticidas; como preservantes de madera, telas, redes de pesca; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; en celdas primarias; en teñidos como mordientes, y como catalizadores [33].

El cobre está presente como trazas en aguas naturales y normalmente ocurre en el agua potable de tuberías de cobre, también proviene de los aditivos usados en el control del crecimiento de algas. Es tóxico en concentraciones superiores a 100 mgL^{-1} . En Suecia el límite máximo permisible para agua potable es $0,05 \text{ mgL}^{-1}$; mientras que en el Perú es de 2 mgL^{-1} para aguas que pueden ser potabilizadas por desinfección [34, 35]. La ingestión excesiva de cobre causa problemas de salud siendo la enfermedad de Wilson una de las más conocidas; y es una enfermedad hepática poco común y hereditaria que además de dañar el sistema nervioso causa daño al hígado [33].

d.10 Técnicas de caracterización de los biosorbentes

La caracterización fisicoquímica de un biosorbente es muy importante ya que su capacidad de adsorción está ligada a sus propiedades fisicoquímicas y texturales, como se indicó anteriormente.

d.10.1 Análisis próximo

El análisis próximo es la técnica que sirve para determinar el contenido porcentual de volátiles, carbono fijo y cenizas en el biosorbente. La determinación de cenizas es importante, debido a que la cantidad y naturaleza de éstas afectan su desempeño como adsorbente. Es deseable un bajo contenido de compuestos inorgánicos que podrían interferir en el proceso de adsorción sobre todo de metales.

d.10.2 Método de titulación Bohem

Este método de titulación se fundamenta en la reacción de los diferentes grupos superficiales (ácidos o básicos) presentes en los biosorbentes con soluciones estandarizadas de NaOH o HCl, respectivamente [30].



d.10.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica provee información cualitativa sobre todos los grupos funcionales presentes en los biosorbentes [36] y se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asigna una o varias bandas características.

d.10.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite observar, de manera directa, la morfología y porosidad de los biosorbentes. En esta técnica, un haz de electrones en el vacío provoca la excitación de electrones secundarios en la muestra, los cuales envían señales que son captadas como una imagen, cuyos detalles dependen de la magnificación usada (100x- 4500000x) [37].



E. MATERIALES Y MÉTODOS

e.1 Materiales

Se utilizaron las pepas de níspero (*Mespilus communi*), biosorbente, caracterizadas parcialmente en nuestros trabajos anteriores [38, 39, 40, 41].

Reactivos

- Estándar de Cu: 1mL = 1 mg de Cu (Fisher Chemicals 99,9 % pureza)
- Ácido clorhídrico (Merck 37% pureza)
- Hidróxido de sodio (Merck 99,9% pureza)
- Hidróxido de amonio (P.A. Merck sol. al 25 %)
- Sulfato de cobre pentahidratado (II) (JT Baker 99,9 % pureza)
- Hidróxido de potasio (Fisher Chemical 99,9 % pureza)
- Azul de metileno (Fisher Chemical 99,9 % pureza)
- Bromuro de potasio (Riedel 99,5% pureza)
- Dicromato de potasio (Riedel 99,5% pureza)
- Ácido nítrico (Merck 97,5 % pureza)
- Verde de bromocresol (Riedel 99,9% pureza)
- Biftalato ácido de potasio (J.T.Baker, 99,9 % pureza)
- Carbonato de sodio (Merck 99,9%),
- Indicador de ferroín (Merck 99,9%)
- Sulfato de amonio ferroso (J.T.Baker, 99,9% pureza)
- Orcinol 97% Sigma-Aldrich
- Xilosa pura anhidra (Merck 99,9%)

Material de vidrio y otros

- Probetas de 100 mL



- Pipetas volumétricas de 2, 5, 10, 20, 50 y 100 mL
- Pipetas automáticas de 10 -200, 100-1000 μ L
- Frascos erlenmeyers de 10, 50, 100, 200 y 250 mL
- Fiolas de 50, 100, 250, 500 y 1000 mL
- Embudos de vidrio, vaguetas, magnetos de 2 cm, lunas de reloj, goteros de plástico
- Vasos de precipitados de 1000 mL, 500 mL y 400 mL.
- Termómetro 0-100 °C
- Soportes universales con nueces y pinzas
- Tamices serie Tyler 60 mesh
- Papeles de filtro Whatman N° 42
- Soporte de madera para filtración en serie
- Matraz volumétrico

Equipos

- Placa de agitación magnética
- Estufa
- Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER y lámpara de Cu.
- Potenciómetro
- Equipo UV PERKIN ELMER
- Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1600
- Molino de martillos pequeño
- Crisol tipo Gooch

e.2 Métodos

e.2.1 Diseño del experimento

Como el objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de adsorción del biosorbente se



preparó una sola muestra de biosorbente y se usaron dos adsorbatos Cu(II) y azul de metileno, para los cuales se evaluaron las variables influyentes: tiempo, pH, dosis de adsorbente y concentración inicial del adsorbato. Luego el número de experimentos se diseñó de la siguiente manera:

Biosorbente:	1	Adsorbatos:	2
Tiempo de equilibrio:	2 exp. 1 c/adsorbato para 5 puntos (1 solo exp) = 2		
Determinación de pH:	2 exp. 1 c/adsorbato a 5 valores de pH = 10		
Determinación de la dosis de biosorbente:	2 exp. 1 c/adsorbato con 4 dosis = 8		
Determinación de isotermas:	2 exp. 1 c/adsorbato con 5 Co iniciales de adsorbato = 12		

e.2.2 Tratamiento previo de la materia prima

Las pepas de níspero a usarse como biosorbente se lavaron inicialmente con agua potable a 50 °C, para eliminar los restos de la materia comestible e impurezas. Se realizó un segundo lavado con agua destilada a temperatura ambiente; luego, se secó aproximadamente por 8 h a 70 °C. Finalmente se molieron en un molino de martillos y tamizaron partículas con tamaños < a 1 mm.

e.2.3 Preparación del biosorbente

El tratamiento de las pepas de níspero obtenidos en la etapa anterior se hizo mediante el siguiente procedimiento: se añadieron 1000 mL de disolución 0,1 N de NaOH por cada 10 gramos de biosorbente a tratar; se dejó a temperatura ambiente bajo agitación durante 24 h y transcurrido este tiempo se filtró el sólido y se lavó con agua destilada hasta que el pH del agua de lavado fue neutro; a continuación se secó en la estufa de calefacción a 40 °C durante 48 h, y luego fueron conservados en frascos herméticos hasta su uso [23]. En la figura 5.1 se muestran las etapas de preparación del biosorbente y su transformación.

e.3 Caracterización fisico-química de la pepa de níspero

e.3.1 Análisis próximo y análisis químico global

Estos análisis se hicieron en nuestros trabajos anteriores [38, 40] y anexaremos los resultados

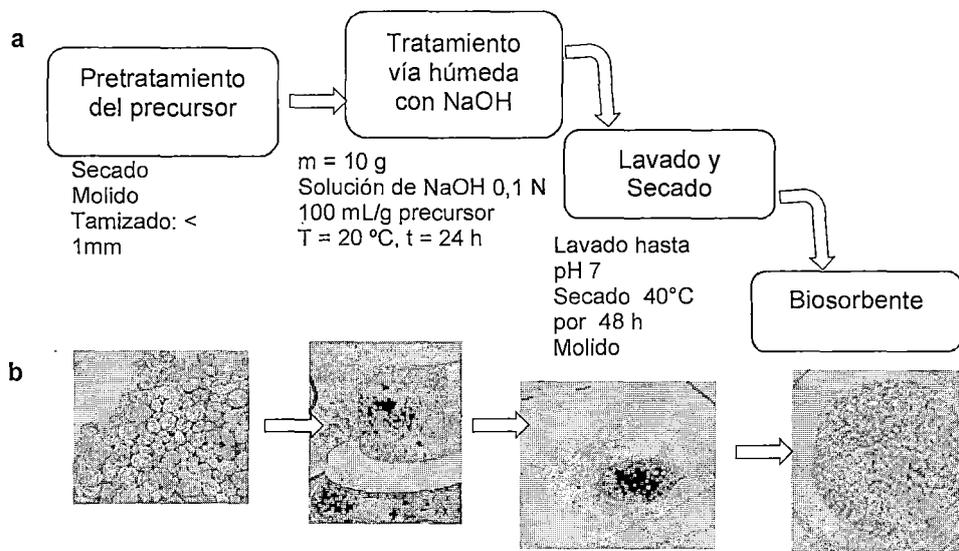


Figura e.1. **a** Diagrama de flujo para la preparación del biosorbente. **b.** Cambios que experimenta la pepa de níspero.

con el fin de tener como referencia los valores de: la humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo de las pepas de níspero; así como los porcentajes que representan la relación existente entre los elementos más abundantes del mismo. Los resultados se muestran en las Tablas 11.1 y 11.2 del Anexo.

e.3.2 Determinación de los grupos ácidos y básicos por el método de titulación Bohem

La determinación de los grupos ácidos y básicos del biosorbente, se realizó mediante el método de titulación Bohem, similar al que se siguió para determinar tales grupos en los carbones activados [38, 40]. Se pesó cuatro muestras de 250 mg de biosorbente con tamaño de partícula de 0,074 mm (malla 200 de la serie Tyler), se colocaron en frascos Erlenmeyer de 100 mL de capacidad. Dos de las muestras se mezclaron con 50 mL de soluciones 0,05M de NaOH y las otras dos con soluciones 0,05M de HCl. Las soluciones de NaOH y HCl, fueron previamente estandarizadas con biftalato ácido de potasio y con Na_2CO_3 , respectivamente. Las mezclas se

mantuvieron en agitación por 24 h a 150 rpm y posteriormente se tomaron alícuotas de 20 mL. Para titular el exceso de ácido se usó NaOH usando como indicador verde de bromocresol, el mismo procedimiento se realizó con HCl para titular el exceso de base.

e.3.3 Determinación de los grupos funcionales del biosorbente por espectroscopia FTIR

La identificación de los grupos funcionales presentes en la pepa de níspero se llevó a cabo en nuestro trabajo previo [40] en un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1600 siguiendo el método de la pastilla de KBr. El espectro y la asignación de grupos se muestran en la figura k.1 y la Tabla k.3 del Anexo.

e.3.4 Determinación de los componentes químicos de la pepa de níspero [42]

Con este fin la pepa de níspero sometida a tratamiento previo se molió y pasó a través de un tamiz para obtener partículas de 0.42 mm.

- **Determinación de lignina:** Se utilizó la norma TAPPI T 222 os-74 para determinar el contenido de lignina de la pepa de níspero. A una muestra de 1 g del material anhidro libre de extractos se le agregaron 15 mL de ácido sulfúrico al 72%, manteniéndose en agitación en baño maría a 20 °C. Después se transfirió a un matraz con 400 mL de agua destilada, se enjuagó y diluyó con agua hasta alcanzar una concentración de ácido del 3% y un volumen de 575 mL. Posteriormente se hirvió a reflujo por 4 horas para asegurar un volumen constante de agua. La solución se decantó manteniendo el matraz en una posición inclinada hasta que el material estuvo finalmente dividido, se filtró a través de un crisol tipo Gooch de porosidad fina, se lavó con agua caliente y se secó a 105 °C o hasta alcanzar un peso constante. El porcentaje de lignina se calculó como:



$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso de lignina}}{\text{Peso anhidro de la muestra}} \times 100 \quad (5.1)$$

- Determinación de celulosa:** Se llevó a cabo de acuerdo con la norma TAPPI T 203 os- 74. Para esto 5 gramos de pepa de níspero anhidra libre de extractos se transfirieron a un matraz, agregando NaOH al 17.5% a 25 °C. Después de 30 min se añadieron 100 mL de agua destilada a 25 °C, agitándose con una varilla de vidrio y dejándose en baño maría a 25 °C por otros 30 min para que el tiempo total de contacto con el NaOH fuera de 60 min. Posteriormente se filtró a través de un crisol de porosidad media, desechando los primeros 15 mL y colectando 100 mL. Se tomaron 25 mL de la solución y 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.5 N y se transfirieron a un matraz de 250 ml. Se agregaron 50 ml de H_2SO_4 concentrado, se dejó calentar por 15 min, para después agregar 50 mL de agua y dejar enfriarse a temperatura ambiente. Se le agregaron de 3 a 4 gotas de indicador de ferroín y se tituló con una solución de sulfato de amonio ferroso 0.1 N hasta que adquirió un color púrpura. Una titulación en blanco se llevó a cabo con 12.5 ml de NaOH 17.5% y 12.5 ml de agua. El porcentaje de α -celulosa se calculó como:

$$\% \text{ Celulosa} = 100 - \frac{6.85(V_2 - V_1) \times N \times 20}{V_3} \quad (5.2)$$

donde:

V_1 = volumen de la titulación de la muestra

V_2 = volumen de la titulación en blanco

V_3 = volumen de la solución

P_m = peso anhidro de la muestra

N = normalidad exacta del sulfato de amonio ferroso.



• **Determinación de pentosanos:** La hemicelulosa de las maderas está constituida principalmente por pentosanos, por lo que se utilizó la norma TAPPI T-223 os-70. Para la determinación de estas sustancias, se tomó una muestra de 1.5 g de pepas de níspero anhidra libre de extractos y se colocó en un matraz con 20 g de NaCl y 100 mL de HCl 3.85 N. La solución se destiló, marcando el nivel de HCl en el matraz. La velocidad de destilación fue de aprox. 2.5 mL por minuto. El destilado se colectó en un matraz volumétrico inmerso en un baño de hielo. El nivel del ácido se mantuvo constante mediante la adición de HCl fresco. La destilación duró aproximadamente 90 min. La solución destilada se calentó a 20 °C y se le agregó HCl hasta completar 250 mL, y se mezcló completamente. A 5 mL de esta solución se le añadió 25 mL de orcinol y se colocó en baño maría a 25 °C.

Después de 60 min, se le agregó etanol hasta completar 50 mL, se mezcló y se regresó al baño maría por otros 60 min y posteriormente se midió la absorbancia de la solución a 630 nm. Adicionalmente, 6 porciones de xilosa pura anhidra en el rango de 10 a 100 mg se destilaron de acuerdo con el procedimiento anterior y se midió la absorbancia a 630 nm, lo cual permitió realizar una curva de calibración. El porcentaje de pentosas se calculó por medio de la siguiente expresión:

$$Pentosas(\%) = \frac{\text{Lectura del espectrofotómetro}}{(10 \times \text{peso anhidro de la muestra})} \quad (5.3)$$

e.4 Curvas de calibración de los adsorbatos: Cu(II) y Azul de metileno

Se prepararon 5 estándares de cobre de 1 a 5 ppm. Luego, se hicieron varias lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica, con el fin de obtener la curva de calibración óptima y la curva se obtuvo cada vez que se tuvo que realizar las lecturas de los iones Cu(II) residuales. En la Figura 10.1 del Apéndice, se incluyen dos curvas representativas.

Previo a los ensayos de adsorción de AM sobre el biosorbente se construyó la curva de calibración. Con este fin, se preparó una solución stock de concentración de 1000 ppm, con agua

desionizada luego se diluyó para obtener soluciones de 1, 2, 3 y 4 ppm y determinar sus absorbancias. La curva se muestra en la figura 10.2 del Apéndice.

e.5 Ensayos de adsorción

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en el Laboratorio de Chucuito y las lecturas de las absorbancias en la Pontificia Universidad Católica del Perú.

- **Acondicionamiento del biosorbente:** El biosorbente obtenido por el proceso descrito anteriormente, se sometió a calentamiento en la estufa por 12 h a 40 °C, con el fin de eliminar la posible humedad de su superficie y optimizar su capacidad de adsorción.
- **Preparación de las soluciones de Cu(II) y de azul de metileno (AM):** En primer lugar, se preparó una solución stock de sulfato de cobre $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; pesando 3,929 g de esta sal y disolviéndola en agua doblemente destilada para obtener una concentración de 1000 mg L⁻¹. Luego se hicieron diluciones apropiadas para obtener concentraciones de 100 mg L⁻¹ y otras necesarias. En el caso del azul de metileno se usó la solución stock preparada para la obtención de la curva de calibración.

e.5.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio

El proceso de adsorción es un fenómeno físico-químico, que se inicia en el momento en que la superficie del adsorbente (biosorbente) entra en contacto con el adsorbato [Cu(II) y AM] contenido en una solución. Luego, el equilibrio de un proceso de adsorción se establece cuando las concentraciones del ion metálico o colorante remanente en la solución C (mg_{adsorbato} L⁻¹_{solución}) y en la superficie del adsorbente q (mg_{adsorbato} g⁻¹_{adsorbente}) permanecen sin variación en el tiempo, en las condiciones a las que se lleva a cabo el experimento (pH, temperatura, velocidad de agitación).

Para determinar el tiempo de equilibrio, los ensayos se llevaron a cabo colocando 1,0 g de biosorbente en frascos Erlenmeyer de 250 mL y se pusieron en contacto con 100 mL de soluciones

de concentraciones iniciales C_o igual a $100 \text{ mg}_{\text{ion}} \text{ L}^{-1}$ de Cu(II) y AM. Se reguló el pH con HCl o NaOH, para el caso del metal y con HNO_3 o NaOH en el caso del AM. Se colocaron en una placa de agitación a 400 RPM. En el caso del AM los frascos Erlenmeyer se cubrieron con papel aluminio. Luego, se fueron tomando alícuotas de 2 mL a diversos intervalos de tiempo en el rango de 0,5 a 24 h, hasta que se estableció el equilibrio.

Posteriormente, se filtraron usando papel Wathman N° 42 y se diluyeron adecuadamente para leer las absorbancias tanto de la solución inicial y en el equilibrio de Cu(II) y de AM; en un espectrofotómetro de absorción atómica y espectrofotómetro UV, respectivamente. Posteriormente se procedió a determinar el contenido del ion o colorante residual. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y se promediaron.

Los resultados se expresaron de dos formas: como porcentaje de adsorción y cantidad de metal adsorbido por g de CA.

El % de adsorción se determinó mediante la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (5.4)$$

donde C_o y C_f son la concentración del metal inicial y en el equilibrio, respectivamente.

Por otro lado, la cantidad del ion Cu(II) o AM retenida en el CA se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_{CA}} \quad (5.5)$$

donde:

- q_e = capacidad de adsorción del ión ($\text{mg}_{\text{ion}} \text{ g}^{-1}_{CA}$)
- C_o y C_e = concentraciones del ion inicial y en el equilibrio, respectivamente ($\text{mg}_{\text{ion}} \text{ L}^{-1}$)
- V = volumen de la solución (L)
- W = peso de CA (g)

e.5.2 Efecto del pH sobre la adsorción

Los ensayos para observar la variación de la adsorción con el pH se realizaron en condiciones similares a las descritas para determinar el tiempo de equilibrio; con la salvedad de que se varió el pH en el rango de 1 a 6,0 para el caso del Cu(II) y de 3 a 9 para el caso del AM. Las lecturas y se incluyen en las Tablas 10.3 y 10.4 del Apéndice.

e.5.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción

Este experimento se llevó a cabo para observar el efecto de la relación masa del adsorbente/volumen de solución sobre la adsorción. Los ensayos de adsorción en este caso se realizaron variando la masa en el rango de 0,1 a 1 g de biosorbente por 100 mL de solución. Las lecturas y cálculos se incluyen en las Tablas 10.5 y 10.6 del Apéndice.

e.5.4 Determinación de los puntos de las isothermas

Para determinar las isothermas se prepararon soluciones de Cu(II) y AM de concentraciones en el rango de 20 a 100 ppm, para el primero y de 50 a 250 para el segundo, por diluciones apropiadas de las soluciones stock, respectivamente. Se llevaron a cabo los ensayos de adsorción respectivos, con cada solución preparada en procesos por lotes, a temperatura ambiente y en las condiciones establecidas previamente. Las cantidades retenidas del Cu(II) y del AM se calcularon mediante la fórmula (5.5). En las Tablas 10.7 y 10.8 del Apéndice figuran los cálculos para la determinación de los puntos de las isothermas.

e.6 Estudios cinéticos y modelamiento

e.6.1 Modelamiento cinético de los datos experimentales

Con el objetivo de establecer la cinética del proceso de adsorción del Cu(II) y del AM se determinaron las constantes de velocidad, mediante la correlación de los datos experimentales con los modelos de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden.



• **Modelo de pseudo primer orden.** Definido por Lagergren [43], este modelo está basado en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente y la forma linealizada de la ecuación diferencial es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} t \quad (5.6)$$

donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son las cantidades de metal retenido en el equilibrio y en un tiempo t , respectivamente; k_{ad} (hora^{-1}) es la constante de velocidad del modelo de adsorción de pseudo primer orden y t (hora) es el tiempo de adsorción.

La constante k_{ad} se determinó de la pendiente de la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

• **Modelo de pseudo segundo orden.** Se basa en la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes microporosos y mesoporosos en fase líquida [44]. La forma linealizada de este modelo, se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.7)$$

donde q_t es la cantidad de metal adsorbido (mg g^{-1}) en un tiempo t ; q_e es la cantidad de metal retenido en el equilibrio (mg g^{-1}), t es el tiempo (hora) del proceso de adsorción y k_2 es la constante de la velocidad de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{hora}^{-1}$).

La constante se calculó del intercepto de la gráfica de t/q_t versus t y sirvió para calcular la velocidad inicial (h) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5.8)$$

• **Modelo de difusión intraparticular.** Con base en la teoría de Weber y Morris [36], según la cual el mecanismo de adsorción depende tanto de las características físicas y químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa.



Se sabe que un proceso de adsorción puede ocurrir básicamente en tres etapas:

- Transporte del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido hacia la superficie exterior del adsorbente.
- Transporte del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente, denominada también difusión intraparticular.
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente (etapa no limitante).

De acuerdo al modelo de Weber y Morris, el coeficiente de difusión intraparticular k_{di} está dado por la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{di} t^{0,5} \quad q_t = k_{di} t^{0,5} \quad (5.9)$$

donde q_t es la cantidad de metal adsorbido por gramo de carbón activado ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$) en un tiempo t , que es el tiempo de adsorción (hora) y k_{di} es la constante del modelo de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0,5}$).

F. RESULTADOS

f.1. Caracterización fisico-química de la pepa de níspero

Los resultados de las caracterizaciones fisico-químicas de la pepa de níspero realizadas en este trabajo, se presentarán y se complementarán con los resultados obtenidos en nuestros trabajos anteriores; como se indicó anteriormente.

f.1.1 Grupos ácidos y básicos de la pepa de níspero por el método de titulación Bohem

En la Tabla f.1 se muestran la cantidad de grupos ácidos y básicos para la pepa de níspero, obtenidos por valoración.

Tabla f.1
Grupos ácidos y básicos en la pepa de níspero.

Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)	Grupos básicos (mmol g ⁻¹)
0,041	0,038

f.1.2 Componentes químicos de la pepa de níspero

En la Tabla f.2 se muestran los contenidos de α -celulosa, lignina, pentosanos de la pepa de níspero determinados en este trabajo, y la información se complementa con el contenido de cenizas determinado en nuestro trabajo anterior.

Tabla f.2
Contenidos de α -celulosa, lignina, pentosanos y cenizas (%).

Biosorbente (especie)	α - celulosa	lignina	pentosanos	cenizas
<i>Mespillus communis</i>	43,56	25,17	28,35	0,46*

*Tomado de DELGADILLO, G. Tesis par optar el grado de Magíster, 2011.



f.2 Ensayos de adsorción

f.2.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio

Los resultados de los ensayos para la determinación del tiempo necesario para la adsorción, realizados para cada adsorbato, expresados como % de adsorción, se presentan en la figura f.1.

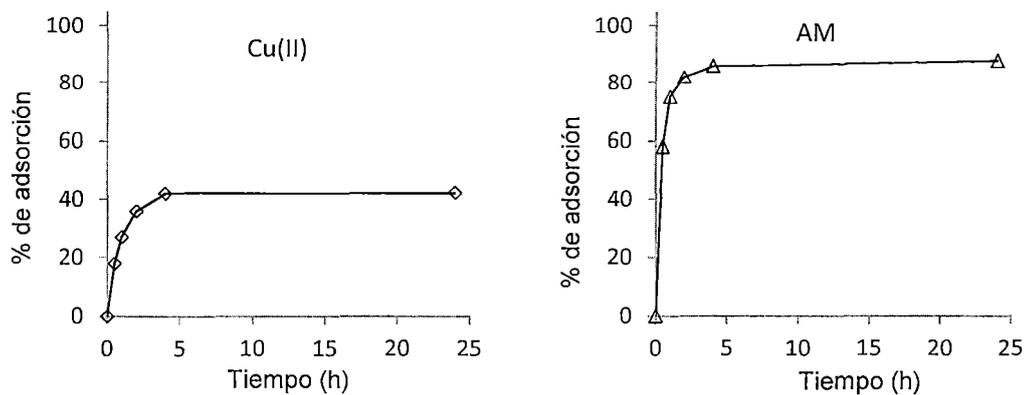


Figura f.1. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de Cu (II) y AM sobre el biosorbente. Condiciones de ensayo: 1 g de biosorbente, $[C_0]_{\text{Cu(II) y AM}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, pH de la solución = 5,0 y 7,0 respectivamente y velocidad de agitación = 400 RPM.

f.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción

En la figura f.2 se muestran los resultados de los ensayos para la determinación de la influencia del pH en la capacidad de adsorción de cada adsorbato.

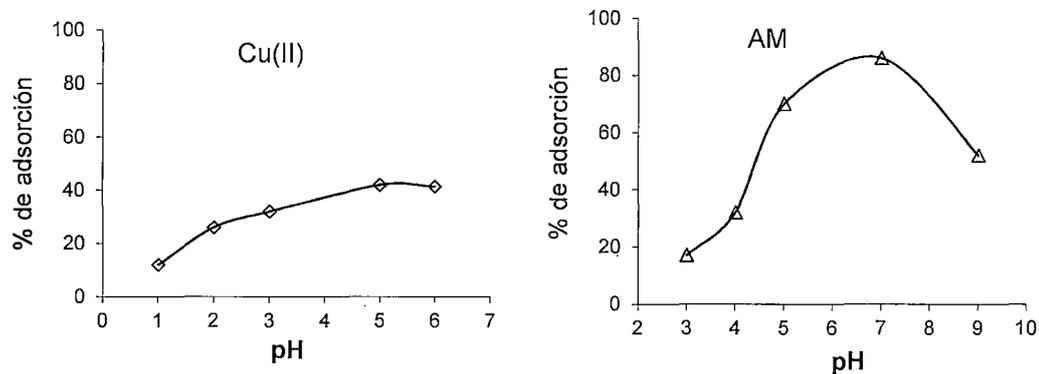


Figura f.2. Influencia del pH en la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente. Condiciones de ensayo: 1 g de biosorbente . $[C_0]_{\text{Cu(II) y AM}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 4 h.

f.2.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción

Los resultados de los ensayos de adsorción para determinar la relación masa del CA/volumen de solución óptima se exhiben en la figura f.3.

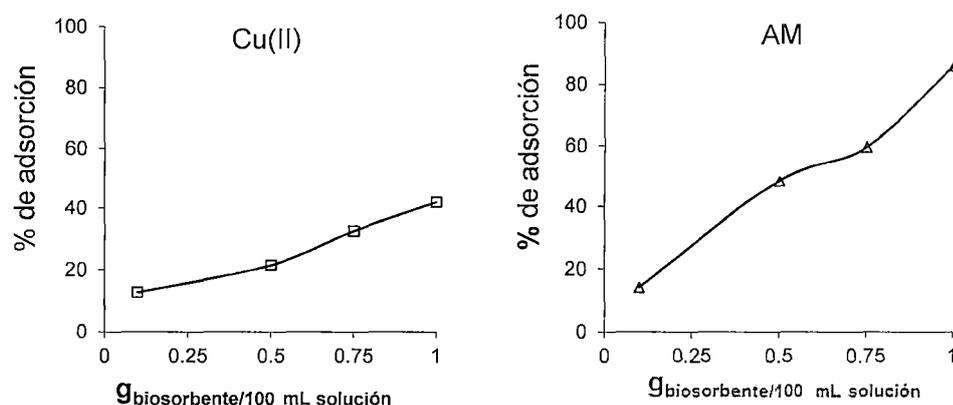


Figura f.3. Influencia de la relación masa de adsorbente/volumen de solución en la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente. Condiciones de ensayo: $[C_0]_{\text{Cu(II)}} \text{ y } \text{AM} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 4 h, pH de la solución 5,0 y 7,0, respectivamente.

f.3 Modelamiento cinético de los datos experimentales

Los resultados de los ensayos de adsorción para determinar la cinética del proceso de adsorción de los adsorbatos se muestran en la Figura f.4.

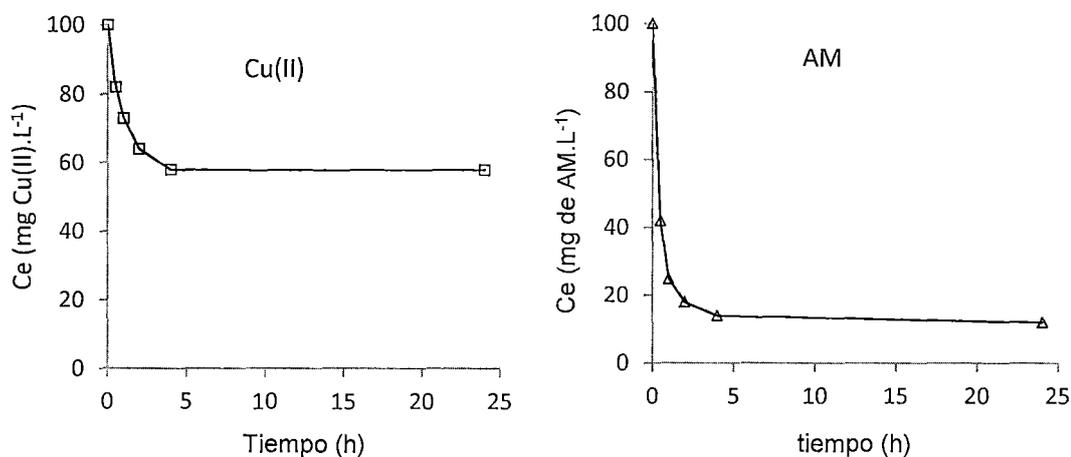


Figura f.4. Cinéticas de la remoción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente. Condiciones de ensayo: 1 g de biosorbente, $[C_0]_{\text{Cu(II)}} \text{ y } \text{AM} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 4 h y pH de la solución = 5,0 y 7,0, respectivamente.

- **Modelo de pseudo primer orden:** En la figura f.5 se representan los datos cinéticos de adsorción de los iones, mediante la ecuación linealizada de pseudo primer orden, de cuya pendiente e intercepto se calcularon las constantes que se muestran en la Tabla f.5.

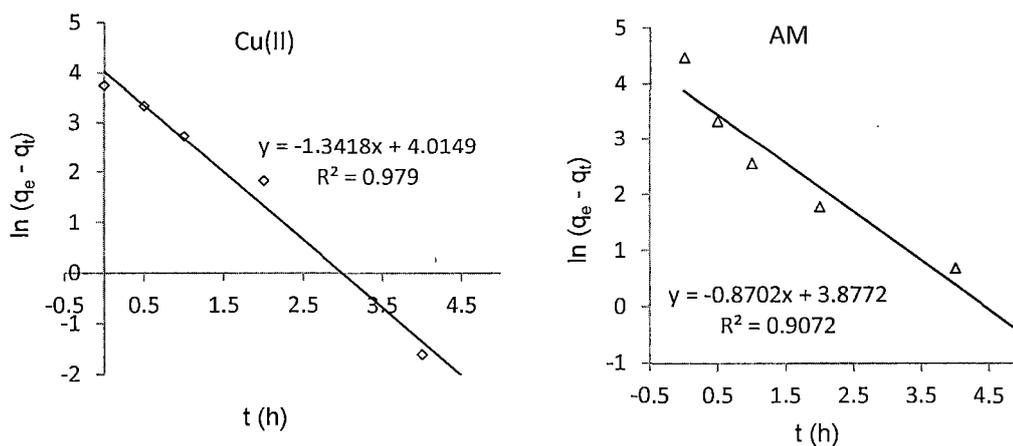


Figura f.5. Correlación de los datos cinéticos experimentales de la adsorción de Cu(II), y AM sobre el biosorbente con el modelo de pseudo primer orden.

Tabla f.3

Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

Adsorbato	k_{ad} (hora ⁻¹)	$q_e(\text{exp})$ (mg g ⁻¹)	$q_e(\text{cal})$ (mg g ⁻¹)	R ²
Cu(II)	1,342	42	55,42	0,979
AM	0,8702	86	48,29	0,9072

- **Modelo de pseudo segundo orden:** La representación de la correlación de los datos cinéticos de adsorción de los iones, mediante la ecuación linealizada de pseudo segundo orden se muestra en la figura f.6. En la Tabla f.4 se muestran los valores de las constantes.

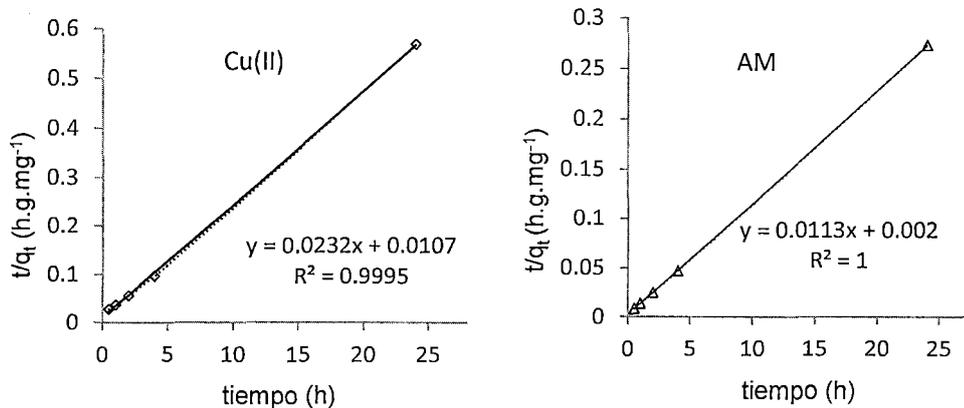


Figura f.6. Correlación de los datos cinéticos experimentales de la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente con el modelo de pseudo segundo orden.

Tabla f.4

Constantes del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

Adsorbato	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$)	$q_e(\text{exp})$ (mg g^{-1})	$q_e(\text{cal})$ (mg g^{-1})	t ($\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$)	R^2
Cu(II)	0,012	86,0	88,5	769,5	0,9995
AM	0,27	42,0	43,103	96,09	1

- **Modelo de difusión intraparticular:** En las Figuras f.7 y f.8 se muestran las gráficas de la ecuación de difusión intraparticular para el proceso de adsorción de los adsorbatos sobre el CA, y en la Tabla f.5 los valores de las constantes.

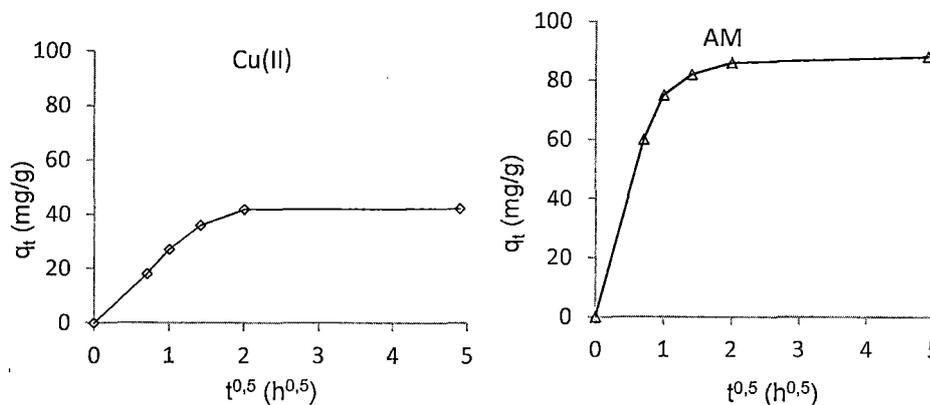


Figura f.7 Cinéticas de la adsorción de adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente de acuerdo al modelo de difusión intraparticular.

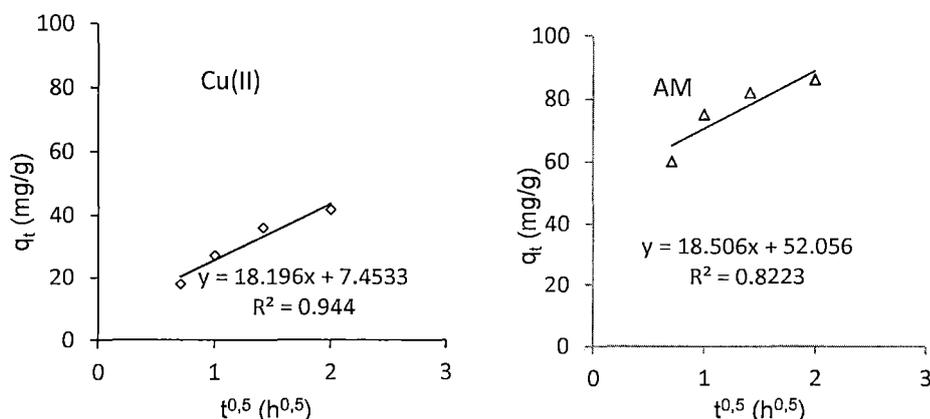


Figura f.8. Cinéticas de la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente de acuerdo al modelo de difusión intraparticular (2^{da} porción).

Tabla f.5

Constantes del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

Adsorbatos	$k_{t,i,i}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{0,5}$)	R^2
Cu(II)	18,196	0,944
AM	18,506	0,8223

f.4. Isotermas de adsorción de los adsorbatos con el biosorbente

En la figura 6.9 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas con diferentes valores de C_0 de Cu(II) y de AM.

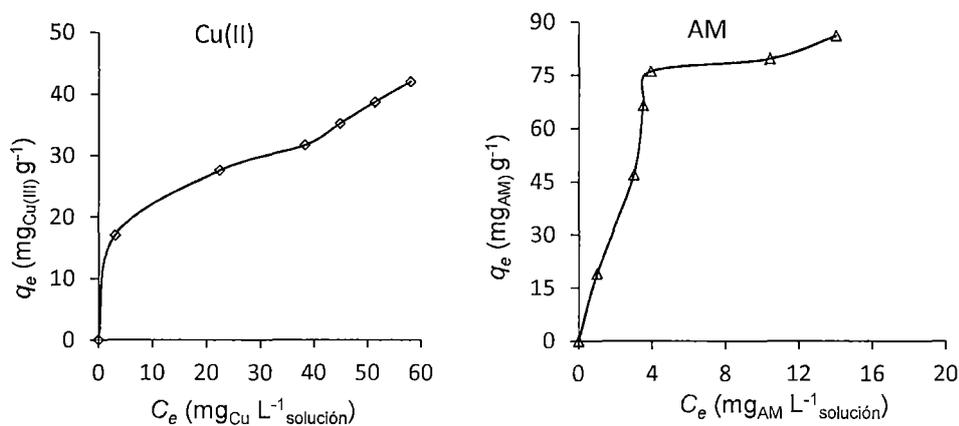


Figura f.9. Isotermas de adsorción de de Cu(II) y AM sobre el biosorbente. Condiciones de ensayo: 1 g de biosorbente, velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 4 horas y pH de la solución = 5 y 7, respectivamente.

f.4.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas

Las correlaciones de los datos experimentales de adsorción de los adsorbatos sobre el CA, con los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en las figuras f.10.

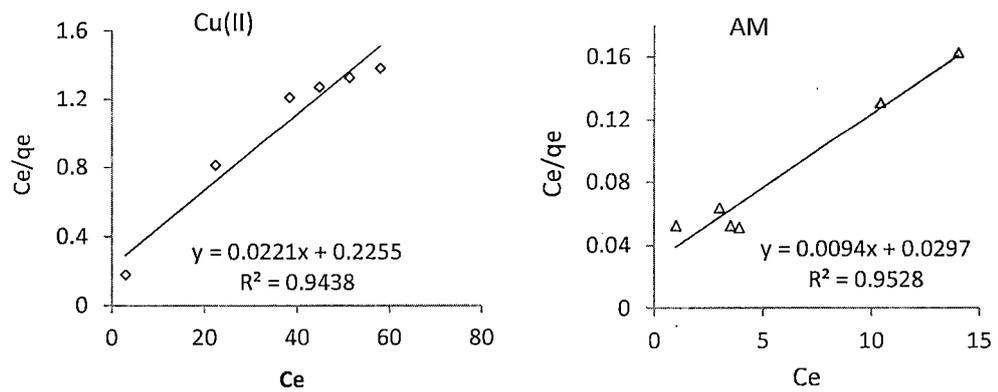


Figura f.10 Isotermas de Langmuir, para la adsorción de de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

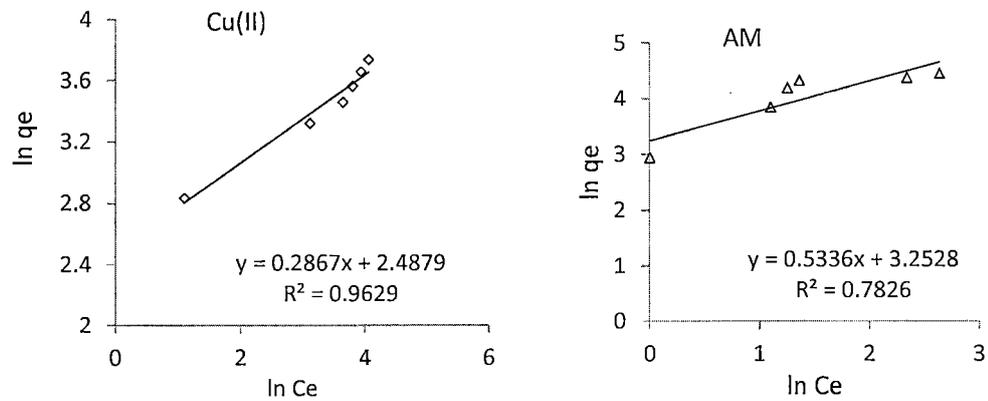


Figura f.11 Isotermas de Freundlich, para la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

Los resultados de los cálculos de las constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla f.6.

Tabla f.6

Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente

ISOTERMAS	Cu(II)	AM
Langmuir		
b (L mg ⁻¹)	0,098	0,316
q _m (mg g ⁻¹)	45,25	106,38
R ²	0,9438	0,9528
Freundlich		
n	3,49	1,874
K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	12,04	25,86
q _{calc} (mg g ⁻¹)	38,54	105,74
R ²	0,9629	0,7826

G. DISCUSIÓN

g.1 Caracterización fisico-química de la pepa de níspero

g.1.1 Grupos ácidos y básicos de la pepa de níspero.

En la Tabla f.1 figura la cantidad de grupos ácidos y básicos para la pepa de níspero, en la cual se aprecia que el contenido de grupos ácidos es ligeramente superior al de los grupos básicos. El contenido de grupos ácidos podría sustentarse en la presencia del grupo $-OH$ de fenol que se evidencia en el espectro FT-IR (figura j.1 del apéndice) mediante una señal intensa alrededor de 3416 cm^{-1} . Por otro lado los grupos básicos se hacen evidentes con los picos a 1734 y 1624 cm^{-1} que corresponden al grupo $C=O$ de lactonas y quinonas respectivamente. Estas bandas también se encontraron en otros materiales lignocelulósicos como madera de palma aceitera [45] y semilla de mango [46].

Aunque en este trabajo no se tomó un espectro FT-IR de la pepa de níspero luego del tratamiento con $NaOH$ (biosorbente); es probable que el espectro de este último sería muy similar al de la pepa de níspero observado en la figura i.1, pero con las señales $-OH$ y $C=O$ de menor intensidad. Esto indicaría que disminuyen los compuestos fenólicos, lactonas y quinonas por la eliminación de los taninos de la pepa de níspero debido al tratamiento con $NaOH$. Resultados que fueron observados por Ofomaja, y Naidoo, 2011, quienes activaron químicamente conos de pino con $NaOH$ para obtener un biosorbente [47].

g.1.2 Componentes químicos de la pepa de níspero

En la Tabla d.2 se muestran los contenidos de α -celulosa, lignina, pentosanos y de cenizas de la pepa de níspero, donde se observa un % de α -celulosa ($> 40\%$), intermedio contenido de lignina y pentosanos ($< 30\%$) y un mínimo contenido de ceniza ($< 1\%$). Estos resultados que concuerdan con el análisis termogravimétrico realizado al precursor en nuestros trabajos previos [40], en el que se evidenciaron presencia se estos componentes: celulosa, lignina y hemicelulosa.



Estos resultados fueron comparables a los obtenidos para otros biosorbentes como cáscara de coco y madera dura, respecto al contenido de α -celulosa, y respecto al contenido de cenizas fueron diferentes ($> 1\%$). Por otro lado, los contenidos de lignina y pentosanos de la pepa de níspero fueron muy similares a aquéllos de la pepa de aceituna [19]. Según esta referencia, estos componentes químicos tendrían influencia en la capacidad de adsorción de los biosorbentes. Particularmente la celulosa puede conferir estabilidad a estos residuos, no obstante, la lignina y la hemicelulosa en general muestran un mayor contenido de sitios ácidos; que en el proceso de adsorción son indispensables para la remoción de especies catiónicas mediante intercambio iónico. Rosas Castor, 2012, reporta que en estudios anteriores; residuos como paja de avena, paja de sorgo y Agave salmiana, la hemicelulosa y la lignina contribuyeron en mayor proporción que la celulosa a la adsorción del Cr (III) y que la celulosa presentó una limitada capacidad de adsorción de AM (0.141 mg g^{-1}) [1].

Adicionalmente, Martín, 2008, reportó que en estudios anteriores el tratamiento de residuos lignocelulósicos con NaOH afectó positivamente la capacidad de biosorción de Pb(II) y Cu(II). Esto se justifica por el aumento de la capacidad de adsorción por la extracción por parte del hidróxido sódico de las hemicelulosas, de modo que se consigue residuos con una mayor proporción de lignina, que parece ser un mejor biosorbente de metales pesados [6].

g.2 Ensayos de adsorción

g.2.1 Establecimiento del tiempo de equilibrio

Los resultados de los ensayos para la determinación del tiempo necesario para la adsorción, realizados para cada adsorbato, se presentan en la figura f.1; en la se puede observar que la adsorción de los adsorbatos Cu(II) y AM alcanzan el equilibrio en 4 horas, en ambos casos. Sin embargo, el biosorbente removió con rapidez una apreciable cantidad de adsorbatos en las primeras 2 horas de contacto, luego de las cuales el proceso se desaceleró con una evidente reducción de las



cantidades adsorbidas y tendencia al equilibrio.

La evidencia de que el proceso de adsorción para el Cu(II) es relativamente rápido, fue reportado por Singha y Das, 2013, cuando investigaron la capacidad de adsorción de la cáscara de coco sobre Cu(II), proceso que alcanzó el equilibrio en 3 horas [48]. En el caso de azul de metileno, Ramos, 2010, reportó que el proceso de biosorción con este adsorbato sobre borra de café, ocurre rápidamente (en los primeros 60 minutos) con una clara tendencia al equilibrio alrededor de 3 horas pues la cantidad de colorante retenido no cambia significativamente alcanzando un % de remoción > mayor a 98 [5].

La tasa apreciable de remoción de los adsorbatos en los primeros 60 minutos, sugiere que en estados iniciales del proceso de biosorción hay un mayor número de sitios vacantes disponibles sobre el biosorbente y ocurre una primera biosorción en la superficie. Luego éstos sitios tienden a decrecer y ocurre la segunda biosorción a niveles de los poros, hasta que se alcanza el equilibrio, al cabo del cual ocurre una saturación de los mismos. A medida que aumenta el tiempo hay una mayor acumulación de los adsorbatos en los sitios disponibles, hasta que se logra una saturación en el equilibrio.

g.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción

En la figura f.2 se observa la influencia del pH en la capacidad del biosorbente sobre la adsorción de cada adsorbato.

La adsorción de iones metálicos está muy ligada a la química superficial del biosorbente y a la especiación de los adsorbatos; por ello el estudio del efecto del pH sobre este proceso tiene mucha importancia. La naturaleza anfótera de la superficie del biosorbente se evidencia por la presencia tanto de grupos ácidos como básicos en la Tabla 6.1. Por esta razón valores de pH de la solución abajo de 5, posiblemente favorezca la reacción entre el agua y la superficie del biosorbente liberando iones OH⁻ y así el biosorbente adquirirá carga positiva (ácido). Lo opuesto

ocurriría a pH de la solución arriba de 5 y el biosorbente adquirirá carga negativa (básico).

En la figura f.2, izquierda, se advierte bajos porcentajes de adsorción de Cu(II) para pH de 1 a 3. Luego, aumenta con el incremento del pH hasta un valor límite a un pH igual 5. A bajos valores de pH, hay una competencia de los iones H^+ con los iones Cu(II) por los sitios del biosorbente; así se inhibe la adsorción del ion metálico. Luego, a medida que el pH se incrementa, los iones H^+ de la superficie del biosorbente son reemplazados por iones OH^- , de esa manera aumenta su carga superficial negativa la que favorece la adsorción de cationes. Esto último produce el aumento de la remoción de Cu(II) por el biosorbente.

La disminución de la adsorción de Cu(II) cuando el pH tiende a valores de pH neutro, indicaría que ocurre un desarrollo del acomplejamiento de Cu(II) acuoso y su consecuente precipitación; con una tendencia a la acumulación de productos insolubles de este ion y su deterioro en la superficie del biosorbente. Singha y Das, 2013, mediante conos de pino tratados con NaOH, observaron una tendencia similar para la adsorción de Cu(II): disminución del porcentaje de adsorción cuando el pH tiende a 7 [48].

Por otro lado; también es importante tener en cuenta que el pH de la solución de colorantes contribuye al proceso de biosorción básicamente por la influencia en los sitios superficiales del biosorbente y por la naturaleza del colorante. En la figura 6.2 derecha, se observa que la adsorción de AM presenta valores muy bajos y permanece sin considerable variabilidad a pH de 6 a 7, obteniéndose un máximo a este último valor; luego del cual la adsorción tiende a disminuir ligeramente. Estos resultados indican que un entorno ligeramente ácido favorece la adsorción de este colorante y un entorno básico no lo favorece.

Para explicar esta tendencia se debe considerar los sitios activos y la química del soluto en solución. La baja retención del AM (colorante catiónico) en condiciones muy ácidas, puede originarse por que compite con el exceso de hidrogeniones, por los sitios ácidos, y probablemente

la superficie del biosorbente sea positiva a esos pH muy bajos. Al incrementarse el pH, la superficie del biosorbente se hace predominantemente negativa, incrementando la atracción electrostática entre la superficie y el colorante catiónico. Sin embargo, la disminución de la adsorción a pH básico puede asociarse a que la estabilidad estructural de la molécula de AM en solución acuosa se ve comprometida a valores de pH alcalinos: probablemente, los iones hidroxilo inducen la degradación como nucleófilos atacando los átomos de nitrógeno del grupo amino tal como lo reporta Rosas Castor, 2012 [1] quien menciona que otros estudios reportaron escisiones en la estructura para pH mayor o igual a 9.5.

De la influencia del pH en los procesos de adsorción de ambos biosorbentes, se puede deducir que los mecanismos de intercambio iónico, están implicados en la biosorción.

g.2.3 Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción

En la figura f.3 se puede advertir que el aumento de la masa del biosorbente provoca un incremento del porcentaje de adsorción del Cu(II) y AM, hasta alcanzar un valor máximo a 1 g de biosorbente/100 mL de solución o 10 g/L y probablemente luego de este valor tiende a seguir en aumento hasta una dosis donde ocurre la saturación que ya no favorece el proceso adsorptivo, porque usualmente la suspensión biosorbente-solución se hace muy densa para una agitación óptima.

Ese incremento de la adsorción en un primer momento, se debe al aumento de la superficie del biosorbente con sitios activos disponibles para la retención de los adsorbatos, entonces con 1,0 g de biosorbente se logró remover 42,0 % de Cu(II) y 86,0 % de AM. Nuhoglu y Oguzb, 2003, observaron esta misma tendencia cuando removieron Cu(II) con biomasa de *Thuja orientalis*, usando de 2 a 4 g de biosorbente por litro de solución; obtuvieron la máxima capacidad de remoción con la dosis máxima[49]. Por otro lado Ramos, 2010, reportó la misma tendencia en la

adsorción de AM usando borra de café; con dosis de 0,25 a 1 g de biosorbente logró la remoción de 91,99 a 98,77 % de AM a partir de 100 ppm de concentración inicial [5].

g.3 Modelamiento cinético de los datos experimentales

La disminución de la concentración de los iones Cu(II) y AM en la solución, con el tiempo del proceso de adsorción se muestra en la figura f.4. Es notorio que la concentración de los iones en la solución disminuye rápidamente en las primeras 2 horas y alcanza su valor mínimo en un tiempo de 4 horas. Las concentraciones en el equilibrio fueron de 42% y 86% para el Cu(II) y AM, respectivamente. Para una mejor comprensión de los mecanismos que están involucrados en los procesos de adsorción, se modelaron estos datos cinéticos.

- **Modelo de pseudo primer orden:** En la figura f.5 se aprecia la representación de los datos cinéticos de adsorción de los adsorbatos Cu(II) y AM, a través de ecuación linealizada de pseudo primer orden, y las respectivas constantes en la Tabla f.3. Los valores de R^2 , 0,979 para Cu(II) y 0,9072 para AM indican que el proceso de adsorción del primero se ajusta mejor al modelo, pues el valor de R^2 se acerca a la unidad. Por otro lado, el valor del q_e calculado 55,42 mg.g⁻¹ es relativamente cercano al q_e experimental 42 mg.g⁻¹ y el valor de la K_{ad} que es igual a 1,342 h⁻¹ guarda relación con la velocidad del proceso. Estos resultados, sustentan que el proceso de adsorción de Cu(II) con el biosorbente, sigue el modelo cinético de pseudo primer orden, propuesto para la adsorción física de adsorbatos sobre materiales microporosos en fase líquida. Precisamente, el menor porcentaje de adsorción para este metal respecto al AM, probablemente se debe a que el biosorbente tiene una microporosidad incipiente como se deduce de la fotografía SEM de la pepa de níspero (figura A.2) [40]. Por otro lado, es posible que los procesos de adsorción involucren en alguna extensión mecanismos combinados y diferentes para cada adsorbato.

Respecto a la morfología del biosorbente, cabe señalar que en este trabajo no se tomó la fotografía SEM de éste; en la figura A.2 del Anexo se observan las fotografías SEM de la pepa de níspero, en

la que se observa que posee macroporos con un tamaño aproximado de $2,15 \mu\text{m}$ (21500 \AA). Sin embargo; el tratamiento con NaOH probablemente haya propiciado la generación de porosidad, como lo demostraron Ofomaja y Naidoo, 2011, quienes midieron el área superficial de conos de pino y del biosorbente activado químicamente con NaOH obteniendo valores de S_{BET} de 4,39 y $63,15 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Estos autores además observaron que la K_{ad} tuvo una relación lineal con la concentración inicial de Cu(II), de aquí propusieron que la difusión de estos iones a través de la película de líquido a la superficie de las partículas del biosorbente controla el proceso de adsorción en estados iniciales [47].

• **Modelo de pseudo segundo orden:** En la Tabla f.6 se observan las constantes de la ecuación linealizada de pseudo segundo orden, luego de la gráfica de los datos cinéticos de adsorción de los adsorbatos. En este caso el valor de R^2 es 1 para el AM y para el Cu(II) muy cercano a la unidad (0,9995), indicando que hay un mayor ajuste de los datos para AM. Los valores de q_e experimental y q_e calculado son muy cercanos y asimismo; las velocidades iniciales de los procesos de adsorción h , tienen valores elevados confirmando que ocurren rápidamente en ambos casos. Así, se encontró que en la cinética de biosorción predomina un comportamiento según el modelo de pseudo-segundo orden para el colorante catiónico AM y el Cu(II) sobre el modelo de pseudo-primer orden ($R^2= 0,9072-0,979$), respectivamente.

Respecto a los resultados anteriores, Singha y Das, 2013, de la revisión de la adsorción de Cu(II) sobre biosorbentes, concluyeron; que los datos cinéticos de este proceso se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden [48]. Por otro lado, resultados similares a los de la presente investigación reportaron Ramos, 2010, cuando adsorbieron AM sobre borra de café [5]. Los resultados sugieren que el paso limitante del proceso de adsorción puede ser la quimisorción; modelo que involucra el intercambio de electrones entre los cationes MB y los grupos funcionales de la superficie de la biomasa, como menciona Mitrogiannis *et al.*, 2015, en su estudio de

biosorción de azul de metileno sobre biomasa de *Arthrospira platensis* [50]. Aunque también podría ocurrir un mejor ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden debido a la formación de varias capas del colorante sobre la superficie del biosorbente.

• **Modelo de difusión intraparticular:** En la Tabla f.5 se observan los valores de las constantes de la ecuación de difusión intraparticular para el proceso de biosorción de los adsorbatos. En este caso, los valores de R^2 se alejan de la unidad, 0,944 para el Cu(II) y 0,8223 para el AM. Estos resultados indican que el modelo de difusión intraparticular no contribuye a la adsorción de AM, es decir; no involucra el transporte de masa. Sin embargo; podría tener alguna contribución en la adsorción de Cu(II), caracterizada por la difusión interna en la cual los iones penetran dentro de la estructura porosa del biosorbente, lo que se deduce del análisis de la gráfica de la segunda porción lineal de la ecuación.

Por lo tanto; los procesos de biosorción de Cu(II) y AM se ven gobernados por una quimisorción, por el mejor ajuste que tuvieron los datos cinéticos con el modelo de pseudo segundo orden y; por el intercambio iónico. Este último mecanismo juega un papel importante en la adsorción del Cu(II) y en la adsorción e AM por ser un colorante catiónico, que se deduce de la influencia del pH en los procesos de adsorción. Además, el proceso de biosorción del Cu(II) tiene la contribución de la fisisorción y algún aporte de la difusión intraparticular o transporte de masa.

7.4 Isotermas de adsorción de los adsorbatos con el biosorbente

En la figura f.8 (izquierda) se observa la isoterma de adsorción de Cu(II), que corresponde al modelo de Freundlich, que asume que la biosorción se produce en multicapas sobre la superficie heterogénea del biosorbente, con sitios de adsorción adsorbato-adsorbente con la misma energía pero independientes unas de otras.

Por otro lado, se puede observar en la figura f.8 (derecha) la isoterma de adsorción del AM, que corresponde aproximadamente al tipo Langmuir indicando que el proceso de adsorción se

lleva a cabo en centros activos energéticamente equivalentes, formando una monocapa y en donde la energía de adsorción es constante en toda la superficie.

g.4.1 Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas

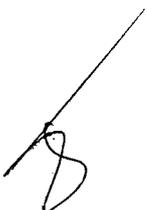
El equilibrio del proceso de biosorción para el ion Cu(II) se ajusta mejor al modelo de Freundlich ($R^2= 0,9629$) que al modelo de Langmuir ($R^2= 0,9629$); y para el colorante AM, se ajusta aproximadamente al modelo de Langmuir ($R^2= 0.9528$) que al modelo de Freundlich ($R^2= 0,7811$). En el primer caso predomina el proceso de biosorción en multicapa sobre superficies heterogéneas con sitios de adsorción energéticamente no equivalentes y; similares interacciones metal- biosorbente agrupadas en pequeñas áreas. En el segundo caso predomina el proceso de cobertura de monocapa; y los parámetros de equilibrio sugieren una buena capacidad y afinidad del biosorbente por las moléculas de AM en solución y se obtuvo un q_{max} de 38,54 mg/g.

Singha y Das, 2013, de la revisión de la adsorción de Cu(II) sobre biosorbentes, concluyeron que la isoterma de Freundlich fue más aplicable que otros modelos [48] y Ramos, 2010, determinó que la adsorción de AM sobre borra de café, se ajustó mejor al modelo de Langmuir [5]. Sin embargo; Mitrogiannis *et al.*, 2015, en su estudio de biosorción de AM sobre biomasa de *Arthrospira platensis* encontró que los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich a todas las temperaturas estudiadas, ajustaron bien los datos experimentales del equilibrio, lo que indica que la biosorción de AM es un proceso complejo, que involucra más de un mecanismo. Los grupos carboxilo de la superficie de la biomasa contribuyeron a la quimisorción del AM [50].



g.5. Conclusiones

- El biosorbente de pepa de níspero tratado previamente con NaOH 0,1 N tuvo buena capacidad de adsorción sobre el ion Cu(II) y AM, presentando una mayor capacidad para el segundo: se logró remover 42% de Cu(II) y 86% de AM a partir de una solución de 100 mg .L⁻¹. En esta capacidad tuvo influencia el tratamiento previo.
- La capacidad de adsorción se vio afectada por las características físicas y químicas del biosorbente, aparentemente macroporoso con cenizas y mayor cantidad de grupos ácidos que básicos; 0,041 y 0,038 mmol g⁻¹, respectivamente. Además, la macroporosidad y el contenido de lignina y pentosanos probablemente favorecieron la mayor capacidad de adsorción de AM frente al Cu(II).
- Del análisis de componentes químicos de la pepa de níspero, se obtuvieron valores: α -celulosa (> 40%), intermedio contenido de lignina y pentosanos (< 30%) y un mínimo contenido de ceniza (< 1%); los mismos que tuvieron influencia en la capacidad de adsorción del biosorbente: en especial la lignina y pentosanos en general presentan un mayor contenido de sitios ácidos; los que son indispensables para la remoción de especies catiónicas mediante intercambio iónico.
- El proceso de adsorción de los adsorbatos Cu(II) y AM es muy rápido y la mayor cantidad se adsorbe en 2 horas, lográndose el equilibrio en 4 horas.
- El pH tiene una influencia importante en el proceso de adsorción, valores bajos no favorecen la adsorción, sobre todo del AM. Los valores más altos de adsorción se obtuvieron a un pH de 5,0 para Cu(II) y a pH de 7,0 para el AM, y la adsorción tendía a disminuir cuando el pH se acercaba a la neutralidad para el caso del Cu(II) y cuando el pH tendía a ser básico para el AM. De acuerdo al análisis, el proceso de biosorción ocurre probablemente por un mecanismo de intercambio iónico.



El incremento de la masa de biosorbente provoca un aumento del porcentaje de adsorción de los adsorbatos Cu(II) y AM, hasta alcanzar un valor a 1 g de biosorbente/100 mL de solución o 10 g por L y luego de este valor probablemente siga aumentando.

- El mejor ajuste que tuvieron los datos cinéticos con el modelo de pseudo segundo orden indica que los procesos de biosorción de Cu(II) y AM obedecen a un mecanismo de quimisorción y e intercambio iónico, por la influencia del pH. Además, en el proceso de biosorción del Cu(II) contribuye la fisisorción y la difusión intraparticular o transporte de masa.
- Los datos experimentales de adsorción del AM, tuvieron una buena correlación con el modelo de Langmuir, indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos energéticamente equivalentes, formando una monocapa. La capacidad máxima de adsorción del biosorbente sobre el AM fue de $106,38 \text{ mg.g}^{-1}$ de biosorbente. En el caso del Cu(II) los datos de adsorción se correlacionaron mejor con la isoterma de Freundlich sugiriendo el predominio de biosorción en multicapa sobre superficies con sitios de adsorción energéticamente no equivalentes y la capacidad máxima de adsorción fue de $38,54 \text{ mg.g}^{-1}$ de biosorbente.



H. REFERENCIALES

- [1] ROSAS CASTOR, J. M. Aplicación de Residuos Agrícolas para el Tratamiento de Agua Contaminada con Colorantes. Tesis para obtener el Grado de Magister en Ciencias con orientación a Productos Sustentables de la Universidad Autónoma de Nuevo León, México. 2012.
- [2] Contaminación con Metales Pesados - Ministerio de Salud – Obtenido: 30/03/13.
www.minsa.gob.pe/portada/est_san/cmposq.htm
- [3] SALAS, D., MARZAL, N., CÓRDOVA, V., RODRIGUEZ, D. Estudio preliminar de adsorción de iones hierro con carbón activado de cascarón de coco. TECNOLOGÍA QUÍMICA: 2010, Vol. XXX (2).
- [4] ARECO, M. del M. Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Tesis para optar el grado de Doctor en el área de Ciencias Biológicas de la Universidad de Buenos Aires, Argentina: 2011.
- [5] RAMOS. J. M. Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café. Tesis para optar el grado de Magister en el área de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia: 2010.
- [6] MARTÍN, M. A. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Granada, España: 2008.
- [7] DISEÑO DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ESTIRENO MEDIANTE ADSORCIÓN AL...
(Obtenido en Marzo 2006).
Disponible en: <http://www.tdr.cesca.es/>
- [8] DROGUETT, S. E. Elementos de Catálisis Heterogénea. Monografía N° 26. Washington D.C. Secretaría General de la O.E.A. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983.
- [9] GADD, G:M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology: 2009, 84, 13-28.
- [10] RAMOS, K., NAVARRO, A., CHANG, L., MALDONADO, H. Evaluación de nuevos

- biosorbentes para la remoción de cadmio (II): Estructura vs capacidad de adsorción. Revista de la Sociedad Química del Perú: 2004, 70 (3), 136-146.
- [11] AGUAYO-VILLARREAL, I.A. *et al.* Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya Illinoensis*) using batch and continuous systems. Industrial Crops and Products: 2013, 48, 89-97.
- [12] VALDMAN, E., LEITE, S.G.F. Biosorption of Cd, Zn and by Sargassum sp. Waste biomass. Bioprocess Engineering: 2000, 22, 171-173.
- [13] VOLESKY, B. AND HOLANT, Z. R. Biosorption of Heavy Metals. Biotechnol Prog.: 1995, 11, 235-250.
- [14] AGOUBORDE, L. Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Tesis para optar el Grado de Magíster en Ciencias de Recursos Naturales de la Universidad de la Frontera de Temuco-Chile, 2008.
- [15] VOLESKY, B. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Ratón, USA, 396,1995.
- [16] AGUAYO-VILLARREALA, I.A. *et al.* Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoensis*) using batch and continuous systems. Industrial Crops and Products: 2013, 48, 89– 97.
- [17] MOHD, R. *et al.* Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of Hazardous Materials: 2010,177, 70–80.
- [18] JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J.B., FELBY, C. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. Biofuels Bioprod. Biorefin: 2007, 1, 119–134.
- [19] TRAN, V. S. *et al.* (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. Bioresource Technology: 2015, 182, 353–363.
- [20] XI, Z., CHEN, B. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. J. Environ. Sci.: 2014, 26, 737–748.
- [21] CHEN, B., YUAN, M., LIU, H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. J. Hazard. Mater: 2011, 188, 436–442.
- [22] MOHAMMAD, S.G. Biosorption of pesticide onto a low cost carbon produced from apricot stone (*Prunus armeniaca*): equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J. Appl. Sci. Res:

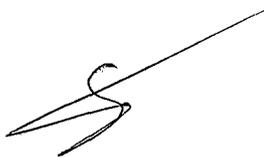


2013, 9, 6459–6469.

- [23] CALERO, M. Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera. AFINIDAD LXVII: 2010, 268-278.
- [24] MOLINA-SABIO, M. and RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, 24, 15-25.
- [25] MARTÍN, J.M. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES. En Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (Ed.). España: Espagrafic, 1990.
- [26] JAGTOYEN, M. and DERBYSHIRE, F. Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. Carbon, 1998, 36(7-8), 1085-1097.
- [27] DO, D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics Vol. 2. London: Imperial College Press, 1998.
- [28] HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal: 1998,70, 115-124.
- [29] LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. J. A. Chem. Soc., 1916, 38(11), 2221-2295.
- [30] AYGÜN, A. *et al.* Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Carbon, 2003, 66, 189-195.
- [31] SOUZA DE MACEDO, J *et al.* Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298, 515-522.
- [32] GIRALDO, L.; GARCÍA, V. y MORENO, J. C. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. *rev.ing.*, 2008, 27, 7-16.
- [33] **Heavy Metals - Lenntech** - Obtenido: 04/01/13.
www.lenntech.com › ... › Heavy metal removal
- [34] BAIRD, C. Environmental Chemistry. 2nd Ed. W.H. Freeman & Company, New York, 1998. 557p.
- [35] **ESTANDARES AMBIENTALES - Ministerio del Ambiente** - Obtenido: 11/05/13
www.minam.gob.pe/index.php?option=com_content&view...id...
- [36] RODRÍGUEZ REINOSO, F. Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones.
Fecha de consulta: 18/04/ 2006. <<http://www.prof.uniandes.edu.co/>>.



- [37] GARCÍA LOVERA, R. (2001). Caracterización de la Química Superficial de Adsorbentes. En *Publicaciones CYTED*. En V Taller p. 50-59. Fecha de consulta: 23/07/2006.
<<http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted20%librotallerV/III.2%20Rodríguez%20Reinoso.pdf>>.
- [38] DELGADILLO, G. y SUN KOU, M. R. Adsorción de fenol con carbones activados, preparados a partir de pepas de níspero de palo, por activación química. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2009, 75 (1), 64-75.
- [39] DELGADILLO, G. Estudio de la textura de los carbones activados desarrollados a partir de pepas de níspero (*Mespilus germánica*). Presentado en: I Jornadas de Adsorción y Materiales Porosos. Facultad de Ingeniería de la Universidad Los Andes- Colombia, 2009.
- [40] DELGADILLO, G. Preparación –Caracterización de carbones activados a partir de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol. Tesis para optar el Grado de Magíster en Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, 2011.
- [41] DELGADILLO G. Obtención, Caracterización y posibilidades de uso de carbones activados a partir de materia prima novedosa. *Ciencia y Tecnología*, 2008, 10, 32-42.
- [42] HONORATO SALAZAR, J. Amador, HERNÁNDEZ PÉREZ, Jorge. Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla. *Madera y Bosque*, 1998, 4(2), 79-93.
- [43] LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 1898, 24 (4), 1-39.
- [44] HO, Y. Adsorption Characteristics of Zinc-cyanide Complexes by Waste Brewery Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2005, 11 (3), 478-479.
- [45] AHMAD, A.L., LOH, M.M. and AZIZ, J.A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. *Dyes and Pigments*, 2007, 75, 263-272.
- [46] ELIZALDE, M. P. and HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 36, 230-238.
- [47] OFOMAJA, A. E., NAIDOO, E. B. Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone: A kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175, 260– 270.
- [48] SINGHA, B. and DAS, S.K. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and



industrial effluent using natural/agricultural wastes. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 107, 97–106.

- [49] NUHOGLU, Y., OGUZB, E. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*. Process Biochemistry, 2003, 38, 1627-1631.
- [50] MITROGIANNIS, D. *et al.* Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3, 670–680.



I. APÉNDICE

i.1 Rendimiento del biosorbente

El rendimiento del biosorbente se calculó respecto a la masa inicial de la pepa de níspero mediante la ecuación:

$$R(\%) = \left[\frac{W_b}{W_p} \right] \cdot 100 \quad (10.1)$$

donde:

W_b = masa del biosorbente (g)

W_p = masa inicial de la pepa de níspero (g)

Reemplazando en (8.1): Se tuvo:

$$R(\%) = \left[\frac{7,32}{10} \right] \cdot 100 = 73,2$$

De aquí por diferencia se puede calcular el contenido de taninos:

$$10 - 7,32 = 2,68\text{g (6,8\%)}$$

i.2. Curvas de calibración de cobre y azul de metileno

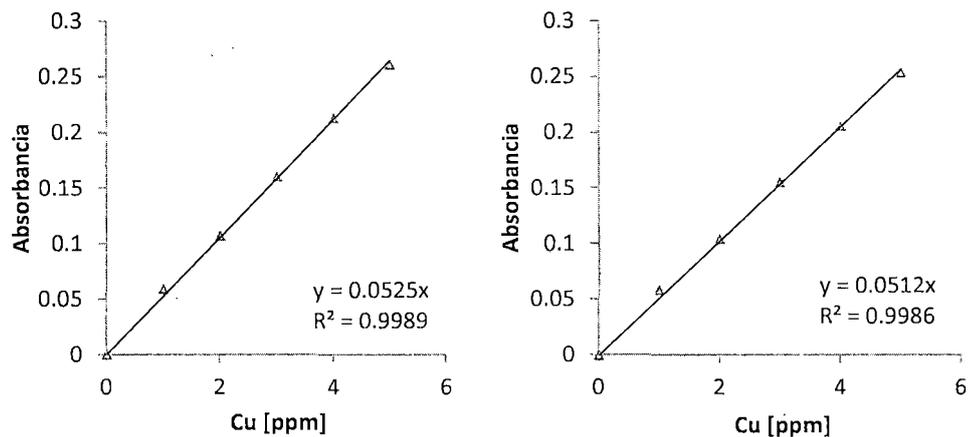


Figura i.1. Curvas de calibración de Cu.

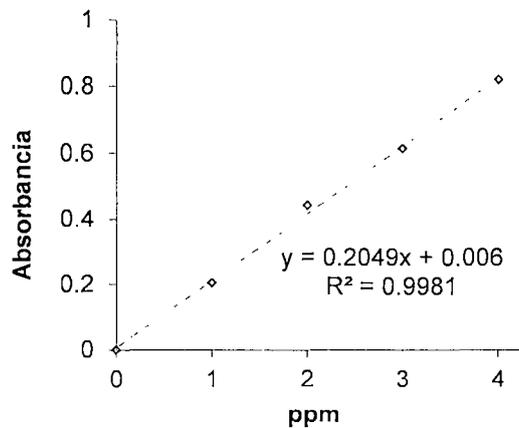


Figura i.2. Curva de calibración de azul de metileno.

i.3 Datos de los ensayos de adsorción

Tabla i.1

Datos de la cinética de los ensayos de determinación del tiempo de equilibrio de biosorción con el biosorbente para el Cu (II) y AM.

Tiempo (h)	C_e ($\text{mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$)	C_e ($\text{mg}_{\text{AM}}\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}_{\text{AM}}\text{L}^{-1}$)
Cu(II)		AM		
0	100	0	100	0
0.5	82	18	42	60
1	73	27	25	75
2	64	36	18	82
4	58	42	14	86
24	57,8	42,2	12	88

$[C_0]_{\text{Cu(II)}} \text{ y }_{\text{AM}} = 100 \text{ mg}_{\text{Cu(II)}}\text{L}^{-1}$, $fD = 50/2$, $V_{\text{solución}} = 100 \text{ mL}$, $\lambda_{\text{Cu}} = 324 \text{ nm}$, y $\lambda_{\text{AM}} = 664 \text{ nm}$

Tabla i.2

Datos de los ensayos de la influencia del pH en la adsorción de Cu(II) y AM por el biosorbente.

pH	Adsorción (%)	pH	Adsorción (%)
Cu		AM	
1	12	3	17
2	26	4	32
3	32	5	70
5	42	7	86
6	41.3	9	75

Condiciones de ensayo: 1 g de biosorbente, $[C_0]_{\text{Cu y AM}} = 100 \text{ ppm}$, velocidad de agitación = 400 RPM, tiempo = 6 h.]

Tabla i.3

Influencia de la relación masa de adsorbente/volumen de solución en la adsorción de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

<i>m</i> biosorbente (g)	Adsorción (%) Cu (II)	Adsorción (%) AM
0.1	12.8	17
0.5	21.6	32
0.75	32.7	70
1	42	86

Condiciones de ensayo: $[C_0]_{\text{Cu(II) y AM}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$, velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 4 h, pH de la solución 5,0 y 7,0, respectivamente.

Tabla i.4

Datos de las Isotermas de adsorción de de Cu(II) y AM sobre el biosorbente.

<i>C_o</i> ($\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>q_e</i> ($\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>C_o</i> ($\text{mg}_{\text{AM}} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\text{mg}_{\text{AM}} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>q_e</i> ($\text{mg}_{\text{AM}} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cu(II)			AM		
0	0	0	0	0	0
20	17	3	20	19	1
50	27,6	22,4	50	47	3
70	31,7	38,3	70	66,5	3,5
80	35,2	44,8	80	76,1	3,9
90	38,7	51,3	90	79,6	10,4
100	42	58	100	86	14

Condiciones de ensayo: velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 4 h, pH de la solución 5,0 y 7,0, respectivamente.

J. ANEXOS

j.1 Características físico-químicas de la pepa de níspero

Tabla j.1

Análisis próximo de la pepa de níspero [38, 40]

Muestra	Análisis próximo (% en peso)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Precursor	2,93	81,33	0,46	15,28

Tabla j.2

Análisis químico global de la pepa de níspero [38, 40]

Análisis elemental (% en peso)							
C	O	Ca	Al	K	Cl	Si	S
57,72	38,99	1,63	0,60	0,38	0,29	0,25	0,14

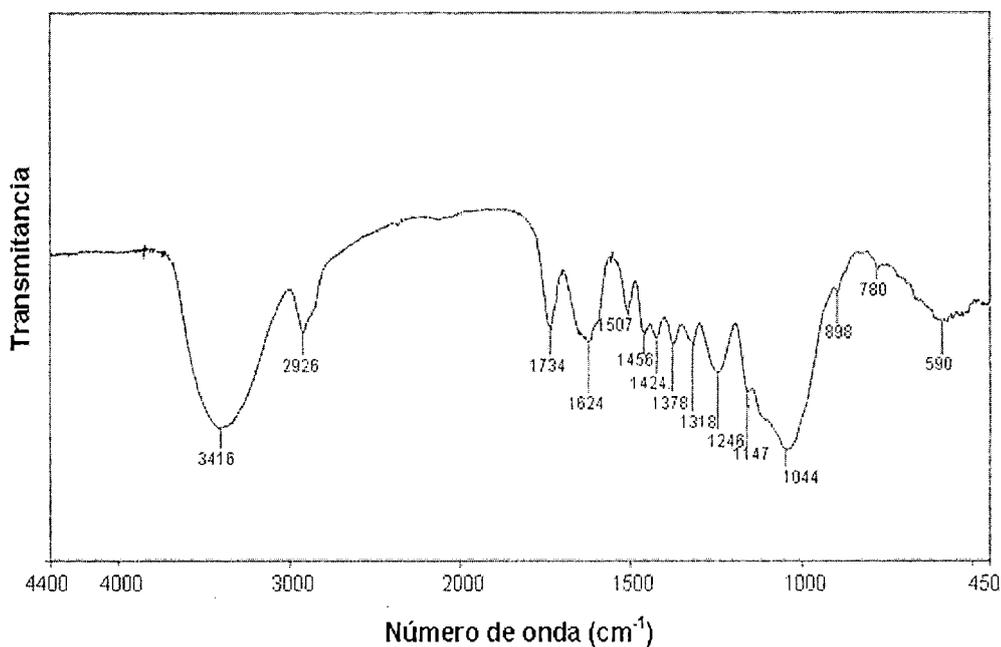


Figura j.1 Espectro FT-IR de la pepa de níspero [40]

Tabla j.3

Bandas del espectro FTIR de la pepa de níspero y asignaciones [40].

Número de onda	Asignación (cm ⁻¹)
3416	Tensión del enlace O-H fenólico con formación de enlace puente de hidrógeno
2926	Tensión del enlace C-H en el grupo CH ₂ o CH ₃
1378	Deformación debida a la vibración del enlace C-H en CH ₃ unido a C=O
1734 y 1624	Tensión del enlace C-O en C=O de éster lactónico y C=O quinónico o C=C vinílico o aromático,
1507 y 1424	Tensión del enlace C-C y C=C de anillos aromáticos
1456	Tensión del enlace C-O aromático
1318 ó	Tensión de enlace S-O o
1318 y 1246	Tensión de enlaces C-O presentes en grupos éster, éter o fenol
1044,1147(h)	Tensión del enlace C-O en éteres aromáticos o estiramiento asimétrico y simétrico
590	del enlace Si-O o alargamiento C-CO-O-CO-C
	Deformación del anillo aromático en el plano

h = hombro

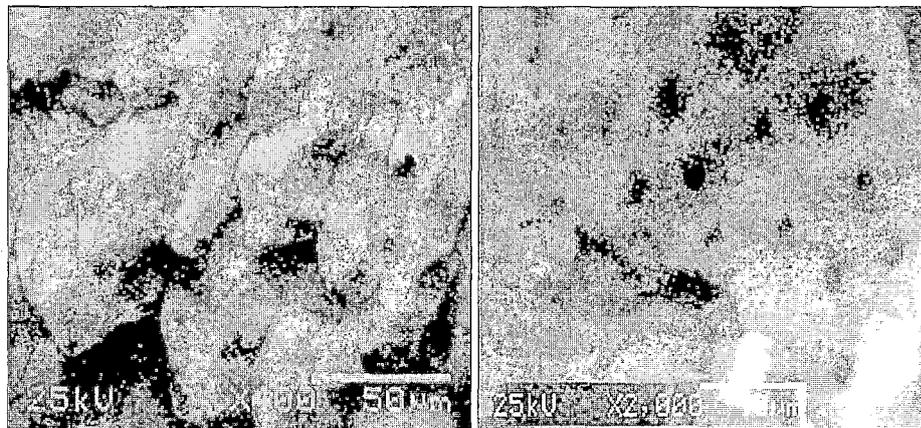


Figura j.2 Microfotografías SEM de la pepa de níspero con aumentos de 400x (izquierda) y 2000x (derecha) [40].