

BIOSORCIÓN DE Pb(II) POR CÁSCARA DE NARANJA, *CITRUS CINESIS*, MODIFICADA

*Nelson J. Tapia H., Juan Carlos Muñoz C., Francisco Torres D.,
Alejandro Yarango R.

Departamento de Fisiología, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM.

* Departamento de Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Resumen: Se ha investigado las propiedades de biosorción de la cáscara de naranja modificada. El pH óptimo para la biosorción del Pb^{2+} se encuentra entre 4,5 y 5,0. Del estudio de la cinética del proceso de biosorción se determinó que el equilibrio se alcanzó a las 4 horas. Las isotermas de biosorción se ajustan muy bien con los modelos de Langmuir y Freundlich. La máxima capacidad de biosorción del Pb (II) es $q_{max} = 141$ mg/g.

Palabras claves: Biosorción de Pb(II), cáscara de naranja, cinética de biosorción.

Abstract: Lead Pb(II) biosorption properties of pre-treated orange peel were investigated. The optimum pH for binding of divalent metal cation Pb^{2+} by orange peel lie between 4,5 and 5,0. From the kinetic study of biosorption was determined that adsorption equilibrium reached after for 4 h. The biosorption isotherms fitted well with Langmuir and Freundlich models. The maximum Pb^{2+} uptakes values were $q_{max} = 141$ mg/g.

Key words: Biosorption, lead Pb(II), orange peel, kinetic of biosorption.

I. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de biosorción[®] (Volesky, 1990) ha demostrado actualmente ser una alternativa para el tratamiento de diferentes efluentes industriales con respecto a otros métodos fisicoquímicos (precipitación, intercambio iónico, separación por membranas, etc.). En el proceso de biosorción se utilizan materiales de origen biológico, tales como: algas, hongos, carapazón de artrópodos, bacterias, restos de vegetales, etc., los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a biosorbentes. Los iones de los metales pesados se unen a los centros activos de adsorción del material biológico mediante la formación de complejos, quelatos, intercambio iónico, microprecipitación en la parte interna del material, etc.

Por otro lado, es necesario señalar que en la extracción de iones de metales pesados de

afuentes industriales también se está utilizando la biomasa viva, pero esta técnica tiene serias limitaciones, por cuanto los iones al acumularse en la pared celular y en la parte interna de la célula impiden el normal desarrollo de las plantas y microorganismos que en muchos casos puede conducir a alteraciones genéticas. Este problema no se presenta en la biomasa muerta ya que ésta se puede modificar física y químicamente para mejorar su capacidad de atrapar a los iones de metales pesados que son contaminantes del medio ambiente.

En el presente trabajo de investigación hemos utilizado la cáscara de naranja modificada física y químicamente en la remoción del cation Pb (II) a partir de soluciones diluidas. La cáscara de naranja se obtiene como subproducto de la manufactura de jugos y se elimina como desecho. En países industrializados se extrae la pectina (*citrus*

pectina) de la cáscara de naranja, la cual tiene múltiples aplicaciones en las industrias de alimentos, farmacéuticos, etc. La pectina es un polielectrolito que en su estructura contiene grupos oxidrilo, carboxilo, metoxilo (figura 1). El grupo carboxilo forma complejos con los iones de metales pesados.

Para la evaluación de la cantidad de Pb(II) retenida por la cáscara de naranja modificada antes y después del proceso de biosorción se utilizó la técnica de absorción atómica.

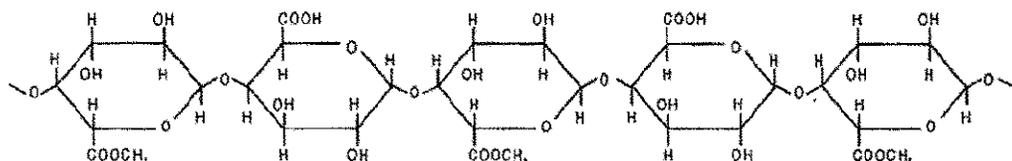


Figura N.º 1. Molécula de Pectina.

II. PARTE EXPERIMENTAL

TRATAMIENTO DE LA CÁSCARA DE NARANJA

La cáscara de naranja nativa se cortó en pequeños pedazos y se colocó en agua caliente a 60°C durante una hora. Este proceso permite eliminar una serie de impurezas tales como: azúcares, aceites, polímeros de bajo peso molecular y desactivar enzimas. Luego se lavó varias veces con agua desionizada y se secó en una estufa a la temperatura de 40°C. La cáscara seca se trituró en un molino hasta alcanzar partículas de tamaño muy pequeñas. El material triturado se lavó con agua desionizada y con soluciones de alcohol etílico de 70, 80 y 96% con la finalidad de eliminar impurezas, luego se secó a 40°C.

Para realizar el proceso de desmetoxilación de la pectina, que se encuentra en gran cantidad en la cáscara de naranja, se tomó 30 gr de los gránulos obtenidos y se colocaron en un vaso que contenía 500 mL de NaOH 0,2 M, a un pH = 10, a la temperatura de 4°C y en agitación constante y lenta durante dos

horas. Después se lavó varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH y se secó en una estufa a 40°C.

Para reforzar la resistencia mecánica de los gránulos obtenidos se procedió a realizar el proceso de entrecruzamiento. Con este fin, se tomaron 20 gr de los gránulos desmetoxilados y se colocaron en un vaso, que contenía 500 mL de una solución 0,2 M de CaCl₂ en agitación constante mediante la

utilización de un agitador magnético, durante 24 horas.

EFFECTO DEL pH EN LA BIOSORCIÓN DE Pb (II)

Para estudiar el efecto del pH en el proceso de biosorción de Pb(II) por los gránulos de la cáscara de naranja modificada se siguió el siguiente procedimiento: Se preparó un litro de solución de 400 ppm de Pb(II); de la solución obtenida se tomaron 6 muestras de 50 mL y se colocaron en 6 erlenmeyers; luego a cada erlenmeyer se le agregó 0,5 gr de gránulos de cáscara de naranja modificada, ajustándose el pH de cada erlenmeyer sucesivamente a 3,6; 4,1; 4,5; 4,8; 5,5 y 6. Finalmente las muestras se colocaron en un agitador mecánico (*Orbit Shaker Mod 3521*) durante 24 horas a 200 rpm. Después que las muestras se filtraron, se midió el pH de cada muestra y se procedió a determinar la cantidad de Pb(II) retenido por los gránulos de la cáscara de naranja modificada mediante la utilización de la técnica de adsorción atómica. Los resultados experimentales se muestran en la figura N.º 2.

CINÉTICA DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DEL Pb(II)

La cinética del proceso de biosorción permite determinar el tiempo que necesita el proceso de biosorción para alcanzar el equilibrio y la velocidad del procedimiento. Con este fin se siguió el siguiente procedimiento: se preparó un litro de una solución de 100 ppm, ajustándose el pH a 4,68; a la solución obtenida que se encontraba en agitación constante en un agitador magnético, se le agregó lentamente 0,2 gr de los gránulos de cáscara de naranja modificada (malla 60-80). Para obtener la curva de la cinética se tomaron muestras de 10 mL periódicamente desde el tiempo inicial hasta 24 h. La determinación de las concentraciones se realizó por el método de absorción atómica. Los resultados experimentales se muestran en la figura N.º 3.

BIOSORCIÓN DE Pb (II) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN A UN PESO FIJO DE BIOSORBENTE

Este experimento permite determinar la afinidad del Pb(II) con los centros activos del biosorbente y la cantidad máxima de Pb(II) retenida por un gramo de biosorbente. Con esta finalidad se siguió el siguiente procedimiento: se prepararon cinco soluciones de 500 mL, cuyas concentraciones fueron: 500, 300, 200, 100 y 50 ppm. De estas soluciones se tomaron 50 mL y se colocaron en forma sucesiva, ajustando el pH a 5, en seis erlenmeyers. A los seis erlenmeyers se les agregó 0,2 gr de gránulos de cáscara modificada y se colocaron en un agitador rotatorio durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de haber transcurrido el citado tiempo las muestras se filtraron, se midió el pH y se procedió a determinar el contenido de Pb(II) por la técnica de absorción atómica. Los datos experimentales se muestran en la figura N.º 4.

TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Para el tratamiento de los datos experimentales del proceso de biosorción Pb(II), se utilizó la ecuación de Langmuir y la ecuación de Freundlich.

Ecuación de Langmuir

La ecuación de Langmuir se expresa a través de la siguiente relación:

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

donde q es la cantidad de Pb(II) retenida por el biosorbente, b es la constante de equilibrio del proceso de biosorción y representa la afinidad entre los iones Pb(II) con los sitios activos que hay en el material biológico, C_{eq} es la concentración, cuando el sistema alcanza el equilibrio, q_{\max} es la cantidad máxima de iones retenida por un gramo de biosorbente. La cantidad q se determina a través de la ecuación:

$$q(\text{mmol / g}) = \frac{(C_i - C_{\text{eq}}) V}{m} \quad (2)$$

y en este caso q representa la adsorción aparente donde C_i es la concentración inicial de los iones, C_{eq} es la concentración en el equilibrio, V es el volumen tomado para estudiar el proceso de biosorción, m es la masa del biosorbente seco.

Para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la forma lineal de la ecuación de Langmuir:

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

Los resultados obtenidos de acuerdo a la ecuación (3) se muestran en la figura N.º 5.

Ecuación de Freundlich

Este modelo se utiliza para el caso de adsorción en superficies heterogéneas, en las cuales los centros de adsorción son diferentes desde el punto de vista energético. La ecuación de Freundlich se expresa a través de la relación:

$$q = K C_{\text{eq}}^{1/n} \quad (4)$$

donde q representa la cantidad de iones (moles o gramos) retenida por 1 gramo de biosorbente y se determina de acuerdo a la ecuación (2), K y n son constantes que dependen de la temperatura y naturaleza del biosorbente y de los iones adsorbidos. La forma lineal de la ecuación es:

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{ec} \quad (5)$$

Los resultados obtenidos de acuerdo a la ecuación (5) se muestran en la figura 6.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del pH en la biosorción de Pb(II)

De los resultados experimentales sobre la biosorción de Pb(II) por la cáscara de naranja modificada (figura 2) se deduce que a $\text{pH} < 3,6$ la capacidad de unión del Pb(II) a los gránulos de la cáscara de naranja es baja. Este resultado se explica porque en la solución hay una gran cantidad de iones de hidronio H_3O^+ , los cuales compiten con el Pb(II), además el ion Pb^{2+} en estas condiciones se encuentra fuertemente hidratado, debido a la reacción de hidrólisis a bajos pH. A medida que aumenta el pH la cantidad de Pb(II) retenida por los gránulos se incrementa progresivamente hasta alcanzar el máximo a un pH entre 4,5 y 5,5; esto se debe a que entre los citados pH, el ion Pb(II) se encuentra libre y además han disminuido la cantidad de iones H_3O^+ . Por lo tanto el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de biosorción de Pb^{2+} se encuentra en el rango de 4, 5 a 5, 5.

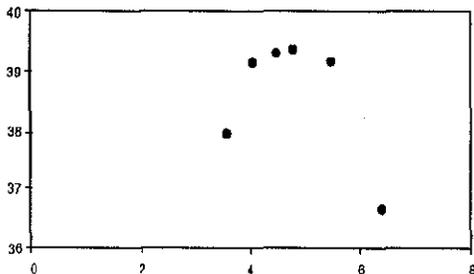


Figura N.º 2. Efecto del pH en la biosorción de Pb (II).

Cinética del proceso de biosorción del Pb(II)

De los datos experimentales que se muestran en la figura N.º 3 se puede deducir que la velocidad del proceso de biosorción del Pb(II) es rápido, cerca del 40% de Pb(II) es removido por los gránulos de la cáscara de naranja a los 200 minutos de haber empezado el proceso de biosorción. Después de este tiempo el proceso se torna muy lento y el equilibrio se alcanza después de 400 minutos (6,6 horas).

Es necesario señalar que el estudio de la cinética del proceso de biosorción es muy complejo debido a que depende de varios factores, tales como: transporte de los iones hacia la superficie y la parte interna de los gránulos, destrucción de la capa de solvatación y de la atmósfera iónica que rodea a los iones, etc. Por esta razón la velocidad del proceso de biosorción es muy lento, el equilibrio se alcanza generalmente entre 10 a 24 horas.

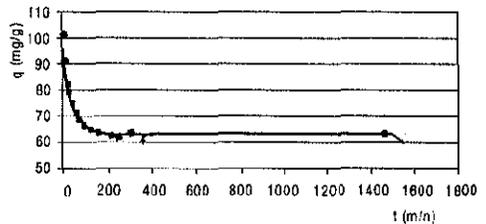


Figura N.º 3. Cinética del proceso de biosorción del Pb(II), $\text{pH} = 5$.

Isoterma de la biosorción de Pb(II)

La isoterma del proceso de biosorción que se muestra en la figura N.º 4 tiene la tendencia de la isoterma de adsorción de Langmuir. Por esta razón, para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la forma lineal de la ecuación de Langmuir (3). El resultado obtenido con ayuda de la ecuación (3) se muestra en la Figura N.º 5, del análisis de esta gráfica se determinó el valor de los constantes de la ecuación de Langmuir $b = 0,44$ y $q_{\text{max}} = 140.85 \text{ mg/g}$. Este resultado demuestra que los gránulos de la cáscara modificada de naranja son un buen biosorbente de los iones de Pb(II).

También para el tratamiento de los datos experimentales se utilizó la ecuación lineal de adsorción de Freundlich (5). Con ayuda de la ecuación (5) se determinó el valor de las constantes de la citada ecuación $K = 40,4$ $n = 0,2597$.

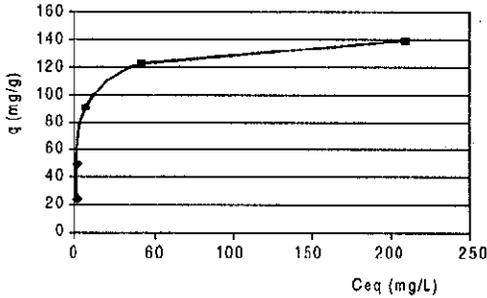


Figura N.º 4. Isoterma de biosorción del Pb (II), pH = 5, malla 80.

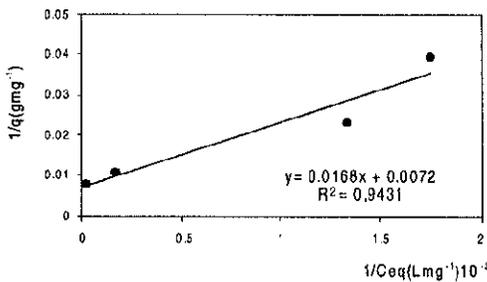


Figura N.º 5. Ecuación lineal de Langmuir (3)

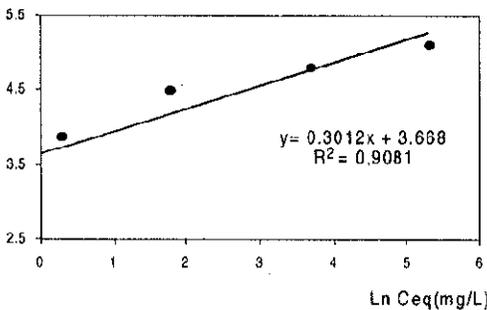


Figura N.º 6. Ecuación lineal de Freundlich (5)

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado que la cáscara de naranja modificada, de acuerdo a la técnica propuesta en el presente trabajo, es un buen biosorbente de los iones Pb(II).
2. La cinética del proceso de biosorción demuestra que el proceso de fijación de los iones Pb(II) en los centros activos de adsorción es rápido, demora cerca de 6 horas para alcanzar el equilibrio.
3. El pH óptimo para el proceso de biosorción se encuentra en el rango de 4,5 a 5.
4. Del análisis de los datos experimentales con ayuda de la ecuación de Langmuir se ha determinado que la máxima capacidad de biosorción de los gránulos de la cáscara de naranja modificada es 140,85 mg/g.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Consejo Superior de Investigación de la UNMSM, por el apoyo al presente trabajo de investigación, Proyecto N° 0103070.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Brady D., Stoll, A. and Duncan, J.R. «Biosorption of heavy metal cations by non-viable biomass». *Environ. Technol.* 15, 429-438, (1994).
- [2] De Carvalho, R.P., Chong, K-H. y Volesky, B. «Effects of leached alginate on metal biosorption». *Biotechnol. Lett.* 16, 875-880, (1994).
- [3] Dronnet V.M., Renard C.M.G.C., Axelos M.A.V. y Tribault, J.F. «Characterization and selectivity of divalent metal ions binding by citrus and sugar-beet pectins». *Carbohydr. Polym* 30, 253-263, (1996).
- [4] Holán Z.R., Volesky B. y Prasetyo, I. «Biosorption of cadmium by biomass of

- marine algae». *Biotechnol. Bioeng.* 41, 819-825, (1993).
- [5] Jollinek H.H.G. y Sangal S.P. Complexation of metal ions with natural polyelectrolytes (removal and recovery of metal ions from polluted waters). *Water Res.* 6, 305-314, (1972).
- [6] Volesky B. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press Inc., Boca Ratón, USA, (1986).
- [7] Wenrheim B. y Wettern M. «Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chorella fusca*». *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 41, 725-728, (1994).
- [8] Xue H.B., Stumm W. y Sigg L. «The binding of heavy metals to algal surfaces». *Water Res.* 22, 917-926, (1988).
- [9] Chang J.S, Law R. y Chang C. C. «Biosorption of Lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas aeruginosa* PU21». *Water Res.* 31, 1651-1658, (1997).
- [10] Darnall D. W., Greene B. Selective Recovery of Gold and Other Metals Ions from Algae Biomass. *Environ. Sci. Tech.*, 20, 206, (1986).
- [11] Dronnet V.M. Renard C.M.G.C, Axelos, M.A.V., y Thibault J. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. 34, 73-82, (1997).
- [12] Eiden C.A., Jewell C.A y Wihgtman J. P. Interaction of lead and chromium with chitin and chitosan. *J. appl. Polym. Sci* 25. 1587-1599, (1980).
- [13] Fourest E. y Volesky B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. *Biochem. Biotechnol* 67. 215-226, (1997).
- [14] Guibal E., Jansson-Charrier M., Saucedo I. y Le Cloirec P. Enhancement of metal ion sorption performances of chitosan: effect of the structure on the diffusion properties. *Langmuir* 11, 2. 591-598, (1995).
- [15] J. Rubio, I. A. H. Scheneider y Aliaga. New Processes for Heavy Metals separation from waste water streams in the mining industry. En: University of Concepción, Ed, Clean Technology for the mining industry. Santiago de Chile, M. A. Sánchez, 85-97, (1996).
- [16] Kratochvil D., Volesky B. Multicomponent biosorption in fixed beds. *Wat. Res.* Vol 34, Nº 12, 3186-3196, (2000).
- [17] Matheikal J.T. y Yu Q. Biosorption of Lead (II) and Cooper (II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae. *Bioresource Tech.* 69, 223-229, (1999).
- [18] Nakajima A. y Sakaguchi T. Selective Accumulation of Heavy Metals by Microorganisms. *App. Microb. Biotech*, 24, 59. (1986).
- [19] Muzzarelli R.A. A., F. Tanfani. Chelating Films Forming and Coagulating Ability of the Chitosan Glucan Complex from *Aspergillus niger* Industrial Waste. *Biotechnol. Bioeng.*, 22, 885-896, (1980).
- [20] Tsezos M. y B. Volesky. Biosorption of Uranium and Thorium. *Biotech. & Bioeng.*, 25, 583, (1981).
- [21] Z R Holand y Volesky. Biosorption of Lead and Nikel by biomass of marine algal. *J. Biotechnol. Bioeng.*, Vol 43, 1001-1009, (1999).