

## BIOADSORCIÓN DE Cu (II) POR BIOMASAS QUE CONTIENEN PECTINA

Claudia Villanueva H. y Nelson Tapia H.

Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### Resumen

Se ha investigado la adsorción de Cu (II) por biomásas tratadas de cáscaras de naranja, limón y nopal, las cuales contienen pectina en su composición. La biomasa seca y triturada fue tratada con NaOH, para producir la desmetoxilación de la pectina, posteriormente se trató con una solución 0,2 M de CaCl<sub>2</sub>, lo cual permite mejorar la estabilidad mecánica de las biomásas. El pH óptimo en el proceso de bioadsorción del Cu (II) se encontró en el rango de 4 - 4,5. La capacidad bioadsorción de estas biomásas se evalúa en ensayos de batch. Las isotermas de bioadsorción se describen por los modelos de Langmuir y Freundlich. De acuerdo al modelo de Langmuir, las capacidades máximas de adsorción ( $q_{\text{máx}}$ ) de las biomásas tratadas fueron: cáscara de naranja 36,23 mg/g, limón 46,95 mg/g y nopal 44,25 mg/g .

**Palabras clave:** Bioadsorción, Biopolímeros, Cobre (II), Pectina.

### Abstract

The adsorption of Cu (II) has been investigated for treated biomasses of orange shells, lemon shells and nopal, which contain pectin in its composition. The dry and crushed biomass was treated with NaOH, which produces the desmetoxilation of the pectin, later was treated with a solution 0,2 M of CaCl<sub>2</sub>, which allows improving the mechanical stability of the biomasses. The good pH in the process of bioadsorption of the Cu (II) was in the range of 4 - 4,5. The capacity bioadsorption these biomasses is evaluated in batch. The bioadsorption isotherms are described by the models of Langmuir and Freundlich. According to the pattern of Langmuir, the maximum capacities of adsorption ( $q_{\text{máx}}$ ) of the treated biomasses were: shell of orange 36,23 mg/g, lemon 46,95 mg/g and nopal 44,25 mg/g.

**Keywords:** Bioadsorption, Biopolymers, Cooper (II), Pectin.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por iones de metales pesados es un problema muy serio del medio ambiente debido a sus efectos tóxicos y acumulativos a través de la cadena alimenticia.<sup>[1-10]</sup>

Las fuentes principales de la contaminación con metales pesados son las industrias mineras, metalúrgicas, textiles, etc., las cuales eliminan una gran variedad de metales tóxicos tales como el Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, etc. al medio ambiente.

Mientras la eliminación de los metales pesados tóxicos de los efluentes industriales se ha practicado por décadas, la eficacia en función de los costos de la mayoría de los procesos químicos, físicos y comunes se limitan.

Varios materiales de origen biológico poseen una alta capacidad de bioadsorción de metales pesados (algas, crustáceos, cáscaras, etc.).<sup>[1-9]</sup>

Entre los tipos más prometedores de biomasa estudiada se tienen aquellos frutos que

contienen pectina tales como los cítricos. De los citados frutos se extrae la pectina por diversos procedimientos químicos.<sup>[10-11]</sup> La pectina se puede reticular con diferentes sustancias químicas, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$  (ver figura 2), proceso que permite convertirlo en bioadsorbente.<sup>[13]</sup>

La abundancia de las cáscaras de naranja y limón en nuestra naturaleza es difícilmente estimada; generalmente estas cáscaras son desechadas después de haber extraído su jugo, sin tener en cuenta que puede representar una materia biológica muy eficaz para ayudar a descontaminar el medio ambiente.

La bioadsorción en cáscaras de naranja, limón y nopal que contienen pectina en su composición, es atribuida principalmente a la pared celular; en donde los cationes de los metales pesados se unen por interacciones electrostáticas a los sitios aniónicos de esta pared celular. Estos sitios aniónicos, que sirven como centros de adsorción, se encuentran ubicados en los grupos carboxilo, hidroxilo que forman parte de la estructura molecular de la pectina contenido en las cáscaras de limón y naranja.

En la siguiente figura se muestra la estructura de la pectina:

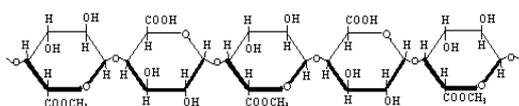


Fig. N.º 1. Estructura de la pectina.

La pectina es uno de los principales constituyentes de la pared celular de los vegetales y forma parte importante de los componentes característicos de los frutos cítricos. Son polisacáridos altamente hidrofílicos, ya que pueden adsorber agua de cien hasta quinientas veces con respecto a su propio peso. Su estructura básica la conforman moléculas de ácido D-galacturónico unidas por enlaces glicosídicos a 1-4 que constituyen el ácido poligalacturónico.

Cuando la pectina tiene una proporción elevada de metoxilos, el grado de hidratación se reduce debido a la disminución de la carga eléctrica. En este caso, el enlace entre las

moléculas pécticas queda básicamente asegurado por iones hidrógeno entre grupos hidroxilo. Estos enlaces son débiles y los geles pécticos de este tipo se caracterizan por una gran plasticidad.

Cuando la proporción de metoxilos es baja y, por lo tanto, la proporción de grupos  $-\text{COO}-$  disponibles es elevada, los enlaces que se establecen entre las moléculas pécticas se pueden realizar a través de cationes divalentes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , etc.), los geles obtenidos son más estables (ver figura N.º 2).

La desmetoxilación de la pectina que se encuentra en las cáscaras de naranja, limón y nopal se puede realizar mediante la utilización de los álcalis en frío ( $4^\circ\text{C}$ ).<sup>[12-13]</sup> Este proceso permite aumentar el contenido del grupo  $-\text{COO}-$  y por lo tanto la capacidad de adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de la Biomasa

Las biomásas (cáscaras de naranja, limón y nopal) se cortaron en pequeños trozos y se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar diferentes impurezas, se secaron en una estufa a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para luego ser trituradas y tamizadas alcanzando un tamaño de partícula de  $180-250\ \mu\text{m}$ .

### Desmetoxilación de la Biomasa

Se coloca 30 gramos de biomasa seca y tratada de malla  $180 - 250\ \mu\text{m}$  en 500ml de una solución de  $\text{NaOH}$  0.2 M a una temperatura de  $4^\circ\text{C}$ , manteniendo una agitación constante por 2 horas sin alterar la temperatura. Luego se deja reposar y se filtra haciendo lavados sucesivos con agua destilada para eliminar el exceso de  $\text{NaOH}$ , después se seca en una estufa a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .

### Reticulación de la Biomasa

Se toman 20 gramos de biomasa tratada seca de malla  $180 - 250\ \mu\text{m}$ , se colocan en 500ml de una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.2M, manteniendo

do la mezcla en agitación constante de 200 rpm, durante 24 horas.

Luego del tratamiento con  $\text{CaCl}_2$  0.2M se deja reposar y se lava varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloro y calcio. Después se filtra y se seca a una temperatura de 40 °C.

Este proceso permitirá la formación de mallas tridimensionales en la parte interna del material y de esta manera aumentar la estabilidad mecánica como se muestra en la figura N.º 2.

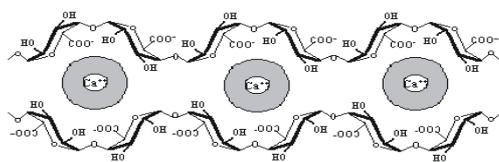


Fig. N.º 2. Reticulación de la pectina.

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

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

Las mezclas que se obtienen se mantendrán a una agitación constante de 200 rpm durante 24 horas. Al término de la agitación se filtrarán las soluciones y se procede a determinar el contenido de Cu (II) por la técnica de Absorción atómica.

### Proceso de adsorción

Para estudiar la bioadsorción de los iones Cu (II) por la biomasa tratada, se toman 0,2g de biomasa tratada seca de malla 180-250  $\mu\text{m}$  y se colocan en 6 erlenmeyers. A cada erlenmeyer se le agrega 100 ml de una solución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a diferentes concentraciones 20, 40, 60, 80, 100 y 120 ppm ajustando el pH a 4,5 constante. Las mezclas que se obtienen se mantendrán a una agitación constante de

200 rpm durante 24 horas. En este proceso es muy importante el tiempo de adsorción para que el sistema alcance el equilibrio, ya que la adsorción de iones a partir de soluciones es un proceso lento.

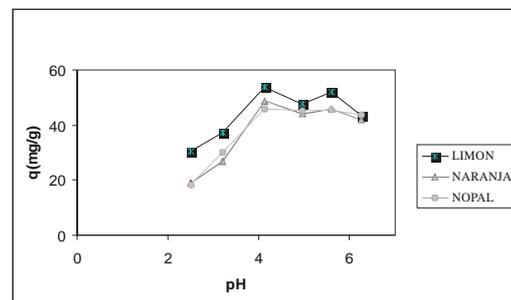
Al término de la agitación se filtrarán las soluciones y se procede a determinar el contenido de Cu (II) por la técnica de absorción atómica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

A partir de los resultados obtenidos sobre la bioadsorción de Cu (II) por las biomasa tratadas (gráfico 1) se deduce que a  $\text{pH} < 2.5$  la capacidad de unión del Cu (II) a los gránulos de la biomasa es baja. Esto se explica por que en la solución hay una gran cantidad de iones de hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , los cuales compiten con el Cu (II), además el ión Cu (II) en estas condiciones se encuentra fuertemente hidratado, debido a la reacción de hidrólisis a bajos pH. A medida que aumenta el pH, la cantidad de Cu (II) retenida por los gránulos de la biomasa se incrementa progresivamente hasta alcanzar el máximo a un pH entre 4 y 4.5; esto se debe a que entre dichos pH el ión Cu (II) se encuentra libre y además han disminuido la cantidad de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Por lo tanto, el pH óptimo para llevar a cabo el proceso de bioadsorción de Cu (II) se encuentra en el rango de 4.0 a 4.5.

Gráfica 1. pH óptimo.



### Isotermas de Bioadsorción de Cu (II).

Para determinar la cantidad de sustancia retenida por un adsorbente se usa la siguiente ecuación:

$$q(\text{mmol/g}) = (C_i - C_{\text{eq}})V/m \quad (1)$$

Donde:  $C_i$  es la concentración inicial del adsorbato (iones de metal);  $C_{eq}$  es la concentración del adsorbato cuando el sistema alcanza el equilibrio de adsorción;  $V$  es el volumen que se ha tomado para realizar la adsorción (ml);  $m$  es la masa del bioadsorbente seco (g).

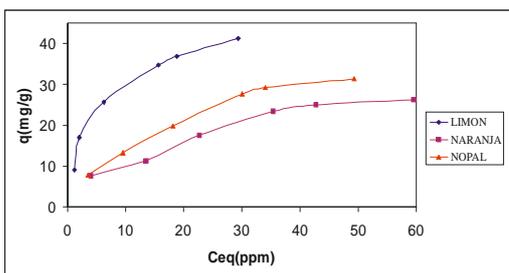
Generalmente para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos a partir de la bioadsorción de iones de metales pesados por diferentes bioadsorbentes, se utiliza la ecuación de Langmuir o de Freundlich.

Utilizando la ecuación (1), con los datos de la tabla N.º 1 podemos obtener las isotermas de adsorción para las biomasa que se muestran en la gráfica N.º 2.

**Tabla N.º 1.**  $Cu^{++}$  → Adsorbato Biomasa → Adsorbente.

Biomasa	Naranja		Limón		Nopal	
	$C_i$ (ppm)	$C_{eq}$ (ppm)	$q$ (mg/g)	$C_{eq}$ (ppm)	$q$ (mg/g)	$C_{eq}$ (ppm)
19,200	4,00	7,60	1,20	9,00	3,50	7,85
36,100	13,50	11,30	2,00	17,05	9,50	13,30
57,700	22,70	17,50	6,20	25,75	18,10	19,80
85,100	35,30	23,30	15,60	34,75	30,00	27,55
92,600	42,70	24,95	18,80	36,90	34,00	29,30
112,100	59,50	26,30	29,40	41,35	49,30	31,40

**Gráfica N.º 2.** Isotermas de Adsorción de Cu (II).



Para el tratamiento de los datos experimentales se utiliza el modelo de adsorción de Langmuir:

$$q/q_{max} = bC_{eq}/1 + bC_{eq} \quad (2)$$

La forma lineal de la ecuación de Langmuir es:

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

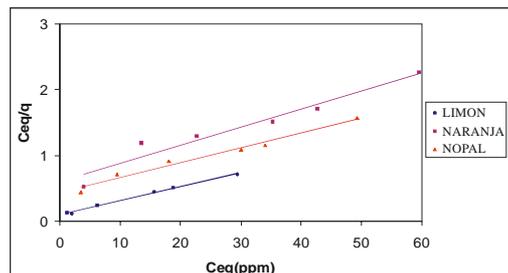
Donde  $q_{max}$  es la cantidad máxima de adsorbato retenida por un gramo de bioadsorbente seco;  $q$  es la cantidad de adsorbato retenida en dependencia de la concentración inicial y la temperatura;  $C_{eq}$  es la concentración del adsorbato cuando el sistema de adsorción alcanza el equilibrio;  $b$  es la constante de equilibrio correspondiente al proceso de adsorción.

A partir de la ecuación (3) y con los datos de la tabla N.º 2 se grafica la dependencia  $C_{eq}/q$  vs  $C_{eq}$ , como se observa en la gráfica N.º 3, obteniendo de esta forma la cantidad máxima retenida de metal por gramo de bioadsorbente seco y el valor de  $b$  (constante de equilibrio de proceso de absorción) resultados que se muestran en la tabla N.º 3.

**Tabla N.º 2.** Bioadsorción de de Cu (II).

Naranja		Limón		Nopal	
$C_{eq}/q$	$C_{eq}$ (ppm)	$C_{eq}/q$	$C_{eq}$ (ppm)	$C_{eq}/q$	$C_{eq}$ (ppm)
0,5263	4,0000	0,1333	1,2000	0,4459	3,5000
1,1947	13,5000	0,1173	2,0000	0,7143	9,5000
1,2971	22,7000	0,2408	6,2000	0,9141	18,1000
1,5150	35,3000	0,4489	15,6000	1,0889	30,0000
1,7114	42,7000	0,5095	18,8000	1,1604	34,0000
2,2624	59,5000	0,7110	29,4000	1,5701	49,3000

**Gráfica N.º 3.** Ecuación lineal de Langmuir (3).



**Tabla N.º 3.**

Biomasa	$q_{max}$ (mg/g)	$b$
Naranja	36,23	21,7344
Limón	46,95	4,7326
Nopal	44,25	19,3992

## CONCLUSIONES

1. El estudio indica que las cáscaras de naranja, limón y nopal (cuyas composiciones contienen pectina) tratadas por el método utilizado en este trabajo pueden ser usadas para la separación de iones de metales pesados.
2. De acuerdo a los datos experimentales, el pH óptimo para el proceso de bioadsorción de Cu (II) para estas biomásas se encuentra en el rango de 4 a 4,5.
3. Para el tratamiento de los datos experimentales se ha utilizado el modelo de adsorción de Langmuir, las capacidades máximas de adsorción ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de las biomásas tratadas fueron: cáscara de naranja 36,23 mg/g, limón 46,95 mg/g y nopal 44,25 mg/g.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] José T. Wat. Res. Vol. 33, N.º 2, pp. 335-342 (1999).
- [2] Hideshi Seki and Alcira Suzuki. Science. 246, 259-262 (2002).
- [3] M. M. Figueira, B. Volesky, V. S.T. Ciminelli and Felicity A. Roddick. Wat. Res. Vol. 34, N.º 1, pp. 196-204. (2000).
- [4] Yoshio Nakana, Kenji Takeshita and Toshiro Tsutsumi. Wat. Res. Vol. 35, N.º 2, pp. 456-500. (2001).
- [5] Airton Kinz and Wilson F. Jardim. Wat. Res. Vol. 34, N.º 7, pp. 2061-2068. (2000).
- [6] S. M. Lee and Allen P. Davis. Wat. Res. Vol. 35, N.º 2, pp. 534-540. (2001).
- [7] Campanella F. Cubadda, M. P. Sanmartino and A. Saoncella. Wat. Res. Vol. 35, N.º 1, pp. 68-76. (2000).
- [8] Satochi Nalcon, Yutaka Inoue and Masaaki Hosomi. Wat. Res. Vol. 35, N.º 7, pp. 1985. (2001).
- [9] G. Centikaya Donmez, Z. Aksu, A. Ozturk, T. Kutsal. J. Process Biochemistry. Vol. 34, N.º 2, pp. 885-892 (1999).
- [10] G. Untiveros Bermudez. Obtención y Caracterización de las pectinas de alto y bajo metoxilo de la Manzana variedad Pachacamac. (Tesis para optar el grado de Maestro en ciencias con mención en Química). Lima. Universidad Peruana Cayetano Heredia. (2002).
- [11] G. Fernández Zúñiga. Estudio del proceso óptimo de extracción de aceite esencial y pectina de lima. (Tesis Título Químico). Lima. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. (1990).
- [12] Tibensky V. Chem. Zvesti, 22, 401- 406. (1968).
- [13] Garnier C. Géleficacion des pectines en présence de calcium: étude physico-chimique et rhéologique. Thèse de doctorat en sciences de l'aliment. Université de Nantes. (1992).
- [14] Garnier C., Axelos M. A. V. & Thibault J.-F. Carbohydr. Res., 256, 71-81. (1994).