



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

PREPARACIÓN Y USO DE CÁSCARAS DE NARANJA COMO
BIOSORBENTE PARA LA REMOCION DE COMPUESTOS
ORGANICOS

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Luis Alberto Romero Cano



Santiago de Querétaro, Qro., México, Diciembre del 2013.




CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Subdirector de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Comité del alumno LUIS ALBERTO ROMERO CANO, una vez leída y revisada la Tesis **“PREPARACIÓN Y USO DE CÁSCARAS DE NARANJA COMO BIOSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 9 del mes de Octubre del año dos mil Trece.


Dr. Leonardo Baldenegro Pérez


Dr. Yunny Meas Vong


Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez





CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Subdirector de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen del alumno LUIS ALBERTO ROMERO CANO, una vez leída y revisada la Tesis **“PREPARACIÓN Y USO DE CÁSCARAS DE NARANJA COMO BIOSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 21 del mes de Noviembre del año dos mil Trece.


Dr. Leonardo Baldenegro Pérez
Presidente


Dr. Carlos Eduardo Frontana Vázquez
Secretario


Dr. Roberto Contreras Bustos
Vocal

RESUMEN

En este estudio se evaluó el uso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) como pre-tratamiento, así como tratamientos químicos posteriores que complementen la preparación de cáscaras de naranja para su empleo como adsorbente de bajo costo. Las preparaciones evaluadas consistieron en un lavado-secado convencional (OP), tratamiento mediante Descompresión Instantánea Controlada (OP-DIC), tratamiento DIC con posterior modificación con NaOH (OP-DIC-Na) y tratamiento DIC con posterior modificación con NaOH – Ácido cítrico (OP-DIC-Ác). Los biosorbentes preparados se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), determinación del punto de carga cero (pH_{pzc}) y sitios activos presentes en la superficie. Las capacidades de adsorción para estos biosorbentes se estudiaron en compuestos orgánicos, empleando como compuestos modelo el colorante Rojo Reactivo 272 (RR-272) y fenol.

Los resultados de la caracterización muestran la presencia de grupos R-OH, R-COOH y R-COOCH₃ que se encuentran disponibles en la superficie de los biosorbentes. La cantidad de estos grupos se encuentra en función del tipo de preparación e influyen directamente en el pH_{pzc} . La morfología para todos los biosorbentes estudiados se puede clasificar como macroporosa. El empleo de la Tecnología DIC modifica la estructura del material y beneficia las modificaciones químicas posteriores, debido a que las soluciones pueden difundirse con mayor facilidad en la estructura modificada, confiriéndole a los biosorbentes preparados propiedades sorbentes.

Las isotermas de adsorción obtenidas para los dos compuestos modelo se consideran favorables y pueden ser descritas por el modelo de Langmuir. La mayor capacidad de adsorción para fenol para las condiciones estudiadas, la presentó el biosorbente OP-DIC-Ác (39.77 mg/g), mientras que la mayor capacidad de adsorción para el RR-272 a las condiciones estudiadas, fue obtenida por OP-DIC-Na (34.27 mg/g).

DEDICATORIAS

A Dios, por haberme acompañado y guiado a lo largo de mis estudios, por ser mi fortaleza y brindarme una vida llena de aprendizajes así como paciencia y sabiduría para lograr este objetivo.

A mis padres, Patricia y Javier, sabiendo que jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo, confianza y a quienes debo esto este triunfo. Por darme todo su amor, dedicación y una formación académica y espiritual. Mis esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes.

A mi hermana Paty, a la cual no tengo palabras para agradecer todo lo que me ha brindado, su tiempo, su dedicación, su cariño, consejos y paciencia, a ella le dedico este trabajo, gracias por acompañarme en esta etapa.

A mi familia que siempre ha estado conmigo brindándome su apoyo incondicional: a mí abuelita Cuquita y mis tíos Lulú, Miguel, Jorge y Memo; a mi hermano Xavier y su esposa Alejandra, por todo su apoyo y cariño.

A Itzel Zárate Guzmán, por estar a mi lado, compartir estos momentos, apoyarme y ser una motivación. Por tener siempre una sonrisa para mí, por su cariño, consejos y apoyo durante toda la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme acompañado y guiado a lo largo de mis estudios, por ser mi fortaleza y brindarme una vida llena de aprendizajes.

A la Dra. Linda González, por su asesoría durante el desarrollo de este proyecto. Por la confianza, consejos, apoyo y comprensión; por ayudarme e impulsarme a obtener uno de mis principales objetivos.

Al Dr. Leonardo Baldenegro por su apoyo en la realización de los estudios de caracterización de los biosorbentes preparados, así también por sus comentarios, revisiones y aportaciones en el transcurso de la realización de este trabajo.

Al Dr. Yunny Meas, Dr. Carlos Frontana y Dr. Roberto Contreras por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis, por sus comentarios y observaciones.

A la Coordinación del Posgrado del PICyT en CIDETEQ, por su amabilidad y apoyo en las distintas situaciones por las que atravesé como estudiante.

A mis compañeras del laboratorio de bioprocesos, Kiri y Cinthia, así como al resto de los compañeros que tuve en mi estancia en el CIDETEQ, en especial a Cecy Reynosa.

A la empresa NUTRIMEZA, con atención al Lic. Ricardo Zaldumbide, por las facilidades brindadas en la realización del proyecto.

Al CONACYT por el apoyo brindado por medio de la beca No. 327022

ÍNDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Introducción	1
I.2 Justificación	3
I.3 Objetivos.....	4
I.3.1 Objetivo General	4
I.3.2 Objetivos Específicos	4
I.4 Hipótesis.....	5
CAPITULO II. MARCO TEORICO	6
II.1 Antecedentes	6
II.1.1 Biosorción de compuestos orgánicos empleando residuos agroindustriales para su uso como biosorbentes	7
II.1.2 Empleo de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente	8
II.1.3 Tipos de preparaciones de cáscaras de naranja utilizados para incrementar su capacidad de adsorción	9
II.1.3.1 Preparación mediante lavado y secado convencional	9
II.1.3.2 Preparación mediante uso de H ₂ SO ₄	10
II.1.3.3 Preparación mediante uso de distintos tipos de ácidos y bases	10
II.1.3.4 Preparación mediante uso de NaOH	10
II.1.3.5 Preparación mediante uso de NaOH - CaCl ₂	11
II.1.3.6 Preparación mediante uso de NaOH y posterior tratamiento con MgCl ₂ Y KCl	11
II.1.3.7 Preparación mediante uso de ácido tioglicólico	11
II.1.3.8 Preparación mediante uso de HNO ₃	12
II.1.3.9 Descompresión instantánea controlada.....	13
II.2 Fundamentos	16
II.2.1 Biosorción.....	16
II.2.2 Mecanismos de biosorción.....	17
II.2.3 Factores que afectan el proceso de biosorción	17
II.2.4 Isotermas de adsorción	20
II.2.4.1 Modelo de Langmuir.....	20
II.2.4.2 Modelo de Freundlich.....	21

CAPITULO III. MATERIALES Y MÉTODOS	22
III.1 Metodología experimental	22
III.1.1 Preparación de las cáscaras de naranja para su uso como biosorbente	23
III.1.1.1 Preparación mediante lavado y secado convencional. Muestra OP	23
III.1.1.2 Preparación mediante Descompresión Instantánea Controlada. Muestra OP-DIC	23
III.1.1.3 Preparación mediante modificación con NaOH posterior al tratamiento DIC. Muestra OP-DIC-Na.....	25
III.1.1.4 Preparación mediante modificación con Ácido cítrico. Muestra OP-DIC- Ác	26
III.1.2 Caracterización de los biosorbentes preparados	26
III.1.2.1 Determinación de sitios activos.....	26
III.1.2.2 Determinación del punto de carga cero (pH_{pzc})	27
III.1.2.3 Estudios de Espectroscopia Infrarroja	27
III.1.2.4 Estudios de Microscopia Electrónica de barrido (SEM)	28
III.1.3 Estudios de adsorción para fenol	28
III.1.3.1 Determinación de isothermas de adsorción para fenol sobre biosorbentes preparados	28
III.1.3.2 Determinación de la concentración de fenol en solución.....	29
III.1.4 Estudios de adsorción para colorante Rojo Reactivo 272 (RR-272)	30
III.1.4.1 Caracterización del colorante RR-272	30
III.1.4.2 Determinación de isothermas de adsorción para RR-272 sobre biosorbentes preparados..	31
III.1.4.3 Determinación de la concentración de RR-272 en solución	31
III.1.5 Estudios de equilibrio del proceso de adsorción para RR-272 y fenol sobre biosorbentes preparados	32
CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	33
IV.1 Análisis de parámetros de operación de la Tecnología DIC en la preparación de cáscara de naranja para su uso como biosorbente	33
IV.2 Caracterización de los biosorbentes preparados	36
IV.2.1 Química superficial. Determinación de sitios activos	36
IV.2.2 Química superficial. Determinación del punto de carga cero (pH_{pzc})	38
IV.2.3 Estudios de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	40
IV.2.4 Estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM)	41
IV.3 Estudios de adsorción para fenol	45
IV.3.1 Características del fenol como adsorbato	45
IV.3.2 Estudio del equilibrio de adsorción de fenol	47
IV.3.3 Efecto del pH en la adsorción de fenol	52
IV.3.4 Efecto del tipo de preparación del biosorbente en la adsorción de fenol	55

IV.3.5 Análisis de la morfología del biosorbente posterior a la adsorción de fenol	56
IV.3.6 Comparación de capacidades de adsorción de fenol para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.....	58
IV.4 Estudios de adsorción para colorante Rojo Reactivo RR-272	60
IV.4.1 Pruebas preliminares	60
IV.4.2 Características del RR-272 como adsorbato.....	62
Determinación de constante de acidez	62
IV.4.3 Estudio del equilibrio de adsorción de RR-272	66
IV.4.4 Efecto del tipo de preparación del biosorbente en la adsorción de RR-272	71
IV.4.5 Análisis de la morfología del biosorbente posterior a la adsorción del colorante RR-272	72
IV.4.6 Comparación de capacidades de adsorción de RR-272 para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.....	73
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	76
V.1 Conclusiones generales.....	76
V.2 Perspectivas.....	78
BIBLIOGRAFÍA.....	79
ANEXOS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de (a) Colorante Rojo Reactivo 272, RR-272; (b) Fenol	3
Figura 2. Incremento del área superficial de las cascaras de naranja debido al tipo de preparación del material.....	12
Figura 3. Diagrama esquemático Tecnología DIC. 1) Caldera. 2) Reactor DIC. 3) Válvula de apertura rápida. 4) Tanque de vacío. 5) Bomba de vacío. 6) Contenedor de extracción.	14
Figura 4. Diferentes procesos de sorción (Appelo & Postma, 2010)	16
Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología empleada durante la realización del proyecto.	22
Figura 6. Perfil Presión-tiempo típico para un ciclo del tratamiento DIC. (Rezzoug y col., 2008).....	23
Figura 7. Fotografías de las muestras de cáscaras de naranja de acuerdo al tipo parámetros de operación utilizados en su preparación mediante Tecnología DIC	24
Figura 8. Espectros de adsorción y curva de calibración para determinación de fenol en solución.	30
Figura 9. Espectros de adsorción y curva de calibración para determinación de colorante RR-272 en solución.....	32
Figura 10. Química superficial de los biosorbentes preparados mediante Tecnología DIC	33
Figura 11. Superficie de respuesta del Total de sitios de activos disponibles en la superficie de la cáscara de naranja (mmol/g) al variar los factores Número de ciclos y Tiempo (seg).	34
Figura 12. Química superficial de los biosorbentes estudiados de acuerdo al tipo de preparación para su uso en la remoción de compuestos orgánicos.....	36
Figura 13. Modificación química en la superficie de la cáscara de naranja debida a la preparación mediante hidróxido de sodio.....	37
Figura 14. Modificación química en la superficie de la cáscara de naranja debida a la preparación mediante ácido cítrico.....	38

Figura 15. Curvas pH_{final} vs $pH_{inicial}$ para determinación de pH_{pzc} para cada tipo de biosorbente estudiado de acuerdo al tipo de preparación para su uso en la remoción de compuestos orgánicos.....	39
Figura 16. Espectros FTIR de los biosorbentes de acuerdo al tipo de pre-tratamiento empleado para su preparación como biosorbente.....	40
Figura 17. Micrografías SEM de biosorbentes A) OP y B) OP-DIC a magnificaciones de 1000, 5000 y 15000 X.....	43
Figura 18. Micrografías SEM de biosorbentes A) OP-DIC-Na y B) OP-DIC-Ác a magnificaciones de 1000, 5000 y 15000 X	44
Figura 19. Diagrama de especiación del fenol (pka 9.89). $C_t = 0.01$ M. En donde $[C_6H_5OH]$ representa la parte sin disociar y $[C_6H_5O^-]$ la parte disociada de la molécula de fenol.	46
Figura 20. Representación gráfica de los ajustes matemáticos de las isotermas de adsorción para fenol sobre cáscaras de naranja preparadas con distintos tipos de tratamiento para su uso como biosorbente. Condiciones: pH 7, biosorbente = 1.5 g, $V = 200$ ml, $t = 24$ hr.....	49
Figura 21. Capacidades de adsorción de fenol de acuerdo al tipo de preparación del biosorbente. Condiciones: pH 7, masa biosorbente = 1.5 g, agitación vigorosa, $V = 200$ ml, $t = 24$ hrs.....	51
Figura 22. Factor de separación (K_r) vs C_o de fenol para predecir si la adsorción sobre los biosorbentes preparados es favorable o desfavorable.	52
Figura 23. Efecto del pH en la adsorción de fenol sobre biosorbente OP-DIC-Na.....	54
Figura 24. Micrografías SEM de biosorbente OP-DIC-Ác. A) Previo y B) Posterior a la adsorción de Fenol. Magnificación 15,000X	57
Figura 25. Resultados pruebas preliminares, estudio de adsorción de colorante RR-272 sobre cáscaras de naranja pre-tratadas con DIC a pH 7.....	60
Figura 26. Resultados de la titulación del colorante RR-272. Volumen de solución: 100 ml; Concentración: 0.01 M; Temperatura: 25 °C	62
Figura 27. Curva de intensidad buffer para un volumen de 100 ml de solución de colorante RR-272 en agua destilada. Concentración: 0.01 M; Temperatura: 25 °C.....	63

Figura 28. Diagrama de especiación del colorante RR-272. Ct = 0.01 M.....	65
Figura 29. Representación gráfica de los ajustes matemáticos de las isothermas de adsorción para RR-272 sobre cáscaras de naranja preparadas con distintos tipos de tratamiento para su uso como biosorbente. Condiciones: pH 5, biosorbente=1.5 g, V=200 ml, t=48 hrs.....	68
Figura 30. Capacidades de adsorción de RR-272 de acuerdo al tipo de preparación del biosorbente. Condiciones: pH 5, masa biosorbente = 1.5 g, agitación vigorosa, V = 200 ml, t = 48 hrs.....	69
Figura 31. Factor de separación (K_r) vs C_o de colorante RR-272 para predecir si la adsorción sobre los biosorbentes preparados es favorable o desfavorable.....	70
Figura 32. Micrografías SEM de biosorbente OP-DIC-Na. A) Previo y B) Posterior a la adsorción de colorante RR-272. Magnificación 15,000X.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparativa de capacidades de adsorción (q_m en mg/g) entre adsorbentes alternativos y carbón activado comercial (CAC).....	7
Tabla 2. Recopilación de capacidades de adsorción (q_m , mg/g) de colorantes orgánicos utilizando cascaras de naranja como biosorbente	9
Tabla 3. Efecto en el incremento en la capacidad de adsorción de Cu (II) sobre cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material	13
Tabla 4. Nomenclatura de las muestras de acuerdo al tipo de parámetros de operación utilizados en la preparación de las cáscaras de naranja preparadas mediante Tecnología DIC	24
Tabla 5. Características del fenol para su uso como adsorbato en estudios de adsorción sobre biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja.	45
Tabla 6. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich probadas para la biosorción de fenol en solución, pH 7, sobre cáscara de naranja de acuerdo al tipo de preparación.	49
Tabla 7. Comparación de capacidades de adsorción de fenol para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.....	58
Tabla 8. Características del colorante Rojo Reactivo 272 para su uso como adsorbato en estudios de adsorción sobre biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja.....	64
Tabla 9. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich probadas para la biosorción de RR-272 en solución, pH 5, sobre cáscara de naranja de acuerdo al tipo de preparación	66
Tabla 10. Comparación de capacidad de adsorción de colorante orgánicos sobre biosorbentes preparados a partir de desechos agroindustriales.....	74

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

I.1 Introducción

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación recientemente debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes demasiado estables para los métodos convencionales. De todos los materiales utilizados como adsorbentes, el carbón activado es el más popular ya que es excelente para el retiro de una amplia variedad de contaminantes, esta capacidad se debe principalmente a sus características estructurales y su textura porosa que le da una gran área superficial, lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas estudiadas. Sin embargo presenta varias desventajas las más importantes son que el material adsorbente es bastante caro al igual que su regeneración. Esto ha llevado a buscar adsorbentes más económicos, lo que ha dado lugar al estudio de fenómenos de adsorción en los cuales se estudia el comportamiento de algunos tipos de biomasa como adsorbentes.

Actualmente se encuentran en estudio adsorbentes alternativos que pudieran competir contra el carbón activado. Se han realizado estudios aprovechando la propiedad que tienen algunos tipos de biomasa inactivas o muertas para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos como la adsorción física (Fuerzas de Van der Waal), complejación, intercambio iónico, etc. Las biomasa estudiadas (algas, hongos, bacterias, frutos, productos y subproductos agrícolas, así como algunos polímeros) se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

Un adsorbente alternativo de interés son las cáscaras de naranja, debido a que corresponden a un subproducto agrícola abundante en México, que tienen problemas para su disposición y que no representan ningún valor económico. Estudios previos las muestran como un biosorbente prometedor en el retiro de metales pesados. Han sido estudiados diferentes tipos de preparaciones con tratamientos físicos y químicos de activación, los cuales logran aumentar su capacidad de adsorción.

Hasta el momento no han sido reportados estudios que empleen el uso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) para la preparación de biosorbentes. Debido a que se ha sido evidenciado la modificación en la estructura y aumento en la porosidad en materiales vegetales empleando DIC, el presente estudio tiene como objetivo la evaluación de esta tecnología como pre-tratamiento en la preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja. Se espera que bajo las condiciones adecuadas, el uso de DIC le confiera a las cáscaras de naranja propiedades adsorbentes.

Así también, se estudiara la preparación de biosorbentes empleando pre-tratamiento DIC y posterior tratamiento con NaOH y Ácido cítrico. Se espera que el uso de DIC beneficie las modificaciones químicas del material debido a que las soluciones empleadas puedan difundirse con mayor facilidad dentro de la estructura modificada con DIC.

Con este fin, se prepararon 4 tipos de biosorbentes a partir de cáscaras de naranja variando el tipo de preparación del material, las preparaciones consistieron en lavado y secado convencional, uso tecnología de Descompresión Instantánea Controlada, preparación mediante modificación con NaOH y preparación mediante modificación con NaOH – Ácido cítrico. Los estudios se centraron en la caracterización fisicoquímica de los biosorbentes preparados, para lo cual se determinó su química superficial (cuantificación de sitios activos y determinación punto de carga cero) y se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja y de microscopia electrónica de barrido. Así también se estudió el efecto de la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja de acuerdo al tipo de preparación del material, para lo cual se determinaron isothermas de adsorción empleando como compuestos modelo el colorante Rojo Reactivo 272 y fenol.

I.2 Justificación

La adsorción que utiliza carbón activado comercial como adsorbente es excelente para el retiro de una amplia variedad de contaminantes, lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas que resultan costosas. Sin embargo presenta varias desventajas las más importantes son que el material adsorbente es bastante caro al igual que su regeneración. Por tal razón, existe la necesidad de encontrar adsorbentes alternativos de bajo costo.

Estudios recientes muestran que a partir de desechos agroindustriales se pueden obtener adsorbentes capaces de obtener capacidades de adsorción iguales o incluso superiores al carbón activado comercial. Uno de estos materiales que pudieran resultar de interés son las cáscaras de naranja, ya que debido a su abundancia en el país como producto de desecho de las industrias de alimentos tienen problemas para su disposición y no representan ningún valor económico. Una alternativa para valorizar estos residuos de naranja es obtener, a partir de ellos, sorbentes alternativos de bajo costo capaces de sustituir al carbón activado.

Las cáscaras de naranja han sido ampliamente estudiadas como adsorbente en la remoción de metales pesados. Los estudios realizados muestran diferentes tipos de preparación del material y todas ellas inciden directamente en su capacidad de adsorción. Sin embargo, hasta el momento no han sido reportados estudios que empleen el uso de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) en la preparación de biosorbentes.

Debido a lo anterior, se propone estudiar el fenómeno de biosorción empleando cáscaras de naranja pre-tratadas mediante uso DIC, así como evaluar tratamientos químicos posteriores que complementen la preparación del biosorbente. Es importante estudiar las modificaciones que pudiera sufrir el material en cuanto a su química superficial, morfología y capacidad de adsorción posterior a su preparación, para lo cual se han elegido como compuestos modelo el colorante Rojo Reactivo 272 y fenol, Figura 1.

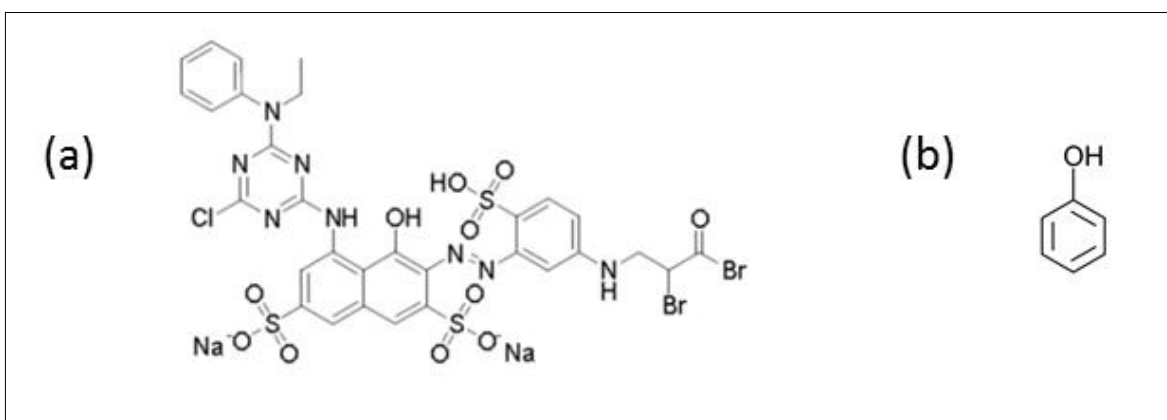


Figura 1. Estructura de (a) Colorante Rojo Reactivo 272, RR-272; (b) Fenol

I.3 Objetivos

I.3.1 Objetivo General

Estudiar el fenómeno de biosorción empleando cáscaras de naranja pre-tratadas mediante uso de la tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC), así como evaluar tratamientos químicos posteriores que complementen la preparación del biosorbente para remoción de compuestos orgánicos, colorante RR-272 y fenol.

I.3.2 Objetivos Específicos

- Analizar los parámetros de operación de la tecnología DIC en la preparación de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente.
- Preparar cáscaras de naranja mediante pre-tratamiento con tecnología DIC y posterior tratamiento con NaOH y NaOH – Ác. Cítrico para su uso como biosorbente.
- Caracterizar los biosorbentes preparados en cuanto a cuantificación de sitios activos, determinación punto de carga cero, estudios de espectroscopia infrarroja, y de microscopia electrónica de barrido.
- Estudiar el efecto del tipo de preparación del material en la capacidad de adsorción del biosorbente, mediante la determinación de isothermas de adsorción para compuestos orgánicos, en este caso el colorante RR-272 y el fenol.

I.4 Hipótesis

El tipo de tratamiento físico y/o químico de la cáscara de naranja le confiere propiedades adsorbentes para los compuestos modelo (colorante RR-272 y fenol). De tal forma que empleando la Tecnología DIC durante su preparación es posible incrementar hasta 2 veces más su capacidad de adsorción, de tal manera que es factible su aprovechamiento.

CAPITULO II. MARCO TEORICO

II.1 Antecedentes

Las técnicas de adsorción han ganado aceptación recientemente debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes demasiado estables para los métodos convencionales, dando como resultado efluentes de alta calidad. Además se considera un proceso económicamente factible (Choy y col., 1999).

El tratamiento que emplea carbón activado como adsorbente es el procedimiento más utilizado para la remoción de colorantes por adsorción (Nassar & El-Geundi 1991) ya que es muy efectivo adsorbiendo colorantes catiónicos, ácidos, dispersos, directos y reactivos (Raghavacharya 1997; Rao y col., 1994). Además numerosos estudios lo colocan como el adsorbente más utilizado para remoción de compuestos fenólicos tales como fenol, o-clorofenol, p-clorofenol, p-nitrofenol, (Ahmaruzzaman, 2008). Lo cual lo ha hecho ser una alternativa ideal en comparación a otras técnicas estudiadas que resultan costosas (Ramakrishna & Viraraghavan, 1997). Sin embargo, el carbón activado presenta varias desventajas (Babel & Kurniawan, 2003) la principal de ellas son los altos costos del material y de su regeneración, la cual no es sencilla y resulta en pérdida del adsorbente.

Debido a lo anterior, investigaciones recientes se han interesado en estudiar la producción de sorbentes alternativos más económicos para sustituir el carbón activado. La atención se ha centrado en varios soportes sólidos naturales, que son capaces de eliminar contaminantes del agua a bajo costo.

Es así como se ha iniciado el estudio de adsorbentes económicos y eficaces, encontrándose como alternativa el uso de materiales naturales, biosorbentes, residuos de la industria y del área agrícola. De acuerdo con lo reportado por Bailey y col., 1999; un adsorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere de poco procesamiento, es abundante en la naturaleza o es un sub-producto o residuo de otra industria. Por lo anterior, los materiales mencionados anteriormente resultan potencialmente económicos. Mucho de ellos han sido probados y propuestos como alternativas para sustituir al carbón activado para la eliminación de colorantes.

En la Tabla 1 se presentan una comparación entre las capacidades de adsorción de algunos Carbones Activados Comerciales (CAC) contra el uso de adsorbentes alternativos, se puede observar que las capacidades de adsorción obtenidas son competitivas, además debido a que estos adsorbentes son residuos que se encuentran disponibles en grandes cantidades, pueden tener potencial de aplicación como adsorbentes capaces de sustituir al carbón activado comercial. Para estos materiales los gastos de su regeneración son baratos e incluso algunas veces no necesarios, ya que existe la posibilidad de ser utilizados como sustratos en fermentación en estado sólido (SSF) para el enriquecimiento de proteínas.

Estos resultados han dado lugar al estudio de la biosorción, la cual estudia fenómenos de adsorción en los cuales se estudia el comportamiento de biomásas como adsorbente.

Tabla 1. Comparativa de capacidades de adsorción (q_m en mg/g) entre adsorbentes alternativos y carbón activado comercial (CAC)

Adsorbente	Colorante	q_m	Referencia
Quitosano	Rojo directo 81	2383	Chiou y col., (2004)
<i>Merck Co. (Taiwán)</i>	Rojo directo 81	240.7	Chiou y col., (2004)
Mazorca de maíz	Rojo básico 22	790	Juang, y col., (2002)
<i>Chemviron Carbon (Reino Unido)</i>	Rojo básico 22	720	Allen y col., (2003)
Desecho de periódico	Azul básico 9	390	Okada y col., (2003)
<i>E. Merck (India)</i>	Azul básico 9	296.3	Kannan & Sundaram, (2001)
Biomasa	Rojo reactivo 5	555.6	Aksu, Z. (2005)
<i>Filtrisorb Corporation (USA)</i>	Rojo reactivo 5	278	Aksu, Z. (2005)

II.1.1 Biosorción de compuestos orgánicos empleando residuos agroindustriales para su uso como biosorbentes

Crini, (2006) ha realizado una recopilación de los resultados hasta ahora publicados, en los cuales se estudian diferentes tipos de sorbentes alternativos de bajo costo. De acuerdo a la revisión que realiza, se puede observar que generalmente los adsorbentes estudiados son obtenidos a partir de cualquier material carbonoso. Estos materiales pueden provenir de residuos que tienen problemas para su disposición y que no representan ningún valor económico, un ejemplo claro de ello son los residuos provenientes de la industria y del área agrícola, como lo son las mazorcas de maíz, las cascarillas de arroz, corteza de árboles, paja, aserrín, cáscaras de naranja, cáscaras de plátano, cáscaras de huevo, plumas de gallina, etc. Los estudios hasta ahora realizados muestran que la capacidad de adsorción de estos materiales no solo depende del área superficial, sino que también depende de su química superficial debido a la presencia de grupos químicos activos en sus estructuras.

II.1.2 Empleo de cáscaras de naranja para su uso como biosorbente

Uno de estos materiales que nos resulta de interés son las cáscaras de cítricos ya que México se coloca en la quinta posición como productor de naranja en el mundo con 4.4 millones de toneladas, cifra que significó un récord en 2008, según la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA).

Debido a la estacionalidad de la producción se tiene como consecuencia que el mercado del producto fresco está saturado y por tanto existe la necesidad de encontrar una manera de aplicar la tecnología para un aprovechamiento integral del fruto, así como para obtener diversos subproductos y elaborar productos diferenciados que permitan llegar a nichos de mercado específicos y alcanzar una mayor competitividad en esta actividad.

La mayoría de la naranja que se produce en el país es empleada como materia prima en la industria del jugo. Estas industrias de alimentos generan gran cantidad de desperdicios, la legislación exige que se aprovechen para obtener productos a partir de los desechos, de este modo se reducen los residuos y se valorizan y aumentan su valor. En el caso de la naranja se pueden obtener multitud de subproductos como los aceites esenciales, carotenoides, aromas y otros derivados de aplicación en las industrias alimenticias, farmacéuticas y cosméticas.

La cáscara, pulpa y bagazo actualmente se destinan como alimento para ganado, sin embargo, otra opción para valorizar los residuos de las naranjas es la de obtener sorbentes alternativos de bajo costo capaces de competir contra el CAC para ser empleados en la remoción de compuestos orgánicos.

Pinzón-Bedoya & Cardona, (2008) ha realizado estudios recientes desarrollados en la Universidad de Pamplona, Colombia, en los que detallan la caracterización de la cáscara de naranja para evaluar su uso como material biosorbente, los resultados obtenidos muestran la presencia de grupos funcionales de tipo amino, carboxílico, hidroxilo, fosfato y tiol; un contenido en Carbono, Hidrogeno, Nitrógeno y cenizas de 44.43%, 6.10%, 0.89% y 4.90% respectivamente. Se determinó también que el poder calorífico de estas cáscaras es de 15,910 kJ/Kg y la capacidad de intercambio iónico que posee el material es de 8.04 meq/100g muestra. No obstante su identificación, se debe tener en cuenta que el contenido en grupos funcionales en el material puede ser diferente dependiendo de la especie, la textura (joven o vieja), el periodo estival, la zona geográfica, etc.

En base a estos resultados puede concluirse que las cáscaras de naranja pueden ser utilizadas como material adsorbente alternativo potencialmente económico.

El estudio de este material ha sido ampliamente estudiado en el retiro de metales pesados, sin embargo, existen muy pocos reportes de estudios para el retiro de contaminantes orgánicos, tales como colorantes y compuestos fenólicos.

La Tabla 2 muestra una recopilación de capacidades de adsorción (q_m , mg/g) para colorantes orgánicos utilizando cáscaras de naranja como adsorbente. Se puede observar que la capacidad de adsorción del material aumenta significativamente dependiendo del tipo de preparación que se le dé.

Si bien en la Tabla 2 solo se muestran dos tipos de preparación del material, lavado-secado convencional y digestión con H_2SO_4 , existen varios reportes que detallan diferentes tipos de preparaciones de las cáscaras de naranja utilizados con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de metales pesados, los cuales resultan de interés debido a que pueden aplicarse en el material para estudiar la posibilidad de incrementar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, colorantes tipo azo y compuestos fenólicos.

Tabla 2. Recopilación de capacidades de adsorción (q_m , mg/g) de colorantes orgánicos utilizando cáscaras de naranja como biosorbente

Colorante	q_m , mg/g	Tipo de preparación del material	Referencia
Naranja de metilo	20.50	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Azul de metileno	18.60	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Rodamina B	14.30	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Rojo Congo	14.00	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Violeta de Metilo	11.50	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Negro Amido 10B	7.90	Lavado convencional	Annadurai y col., 2002
Violeta Ácido 17	19.88	Lavado convencional	Sivaraj y col., 2001
Rojo Directo 23	10.72	Lavado convencional	Doulati y col., 2007
Rojo Directo 80	21.05	Lavado convencional	Doulati y col., 2007
Azul Directo 106	107.58	Digestión con H_2SO_4	Khaled y col., 2009
Amarillo Directo 12	75.76	Digestión con H_2SO_4	Khaled y col., 2009b
Azul Directo 86	33.78	Digestión con H_2SO_4	Nemr y col., 2009

II.1.3 Tipos de preparaciones de cáscaras de naranja utilizados para incrementar su capacidad de adsorción

II.1.3.1 Preparación mediante lavado y secado convencional

Annadurai y col., (2002) reportan una metodología que consiste en lavado y secado como tratamiento a las cáscaras de naranja. En esta metodología, las cáscaras son lavadas con agua desionizada para remover la suciedad adherida y posteriormente trituradas. El secado se realiza a 100-120°C durante 24 hrs en un horno convencional. Después del secado se tamizan para obtener tamaños de partícula de 5 mm.

Este tipo de preparación ha sido la más utilizada en los reportes de remoción de compuestos orgánicos utilizando diferentes tipos de biomásas como adsorbentes.

II.1.3.2 Preparación mediante uso de H₂SO₄

Khaled y col., (2009) reportan el uso de una digestión con ácido sulfúrico para mejorar la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja. Debido al tratamiento aumenta la aromaticidad, descomposición y agrietamiento de las estructuras del material. Además de que posterior al tratamiento se observa la presencia de complejos SO₂ en la superficie. Este tipo preparación ha sido estudiado para la remoción de colorantes obteniendo capacidades de adsorción de 107.58 y 75.76 mg/g para el Azul Directo 106 y Amarillo Directo 12, respectivamente.

Nemr y col., (2009) reportan el uso de este tipo de preparación para la remoción de Azul Directo 86, para el cual obtuvieron una capacidad de adsorción de 33.78 mg/g

II.1.3.3 Preparación mediante uso de distintos tipos de ácidos y bases

Li y col., (2008) reportan la preparación de cáscaras de naranja mediante la modificación con diferentes tipos de ácidos y bases para incrementar la capacidad de adsorción de metales pesados. Para ello estudiaron diferentes tipos de bases (-NaOH / NH₄OH / Ca(OH)₂) con la finalidad de promover la reacción de reticulación, aumentar algunos sitios de unión y eliminar pigmentos de la cáscara de naranja. Así también, estudiaron diferentes ácidos (H₂C₂O₄ / H₃PO₄ / C₆H₆O₇*H₂O) para lograr la reticulación de las cáscaras después de la desmetoxilación con NaOH e introducir el grupo carboxilo en la celulosa.

Aplicando esta metodología en la preparación del biosorbente, reportan incrementos en la capacidad de adsorción del 130%, 60%, 178%, 95% para la remoción de Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) respectivamente, en comparación con la cascara de naranja que no tuvieron ningún tipo de preparación.

II.1.3.4 Preparación mediante uso de NaOH

Feng y col., (2010) reportan una preparación del material mediante modificación con NaOH con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de Cu(II). Mediante esta preparación es posible modificar sitios de unión. Las cascara de naranja contienen ester metílicos los cuales pueden ser modificados a ligandos carboxilato mediante la reacción de hidrolisis:



Los ester metílicos son modificados a ligandos carboxilato mejorando así la capacidad de unión de la biomasa.

Además, la textura de la superficie y la morfología del material se ven modificadas, ya que después de la preparación la superficie se vuelve más irregular y porosa.

El área superficial para las cáscaras de naranja también se ve modificada, pudiéndose observar que antes y después de la preparación fue de 0.83 y 1.17 m²/g respectivamente. Concluyen que la capacidad de adsorción para Cu(II) utilizando el material es de 50.25 mg/g.

II.1.3.5 Preparación mediante uso de NaOH - CaCl₂

Feng y col., (2012) reportan el uso de CaCl₂ para llevar a cabo la reticulación de las cáscaras de naranja. El material obtenido mediante esta preparación presenta un área superficial mayor que las cáscaras que no recibieron ningún tipo de preparación 1.496 m²/g y 0.828 m²/g respectivamente. Las capacidades de adsorción obtenidas fueron de 70.73 mg/g para Cu(II), 209.8 mg/g para Pb(II) y 56.18 mg/g para Zn(II)

II.1.3.6 Preparación mediante uso de NaOH y posterior tratamiento con MgCl₂ Y KCl

Guo y col., (2010) reportan el uso de MgCl₂ y KCl como agente para llevar a cabo la reticulación de las cáscaras de naranja posterior a la desmetoxilación con NaOH. Realizan un pre-tratamiento a las cáscaras de naranja utilizando etanol para su lavado, con la finalidad de quitar el color y remover algunos compuestos orgánicos polares presentes en el material. El NaOH es utilizado para remover hemicelulosa, pigmentos y otros compuestos de bajo peso molecular, así como para llevar a cabo la desmetilación del grupo -COOCH₃ aumentando la cantidad de grupo carboxilo presente en la superficie. El uso de MgCl₂ y KCl son con el fin de cambiar el H⁺ del grupo carboxilo por Mg²⁺ o K⁺ con la intención de aumentar la capacidad de intercambio iónico del material.

El material obtenido fue estudiado en el retiro de Cu(II) obteniendo capacidades de adsorción de 40.37 y 59.77 mg/g para las modificaciones con MgCl₂ y KCl respectivamente.

II.1.3.7 Preparación mediante uso de ácido tioglicólico

Sha y col., (2009) reportan el uso de ácido tioglicólico en la preparación de cáscara de naranja para mejorar la adsorción de Cu(II) y Cd(II). Después de la preparación el material presenta potenciales zetas más negativos, lo que ayuda a mejorar su capacidad de adsorción. Además el estudio por espectroscopia infrarroja muestra la presencia de grupos de azufre. Las capacidades de adsorción reportadas son de 70.67 mg/g para Cu(II) y 136.05 mg/g para Cd(II).

Las pruebas de adsorción-desorción mostraron que las cáscaras de naranja pueden ser reutilizadas por lo menos durante 5 ciclos sin cambiar su capacidad de adsorción.

II.1.3.8 Preparación mediante uso de HNO_3

Lasheen y col., (2012) reportaron el uso de ácido nítrico como tratamiento para aumentar la capacidad de adsorción de las cáscaras de naranja para la adsorción de Cd(II) , Cu(II) y Pb(II) .

El tratamiento consiste en la protonación de la superficie la cual se lleva a cabo sumergiendo la cáscara de naranja en HNO_3 . Mediante esta protonación se logra eliminar el exceso de cationes como calcio y sodio presentes naturalmente en el material, los cuales interfieren en la adsorción de metales, además se logra un aumento en la cantidad de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo presentes en la celulosa de las cáscaras. Utilizando esta metodología de preparación se obtienen capacidades de adsorción de 13.7, 15.27 y 63.53 mg/g para Cd(II) , Cu(II) y Pb(II) respectivamente.

A partir de esta revisión bibliográfica se puede observar que el efecto del tipo de preparación del material para su uso como biosorbente es significativo. Un efecto importante que se logra con las preparaciones mediante modificaciones químicas a la cáscara de naranja, es el aumento del área superficial, tal como se puede observar en la Figura 2, se logran incrementos de hasta del 79.51% realizando una preparación a la cáscaras de naranja antes de su uso como biosorbente.

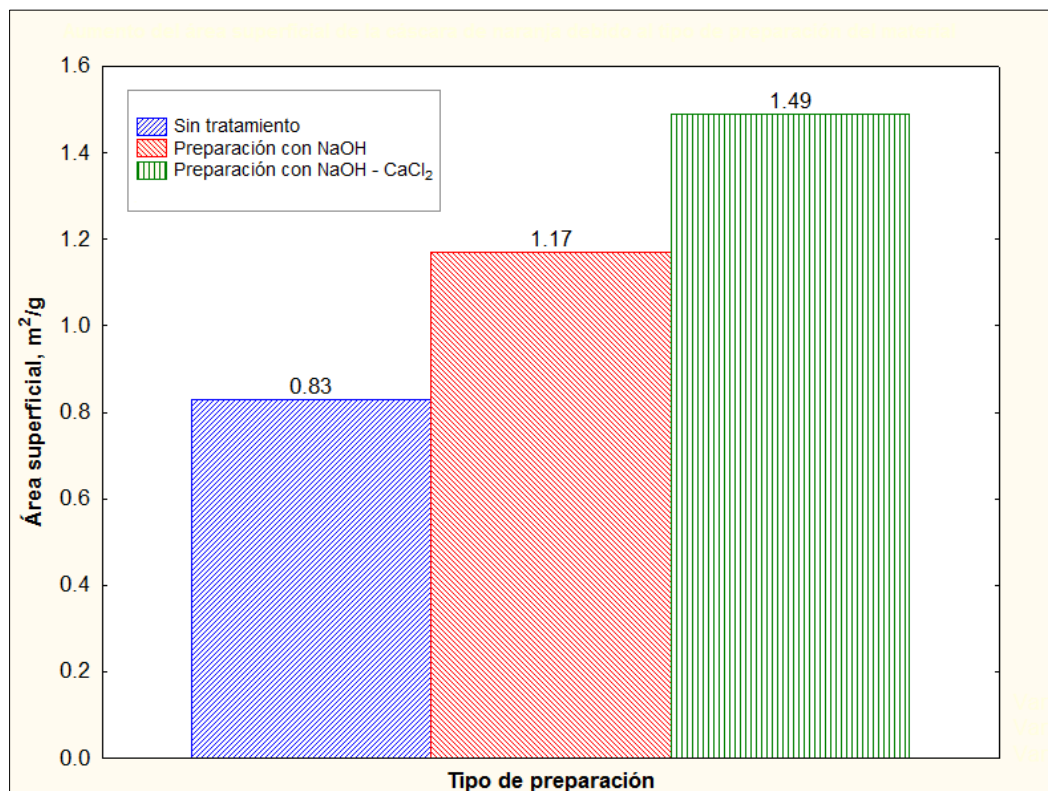


Figura 2. Incremento del área superficial de las cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material

Otra forma de observar el efecto que tiene el tipo de preparación del material es realizando una comparación de las capacidades de adsorción.

La Tabla 3 presenta las capacidades de adsorción reportadas para la eliminación de Cu (II) utilizando cáscaras de naranja como biosorbente empleando diferentes tipos de preparación del material.

Se puede observar que la capacidad de adsorción para la muestra que no cuenta con ningún tipo de preparación es baja (3.65 mg/g), y se ve incrementada considerablemente dependiendo del tipo de preparación que se emplea.

Tabla 3. Efecto en el incremento en la capacidad de adsorción de Cu (II) sobre cáscaras de naranja debido al tipo de preparación del material

Tipo de preparación	q_m, mg/g	Referencia
<i>Sin preparación</i>	3.65	<i>Annadurai y col., 2003</i>
<i>Mediante uso de HNO₃</i>	15.27	<i>Lashee y col., 2012</i>
<i>Mediante uso de NaOH y MgCl₂</i>	40.37	<i>Guo y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de NaOH</i>	50.25	<i>Feng y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de NaOH y KCl</i>	59.77	<i>Guo y col., 2010</i>
<i>Mediante uso de ácido Tioglicólico</i>	70.67	<i>Sha y col., 2009</i>
<i>Mediante uso de NaOH y CaCl₂</i>	72.73	<i>Feng y col., 2012</i>

II.1.3.9 Descompresión instantánea controlada

Una tecnología de reciente creación que pudiera ser utilizada como pre-tratamiento en la preparación de biosorbentes es la Descompresión Instantánea Controlada (DIC), desarrollada en 1988, debido a que mediante este tratamiento es posible lograr un cambio en la textura del material.

La tecnología DIC es un proceso termo mecánico de tipo HTST (High Temperature and Short Time) combinado con una descompresión instantánea (200 mbar) al vacío. El tratamiento se realiza en una cámara mediante inyección de vapor. La Figura 3 muestra el diagrama esquemático de la tecnología empleada.

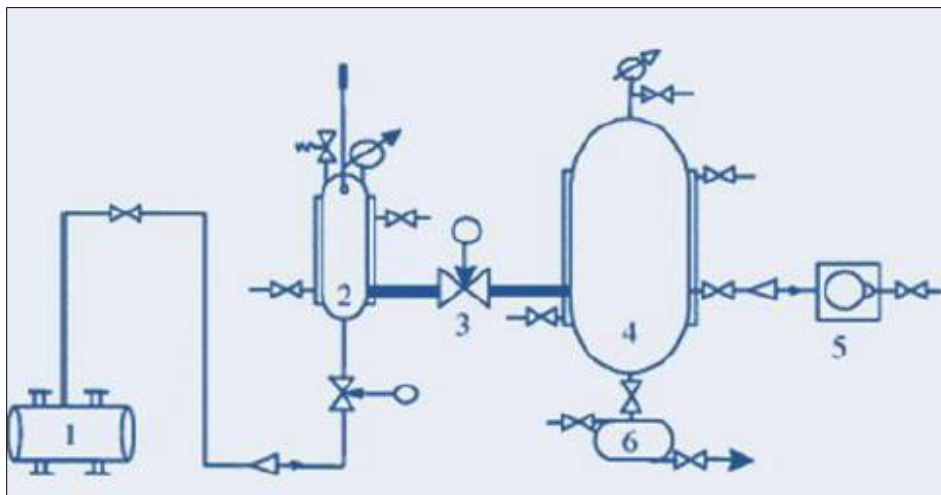


Figura 3. Diagrama esquemático Tecnología DIC. 1) Caldera. 2) Reactor DIC. 3) Válvula de apertura rápida. 4) Tanque de vacío. 5) Bomba de vacío. 6) Contenedor de extracción.

La muestra a tratar es depositada en el Reactor DIC y en cuestión de segundos se alcanzan la temperatura ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la presión programadas, que se mantienen durante un corto espacio de tiempo, normalmente inferior a un minuto. Tras este periodo de tiempo, y de manera casi instantánea, se induce una pérdida de presión mediante la conexión de la cámara a un depósito de vacío. De este modo, se provoca la pérdida de agua por evaporación y de sustancias volátiles así como el enfriamiento del producto. Mediante el control de cada una de las fases, el producto se puede someter a diferentes tratamientos tomando como variables del proceso la presión dentro del reactor, la presión de vacío, el tiempo de proceso, la velocidad de despresurización de la cámara de tratamiento y el número de ciclos. (Rezzoug y col., 2008).

Como consecuencia de la abrupta caída de presión, que generalmente corresponde desde 3 bar hasta el vacío (200 mbar), se produce la evaporación súbita de agua en el interior del producto tratado, teniendo como consecuencia que el material se expanda y rompa las paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro y macro estructura, la magnitud de esta expansión depende de las propiedades reológicas del producto (Allaf, 2002). De tal forma que posterior al empleo de la tecnología DIC, el material tratado aumenta su porosidad, así como el área específica de su superficie, además de que se induce la descontaminación microbológica del material (Setyoprato y col., 2009).

Esta tecnología ha sido utilizada principalmente para la texturización de productos vegetales. La expansión en la estructura de estos productos, ha sido puesta en evidencia a través del análisis del coeficiente de expansión y de la microscopía electrónica, por tal razón se facilita la deshidratación y la extracción de componentes. (Casellas, 2011)

Rezzoug y col., (2000) han realizado estudios en papas, zanahorias, cebollas, brócoli y tomates, llegando a concluir que el efecto determinante para que ocurra la expansión de la materia es la presión de vapor empleada. A bajas presiones se obtienen bajas relaciones de expansión, sin embargo en un rango de 2 a 5 bar se observan modificaciones estructurales en el material, debido a que las fuerzas mecánicas inducidas por el vapor de agua son lo suficientemente fuertes para rebasar el límite de la resistencia de la materia a la deformación. El tiempo en el cual se lleva a cabo el tratamiento DIC también resulta de interés. Los resultados muestran una relación casi lineal entre el tiempo del tratamiento y la expansión de la materia, sin embargo para tratamientos prolongados pueden conducir a un colapso total de la estructura del material. Por tal razón los tiempos empleados durante el tratamiento DIC son cercanos a 60 seg.

Esta tecnología también ha sido empleada como pre-tratamiento en la extracción de aceites esenciales de la lavanda y en la extracción de cafeína a partir de granos de café verde (Besombes y col., 2010) evidenciando que debido al aumento en la porosidad del material a consecuencia de la expansión de la materia, algunos disolventes pueden difundirse con mayor facilidad dentro de la nueva estructura, logrando así que las extracciones se intensifiquen considerablemente (Kamal y col., 2012).

Hasta el momento no han sido reportados estudios que empleen el uso de Tecnología DIC en la preparación de biosorbentes. Debido a que se ha sido evidenciado la modificación en la estructura y aumento en la porosidad en materiales vegetales empleando DIC, el presente estudio tiene como objetivo la evaluación de esta tecnología como pre-tratamiento en la preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja. Se espera que bajo las condiciones adecuadas, el uso de DIC le confiera a las cáscaras de naranja propiedades adsorbentes.

Así también, se estudiara la preparación de biosorbentes empleando pre-tratamiento DIC y posterior tratamiento con NaOH y ácido cítrico. Se espera que el uso de DIC beneficie las modificaciones químicas del material debido a que las soluciones empleadas puedan difundirse con mayor facilidad dentro de la estructura modificada con DIC.

II.2 Fundamentos

II.2.1 Biosorción

El hecho de denominar el fenómeno como biosorción se debe a la naturaleza del sorbente. La biosorción se basa en el aprovechamiento de la propiedad que tienen algunos tipos de biomasa inactivas para enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos como la adsorción física (fuerzas de Van der Waal), la absorción, el cambio iónico, etc. (Aksu y col., 1991; Volesky, 1995; Ceribasi & Yetis, 2004).

La diferencia entre estos mecanismos, se puede observar en la Figura 4. La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama biosorbente. La adsorción puede tener lugar en sistemas diferentes siendo el sistema líquido-sólido el más común. Mientras que la absorción que es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una solución con esta segunda. Por otro lado, el cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ion por otra sobre la superficie del sólido. (Appelo & Postma, 2010)

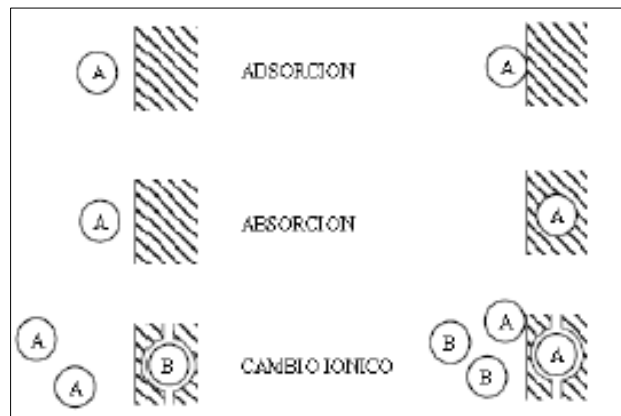


Figura 4. Diferentes procesos de sorción (Appelo & Postma, 2010)

Esta tecnología está dirigida a la remoción de compuestos orgánicos y metales pesados o especies metaloides de soluciones diluidas por diferentes materiales de origen biológico (algas, hongos, bacterias, frutos, productos agrícolas y algunos polímeros) (Simon, 1991; Volesky, 1990; Kirchmer, 1986) estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza y su transformación a biosorbentes no es un proceso costoso.

En esta técnica la biomasa extrae los compuestos orgánicos, tales como colorantes, compuestos fenólicos, pesticidas y metales pesados del efluente contaminado; luego por filtración sólido-líquido se separan la descarga descontaminada y la biomasa cargada con el contaminante, de esta manera se puede recuperar el 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.

II.2.2 Mecanismos de biosorción

Se han postulado las siguientes etapas en el mecanismo de la cinética de biosorción (Seki & Susuki, 2002).

- a) Desplazamiento del contaminante desde la solución hasta la capa exterior alrededor de la partícula.
- b) Difusión externa: Desplazamiento desde la capa exterior hasta la superficie del adsorbente.
- c) Difusión intraparticular: Cuando el soluto se desplaza desde la superficie externa hasta el sitio de adsorción al interior de la partícula. Puede ser difusión intraparticular de poro o difusión homogénea de superficie.
- d) Adsorción sobre los sitios activos por acomplejamiento, interacción iónica o precipitación.

La complejidad de las estructuras biosorbentes implican que existan diferentes maneras en que los contaminantes sean capturados. Los mecanismos de biosorción son variados y dependen en cada caso de la sustancia a ser retenida y del material sorbente.

Se ha venido estudiando que el proceso de biosorción, se caracteriza por la retención de los contaminantes, en la superficie del biosorbente, esta retención puede darse mediante la interacción del contaminante a grupos funcionales, que se encuentran en la superficie tales como carboxilos, hidroxilos y fosfatos, además también ocurren procesos de difusión. En general pueden ser considerados como mecanismos de cinética rápida que no presentan alta dependencia en la temperatura y puede estudiarse en detalle mediante la utilización de modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich (Ho & MacKay, 2000)

II.2.3 Factores que afectan el proceso de biosorción

El proceso de biosorción ocurre en fase líquida y se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del sorbente sólido. En todos los casos, los procesos de sorción dependen de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de la estructura y características del sorbente y de condiciones experimentales.

Los principales factores que afectan este proceso son:

- **Propiedades de textura del sorbente:** Tales como área específica, diámetro de poros y volumen de estos. Propiedades fisicoquímicas como la carga de la superficie, sitios activos, composición química del biosorbente. Para el caso del área específica se debe considerar que el material ha de ser poroso (generalmente hay presencia de mesoporos y macroporos). El área específica de un material corresponde al área interna de los poros y al área externa, el área específica tiene ante todo importancia en la sorción en fase gaseosa, pero se ha encontrado que tiene también importancia en fase líquida. Cuando entra en contacto un sorbente sólido de cualquier tipo, con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del sorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales en la superficie (Leyva & Moreno-Piraján 2007).
- **Carga superficial y punto de carga cero:** La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a elucidar el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero (pH_{pzc}). El cual corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero.

Las concentraciones de H^+ y OH^- retenidos sobre la superficie son iguales en el pH_{pzc} y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al pH_{pzc} , neutra cuando el pH es igual al pH_{pzc} y negativa para valores de pH mayores al pH_{pzc} . Por lo tanto, la carga de la superficie de un sorbente es ácida cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos. (Leyva & Moreno-Piraján 2007)

- **Sitios activos:** En solución acuosa las características de la superficie del sorbente dependen de las interacciones entre los complejos superficiales y el agua, según el pH de la solución, unos grupos funcionales de la superficie cede protones y otros aceptan, los que ceden protones son los sitios ácidos y los que aceptan sitios básicos. La superficie sobre materiales biosorbentes puede tener propiedades ácidas así como básicas y convenientemente pueden ser determinados por métodos de titulación. Los sitios ácidos y básicos coexisten usualmente, pero la concentración de los sitios básicos decrece con el incremento de los sitios ácidos y viceversa, presentando por tanto naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un biosorbente sea totalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos.

De tal forma que se puede deducir que un biosorbente de tipo básico será preferible para la sorción de compuestos ácidos que un biosorbente de tipo ácido y viceversa.

La acidez de un grupo funcional dado depende de su ambiente químico, es decir, el tamaño y la forma de las capas poli aromáticas, la presencia y posición de otros sustituyentes y la carga de algunos grupos disociados.

Ahora bien mientras la naturaleza de los sitios ácidos superficiales está bien definida, el origen de las superficies básicas aún está en discusión. Se ha sugerido que la basicidad puede deberse a la existencia de estructuras tipo pirona (Fourest & Roux 1992)

- **Influencia de la temperatura:** En general el efecto de la temperatura sobre la biosorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de sorción es negativo la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas.
- **Influencia del pH de la solución:** Es uno de los principales factores que afectan la capacidad de sorción en solución acuosa. La acidez influye considerablemente porque la carga de la superficie del biosorbente es función del pH de la solución (Leyva & Moreno-Piraján 2007)
El pH de la fase acuosa es de gran trascendencia en la retención de cationes como de aniones siendo el efecto distinto en ambos casos, así mientras la sorción de cationes suele estar favorecida a pH superiores a 4.5, la biosorción de aniones se ve favorecida entre pH de 1.4 y 4.
Así mismo los valores extremos de pH como los empleados para la regeneración (desorción) del biosorbente pueden dañar la estructura del material, disminuyendo la capacidad de retención son algunos efectos observados por diversas investigaciones (Muraleedharan y col., 1994).
- **Solvente:** La sorción de un soluto en solución líquida, se debe a que existe atracción entre el soluto y la superficie del sorbente, o repulsión entre el soluto y el solvente, o una combinación de ambos factores.
- **Tamaño de partícula:** El tamaño de partícula del sorbente normalmente no afecta la capacidad de sorción, pero en algunos casos se ha observado que esta capacidad aumenta al reducir el tamaño de la partícula, ya que se considera que partículas más pequeñas, el área de los poros puede ser más accesible y el área de contacto es mayor. (Leyva & Moreno-Piraján 2007).
- **Tiempo de equilibrio:** El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual se satura el biosorbente, la evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio como paso previo al estudio de la cinética de biosorción es fundamental ya que contribuye a determinar la naturaleza del proceso (Jansson-Charrier y col., 1996).

Se ha observado que el mecanismo de retención ocurre inicialmente con la migración del sorbato desde la solución a la superficie del sorbente, seguido por un proceso de difusión para finalizar en la fijación en el sitio activo (Seki & Susuki, 2002).

II.2.4 Isotermas de adsorción

El equilibrio que se establece entre el adsorbato en solución y las moléculas adheridas en la superficie del biosorbente puede ser representado mediante isotermas de sorción. Existen diversos modelos teóricos, sin embargo los más comunes son los modelos de Langmuir y Freundlich.

Los modelos interpretativos de la biosorción en solución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de las sustancias entre la fase líquida y la fase sólida. Las isotermas de adsorción se definen como la relación matemática entre la masa del soluto retenido por unidad de masa del sorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

II.2.4.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: La sorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del biosorbente, únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios. (Oliveira y col., 2008)

Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

Donde $q_{m\acute{a}x}$ es la constante de Langmuir que denota la capacidad máxima de adsorción del biosorbente (mg/g). b es la constante de Langmuir que indica la afinidad por los sitios activos y se relaciona con el calor de adsorción.

II.2.4.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es otro modelo ampliamente usado para sistemas líquido-sólido. Este supone que la superficie del biosorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto (Oliveira y col., 2008)

Matemáticamente este modelo se describe como:

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Donde k_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción en el biosorbente y n representa la intensidad de la adsorción.

CAPITULO III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1 Metodología experimental

La metodología empleada durante la realización de este trabajo se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 5, la cual consistió en cuatro actividades principales:

- 1) Preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja.
- 2) Caracterización de los biosorbentes preparados.
- 3) Estudios de adsorción de fenol para cada uno de los biosorbentes preparados.
- 4) Estudios de adsorción de colorante RR-272 para cada uno de los biosorbentes preparados.

En las siguientes secciones se detallan cada una de las actividades realizadas.

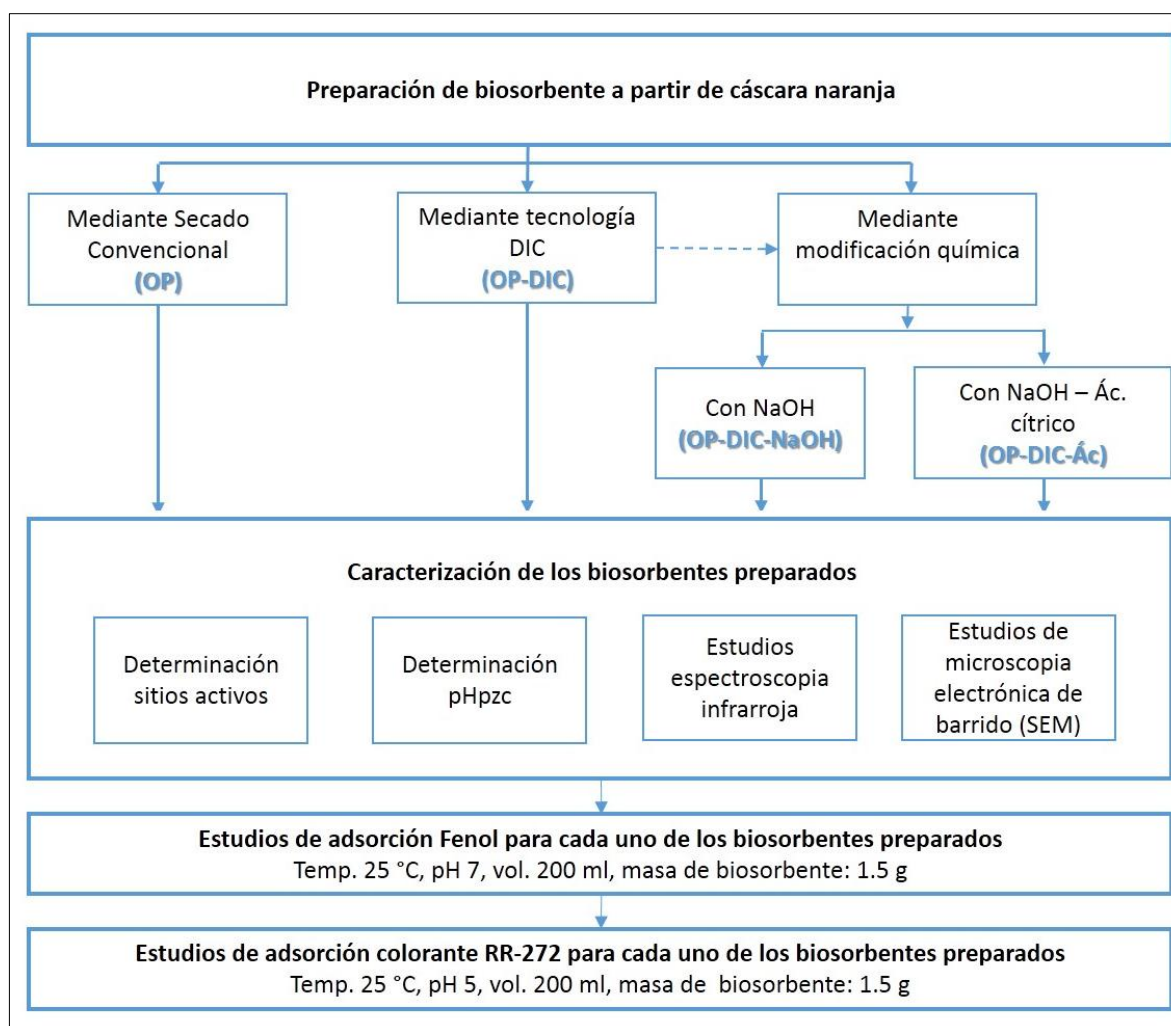


Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología empleada durante la realización del proyecto.

III.1.1 Preparación de las cáscaras de naranja para su uso como biosorbente

III.1.1.1 Preparación mediante lavado y secado convencional. Muestra OP

La muestra preparada mediante secado convencional fue denominada como *Muestra OP*. Para su preparación se utilizaron cáscaras de naranja las cuales fueron recolectadas en la ciudad de Querétaro, México, en el mes de septiembre del 2012. A las cáscaras se le retiró la pulpa, se cortaron en pequeños trozos, estos estuvieron en un rango de 2 – 5 mm, posteriormente se sometieron a un lavado con abundante agua destilada y fueron secadas en un horno convencional con regulación y lectura digital de temperatura marca *Binder* a 105 °C durante 24 horas.

III.1.1.2 Preparación mediante Descompresión Instantánea Controlada. Muestra OP-DIC

Las muestras preparadas utilizando Descompresión Instantánea Controlada (DIC) fueron denominadas como *Muestras OP-DIC*, estas fueron proporcionadas por una microempresa de la ciudad de Querétaro, México. El proceso DIC al que fueron sometidas consiste en: (1) La muestra es depositada en el Reactor DIC que se encuentra a presión atmosférica. (2) Abruptamente se lleva a presiones cercanas al vacío. (3) Se inyecta vapor saturado para llegar a la presión seleccionada. (4) La presión del proceso permanece durante el tiempo seleccionado, cercano a un minuto (5) Nuevamente se lleva a presiones cercanas al vacío de manera casi instantánea. De este modo se provoca la pérdida de agua por evaporación y de sustancias volátiles (6) Durante su enfriamiento, la muestra alcanza nuevamente la presión atmosférica. (Rezzoug y col., 2008). El perfil típico presión-tiempo de un ciclo durante el proceso, puede apreciarse en las Figuras 6.

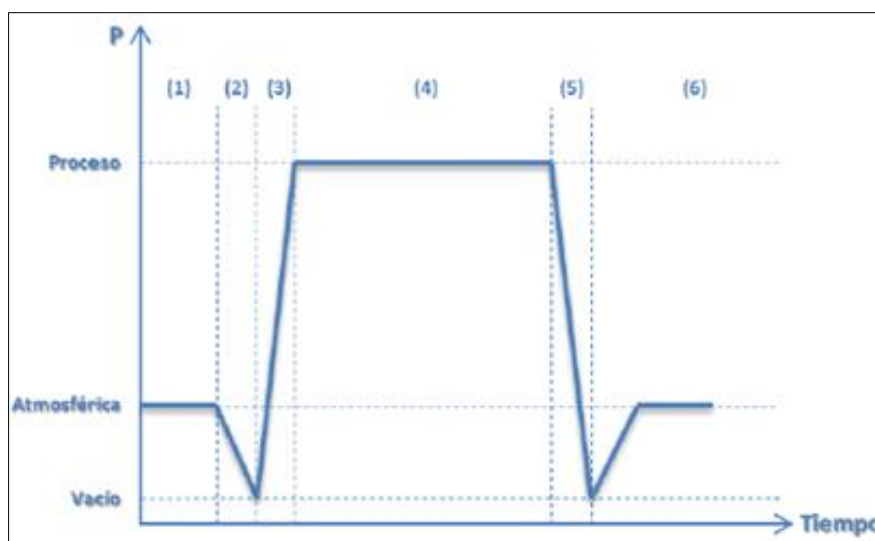


Figura 6. Perfil Presión-tiempo típico para un ciclo del tratamiento DIC. (Rezzoug y col., 2008)

Con la finalidad de evaluar los factores de operación de este proceso que influyen directamente en la activación de la cáscara, se estableció una tabla comparativa en la que se consideraron 3 factores (Presión, número de ciclos y tiempo). El factor “Presión” fue estudiado a 3 bares, el efecto del factor “número de ciclos” fue estudiado para 1 y 3 ciclos, finalmente el factor “tiempo” fue evaluado a 30, 50 y 90 segundos.

En la Tabla 4 se presenta la nomenclatura de las muestras de acuerdo a los parámetros de operación en el proceso DIC, así también, se presentan fotografías de las respectivas muestras en la Figura 7.

Tabla 4. Nomenclatura de las muestras de acuerdo al tipo de parámetros de operación utilizados en la preparación de las cáscaras de naranja preparadas mediante Tecnología DIC

Muestra	Presión (bar)	Número de ciclos	Tiempo (seg)
OP-DIC-1-30	3	1	30
OP-DIC-1-50	3	1	50
OP-DIC-1-90	3	1	90
OP-DIC-3-30	3	3	30
OP-DIC-3-50	3	3	50
OP-DIC-3-90	3	3	90

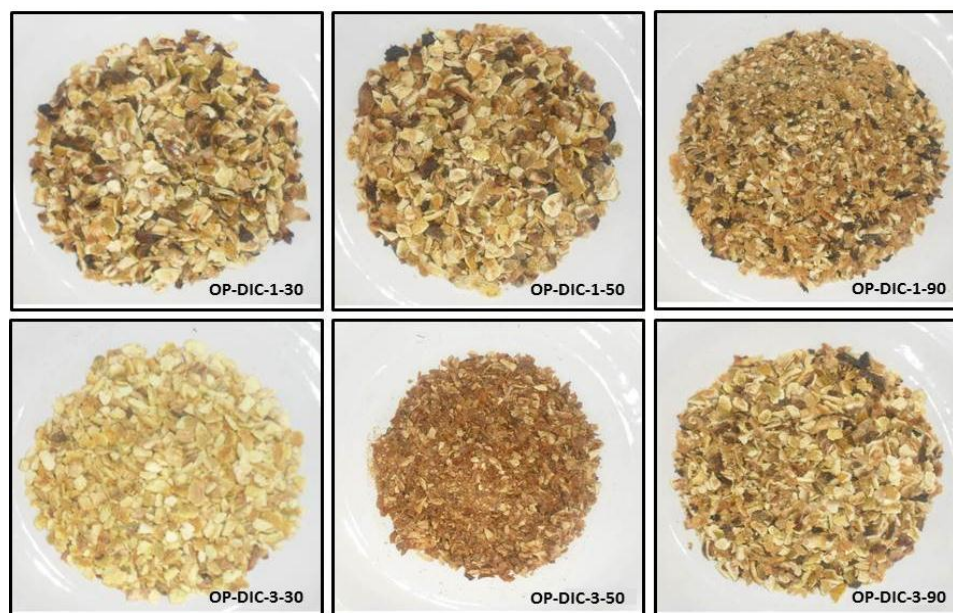


Figura 7. Fotografías de las muestras de cáscaras de naranja de acuerdo al tipo parámetros de operación utilizados en su preparación mediante Tecnología DIC

El tamaño de las muestras fue similar a la muestra OP, 2 – 5 mm. Posterior al tratamiento DIC todas las muestras fueron sometidas a un lavado con abundante agua destilada a temperatura ambiente, hasta que el agua de lavado se observara clara; habiendo concluido el lavado, se secaron a 105 °C durante 24 horas.

III.1.1.3 Preparación mediante modificación con NaOH posterior al tratamiento DIC. Muestra OP-DIC-Na

La metodología que se siguió durante la preparación de la muestra OP-DIC-Na fue similar a la reportada por Lu y col., (2009). Se partió de la muestra preparada mediante tecnología DIC cuyos parámetros de operación durante el proceso fueron: Presión de 3 bares durante 3 ciclos de 90 segundos. A esta muestra se le realizó un lavado con alcohol Etílico absoluto anhidro, J. T. Baker 3722-01, al 20 % v/v. Para este lavado, se pesaron 20 g de OP-DIC-3-90, en una balanza analítica marca *Ohaus*, estos fueron depositados en un matraz erlenmeyer de 250 ml y se le adicionaron 75 ml de la solución de etanol al 20%. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa, mediante el uso de una parrilla de agitación marca *IKA modelo C-MAG HS 7*, durante 24 horas a temperatura ambiente. Terminado esto, se filtró y separó el material el cual se enjuagó con 60 ml de la solución de etanol. Dicho enjuague consistió en colocar el material filtrado en un matraz erlenmeyer de 250 ml, se le adicionó la solución de etanol y la mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 min. Al finalizar el enjuague se filtró y separó el material. Se repitió la metodología para repetir el enjuague tres veces más hasta que el filtrado se observó incoloro. A continuación, el material filtrado se secó en un horno convencional a 105 °C durante 24 horas.

La siguiente etapa de la preparación del material es el tratamiento con NaOH. Para llevar a cabo este tratamiento se probaron concentraciones de NaOH mayores a 0.5 mol/L, teniendo como resultado destrucción de las cáscaras de naranja debido a que se desnaturalizan, por esta razón se optó por realizar la preparación empleando una solución de 0.1 mol/L de NaOH, tal como lo propuesto por Lu y col., (2009) y Feng y col., (2010) debido a que esta concentración no ocasiona ataque severo a la biomasa.

Continuando con la preparación, el material seco se depositó en un matraz erlenmeyer de 250 ml y se puso en contacto con una solución de NaOH (0.1 mol/L), preparada a partir de perlas de Hidróxido de Sodio, J. T. Baker 3722-01. Por cada 10 g de material se añadieron 200 ml de la solución de NaOH. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente.

Posteriormente, la mezcla obtenida se filtró y el material se separó para ser enjuagado con agua destilada hasta obtener un filtrado incoloro. La preparación se concluyó secando el producto a 105 °C durante la noche.

III.1.1.4 Preparación mediante modificación con Ácido cítrico. Muestra OP-DIC- Ác

La metodología utilizada durante esta preparación fue similar a la reportada por Lu y col., (2009). La cual consistió en tomar 5 g de la muestra preparada OP-DIC-Na, estos se colocaron en un matraz erlenmeyer de 250 ml y se le añadió 100 ml de solución de ácido cítrico (0.6 mol/L), preparada a partir de ácido cítrico monohidratado, J. T. Baker 0110-2, el uso de esta concentración es debido a que este tratamiento en las cascara de naranja ha sido previamente estudiada por Xiaomin y col., (2007) los cuales probando soluciones de ácido cítrico de 0.1, 0.3, 0.6 y 0.9 mol/L concluyeron que la concentración óptima de la solución de ácido cítrico para la preparación de los biosorbentes es de 0.6 mol/L debido a que a esta concentración se maximiza la cantidad de sitios ácidos disponibles en la superficie.

Continuando con la preparación, el matraz que contenía la muestra OP-DIC-Na y los 100 ml de ácido cítrico (0.6 mol/L) se sumergió en un vaso de precipitado de 1 L, el cual contenía agua destilada y se encontraba sobre una parrilla de agitación con regulador de temperatura, con el fin de mantener la mezcla a baño maría. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 2 horas a una temperatura constante de 80°C, esto debido a que es necesario calor para formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa para formar un enlace éster y aumentar la cantidad de grupo carboxilo en la superficie

Posteriormente, la mezcla se filtró y se separó el material. Este se enjuagó con agua destilada para posteriormente secarlo en un horno convencional a 105 °C durante la noche.

III.1.2 Caracterización de los biosorbentes preparados

III.1.2.1 Determinación de sitios activos

Los sitios ácidos y básicos de los biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja fueron determinados por el método propuesto por Boehm.

El método de Boehm (Boehm, 1994; Lu y col., 2009) consiste en determinar los grupos funcionales oxigenados de la superficie de un material mediante titulaciones ácido-base, basado en la neutralización de sus funciones ácidas con bases, determinando los grupos funcionales por retro-valoración, así, los sitios ácidos totales fueron neutralizados usando una solución 0.1 M de NaOH, mientras los sitios básicos fueron neutralizados con una solución 0.1 M de HCl, preparada a partir de Ácido Clorhídrico, J.T. Baker 9535-05. Los sitios ácidos y básicos fueron determinados dejando 50 ml de una de las anteriores soluciones y 0.2 g de la cáscara de naranja durante 5 días a temperatura ambiente con agitación ocasional. Para la titulación, se tomaron muestras de 10 ml y se titularon con soluciones 0.1 M de HCl o 0.1 M de NaOH según el caso.

Los indicadores utilizados para la titulación fueron rojo de metilo, para las muestras básicas tituladas con HCl, y fenolftaleína, para las muestras ácidas tituladas con NaOH.

El cálculo del número de sitios ácidos y básicos se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$C_s = \frac{(C_o - C_f) * V}{m}$$

Donde: C_s , es la concentración de sitios (número de moles/g); C_o , es la concentración inicial de la solución; C_f , es la concentración final, después del contacto con el biosorbente; V , es el volumen de la solución que estuvo en contacto con el biosorbente; m , es la masa del biosorbente.

III.1.2.2 Determinación del punto de carga cero (pH_{pzc})

La determinación del punto de carga cero para los biosorbentes preparados se realizó siguiendo la metodología descrita por Faria y col., (2004). La cual consiste en preparar una solución de NaCl (Acrós Organics) a una concentración de 0.01 M. Se colocan 50 ml de la solución de NaCl preparada en un matraz y se ajusta el pH utilizando HCl (0.1 M) o NaOH (0.1 M). A esta solución se le añaden 0.15 g del biosorbente y se deja en agitación 48 horas a temperatura ambiente. La metodología mencionada se repite para tener soluciones ajustadas a pH 2, 4, 6, 8, 10 y 12. El pH_{pzc} es el punto donde la curva pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza con la línea $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$

III.1.2.3 Estudios de Espectroscopia Infrarroja

Con la finalidad de obtener información acerca de los grupos funcionales y estructura química en la superficie de las cáscaras de naranja, se obtuvo el espectro infrarrojo de la muestra OP. Así también, se obtuvieron espectros para las muestras OP-DIC-1-90 y OP-DIC-3-30 para determinar el efecto que ejerce sobre las cáscaras el pre-tratamiento mediante DIC.

Para llevar a cabo la determinación de los espectros FTIR, las muestras secas, exentas de humedad, se trituran y se mezclan con bromuro potásico, esta mezcla en polvo se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla traslúcida a través de la cual puede pasar el rayo de luz del espectrómetro. Dichas pastillas se analizaron en un espectrofotómetro infrarrojo *Agilent Carry 630 ATR IR*. Los espectros fueron registrados de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.1.2.4 Estudios de Microscopia Electrónica de barrido (SEM)

El (SEM) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. La imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie de la muestra.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra.

La preparación de la muestra es, en general, sencilla. Las muestras deben estar secas y ser conductoras de la corriente eléctrica. Cuando la muestra no es conductora de la corriente se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el oro. Las micrografías de los biosorbentes preparados fueron obtenidas empleando un Microscopio Electrónico de Barrido modelo *JEOL JSM-6610LV*, en modo *SEI (Secondary Electron Imaging)*.

III.1.3 Estudios de adsorción para fenol

III.1.3.1 Determinación de isothermas de adsorción para fenol sobre biosorbentes preparados

El estudio del equilibrio de la adsorción se efectúa mediante isothermas de adsorción, que son gráficas donde se representa la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa del sólido (capacidad de adsorción del adsorbente), frente a la concentración de equilibrio.

Los estudios para obtener los datos de capacidad de adsorción y concentración en el equilibrio se realizaron para cada uno de los biosorbentes preparados: OP, OP-DIC-Na, OP-DIC-Ác y OP-DIC-3-90, en adelante únicamente mencionado como OP-DIC. En la selección de la muestra del biosorbente preparado mediante DIC se optó por aquel que presentara la mayor cantidad de sitios activos totales disponibles en la superficie.

La experimentación se llevó a cabo preparando soluciones de fenol (cristales de fenol, J. T. Baker 2858-01) en agua destilada en un rango de 40 – 15000 ppm.

Los estudios se realizaron en matraces erlenmeyer de 250 ml con un volumen de 200 ml de solución, la experimentación se realizó en agitación vigorosa en parrillas de agitación magnética y a temperatura ambiente. La masa del biosorbente seco utilizado fue aproximadamente de 1.5 g. Los estudios se realizaron con control de pH 7, ya que en base al diagrama de especiación del fenol se pudo observar que en este pH la molécula se encuentra protonada, razón por la cual la adsorción se ve favorecida debido al pH_{pzc} que presentan los biosorbentes.

Para ajustar el pH de la solución se añadió NaOH o HCl (0.1 M) según se requiriera. El ajuste de pH se realizó cada hora hasta que el pH permaneció constante, mediante el uso de un potenciómetro de mesa marca *Denver modelo UB-10*.

La toma de 5 ml de muestra se realizó a las 0, 1, 2, 3, 5, 23, 24 y 26 horas, para determinar la concentración en el equilibrio.

Las muestras tomadas fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 15 minutos, se retiró el sobrenadante y se determinó la concentración del fenol en solución en un espectrofotómetro UV-Vis Marca *GBC Modelo Cintra 10*, para lo cual se realizó una curva de calibración a 269.9 nm. Se consideró que las muestras alcanzaban el equilibrio en el momento en el cual la concentración de cada una de las muestras permaneciera constante.

La capacidad de adsorción para cada uno de los biosorbentes estudiados, q (mg/g), fue calculada utilizando el siguiente balance de masa:

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W}$$

Donde C_o y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio del colorante respectivamente (mg/L), V es el volumen de la solución (L), y W es el peso del biosorbente utilizado (g).

III.1.3.2 Determinación de la concentración de fenol en solución

Teniendo en cuenta que la Ley de Beer-Lambert para líquidos establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución, es posible utilizar la espectrometría UV/VIS para determinar la concentración de una solución (Skoog y col., 2001)

Ley de Beer-Lambert: $I_1 / I_0 = 10^{-A}$

Dónde: I_1, I_0 son las intensidades de luz saliente y entrante respectivamente.
 A , es la absorbancia

Para realizar la determinación de la concentración de fenol en solución fue necesario construir una curva de calibración utilizando soluciones de fenol en agua destilada a concentraciones conocidas (0, 40, 60, 80 y 100 ppm), se determinaron sus espectros de adsorción en la región Ultravioleta-Visible en un rango de 500 a 200 nm, estos se muestran en la Figura 8. Con base en estos, se puede concluir que la longitud de onda máxima en la cual absorbe luz el fenol es a los 269.9 nm.

Este dato es importante ya que tomando las absorbancias de las concentraciones conocidas de fenol a esta longitud de onda, se puede realizar una regresión lineal y de esta forma se puede relacionar la absorbancia con la concentración de colorante en solución:

$$\text{Absorbancia}_{269.9 \text{ nm}} = (0.0149 \cdot \text{Concentración}_{\text{ppm}}) + (0.0274)$$

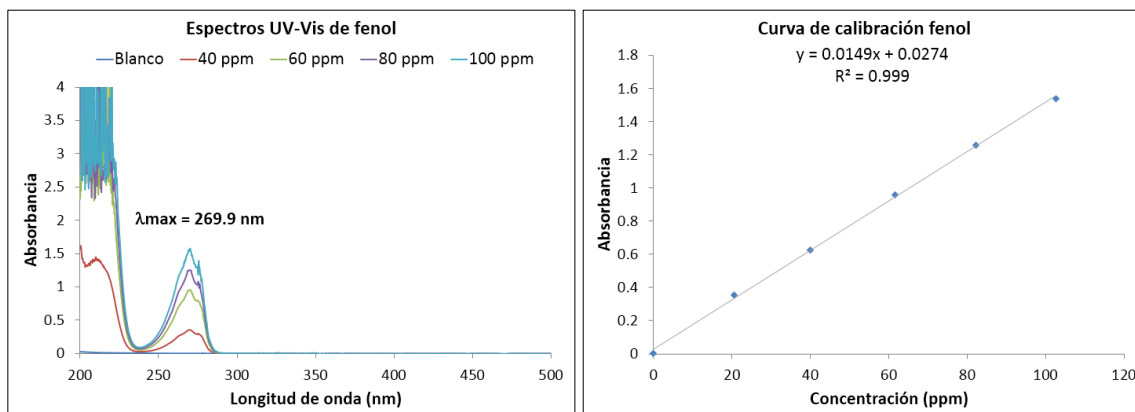


Figura 8. Espectros de adsorción y curva de calibración para determinación de fenol en solución.

III.1.4 Estudios de adsorción para colorante Rojo Reactivo 272 (RR-272)

III.1.4.1 Caracterización del colorante RR-272

Como parte de los estudios de adsorción para el colorante RR-272 se determinó su constante de acidez (K_a), la cual no ha sido previamente reportada. Habiendo obtenido el valor de pK_a del colorante, fue posible determinar el pH en el cual la adsorción se veía favorecida, tomando las condiciones a las cuales se ioniza la molécula del colorante y el pH_{pzc} de los biosorbentes preparados.

El valor de pK_a fue determinado utilizando el método de titulación potenciométrica descrito por Wang y col., (1998). El cual consiste en:

- Colocar 100 ml de solución de colorante al 0.01 M en 2 matraces, uno será utilizado para la titulación con ácido y el otro para la titulación con base.
- Determinar el pH_{inicial} del colorante teniendo la solución en agitación con ayuda de un agitador magnético.
- Realizar las titulaciones utilizando HCl/NaOH (0.1 M) manteniendo la solución de colorante en agitación continua.
- Recopilar los volúmenes de ácido/base añadidos y su correspondiente valor de pH.
- Realizar la gráfica de pH vs Intensidad Buffer (β).

- f) El cálculo de β se realiza dividiendo el cambio de moles añadidos entre el cambio de pH. $\beta = \Delta M / \Delta \text{pH}$
- g) El valor de pKa se obtiene en el punto donde la intensidad buffer presenta un valor máximo, en este punto la concentración de especies ionizadas del colorante son iguales.

III.1.4.2 Determinación de isothermas de adsorción para RR-272 sobre biosorbentes preparados

La experimentación consistió en preparar soluciones de colorante RR-272 en un rango de 0 a 800 ppm en agua destilada a partir de una solución madre de 2000 ppm. Se colocaron 200 ml de cada una de las soluciones preparadas en matraces erlenmeyer de 250 ml, a estos se les añadió aproximadamente 1.5 g de biosorbente seco. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente ($T_{\text{prom}} = 25.2 \text{ }^\circ\text{C}$) y todo el tiempo las soluciones permanecieron en agitación vigorosa, para lo cual se utilizaron parillas de agitación magnética

Las pruebas fueron realizadas a pH 5, debido a que a este pH se logra promover la adsorción debido al pKa del colorante RR-272 y el pH_{pzc} de los biosorbentes. Para ajustar el pH de la solución se añadió NaOH (0.1 M) o HCl (0.1 M) según se requiriera. El ajuste de pH se realizó cada hora hasta que el pH permaneció constante. La toma de 5 ml de muestra se realizó a las 0, 1, 3, 6, 24, 30, 48, 54 y 72 horas, para determinar la concentración en el equilibrio. Las muestras tomadas fueron centrifugadas a 5000 rpm durante 15 minutos, se retiró el sobrenadante y se determinó la concentración del colorante en solución en un espectrofotómetro UV-Vis GBC Modelo Cintra 10, para lo cual se realizó una curva de calibración a 504.6 nm. Se consideró que las muestras alcanzaban el equilibrio en el momento en el cual la concentración de cada una de las muestras permaneciera constante.

La capacidad de adsorción para cada uno de los biosorbentes estudiados, q (mg/g), fue calculada utilizando el balance de masa descrito en la sección II.1.3.2

III.1.4.3 Determinación de la concentración de RR-272 en solución

Tomando en cuenta lo descrito en la sección III.1.3.3, es posible utilizar la espectrometría UV/Vis para determinar la concentración de RR-272 en solución. Con este fin, fue necesario construir una curva de calibración utilizando soluciones de colorante en agua destilada a concentraciones conocidas (0, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm).

Se determinaron sus espectros de adsorción en la región Ultravioleta-Visible en un rango de 700 a 240 nm, estos se muestran en la Figura 9.

Con base en estos, se puede concluir que la longitud de onda máxima en la cual absorbe luz el colorante RR-272 es a los 504.6 nm.

Este dato es importante ya que tomando las absorbancias de las concentraciones conocidas de RR-272 a esta longitud de onda, se puede realizar una regresión lineal y de esta forma se puede relacionar la absorbancia con la concentración de colorante en solución:

$$\text{Absorbancia}_{504.6 \text{ nm}} = (0.0142 \cdot \text{Concentración}_{\text{ppm}}) - (0.0385)$$

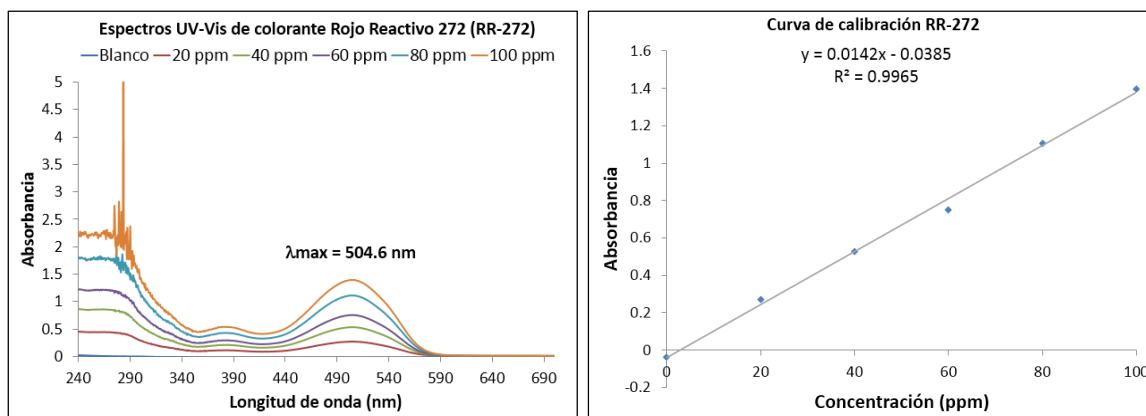


Figura 9. Espectros de adsorción y curva de calibración para determinación de colorante RR-272 en solución.

III.1.5 Estudios de equilibrio del proceso de adsorción para RR-272 y fenol sobre biosorbentes preparados

El equilibrio del proceso es analizado usando modelos empíricos. La cuantificación de la cantidad de adsorbato adherida al biosorbente es determinada analizando las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente.

Los dos modelos de isoterma de equilibrio de la biosorción más utilizados son las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Ambos modelos se pueden aplicar a pH constante y en bibliografía se utilizan para estudiar las isotermas de equilibrio de biosorción para compuestos orgánicos.

En general, para describir el equilibrio de la biosorción, y a pesar de los distintos modelos que hay en la bibliografía, a la hora de elegir un modelo que pueda interpretar los distintos fenómenos que pueden tener lugar durante el proceso, hay que utilizar modelos sencillos y con pocos parámetros para poder interpretar mejor los resultados (Driss, 2010).

Con el fin de probar el modelo que describa mejor el proceso de adsorción, se probaron las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los datos experimentales obtenidos en la adsorción del RR-272 a pH 5 y Fenol a pH 7 sobre los biosorbentes preparados. Las aproximaciones a los modelos de Langmuir y Freundlich se realizaron determinando regresiones no lineales a los datos experimentales mediante el uso del software estadístico STATISTICA 7.

CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

IV.1 Análisis de parámetros de operación de la Tecnología DIC en la preparación de cáscara de naranja para su uso como biosorbente

Se prepararon biosorbentes a partir de cáscara de naranja utilizando Tecnología DIC como pre-tratamiento. Los biosorbentes fueron preparados de acuerdo a los parámetros de operación presentados tabla comparativa de la sección II.1.1.2 con la finalidad de evaluar de qué manera influyen estos parámetros en la activación de las cáscaras. Los biosorbentes obtenidos se estudiaron de acuerdo a su química superficial, determinando cantidad de sitios activos totales presentes en su superficie así como su punto de carga cero (pH_{pzc}).

Los resultados de la caracterización de la química superficial se muestran en la Figura 10. Los datos obtenidos durante la determinación de sitios activos, así como las gráficas para la obtención del pH_{pzc} de cada uno de los biosorbentes estudiados pueden observarse en el apartado de Anexos (Anexo A). Los datos muestran un total de sitios activos disponibles de 3.69 mmol/g para la muestra OP-DIC-1-30, esta cantidad se ve modificada aumentando para cada una de las muestra preparadas con DIC, logrando alcanzar hasta 7.73 mmol/g de sitios activos totales disponibles para la muestra OP-DIC-3-90

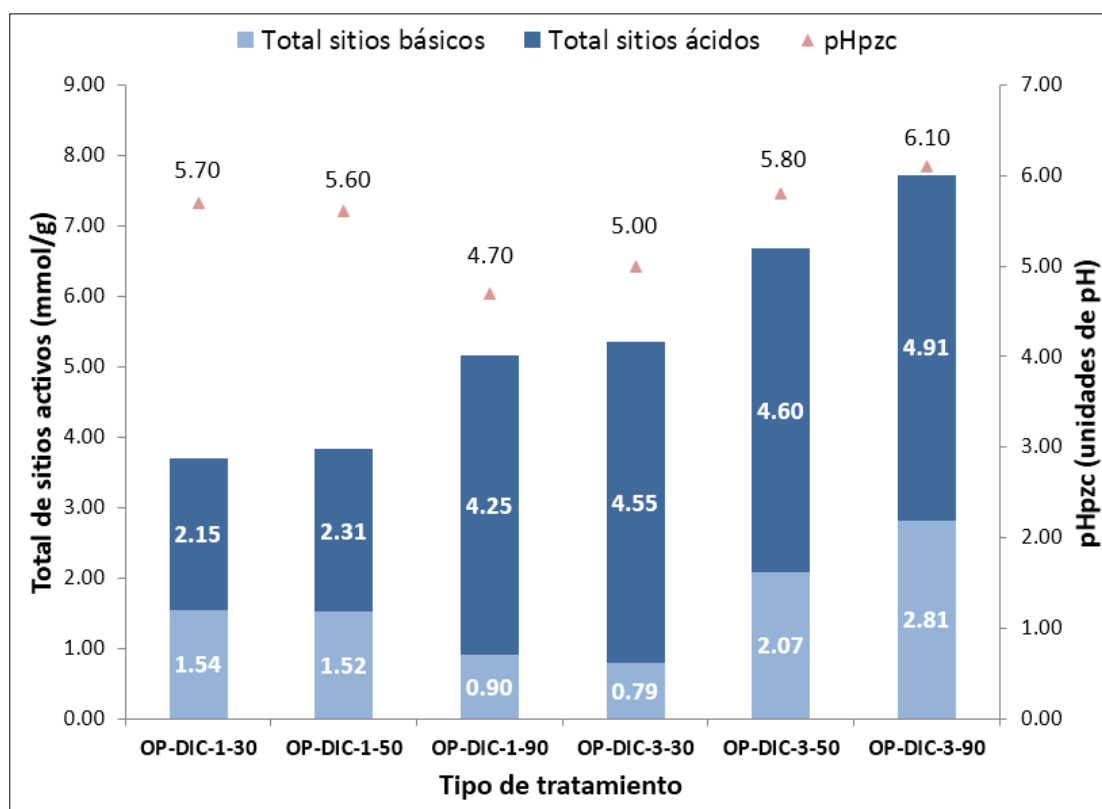


Figura 10. Química superficial de los biosorbentes preparados mediante Tecnología DIC

A partir de esta información y utilizando el software estadístico *STATISTICA 7* se construyó la superficie de respuesta que se presenta en la Figura 11. En este gráfico se muestra la respuesta de variar dos parámetros de operación en el tratamiento DIC, “Número de ciclos” y “tiempo”.

La respuesta obtenida es el incremento en el número de sitios activos totales. En él se pueden observar las zonas de crecimiento de dicha respuesta, con esta información, se puede concluir que la interacción de estos dos parámetros es el factor determinante para modificar la cantidad de sitios activos, es decir, si se le aplican a la cáscara de naranja mayor cantidad de ciclos y estos son de un tiempo mayor durante su preparación, se obtienen incrementos en el total de sitios activos disponibles en la superficie de la cáscara. Puede observarse que a estas condiciones (3 bares – 3 ciclos – 90 seg) pueden incrementarse los sitios ácidos en un orden de 2.28 mientras que en los sitios básicos pueden verse incrementos de 1.82 veces más que al preparar las muestras a condiciones de operación menores (3 bares – 1 ciclo – 30 seg).

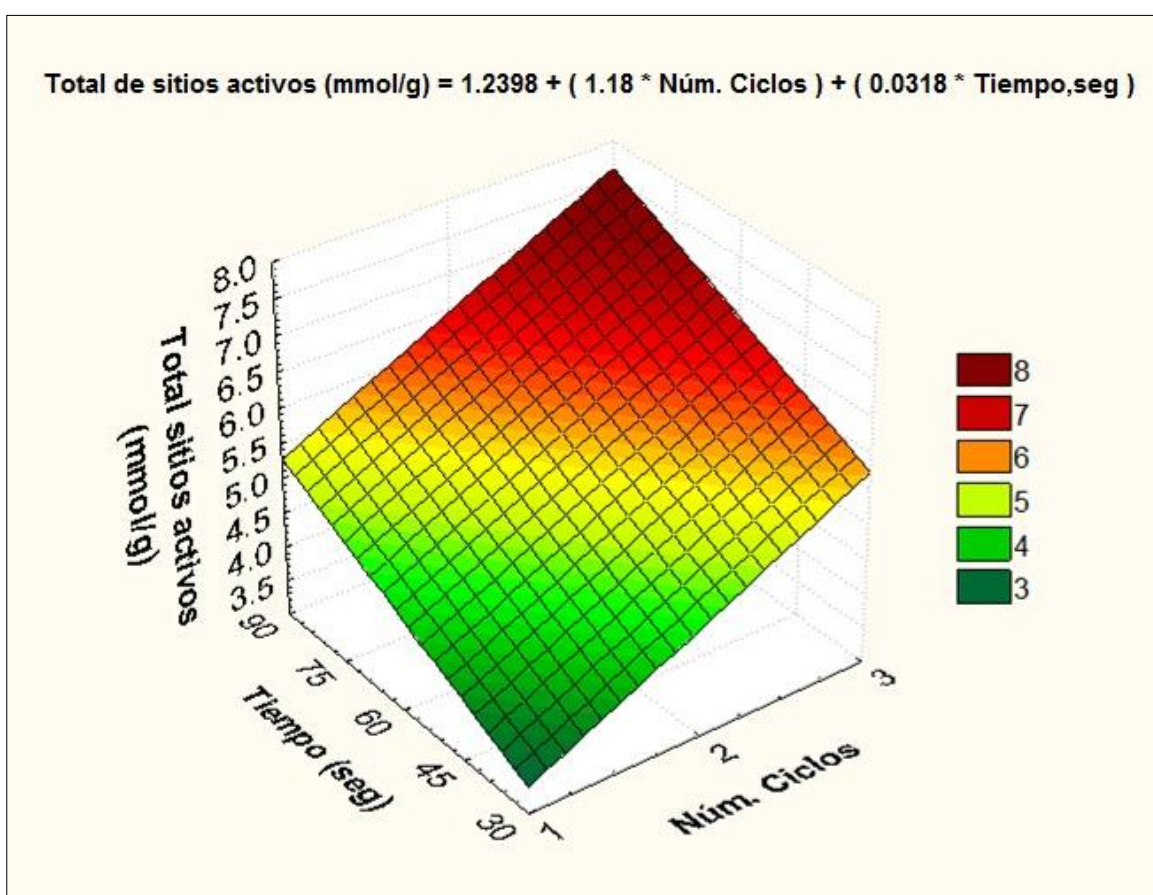


Figura 11. Superficie de respuesta del Total de sitios de activos disponibles en la superficie de la cáscara de naranja (mmol/g) al variar los factores Número de ciclos y Tiempo (seg).

El tratamiento DIC ha sido estudiado como pre-tratamiento en la extracción de aceites esenciales de la Lavanda y en la extracción de cafeína a partir de granos de café verde. A partir de estos estudios se ha demostrado que el proceso DIC debe involucrar la auto-vaporización de compuestos volátiles, este fenómeno aparece cuando la presión cae instantáneamente, (Besombes y col., 2010). Puede ser debido a este fenómeno que se observen mayor cantidad de sitios activos disponibles en el biosorbente OP-DIC-3-90. El aplicar a la muestra 3 ciclos de compresión-descompresión involucra que la presión en el sistema caiga abruptamente mayor cantidad de veces, en comparación con las muestras que solo tuvieron 1 ciclo, teniendo como consecuencia que la auto-vaporización de compuestos volátiles se vea intensificada. La auto-vaporización de estos compuestos producirá que los sitios activos que ocupaban se encuentren disponibles en la superficie de los biosorbentes posterior al tratamiento DIC.

Por otra parte, como consecuencia de la abrupta caída de presión, que corresponde desde 3 bar hasta el vacío (200 mbar), se produce la evaporación súbita de agua en el interior de las cáscaras de naranja tratadas, teniendo como consecuencia que estas se expandan y rompan las paredes celulares dando lugar a modificaciones de su micro y macro estructura. Debido a esto, es posible que mayor cantidad de sitios activos queden más accesibles o expuestos, de tal forma que se aprecia un incremento en su cuantificación.

Los resultados muestran una relación casi lineal entre el tiempo del tratamiento DIC y el incremento en los sitios activos disponibles en la superficie, sin embargo a tiempos prolongados puede ocurrir un colapso casi total de la estructura del material.

A partir de la información recabada en esta sección, se optó por elegir el biosorbente OP-DIC-3-90, en adelante únicamente mencionado como OP-DIC, para los estudios de adsorción de compuestos orgánicos. Debido a que presenta mayor cantidad de sitios activos disponibles en su superficie.

IV.2 Caracterización de los biosorbentes preparados

Con la finalidad de comprobar que las cáscaras de naranja presentan características sorbentes para compuestos orgánicos, en función del método de preparación del material, se estudiaron 4 tipos de preparaciones, descritas en la sección II.1, las cuales consistieron en un lavado y secado convencional (Muestra OP), uso de Descompresión Instantánea Controlada (Muestra OP-DIC), modificación mediante NaOH (Muestra OP-DIC-Na) y modificación mediante Ácido cítrico (Muestra OP-DIC-Ác). La caracterización de estos biosorbentes consistió en la determinación de su química superficial (total de sitios activos disponibles y punto de carga cero, pH_{pzc}), análisis de Espectroscopia Infrarroja y análisis de la morfología del material mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

IV.2.1 Química superficial. Determinación de sitios activos

Los resultados de la química superficial de los biosorbentes estudiados de acuerdo al tipo de preparación se presentan en la Figura 12. En ella se pueden observar el total de sitios activos disponibles, ácidos y básicos, así como el pH_{pzc} .

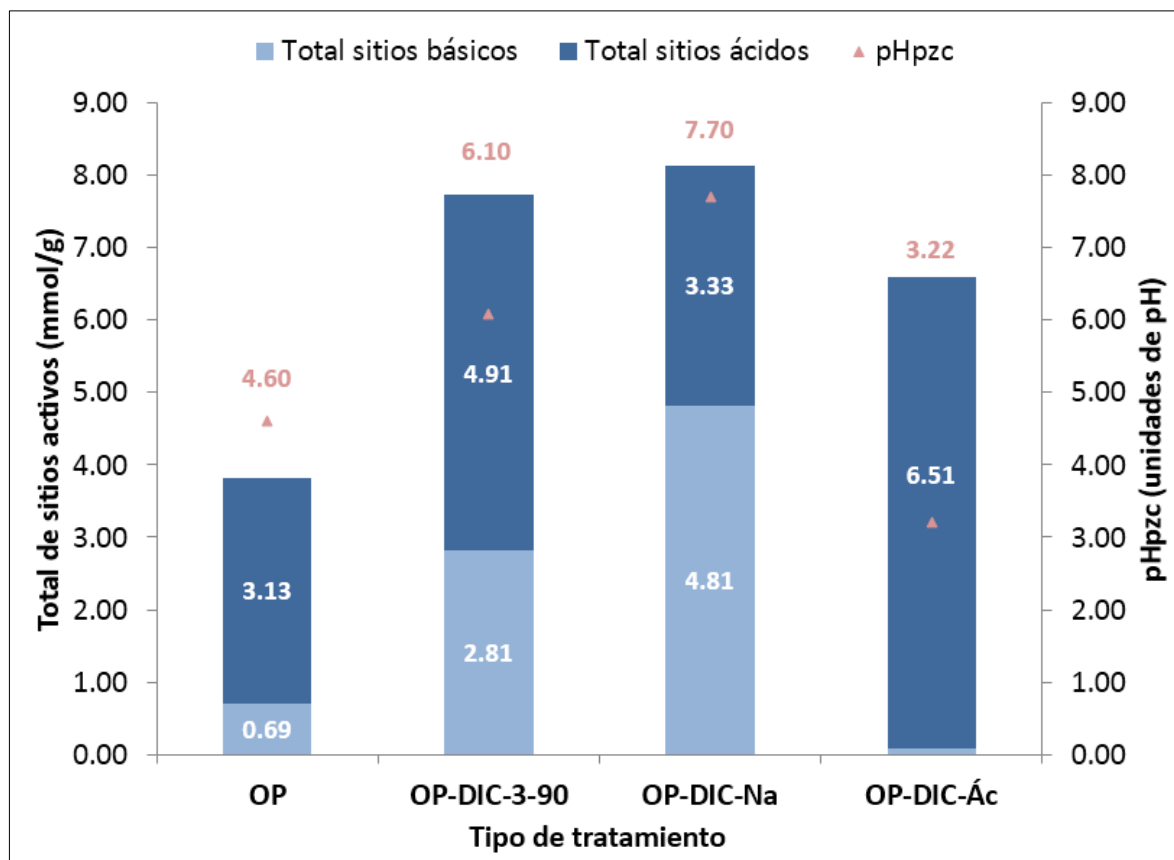


Figura 12. Química superficial de los biosorbentes estudiados de acuerdo al tipo de preparación para su uso en la remoción de compuestos orgánicos.

De acuerdo a la información obtenida se puede apreciar que al preparar las cáscaras mediante Tecnología DIC los sitios ácidos presentan un incremento en un orden de 1.56, mientras que en los sitios básicos pueden verse incrementos de 4.07 veces más que al preparar las cáscaras mediante tratamientos de lavado y secado convencionales. Este efecto puede ser atribuido a la vaporización de compuestos volátiles.

Además, el aumento en la porosidad debido expansión de la materia permite que posterior al tratamiento DIC, algunos disolventes puedan difundirse con facilidad dentro de la nueva estructura, logrando así que las extracciones posteriores se intensifiquen considerablemente (Kamal y col., 2012). Así pues, el efecto de ver un incremento en el total sitios activos en los biosorbentes pre-tratados con DIC puede ser debido a que, al realizar el posterior lavado con abundante agua-alcohol se logren la decoloración de la cáscara de naranja así como la extracción de mayor cantidad de compuestos volátiles y algunas otras moléculas orgánicas pequeñas, logrando así que se aprecie un mayor número de sitios activos disponibles en la superficie del biosorbente.

La modificación en la química superficial debido al tratamiento mediante NaOH es debido a que el tratamiento alcalino puede causar la degradación y remoción de pigmentos, compuestos celulares, tales como la pared celular, proteínas y componentes orgánicos complejos de la biomasa, de esta forma, el tratamiento permite aumentar la cantidad de sitios de unión de tipo básico en un orden de 1.71 con respecto a OP-DIC. Además, el uso de NaOH promueve la reacción de des-metilación del grupo $-\text{COOCH}_3$ presentes en la pectina y lignina de la cáscara de naranja aumentando así la cantidad de grupo carboxilo en la superficie, Figura 13 (Feng y col., 2010)

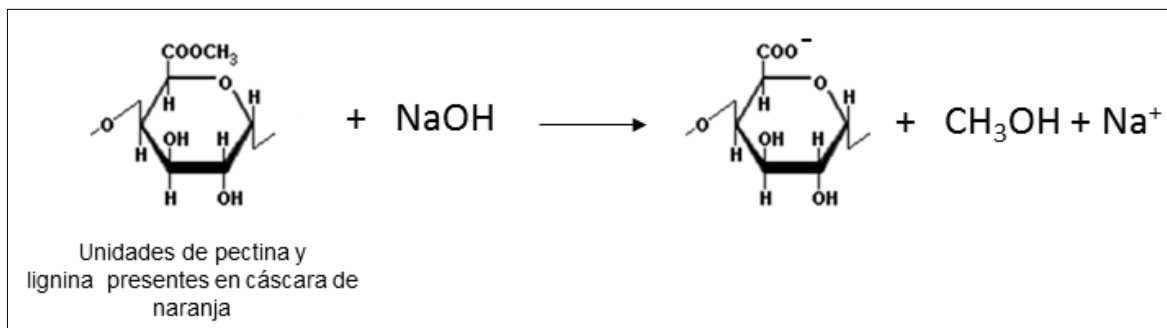


Figura 13. Modificación química en la superficie de la cáscara de naranja debida a la preparación mediante hidróxido de sodio.

En cuanto a la muestra OP-DIC-Ác su modificación se debe a que durante el tratamiento con ácido cítrico se utiliza calor para formar como producto de la condensación, anhídrido de ácido cítrico que se combina con los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa para formar un enlace éster y aumentar la cantidad de grupo carboxilo en la superficie, Figura 14 (Xiaomin y col., 2007)

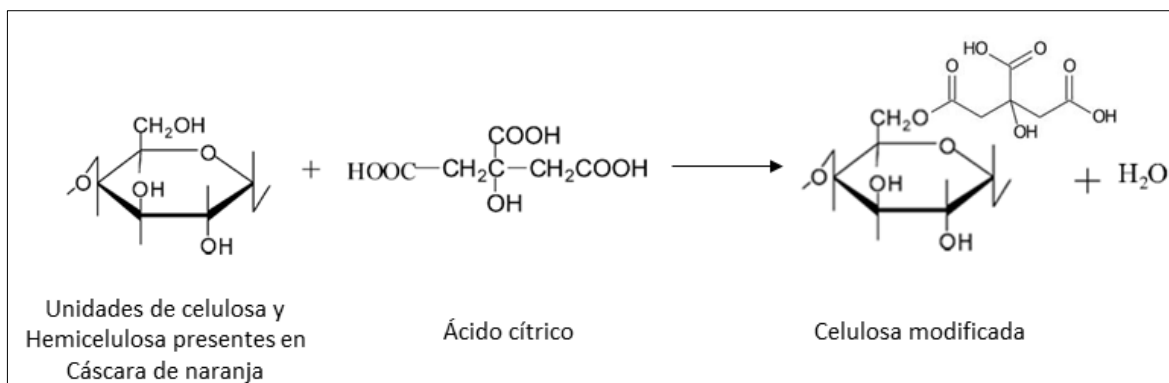


Figura 14. Modificación química en la superficie de la cáscara de naranja debida a la preparación mediante ácido cítrico.

Los resultados muestran una modificación casi total de los sitios básicos a ácidos posterior a este tratamiento, lo cual se puede explicar debido a que grupos oxigenados han sido introducidos en la superficie de la cáscara.

IV.2.2 Química superficial. Determinación del punto de carga cero (pH_{pzc})

La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y ayuda a elucidar el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero, el cual corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de H⁺ y OH⁻ retenidos sobre la superficie son iguales en el pH_{pzc} y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la superficie del biosorbente tiene una carga neta positiva, mientras que a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ la superficie tendrá una carga neta negativa. (Al-Degs y col., 2008)

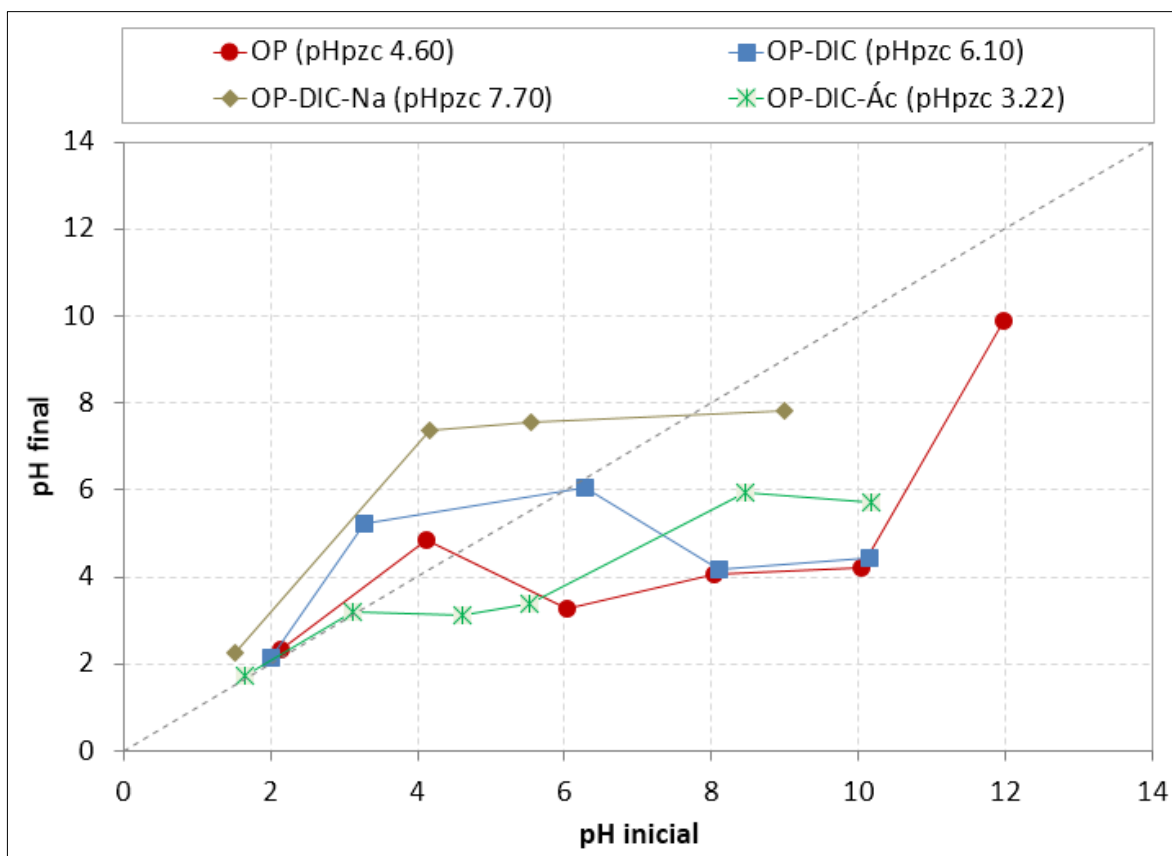


Figura 15. Curvas pH_{final} vs $pH_{inicial}$ para determinación de pH_{pzc} para cada tipo de biosorbente estudiado de acuerdo al tipo de preparación para su uso en la remoción de compuestos orgánicos.

En la Figura 15, se muestran los datos de los cambios registrados en el pH para cada uno de los biosorbentes estudiados. El pH_{pzc} es el punto donde la curva pH_{final} vs $pH_{inicial}$ interseca la línea $pH_{inicial} = pH_{final}$.

El efecto de observar modificaciones en el pH_{pzc} es debido a las modificaciones que sufren los biosorbentes al incrementar mayormente el total de sitios básicos disponibles. Los sitios ácidos y básicos coexisten usualmente, pero como se puede observar, la concentración de los sitios básicos incrementa con la disminución de sitios ácidos y viceversa, lo cual significa que en la superficie coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. Así pues, el que el biosorbente sea totalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos.

De tal forma, se puede deducir que un biosorbente de tipo básico será preferible para la sorción de compuestos ácidos que un biosorbente de tipo ácido y viceversa.

IV.2.3 Estudios de Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Se utilizó el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes en la cáscara de naranja preparadas para su uso como biosorbente. Se obtuvieron espectros para tres de las muestras estudiadas, estas fueron OP, OP-DIC-1-90 y OP-DIC-3-30, los cuales se muestran en la Figura 16.

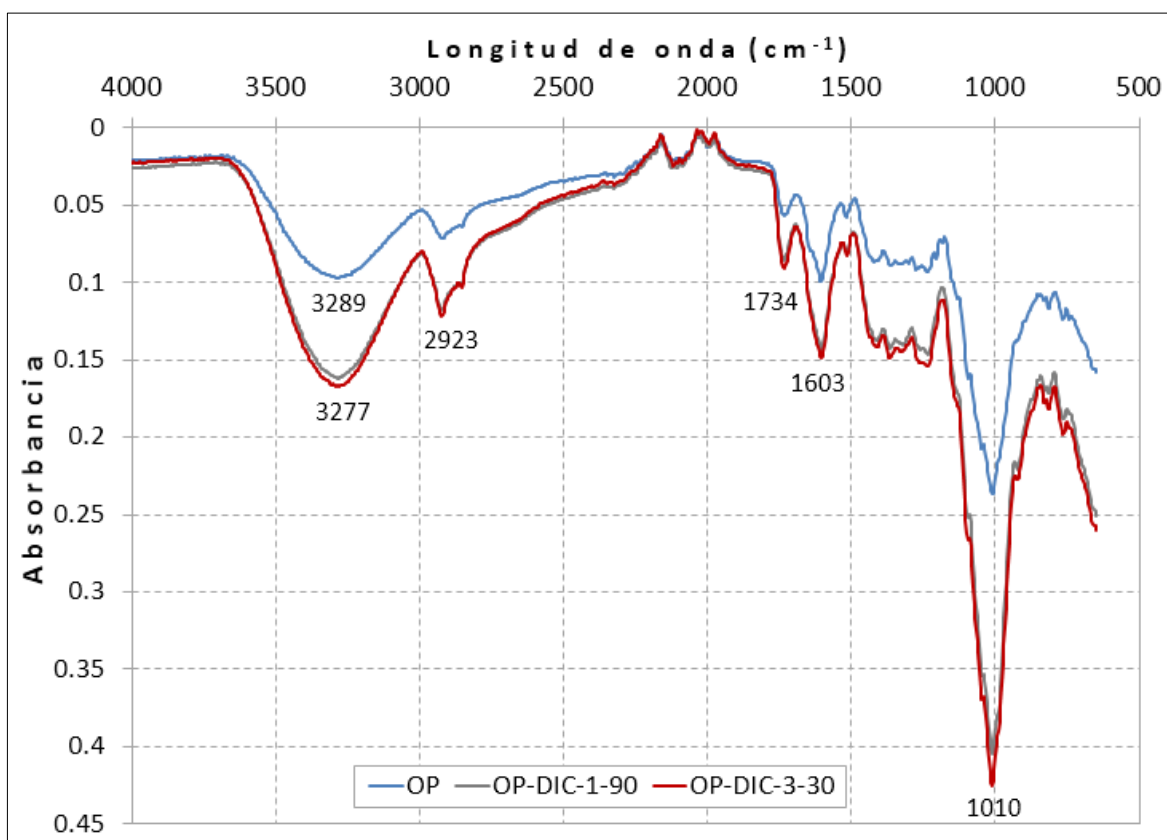


Figura 16. Espectros FTIR de los biosorbentes de acuerdo al tipo de pre-tratamiento empleado para su preparación como biosorbente.

A partir de ellos podemos concluir que los picos de absorción amplios e intensos en torno a 3277 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de enlaces -OH de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos presentes en la pectina, celulosa y lignina de la cáscara de naranja, es por esto que se tienen grupos hidroxilo “libres” en la superficie del adsorbente (Gnanasambandam & Proctor, 2000)

El pico en 2923 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento de enlaces C-H de grupos metilo, metileno y grupos metoxi.

El pico a 1734 cm^{-1} en los espectros muestra la vibración de estiramiento del enlace C=O del grupo carbonilo presentes en los grupos carboxilo (-COOH, -COOCH₃) de la pectina, hemicelulosa y lignina.

Los picos alrededor de 1603 cm^{-1} se deben al estiramiento C=C que puede atribuirse a la presencia de benceno o anillos aromáticos presentes en la lignina, (Feng y col., 2009). Los picos a 1010 cm^{-1} se deben a la vibración de estiramiento de enlaces C-OH de grupos alcohol y ácidos carboxílicos, (Guo y col., 2010)

Por otra parte, si observamos los espectros de las muestras OP-DIC, se puede observar que la intensidad de los picos aumenta significativamente en comparación con el espectro de la muestra OP, esto debido a que posterior al tratamiento DIC existe mayor número de unidades R-OH, R-COOH y R-COOCH₃ que se encuentran “libres” en la superficie del biosorbente. (Feng y col., 2009). Esta información confirma los resultados presentados en la sección IV.1 respecto a la determinación de sitios activos posterior al tratamiento DIC.

IV.2.4 Estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con el objetivo de visualizar las características morfológicas de cada biosorbente, así como los cambios producidos en el material posterior a las preparaciones estudiadas, se examinaron las muestras mediante microscopia electrónica de barrido. Las magnificaciones a las cuales se obtuvieron las imágenes fueron a 1 000, 5 000 y 15 000 X.

En la Figura 17 se presentan las imágenes obtenidas para los biosorbentes OP y OP-DIC. Puede observarse que en la superficie del biosorbente OP se encuentra como principal característica, capas laminares bien estructuradas sin una dirección definida, así como la presencia de cavidades o canales, debido a esto, se pueden considerar a las cáscaras de naranja como materiales porosos. De acuerdo a recomendaciones de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), se pueden clasificar los materiales porosos en función del diámetro de los poros que posea (Rouquerol y col., 1994). Así pues, para diámetros de poros mayores a 50 nm, se puede clasificar al material como macroporoso. Estas características son propias de las cáscaras de naranja, y han sido previamente reportadas por (Djilani y col., 2012)

Si comparamos las imágenes obtenidas para el biosorbente OP-DIC con respecto a OP, se pueden apreciar ligeras alteraciones estructurales debidas al tratamiento mediante Descompresión Instantánea Controlada. Si bien estas imágenes presentan un aspecto similar a la cáscara preparada mediante lavado y secado convencionales, es de resaltar que la superficie de OP-DIC adquiere una superficie un tanto más porosa y más irregular.

Además se puede concluir que la preparación del biosorbente mediante el uso de la Tecnología DIC no ocasiona destrucción o ataque severo a la biomasa, ya que conserva en gran medida la estructura de la cáscara original lo cual es favorable al acondicionar un biosorbente.

En la Figura 18 se presentan las imágenes obtenidas para los biosorbentes OP-DIC-Na y OP-DIC-Ác. En ambos biosorbentes también pueden observarse alta presencia de macroporos.

Se puede observar que posterior a los tratamientos químicos mediante uso de NaOH y Ácido cítrico la morfología de los biosorbentes se modifica considerablemente con respecto a las muestras OP y OP-DIC. Se aprecia que la estructura se vuelve mucho más irregular y se logra obtener una distribución uniforme de poros, así como un aumento de tamaño en los mismos. Por consecuencia, estas muestras presentan una mayor área superficial. Estas características proporcionaran a estos biosorbentes mejores capacidades de adsorción.

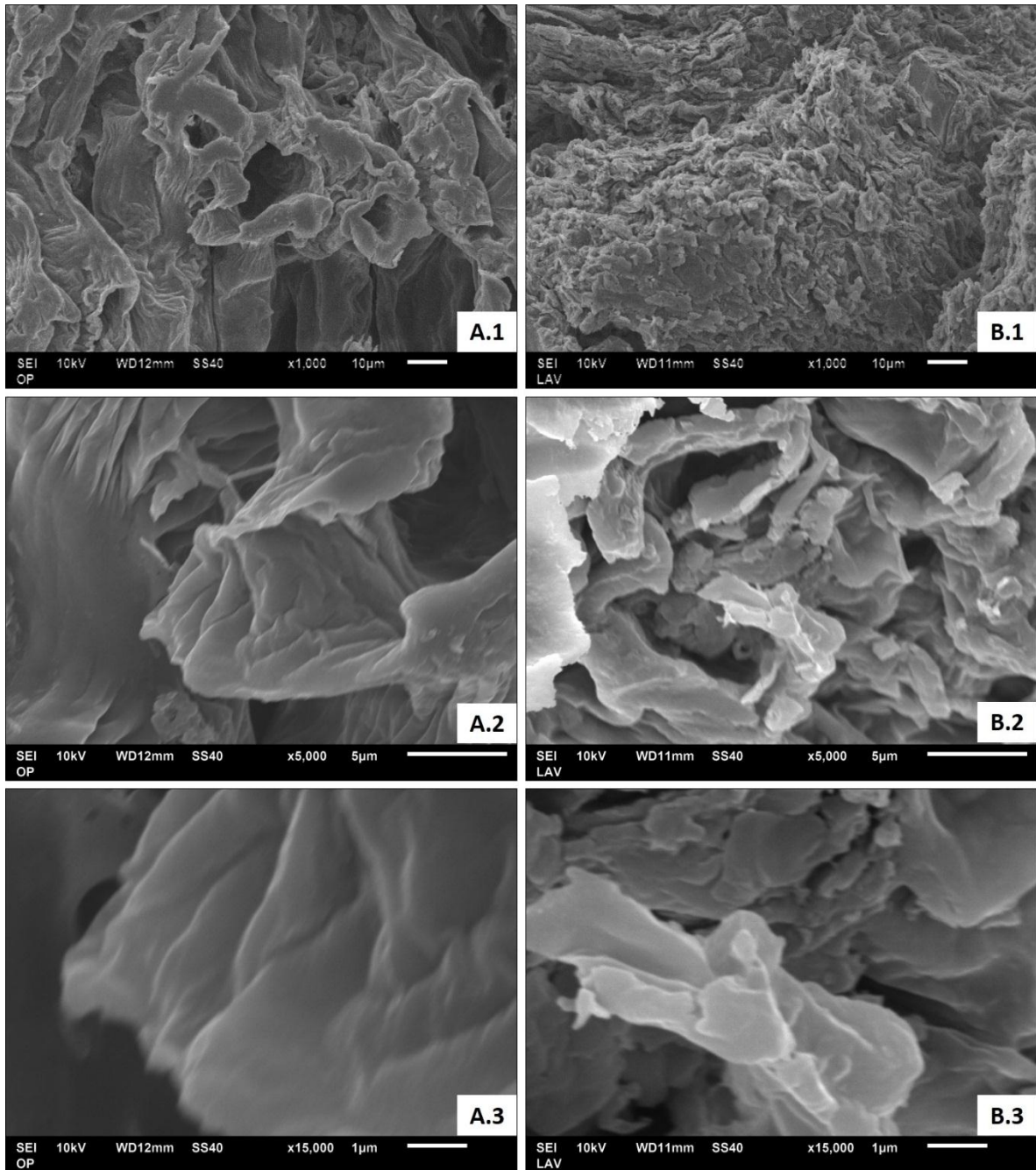


Figura 17. Micrografías SEM de biosorbentes A) OP y B) OP-DIC a magnificaciones de 1000, 5000 y 15000 X

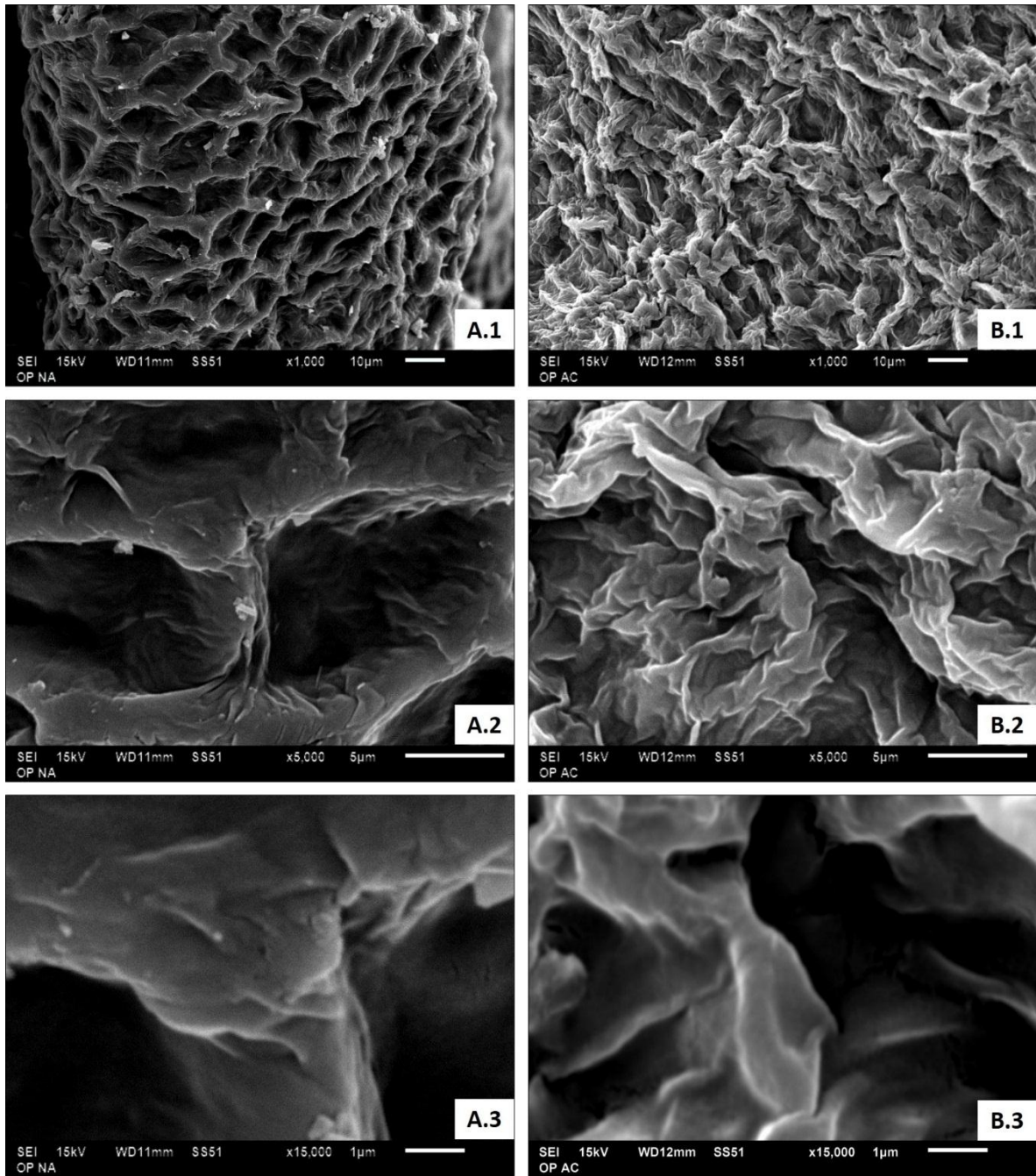


Figura 18. Micrografías SEM de biosorbentes A) OP-DIC-Na y B) OP-DIC-Ác a magnificaciones de 1000, 5000 y 15000 X

IV.3 Estudios de adsorción para fenol

IV.3.1 Características del fenol como adsorbato

El fenol en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es C_6H_5OH y tiene un punto de fusión de $43\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $182\text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla 5 se muestran algunas de sus características que resultan de interés para su uso como adsorbato en estudios de adsorción (Solomons, 2000)

Tabla 5. Características del fenol para su uso como adsorbato en estudios de adsorción sobre biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja.

Nombre	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	Solubilidad en agua (20°C)	pKa	Peso molecular (g/mol)	Número de grupos ionizables	Número de grupos polares funcionales que pueden interaccionar con el adsorbente: -O-H
Fenol C_6H_5OH	269.9	8.3 g/100 ml	9.89	94.11	1	1

A partir de la constante de acidez y considerando que la molécula de fenol se comporta como un ácido de Bronsted-Lowry, es posible elaborar el diagrama de especiación de la molécula a partir de las ecuaciones que describan su equilibrio ácido-base. En la Figura 19 se muestra dicho diagrama, en él se pueden observar las especies químicas dominantes en función del pH. Se puede observar que a $\text{pH} < 9.89$ la especie dominante será $[C_6H_5OH]$ que representa la parte sin disociar de la molécula de fenol. Esta información resulta de interés ya que junto con los datos de punto de carga cero (pH_{pzc}) de los biosorbentes preparados se puede predecir el rango de pH en el cual la adsorción es favorable debido al mecanismo de adsorción del fenol.

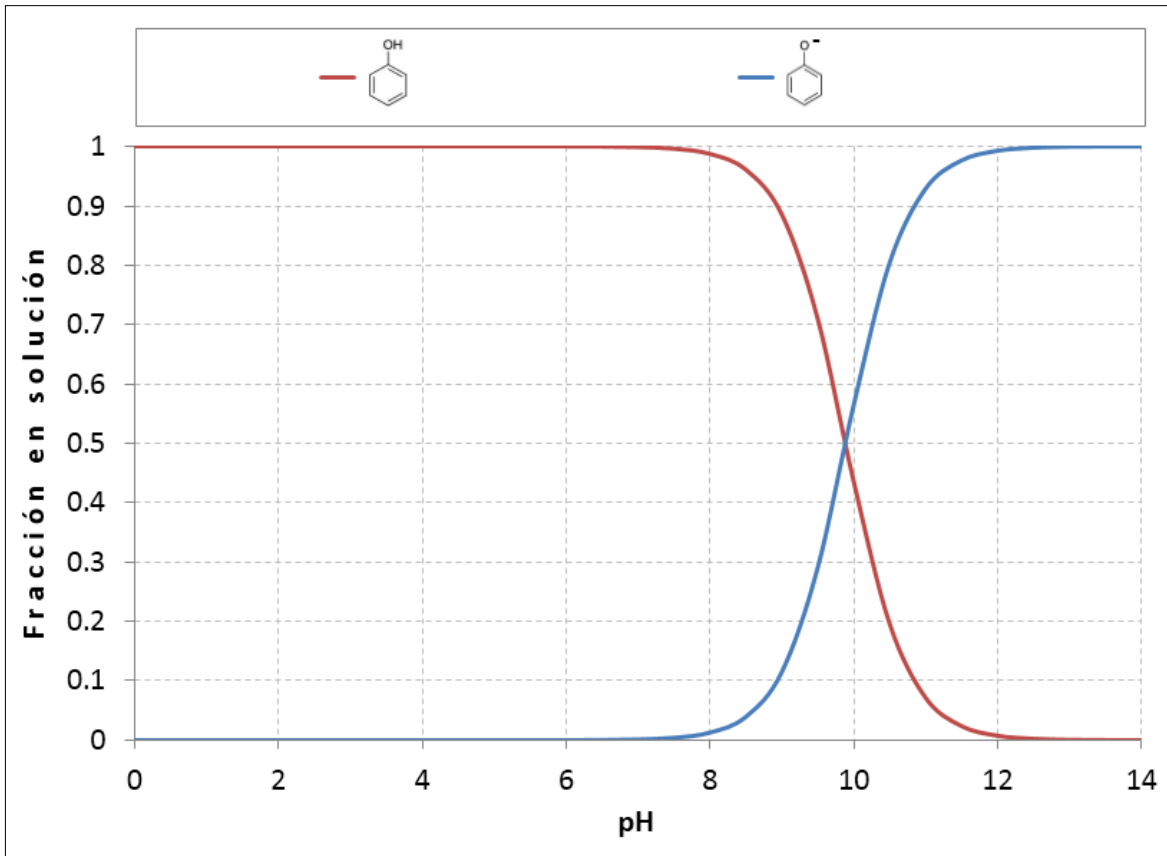


Figura 19. Diagrama de especiación del fenol (pKa 9.89). $C_t = 0.01 M$. En donde $[C_6H_5OH]$ representa la parte sin disociar y $[C_6H_5O^-]$ la parte disociada de la molécula de fenol.

Investigaciones anteriores muestran que el fenol se adsorbe sobre los carbones activados por un mecanismo de formación de complejos aceptor-donador en los cuales participan los oxígenos de los grupos funcionales, presentes en la superficie del carbón, los cuales actúan como donador de electrones y el anillo aromático del fenol que actúa como el aceptor. Aunque complejo donador-aceptor es el término aceptado, con frecuencia el mismo fenómeno se describe como un complejo de transferencia de carga. (Niedzielski y col., 1964; Mattson y col., 1969). Con base en lo anterior, se puede predecir que la adsorción de fenol sobre los biosorbentes preparados en el presente estudio será favorable para aquellos valores de pH en los cuales los biosorbentes tengan carga superficial negativa ($pH_{pzc} < pH$) y la molécula de fenol se encuentre en su forma no disociada ($pH < pKa$ 9.89). Para la mayoría de los biosorbentes preparados, este efecto ocurre en un rango de pH de 6.5 a 9.8. Por tal razón se optó por definir un pH de 7 durante los estudios de adsorción, de tal forma que la adsorción se ve favorecida y las condiciones de trabajo son neutras y no ocasionan ataque severo a los biosorbentes preparados.

IV.3.2 Estudio del equilibrio de adsorción de fenol

Una de las características de la adsorción en solución es que implica una competición entre el disolvente y el soluto. En el caso de la adsorción en solución, la “adsorción evidente” de un soluto en la interface sólido-líquido, es evaluada generalmente midiendo la disminución de su concentración cuando entra en contacto con el adsorbente. Las isothermas de la adsorción se representan como adsorción evidente del soluto frente a la concentración de equilibrio (Driss, 2010)

Para la determinación de la concentración en el equilibrio, se monitoreo el proceso de adsorción tomando muestras a las 0, 1, 2, 3, 5, 23, 24, 25 y 26 horas. Para cada una de estas muestras se obtuvieron espectros UV-Vis y se determinó la concentración de fenol en solución a partir de la curva de calibración presentada en la sección III.1.3.3. A lo largo de todo el proceso de adsorción se observa una disminución en la concentración de fenol, la cual a partir de las 24 horas se mantiene constante, determinando así que se ha alcanzado el equilibrio del proceso.

El balance de materia presentado en la sección 3.3.2 fue utilizado para determinar las capacidades de adsorción en el equilibrio. Con los datos experimentales obtenidos fue posible construir las isothermas de adsorción (q_e vs. C_e), Figura 20, obtenidas para la adsorción del fenol sobre cada uno de los biosorbentes preparados.

En el caso de concentraciones bajas del adsorbato, que es el caso de la mayoría de los usos prácticos de la adsorción, las isothermas de adsorción pueden presentar dos formas principales: “Isotherma tipo L” e “Isotherma tipo S” (Driss, 2010). La primera tiene forma convexa en relación con el eje de la concentración, análoga a la isoterma tipo I de la clasificación de IUPAC y la segunda es cóncava, análoga a los tipos III o V de la misma clasificación. Como se puede apreciar en la Figura 20, para todos los tipos de biosorbentes estudiados se observa una meseta bien definida por lo que pueden clasificarse como isothermas tipo L. Este tipo de isothermas se asocian generalmente a la adsorción de la capa mono-molecular del soluto y de la competición mínima del disolvente.

En general, dependiendo de la naturaleza de la adsorción, se puede elegir ajustar los resultados a un modelo matemático u otro. En nuestro caso, los datos experimentales se han ajustado a los modelos de Langmuir y Freundlich, dos modelos bastante usados en la bibliografía por su simplicidad y el buen ajuste en el caso de adsorciones de compuestos orgánicos sobre biosorbentes.

El modelo de Langmuir se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: La adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del biosorbente, únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios. (Oliveira y col., 2008)

Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e}$$

El modelo de Freundlich, es otro modelo ampliamente usado para sistemas líquido-sólido. Este supone que la superficie del biosorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto (Oliveira y col., 2008)

Matemáticamente este modelo se describe como:

$$q_e = k_f C_e^{1/n}$$

Los datos experimentales se ajustaron a las formas no lineales de estos dos modelos. El ajuste de parámetros se realizó utilizando el programa STATISTICA 7.

En el Anexo C se muestran los datos experimentales de las concentraciones de fenol en el equilibrio, C_e (mg/L) y las capacidades de adsorción de fenol sobre el biosorbente, q_e (mg/g), que son los parámetros clave para los ajustes matemáticos realizados a continuación. En la Tabla 6 se encuentran los dos modelos matemáticos probados y las constantes que genera el ajuste de cada isoterma.

Con base en el coeficiente de correlación (R^2) así como el error estándar de las regresiones que se muestran en la Tabla 6, se puede concluir que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de fenol sobre cada uno de los biosorbentes preparados, pueden ser ligeramente mejor representados por el modelo de Langmuir.

Esto concuerda con lo reportado para otros biosorbentes preparados a partir de desechos agroindustriales, tales como los reportados por Ahmaruzzaman & Sharma., (2005) y Namasivayam & Kavitha, (2006) para la adsorción de fenol sobre cascarilla de arroz y mazorca de maíz, respectivamente.

Tabla 6. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich probadas para la biosorción de fenol en solución, pH 7, sobre cáscara de naranja de acuerdo al tipo de preparación.

Biosorbente	Langmuir				Freundlich			Error estándar
	$q_{\text{máx}}$, mg/g	b, L/mg	R^2	Error estándar	k_f	1/n	R^2	
OP	2.080	0.0089	0.9949	0.0778	0.166	0.4394	0.9987	0.0382
OP-DIC	15.231	0.001	0.9908	0.6316	0.769	0.3153	0.9498	1.4616
OP-DIC-Na	12.156	0.0004	0.9851	0.6229	0.328	0.3626	0.9545	1.0825
OP-DIC-Ác	39.776	0.0006	0.9918	1.5620	1.300	0.3628	0.9608	3.4064

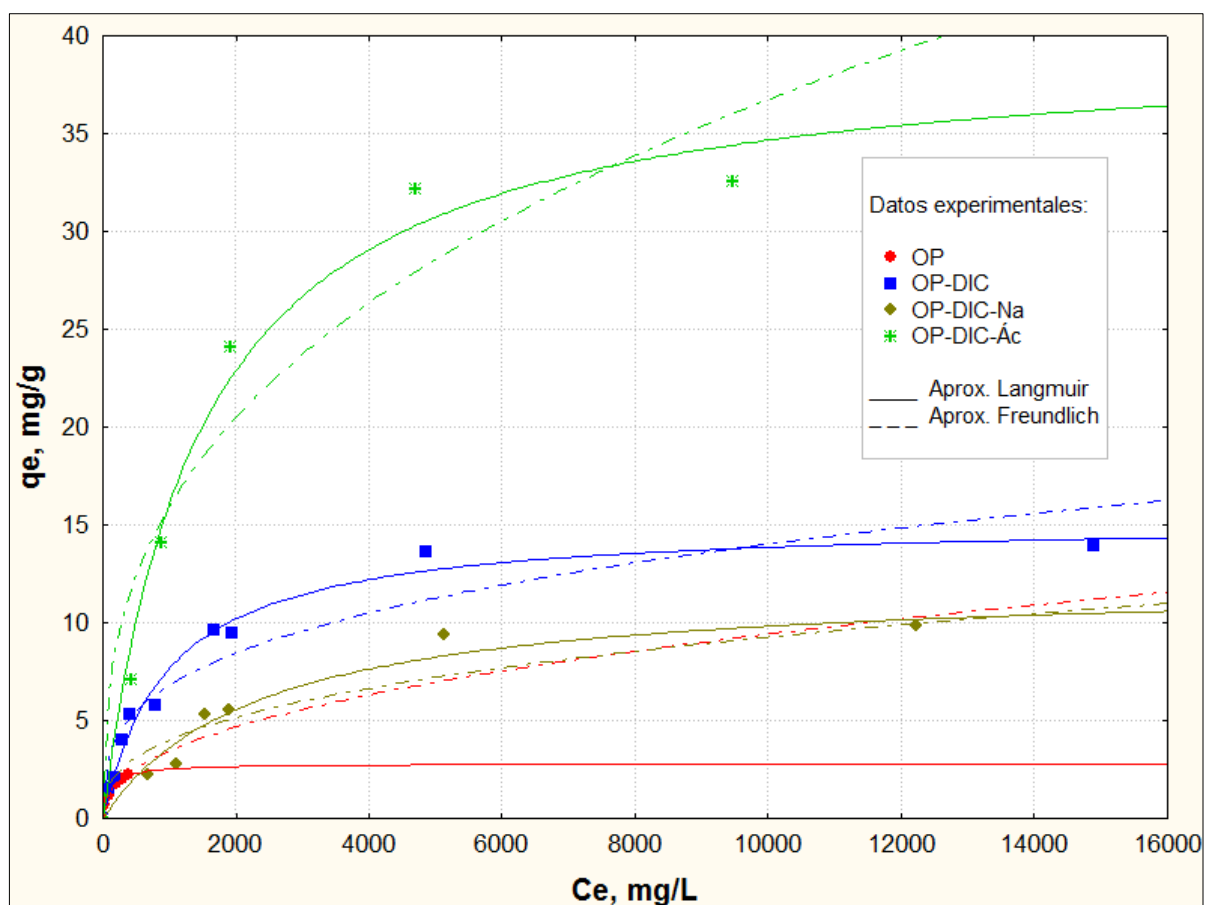


Figura 20. Representación gráfica de los ajustes matemáticos de las isotermas de adsorción para fenol sobre cáscaras de naranja preparadas con distintos tipos de tratamiento para su uso como biosorbente. Condiciones: pH 7, biosorbente = 1.5 g, V = 200 ml, t = 24 hr

El hecho de concluir que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir es debido a que el modelo de isoterma de Langmuir explica que la adsorción se lleva a cabo de manera limitada a los sitios activos, en una monocapa sobre la superficie del biosorbente, mientras que el modelo de Freundlich indica que la adsorción se lleva a cabo en capas múltiples de tal manera que la capacidad de adsorción aumenta constantemente. Esto no es necesariamente cierto físicamente, la intensidad de la adsorción va disminuyendo en cada monocapa adsorbida formada. El modelo de Freundlich implica que la distribución de energía de los sitios activos en la superficie del biosorbente es exponencial, además, algunos sitios son altamente energéticos y enlazan al soluto fuertemente, mientras que otros son débiles y enlazan al soluto débilmente. Por lo anterior se concluye que la adsorción no puede aumentar constantemente al infinito, por lo que la ecuación de Freundlich falla al ajustar datos experimentales a concentraciones en equilibrio muy altas (Cooney, 1999) tal como se observa en las isotermas presentadas en la Figura 20.

Los parámetros correspondientes para cada uno de los modelos matemáticos probados a partir de las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente se muestran en la Tabla 6. En el modelo de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ indica la máxima capacidad de adsorción. A partir de este parámetro se puede concluir que la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja es dependiente al tipo de preparación del material, ya que los biosorbentes estudiados presentan mayores capacidades en el siguiente orden: OP-DIC-Ác > OP-DIC > OP-DIC-Na > OP.

Se puede observar que al preparar las cáscaras mediante Descompresión Instantánea Controlada como pre-tratamiento seguido de modificaciones con NaOH y posterior tratamiento con Ácido cítrico se obtienen capacidades de adsorción 19.12 veces mayores que al preparar el material mediante lavados y secados convencionales, Figura 21.

En el modelo de Freundlich, la constante k_f está relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ con la intensidad de la adsorción. A partir de los datos presentados en la Tabla 6, se puede observar que otorgándole al material un tratamiento físico y/o químico se obtendrá mayor capacidad de adsorción en el siguiente orden OP-DIC-Ác > OP-DIC > OP-DIC-Na > OP, misma conclusión a la que se llega analizando los datos con el modelo de Langmuir. Sin embargo puede apreciarse una muy ligera disminución en la intensidad de adsorción al comparar la muestra OP contra las muestras que recibieron tratamientos durante su preparación. Este efecto puede ser debido a que en los biosorbentes preparados modifican su punto de carga cero, de tal forma que disminuyen ligeramente su afinidad con el adsorbente. Debido a que la molécula de fenol se encuentra protonada a pH 5, es de esperarse que presente mayor afinidad de adsorción para aquellos biosorbentes con menor punto de carga cero, pues en estos se considera que su carga superficial será más negativa.

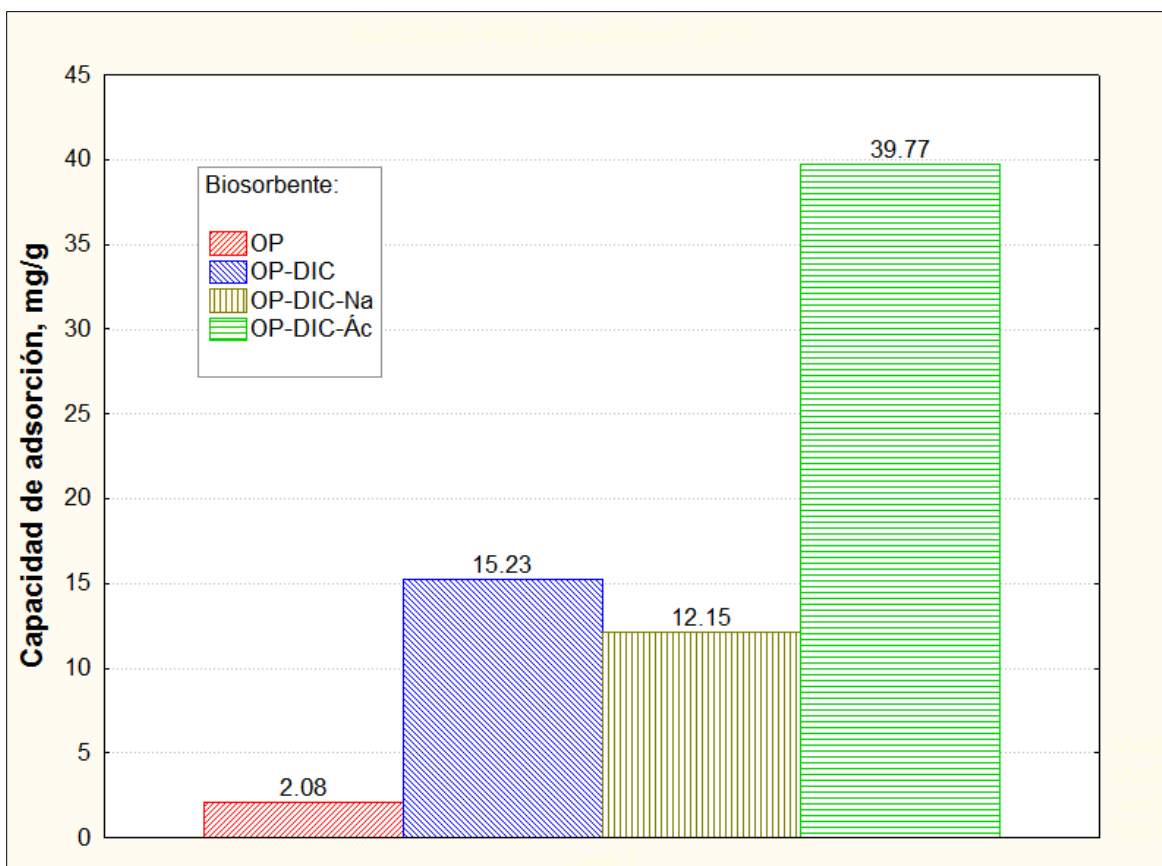


Figura 21. Capacidades de adsorción de fenol de acuerdo al tipo de preparación del biosorbente. Condiciones: pH 7, masa biosorbente = 1.5 g, agitación vigorosa, V = 200 ml, t = 24 hrs

El parámetro b , también conocido como constante de Langmuir, puede ser utilizado para predecir si un sistema de adsorción es “favorable” o “desfavorable”. De acuerdo con (Ho & McKay, 2003), la Isoterma de Langmuir se puede expresar en términos de un factor de separación, el cual es determinado por el parámetro Kr , que se define como:

$$Kr = \frac{1}{1 + b * C_0}$$

Donde Kr es un factor adimensional, C_0 representa a la concentración inicial y b es la constante de Langmuir. Para valores de $Kr > 1$ la adsorción se considera desfavorable, para $Kr = 1$, lineal; para valores comprendidos entre $0 < Kr < 1$ la adsorción será favorable y para $Kr = 0$ se considerará irreversible.

Los valores de K_r para los estudios de adsorción de fenol sobre las diferentes preparaciones de cáscaras de naranja se presentan en la Figura 22.

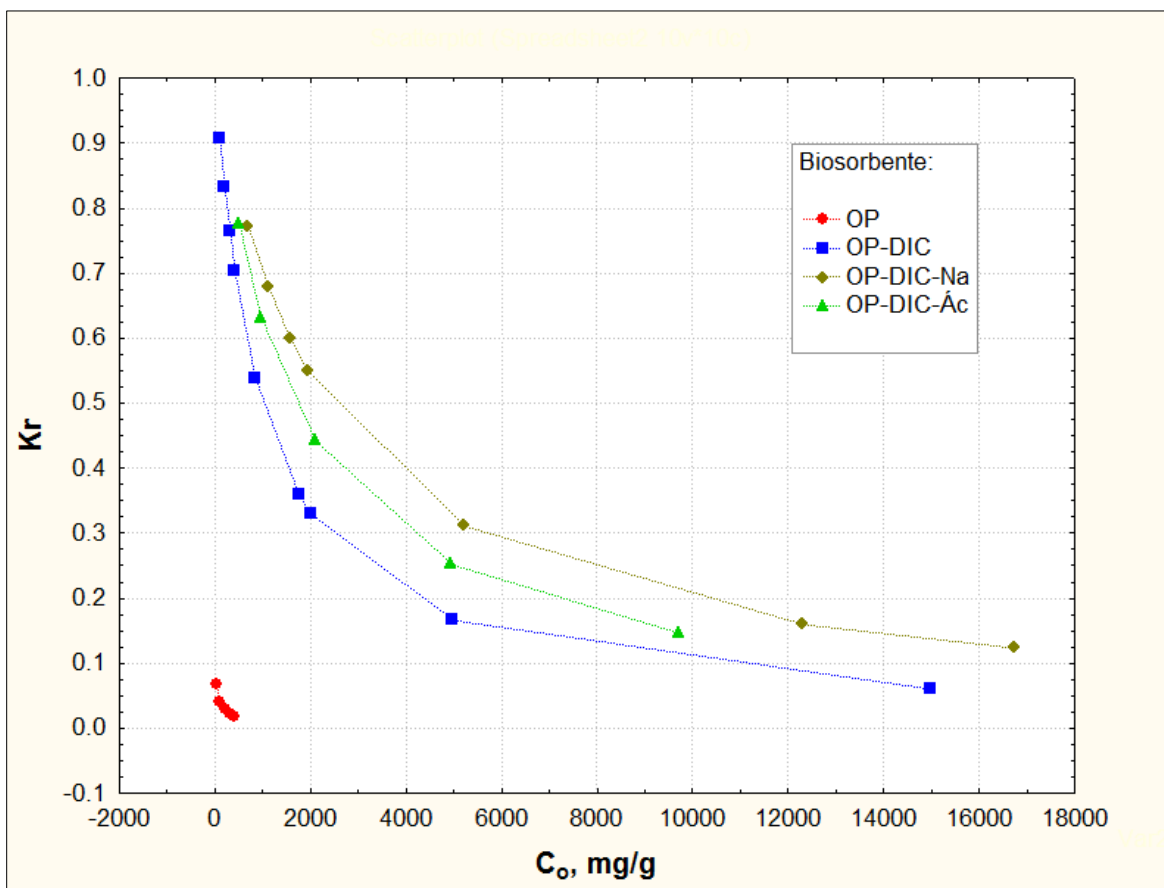


Figura 22. Factor de separación (K_r) vs C_o de fenol para predecir si la adsorción sobre los biosorbentes preparados es favorable o desfavorable.

La adsorción puede considerarse favorable para todos los biosorbentes estudiados, por tal razón, se puede concluir que los biosorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja son un buenos sorbentes para fenol en solución. Además los valores indican que la adsorción es más favorable a concentraciones iniciales elevadas.

IV.3.3 Efecto del pH en la adsorción de fenol

La adsorción de fenol sobre biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja está influenciada directamente al pH en el que se estudie el proceso de adsorción. Para que la adsorción se lleve a cabo en condiciones favorables, el pH debe de fijarse en valores que se encuentren en el rango: $pH_{pzc} \text{ del biosorbente} < pH < pK_a \text{ adsorbato}$.

A estas condiciones, el biosorbente se encontrara con carga parcial negativa, debido a que su $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$ en solución. Por otra parte, la molécula de fenol se encontrara sin disociar, es decir, tendrá carga superficial positiva.

De esta forma se tendrá una adsorción favorable debida a atracción por fuerzas electrostáticas entre biosorbente y adsorbato, incrementando así la capacidad de adsorción del biosorbente.

Este efecto se puede observar en los estudios realizados en el biosorbente OP-DIC-Na. Para la adsorción de fenol sobre este biosorbente se realizaron estudios a pH 7 y pH 8.5, a estas condiciones la carga superficial del biosorbente se encontraba positiva y negativa, respectivamente, debido a que el pH_{pzc} del biosorbente se encuentra en 7.70. Los resultados obtenidos en cuanto a la capacidad máxima de adsorción se muestran en la Figura 23.

Si se comparan ambos resultados, se pueden observar incrementos cercanos al 70% para la capacidad de adsorción a pH 8.5. Este incremento puede ser debido a que en estas condiciones la adsorción se encuentra en condiciones favorables debido a que la molécula de fenol, con carga parcial positiva, de acuerdo con su diagrama de especiación (Figura 19), es atraída mediante fuerzas electrostáticas a la superficie del biosorbente que se encuentra con carga parcial negativa.

En cambio a condiciones de pH 7, la adsorción no se ve favorecida debido a que existe repulsión de fuerzas electrostáticas entre biosorbente y adsorbato debido a que ambos presentan cargas parciales positivas.

Por tal razón, se optó que el estudio de adsorción para el resto de los biosorbentes se realizará a pH 7. Para estas condiciones, los biosorbentes presentan carga superficial negativa, debido a que su $\text{pH}_{\text{pzc}} < 7$ y por otra parte, teniendo en cuenta el diagrama de especiación de la molécula de fenol, se observa que a esta condición la molécula se encuentra protonada, es decir, se encuentra en su forma sin disociar. De esta forma se tienen las condiciones adecuadas para que la adsorción se vea favorecida.

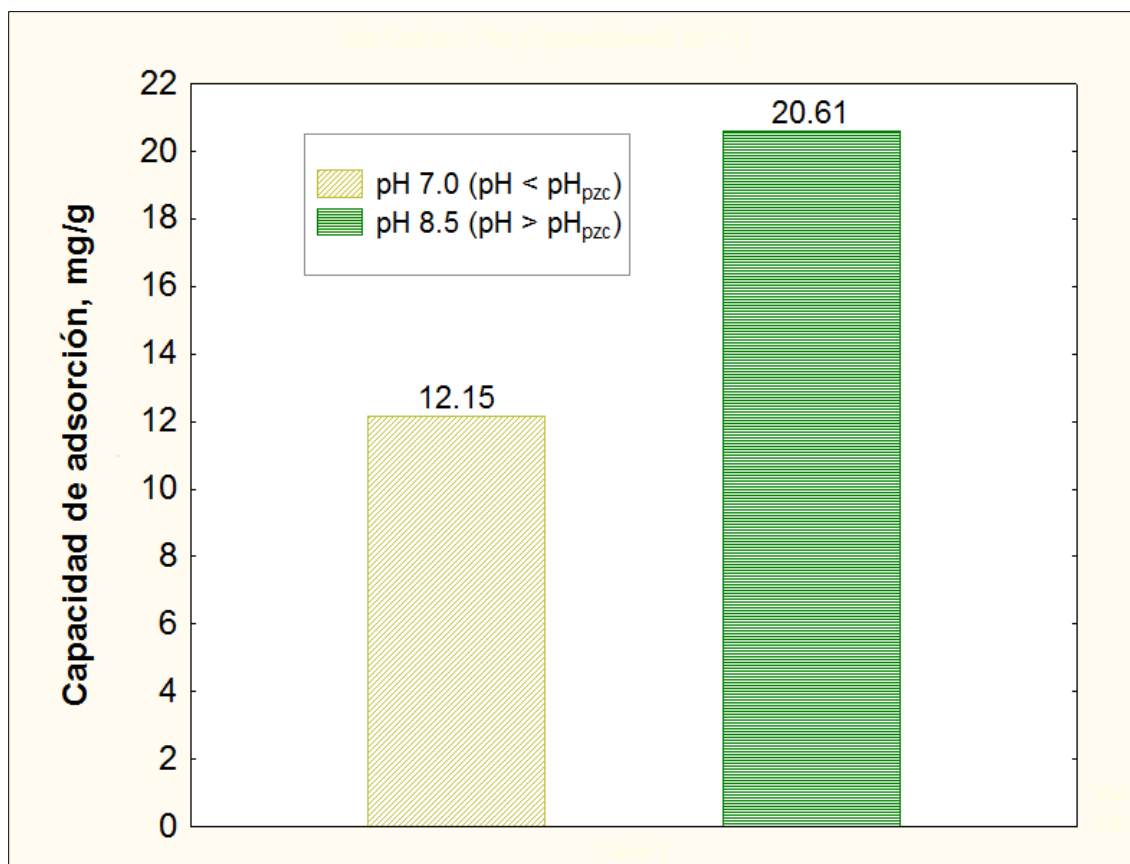


Figura 23. Efecto del pH en la adsorción de fenol sobre biosorbente OP-DIC-Na

Podemos concluir que las capacidades de adsorción de los biosorbentes estudiados, en condiciones en las cuales se favorece la adsorción, se encuentran en el orden OP-DIC-Ác > OP-DIC-Na > OP-DIC > OP. El hecho de observar mayores capacidades de adsorción para el biosorbente OP-DIC-Ác puede ser debido a que su pH_{pzc} es menor y por tanto su superficie es más negativa respecto a los demás biosorbentes debido a la disociación de los grupos carboxilo que contiene posterior al tratamiento que se le dio con ácido cítrico durante su preparación. El ácido cítrico tiene tres constantes de disociación, a partir de ellas se puede determinar que las especies dominantes a $\text{pH} > 6.39$ serán aquellas que presentan las desprotonaciones de todos los grupos carboxilo presentes en el biosorbente modificado (Li y col., 2008).

Por lo tanto, más unidades de fenol pueden ser atraídas a la superficie de OP-DIC-Ác otorgando así mayores capacidades de adsorción en relación con el resto de los biosorbentes estudiados, tal como se observa en los datos experimentales obtenidos.

IV.3.4 Efecto del tipo de preparación del biosorbente en la adsorción de fenol

La Figura 20 muestra la representación conjunta de las isothermas correspondientes a pH 7 para cada biosorbente de acuerdo al tipo de preparación. De esta figura puede decirse que se obtienen isothermas distintas para cada uno de los biosorbentes. De todos ellos, OP-DIC-Ác es el que presenta una mayor capacidad de adsorción y OP el que muestra la menor. Se puede deducir que la naturaleza química de la superficie del biosorbente y sus propiedades físicas producen diferentes efectos sobre la capacidad de adsorción.

Los resultados experimentales muestran mayores capacidades de adsorción para los biosorbentes preparados mediante tratamientos químicos. De acuerdo a los análisis realizados a estos biosorbentes mediante microscopia electrónica de barrido, Figura 17-18, se aprecia que la estructura de la cáscara de naranja se vuelve mucho más irregular y se logra obtener una distribución uniforme de poros, así como un aumento de tamaño en los mismos. Por consecuencia estas muestras presentan una mayor área superficial con respecto a OP y OP-DIC. El efecto de observar mayores capacidades de adsorción puede ser debido a las modificaciones en la morfología de los biosorbentes.

Además, la química superficial de los biosorbentes también se ve modificada de acuerdo al tipo de preparación, Figura 12. Gran número de investigadores han identificado que el mecanismo de adsorción de compuestos fenólicos sobre diferentes tipos de carbón activado está relacionado con los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente.

Por ejemplo, Mahajan y col., (1980) atribuyeron la adsorción a los puentes de hidrógeno que forman el fenol y los centros polares de oxígeno presentes sobre la superficie del adsorbente. Si bien es evidente que pueden existir enlaces por puentes de hidrogeno con los grupos oxigenados de la superficie, esta interacción puede considerarse muy pequeña y por tanto no se considera como la causa principal para que ocurra la adsorción del fenol.

Niedzielski y col., (1964) demostraron que el fenol forma fuertes complejos donador-aceptor con grupos oxígeno. Un complejo donador-aceptor es un complejo que resulta de mezclar un orbital rico en electrones y una especie deficiente de electrones. Aunque complejo donador-aceptor es el término aceptado, con frecuencia el mismo fenómeno se describe como un complejo de transferencia de carga. Hay mucha literatura que dice que puede existir formación de complejos donador-aceptor entre el fenol con varios tipos de donadores de electrones.

Por tal razón, Mattson y col., (1969) sugirieron que el fenol se adsorbe sobre los carbones activados por un mecanismo de formación de complejos aceptor-donador en los cuales participan los oxígenos de los grupos funcionales, presentes en la superficie del carbón, los cuales actúan como donador de electrones y el anillo aromático del fenol que actúa como el aceptor. Así también, concluyeron que dichos complejos se comportan de forma reversible y debido a las interacciones π del sistema, las moléculas de fenol se adsorben en orientación plana.

Si realizamos un análisis de la química superficial del biosorbente OP-DIC-Ác, que es aquel que presenta mayor capacidad de adsorción, podemos notar que este cuenta con mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie con respecto a los demás biosorbentes estudiados. Esto debido a que el tratamiento con ácido cítrico modifica los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa logrando aumentar la cantidad de grupos carboxilo en la superficie del biosorbente, Figura 14. Tomando en cuenta el mecanismo de adsorción propuesto por Mattson y col., (1969) podría asociarse el aumento de la capacidad de adsorción a la mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie.

Entre mayor sea la cantidad de grupos oxigenados en la superficie del biosorbente, mayor será la adsorción debido a la formación de complejos aceptor-donador con el anillo aromático de fenol. Lo anterior concuerda con los resultados experimentales obtenidos en donde la capacidad de adsorción de fenol sobre los biosorbentes estudiados se encuentra en el orden OP-DIC-Ac > OP-DIC > OP-DIC-Na > OP.

Se puede concluir que el efecto del tipo de preparación de las cáscaras de naranja es significativo. De acuerdo al tipo de preparación, se observan incrementos en la capacidad de adsorción debido a las características que adquiere el material, tales como cambios en su estructura porosa, área superficial y composición química de su superficie.

IV.3.5 Análisis de la morfología del biosorbente posterior a la adsorción de fenol

La morfología del adsorbente OP-DIC-Ác previo y posterior a la adsorción de fenol muestra algunos cambios importantes, los cuales pueden observarse en las imágenes SEM que se muestran en la Figura 245. En la Figura 24.B se puede observar la cobertura de la superficie del adsorbente debido a la adsorción de las moléculas de fenol.

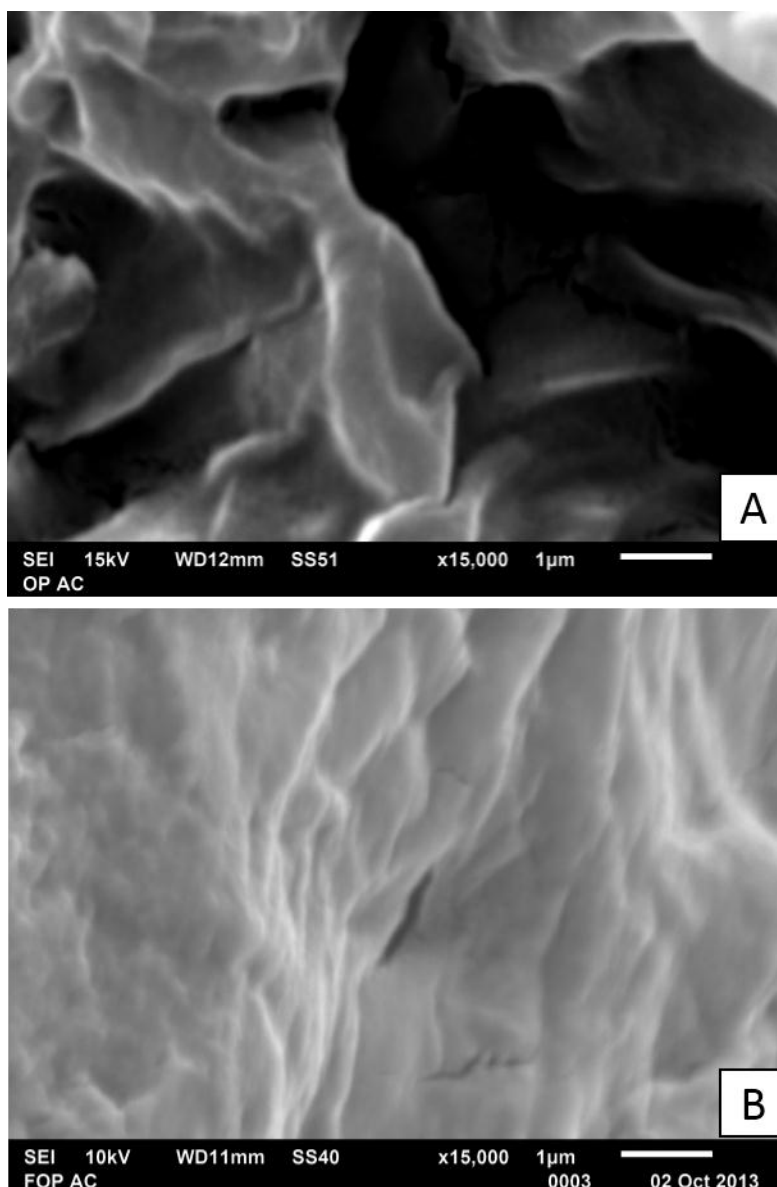


Figura 24. Micrografías SEM de biosorbente OP-DIC-Ác. A) Previo y B) Posterior a la adsorción de Fenol. Magnificación 15,000X

De acuerdo con los estudios realizados por Namasivayam & Kavitha, (2006) para la adsorción de colorantes y fenoles sobre mazorca de maíz, la formación de una monocapa de las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es evidente a partir de la formación de capa blanca, la cual es parecida a una “nube” adherida a la superficie del adsorbente (nube molecular) de espesor y cobertura uniforme, este fenómeno puede apreciarse a detalle en la Figura 24.B Esta información corrobora que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, tal como se había concluido a partir de los ajustes que se obtuvieron de las isotermas construidas con los datos experimentales.

IV.3.6 Comparación de capacidades de adsorción de fenol para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados

El uso de biosorbentes de bajo costo para el retiro de fenol ha sido estudiado en años recientes. Ahmaruzzaman, (2008), ha realizado una recopilación de los resultados hasta ahora publicados. En la Tabla 7 se pueden observar las máximas capacidades de adsorción obtenidas para la adsorción de fenol de acuerdo al tipo de biosorbente utilizado.

Se puede apreciar que el uso de un pre-tratamiento empleando tecnología DIC otorga a las cáscaras de naranja incrementos considerables en la capacidad de adsorción de fenol. Se puede observar que al preparar las cáscaras utilizando DIC (biosorbente OP-DIC) se obtienen capacidades de adsorción 6.47 veces mayores que al preparar el material con secado convencional (biosorbente OP). Este efecto puede ser debido a las nuevas propiedades con las que cuenta el material posterior al tratamiento DIC, como lo son el cambio en la química superficial y la morfología del material.

Tabla 7. Comparación de capacidades de adsorción de fenol para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados.

Biosorbente	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Referencia
Carbón a partir de mazorca de maíz	48.31	Namasivayam & Kavitha, 2006
Residuos de carbón	45.45	Ahmaruzzaman & Sharma., 2005
OP-DIC-Ác (pH 7)	39.77	Presente Estudio
Lodos activados	29.46	Otero y col., 2009
OP-DIC-Na (pH 8.5)	20.61	Presente Estudio
Plumas de pollo	19.5	Banat & Al-Asheh y col., 2001
C. A. a partir de semillas de árbol de caucho	15.5	Rengaraj y col., 2002
OP-DIC (pH 7)	13.47	Presente Estudio
Carbón	13.23	Ahmaruzzaman & Sharma., 2005
OP-DIC-Na (pH 7)	12.15	Presente Estudio
Lignita	10.0	Polat y col., 2006
Cascarilla de arroz carbonizada	7.91	Ahmaruzzaman & Sharma., 2005
Cenizas de madera	5.4	Daifullah & Girgis ., 1998
Cascarilla de arroz	4.50	Ahmaruzzama & Sharma., 2005
Lodos rojos neutralizados	4.12	Tor y col., 2006
OP (pH 7)	2.08	Presente estudio
Bentonita	1.3	Al-Asheh y col., 2004
Arcilla modificada	1.24	Kaleta y col., 2006

El pre-tratamiento DIC se considera de gran importancia debido a que beneficia los posteriores tratamientos químicos empleados durante la preparación de los biosorbentes OP-DIC-Ác y OP-DIC-Na.

El empleo de tecnología DIC como pre-tratamiento logra modificaciones en la micro y macro-estructura de las cáscaras de naranja debido a la expansión de la materia, tal como se puede apreciar en las imágenes SEM. Los posteriores tratamientos químicos se ven beneficiados con estas modificaciones ya que las soluciones pueden difundirse con mayor facilidad en la estructura de la cáscara modificada con DIC. Un ejemplo de lo anterior se puede observar al momento de emplearse Etanol e Hidróxido de Sodio, estas soluciones logran una mayor impregnación en el material debido a que se difunden con mayor facilidad en la estructura modificada con DIC, de tal forma que se obtiene una mayor remoción de pigmentos y otro tipo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, este efecto se puede apreciar en una mejor decoloración del material. Las modificaciones que sufren las cáscaras de naranja durante estos tratamientos le confieren al material propiedades adsorbentes que se ven reflejadas en mayores capacidades de adsorción de fenol.

En la Tabla 7 se puede observar que la mayoría de los biosorbentes de bajo costo preparados a partir de desechos agroindustriales implican la carbonización del material, tal es el caso de la mazorca de maíz, semilla de árbol de caucho, cascarillas de arroz y madera, este tratamiento empleado durante su preparación implica un elevado gasto energético y por tanto un elevado costo.

En comparación con los biosorbentes anteriormente citados se encuentran los biosorbentes preparados en el presente estudio a partir de cáscara de naranja, los cuales obtienen capacidades de adsorción superiores a la mayoría de ellos. De tal forma que los resultados obtenidos en este estudio muestran una nueva metodología para preparar biosorbentes a partir de desechos agroindustriales que resulta competitiva en comparación con métodos tradicionales como la carbonización.

Si bien será necesario realizar un análisis costo-beneficio para hacer una comparación de los costos entre ambos métodos, el presente estudio muestra la preparación de biosorbentes a partir de cáscara de naranja empleando tecnología DIC como pre-tratamiento y posterior tratamiento con Hidróxido de Sodio y Ácido Cítrico como una alternativa viable y potencialmente económica para la adsorción de fenol en solución.

IV.4 Estudios de adsorción para colorante Rojo Reactivo RR-272

IV4.1 Pruebas preliminares

Con el fin de determinar las condiciones adecuadas a las cuales se lleva a cabo la adsorción de colorante RR-272 sobre los biosorbentes preparados, se realizó una prueba preliminar; para la cual se utilizó un volumen de 200 ml de soluciones de RR-272 a diferentes concentraciones iniciales (10, 50, 100 y 150 ppm) las cuales fueron colocadas en matraces de 250 ml con tapón de corcho. A cada una de ellas se les adicionó 0.5 g de cáscara de naranja pre-tratada con DIC y se dejaron en agitación continua a 120 rpm y temperatura de 25°C. A fin de evaluar la capacidad de adsorción se tomaron muestras de cada una de las soluciones a las 0, 1, 3, 6, 24, 30 y 48 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 25, en ella se puede observar que no existe interacción entre el adsorbente y el adsorbato, el hecho de observar que la concentración en solución tiene ligeras variaciones pero en general permanece constante indica que a estas condiciones no es posible la adsorción.

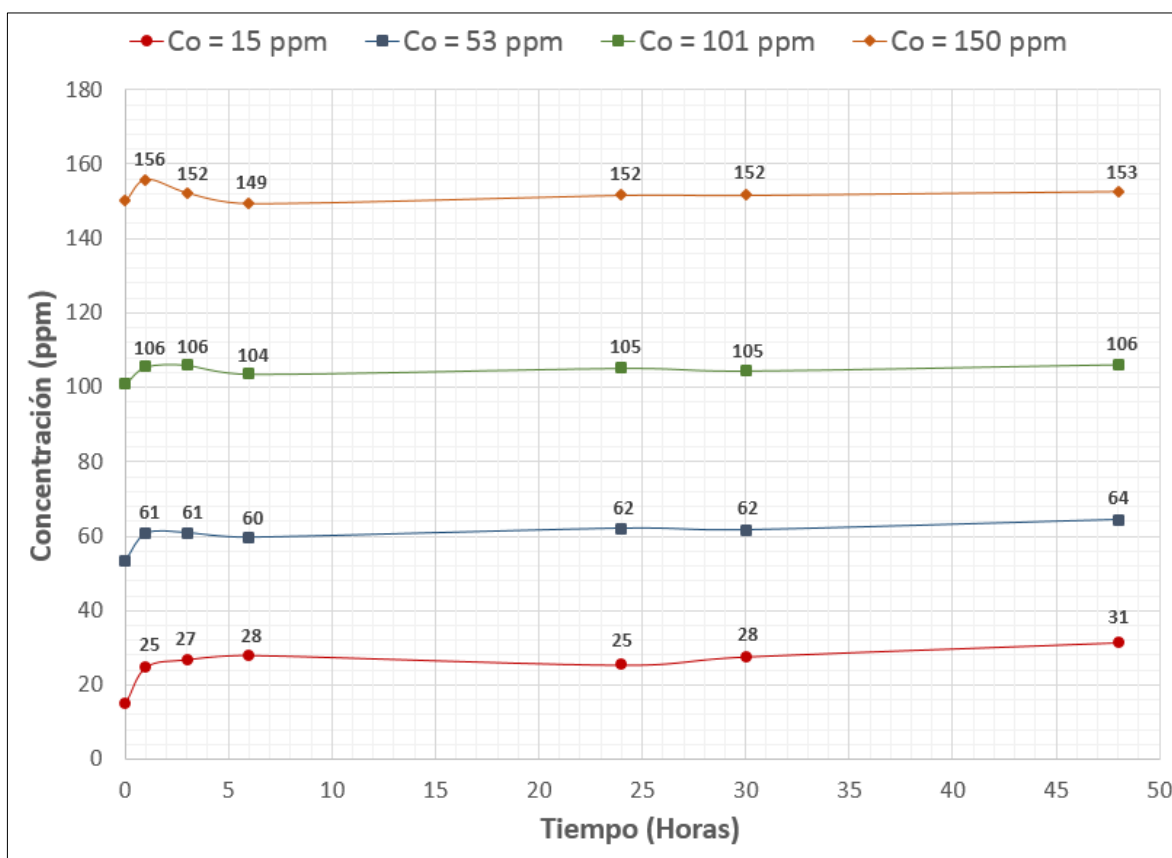


Figura 25. Resultados pruebas preliminares, estudio de adsorción de colorante RR-272 sobre cáscara de naranja pre-tratada con DIC a pH 7

Además, puede observarse que al tiempo de 1 Hora para todos los experimentos se presenta un “aumento” en concentración inicial. Este efecto puede ser debido a que al entrar las cáscaras en contacto con las soluciones, estas desprenden pigmentos orgánicos llamados carotenoides. Agócs y col., (2007) reportan la caracterización de estas especies en la cáscara de naranja, la cual presenta mayormente violaxatina, luteína, β -criptoxantina y zeaxantina, todas estas moléculas presentan un pico máximo de absorbancia a valores cercanos a 504 nm. Por tal razón el efecto de ver “aumento” en la concentración inicial de las soluciones a la 1 Hora puede ser debido a la interferencia de estos pigmentos que liberan las cáscaras de naranja estando en solución, ya que el colorante RR-272 presenta su pico de máxima absorbancia a 504.6 nm. Con la finalidad de eliminar esta interferencia se decidió realizar una serie de lavados previos durante la preparación de los biosorbentes, los cuales se describen en la sección III.1.1.

El hecho de observar que la concentración en solución permanece constante, con muy ligeras variaciones, es debido a que la adsorción del colorante RR-272 sobre la cáscara de naranja a pH 7 no es favorable. De acuerdo con Al-Degs y col., (2007) la adsorción de colorantes reactivos sobre carbón activado es debida a interacciones entre los grupos sulfonato desprotonados de la molécula del colorante y los grupos protonados de los carbones activados. De tal forma que es posible determinar el rango de pH en el cual se favorece la adsorción del colorante RR-272 sobre los biosorbentes preparados si se determina el rango de pH en el cual los grupos sulfonato sufren su desprotonación, esta información se puede determinar mediante el pKa de la molécula del colorante.

IV.4.2 Características del RR-272 como adsorbato

Determinación de constante de acidez

La constante de acidez (K_a) para este colorante en particular aún no ha sido reportada. Por tal razón, el valor de pK_a se determinó utilizando el método de valoración potenciométrica propuesto por Wang y col., (1998). De acuerdo con los autores, el consumo total de ácido/base contra el pH de la solución de colorante, puede ser representado mediante la Figura 26, en donde los valores negativos en el eje de las abscisas representan el volumen de HCl (0.1 M) y los valores positivos representan el volumen de NaOH (0.1 M) añadidos. (Anexo D).

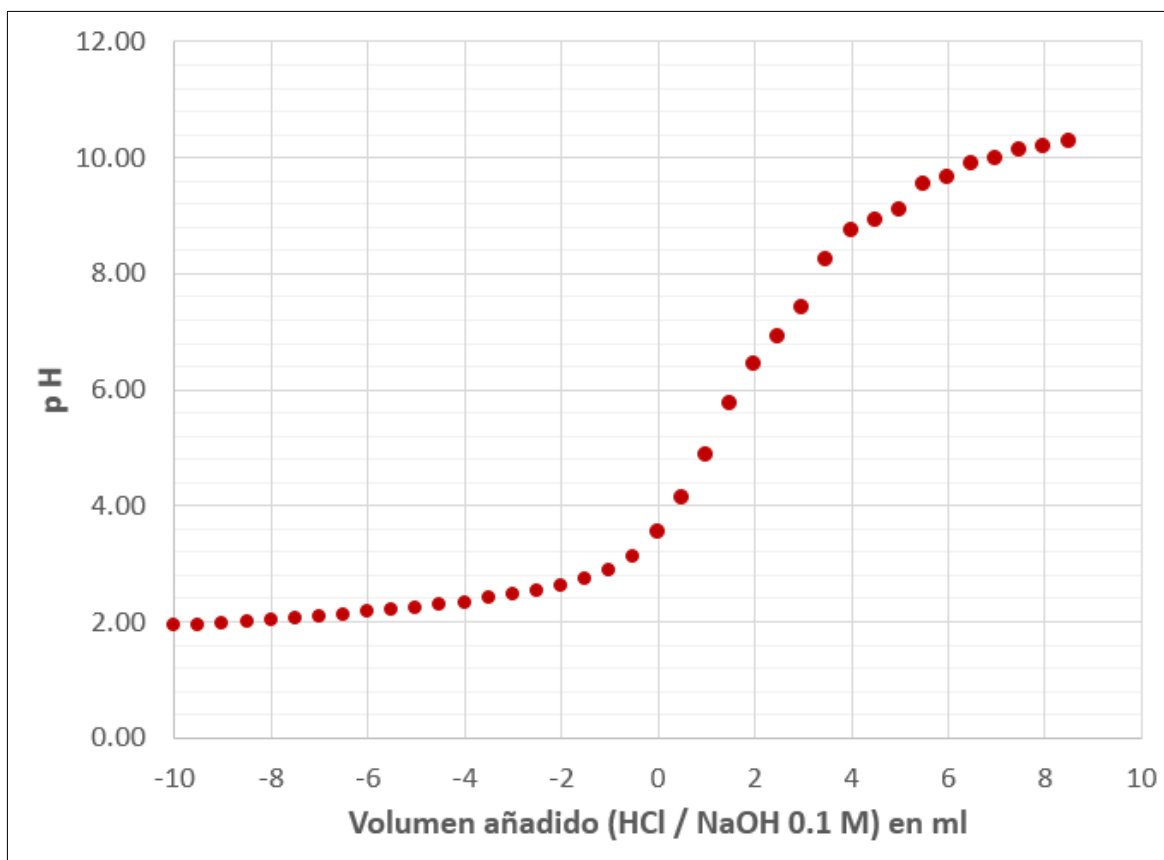


Figura 26. Resultados de la titulación del colorante RR-272. Volumen de solución: 100 ml; Concentración: 0.01 M; Temperatura: 25 °C

A partir de los resultados de la titulación, es posible calcular la Intensidad Buffer del colorante RR-272, la cual es una medida cuantitativa de la resistencia de una solución al cambio de pH en la adición de iones hidróxido.

Esta se puede definir de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\Delta M}{\Delta pH}$$

En donde ΔM corresponde al número de moles de HCl o NaOH añadidos y ΔpH corresponde al cambio de pH que sufre la solución después de la adición de HCl o NaOH.

En la Figura 27, se puede observar cómo cambia la Intensidad buffer para una solución de 0.01 M de RR-272 respecto al pH. El valor de la constante de acidez (pK_a) se determinó a partir de la máxima intensidad buffer del colorante RR-272, cuando la concentración de las especies ionizables y neutras del colorante es igual (Wang y col., 1998). Como se puede observar en la Figura 27, el punto en el cual la solución de RR-272 presentó la más alta resistencia a la adición de ácido-base fue a un pH de 6.88 por lo cual puede considerarse este valor como el pK_a de la molécula del colorante RR-272.

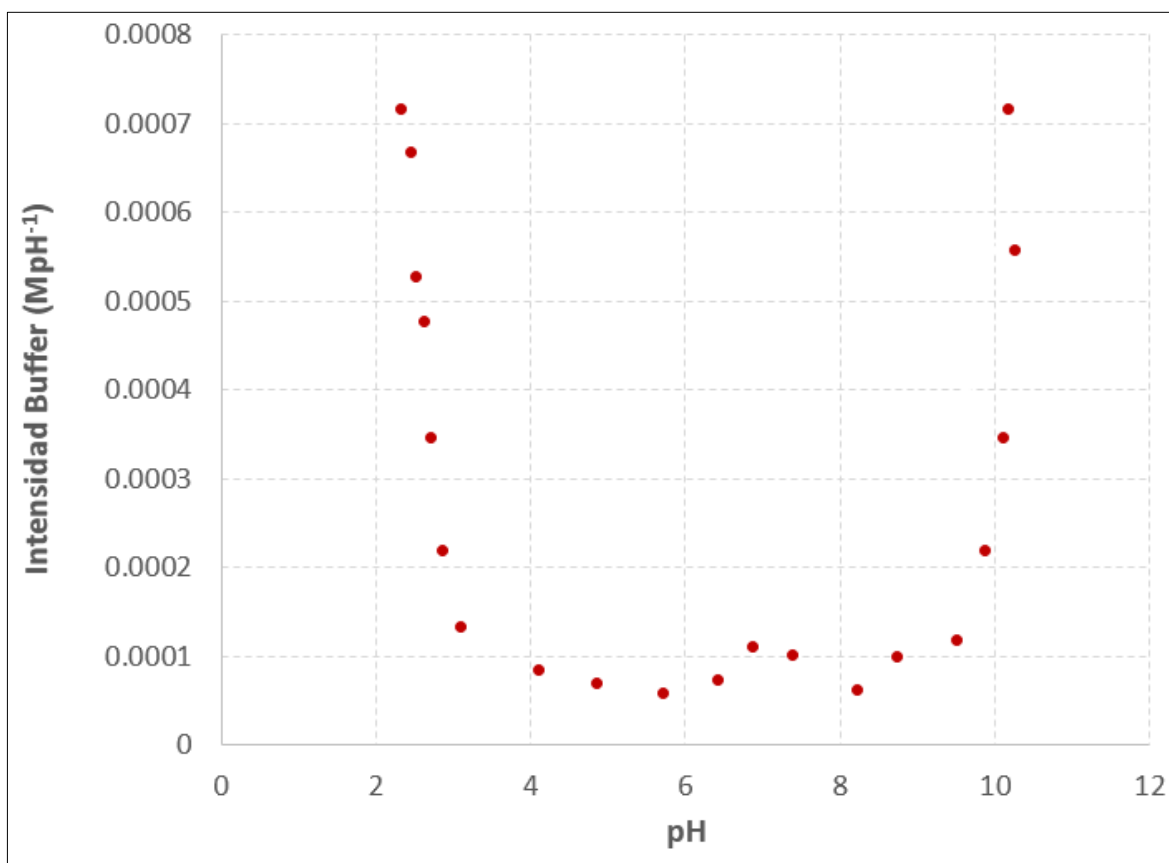


Figura 27. Curva de intensidad buffer para un volumen de 100 ml de solución de colorante RR-272 en agua destilada. Concentración: 0.01 M; Temperatura: 25 °C

Dicho valor fue similar a los reportados para otros colorantes reactivos tales como azul reactivo 2, rojo reactivo 4, amarillo reactivo 2, azul reactivo 4 y azul reactivo 171 (Al-Degs y col., 2008; Deshuai y col., 2013). Todos los colorantes anteriormente mencionados cuentan con más de un grupo ionizable (3-4 grupos/molécula) de forma similar que el Rojo Reactivo 272 (Ver Tabla 8). A pesar de esto, los autores reportan un solo valor de pKa para cada uno de los colorantes estudiados, concluyendo que los grupos de los colorantes reactivos capaces de desprotonarse son probablemente los grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$).

Habiendo obtenido el pKa del colorante RR-272 es posible completar la Tabla 8 en la cual se muestran algunas de características que resultan de interés para su uso como adsorbato en estudios de adsorción.

Tabla 8. Características del colorante Rojo Reactivo 272 para su uso como adsorbato en estudios de adsorción sobre biosorbentes preparados a partir de cáscara de naranja.

Nombre genérico	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	pKa	Peso molecular (g/mol)	Número de grupos ionizables	Número de grupos funcionales polares localizados en el colorante que pueden interaccionar con el adsorbente:				
					-S-O	-C-O	-Cl	-Br	-NH
Rojo Reactivo 272	504.6	6.88	1008.92	3	9	2	1	2	2

A partir de la constante de acidez es posible elaborar el diagrama de especiación de la molécula de RR-272 utilizando las ecuaciones que describan su equilibrio ácido-base (Anexo E). En la Figura 28 se muestra dicho diagrama, en él se pueden observar las especies químicas dominantes en función del pH. Se puede observar que a $\text{pH} > 6.88$ la especie dominante será la molécula del RR-272 con los grupos sulfonato desprotonados.

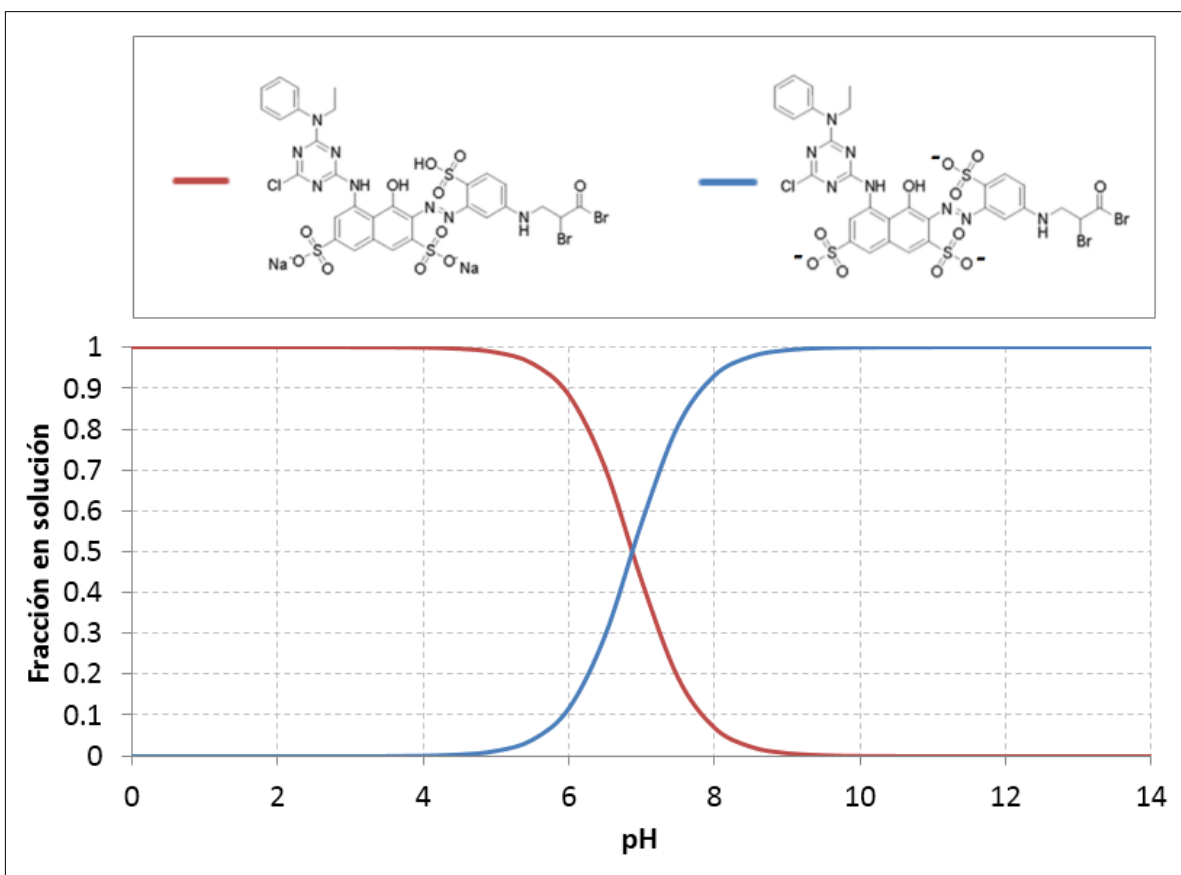


Figura 28. Diagrama de especiación del colorante RR-272. Ct = 0.01 M.

Con base en lo anterior, se puede predecir el rango de pH en el cual se favorece la adsorción. De acuerdo a lo reportado por Deshuai y col., (2013) la atracción por fuerzas electrostáticas favorece la adsorción de colorantes reactivos sobre carbones activados. De tal forma que para nuestro estudio en rangos de pH de 5 a 6.5, la superficie de la mayoría de los biosorbentes preparados estarán cargados negativamente ($pH_{pzc} = 3.22 - 7.70$) y el colorante RR-272 estará cargado positivamente ($pK_a = 6.88$). Es por esta razón que no se observan efectos de adsorción en las pruebas preliminares a pH 7, debido a la repulsión que existe entre la superficie del biosorbente OP-DIC cargada negativamente ($pH_{pzc} = 6.10$) y la molécula de RR-272 que presenta la desprotonación de los grupos sulfonato ($-SO_3^-$).

A partir del rango de pH en el cual se favorece la adsorción (pH 5 – 6.5) se optó por definir un pH de 5 durante los estudios de adsorción, debido a que en este valor de pH se asegura una mayor fracción en solución de la especie del colorante con los grupos sulfonato protonados capaces de interactuar con los biosorbentes cargados negativamente.

IV.4.3 Estudio del equilibrio de adsorción de RR-272

Al igual que para el caso de los estudios de adsorción de fenol. Las isothermas de adsorción se representan como adsorción evidente del soluto frente a la concentración de equilibrio.

Para la determinación de la concentración en el equilibrio, se monitoreo el proceso de adsorción tomando muestras a las 0, 1, 3, 6, 24, 30, 48, 54 y 72 horas. Para cada una de estas muestras se obtuvieron espectros UV-Vis y se determinó la concentración de RR-272 en solución a partir de la curva de calibración presentada en la sección III.1.4.3. A lo largo de todo el proceso de adsorción se observa una disminución en la concentración de colorante, la cual a partir de las 48 horas se mantiene constante, determinando así que se ha alcanzado el equilibrio del proceso.

El balance de materia presentado en la sección III.1.3.2 fue utilizado para determinar las capacidades de adsorción. En el Anexo F se muestran los datos experimentales de las concentraciones de RR-272 en el equilibrio, C_e (mg/L) y las capacidades de adsorción de RR-272 sobre el biosorbente, q_e (mg/g), que son los parámetros clave para los ajustes matemáticos realizados a continuación.

Las isothermas de adsorción obtenidas a partir de estos dichos datos se presentan en la Figura 29. En la Tabla 9 se encuentran los dos modelos matemáticos probados y las constantes que genera el ajuste de cada isoterma.

En la Figura 29 se puede observar que al igual que para los estudios de fenol, las isothermas de adsorción para todos los tipos de biosorbentes estudiados presentan una meseta definida, por lo que pueden clasificarse como isothermas tipo L. Este tipo de isothermas se asocian generalmente a la adsorción de la capa mono-molecular del soluto.

Tabla 9. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich probadas para la biosorción de RR-272 en solución, pH 5, sobre cáscara de naranja de acuerdo al tipo de preparación

Biosorbente	Langmuir				Freundlich			Error estándar
	$q_{máx}$, mg/g	b, L/mg	R^2	Error estándar	kf	1/n	R^2	
OP	4.636	0.0020	0.9956	0.0911	0.0350	0.6753	0.9890	0.1442
OP-DIC	17.834	0.0005	0.9961	0.1257	0.0228	0.8327	0.9951	0.1413
OP-DIC-Na	34.277	0.0004	0.9974	0.2081	0.0285	0.8704	0.9959	0.2657
OP-DIC-Ác	14.920	0.0007	0.9981	0.0935	0.0233	0.8218	0.9969	0.1197

Con base en el coeficiente de correlación (R^2) así como el error estándar de las regresiones que se muestran en la Tabla 9, se puede concluir que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de RR-272 sobre cada uno de los biosorbentes preparados, pueden ser ligeramente mejor representados por el modelo de Langmuir.

Esto concuerda con lo reportado por Annadurai y col., (2002) quienes realizaron estudios de adsorción para diferentes tipos de colorantes empleando como biosorbente cáscaras de naranja sin ningún tipo de tratamiento.

El hecho de concluir que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir es debido a lo anteriormente expuesto para la adsorción de fenol. Podemos observar que la ecuación de Freundlich falla al ajustar datos experimentales a concentraciones en equilibrio elevadas, debido a que el modelo considera que la adsorción se lleva a cabo en capas múltiples de tal manera que la capacidad de adsorción aumenta constantemente, lo cual no es necesariamente cierto físicamente.

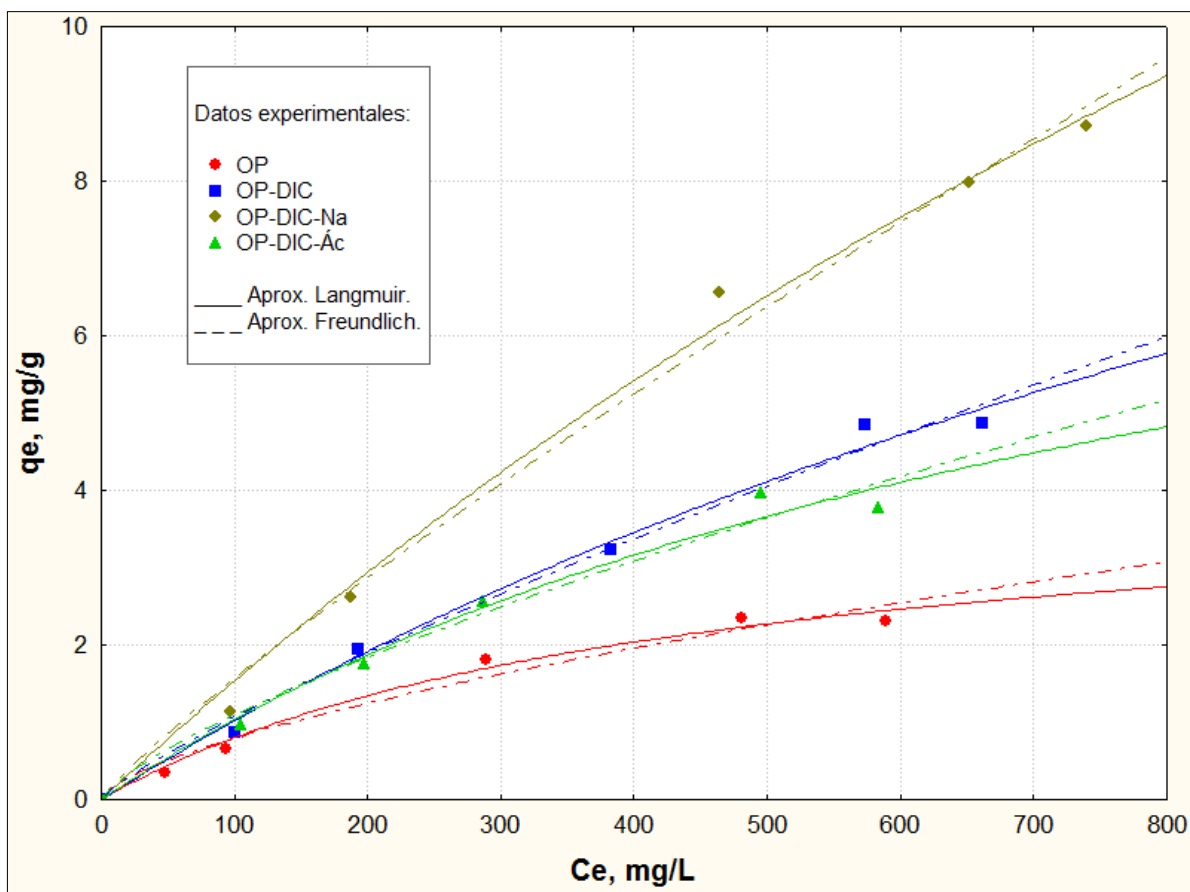


Figura 29. Representación gráfica de los ajustes matemáticos de las isothermas de adsorción para RR-272 sobre cáscaras de naranja preparadas con distintos tipos de tratamiento para su uso como biosorbente. Condiciones: pH 5, biosorbente=1.5 g, V=200 ml, t=48 hrs

Los parámetros correspondientes para cada uno de los modelos matemáticos probados a partir de las isothermas de adsorción obtenidas experimentalmente se muestran en la Tabla 9. En el modelo de Langmuir, $q_{m\acute{a}x}$ indica la máxima capacidad de adsorción. A partir de este parámetro se puede concluir que la capacidad de adsorción de la cáscara de naranja es dependiente al tipo de preparación del material, ya que los biosorbentes estudiados presentan mayores capacidades en el siguiente orden: OP-DIC-Na > OP-DIC > OP-DIC-Ác > OP.

Se puede observar que al preparar las cáscaras mediante Descompresión Instantánea Controlada como pre-tratamiento seguido de modificaciones con NaOH se obtienen capacidades de adsorción 7.4 veces mayores que al preparar el material mediante lavados y secados convencionales, Figura 30.

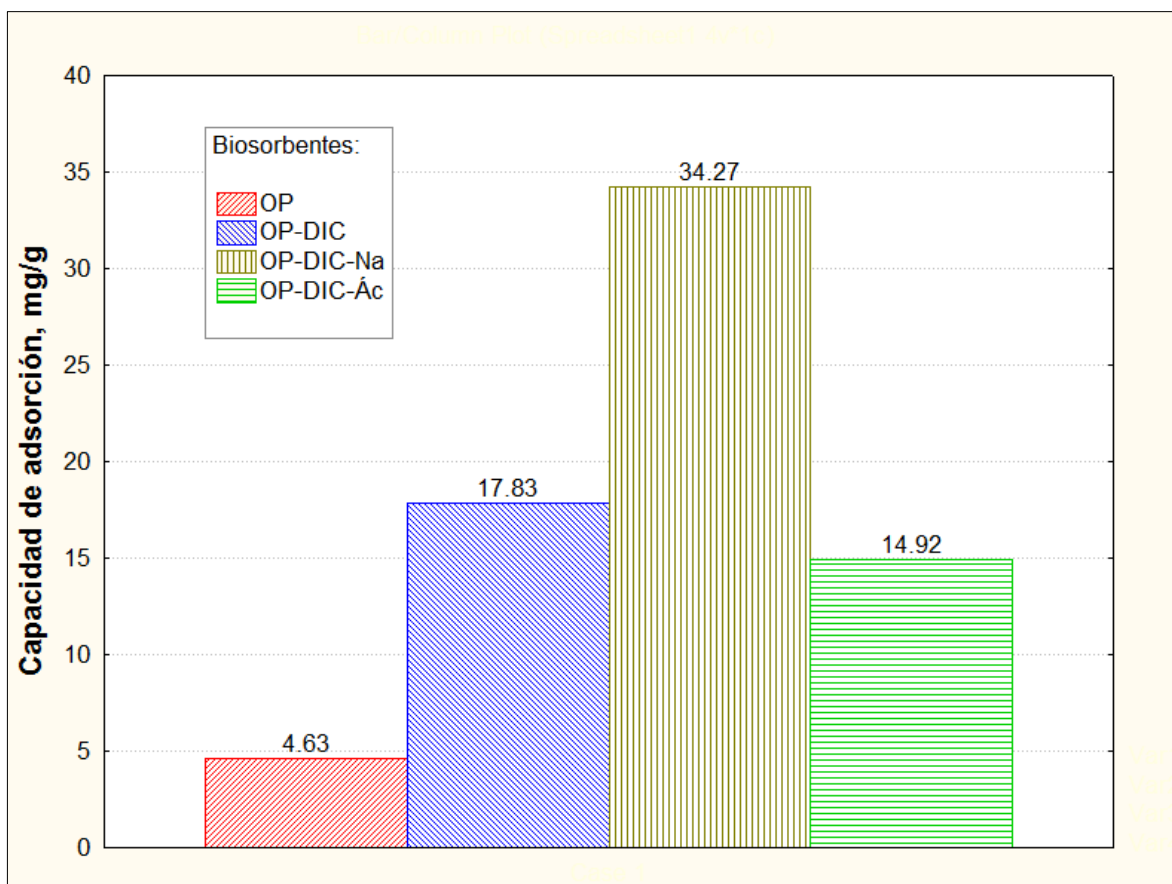


Figura 30. Capacidades de adsorción de RR-272 de acuerdo al tipo de preparación del biosorbente. Condiciones: pH 5, masa biosorbente = 1.5 g, agitación vigorosa, V = 200 ml, t = 48 hrs

A pH 5 los biosorbentes OP-DIC-Na y OP-DIC presentan cargas superficiales positivas, debido a que su $pH_{pzc} > pH 5$ en contraste con los biosorbentes OP-DIC-Ác y OP que presentan cargas superficiales negativas ($pH_{pzc} < pH 5$).

Si la adsorción del colorante RR-272 sobre los biosorbentes preparados se llevara a cabo debido a fenómenos de Fisisorción entre el adsorbato y adsorbente, sería de esperarse que las capacidades de adsorción obtenidas ocurrieran de forma opuesta a lo que presentan los datos experimentales ($OP-DIC-Na > OP-DIC > OP-DIC-Ác > OP$), debido a que la molécula de RR-272 a pH 5 se encuentra protonada y sería más afín a adsorberse en superficies con carga superficial negativa.

Sin embargo ocurre lo contrario; incluso al analizar los datos mediante el modelo de Freundlich, se observa que la constante $1/n$ es mayor para los biosorbentes OP-DIC-Na y OP, lo que lleva a concluir que la intensidad de la adsorción es mayor para estos biosorbentes.

Los resultados obtenidos llevan a concluir que si bien pueden llegar a existir fenómenos de Fisorción durante la adsorción de RR-272 sobre los biosorbentes preparados, este fenómeno no será el principal, lo que lleva a suponer que la adsorción puede estar afectada principalmente por fenómenos de quimisorción, que como su nombre lo indica es un proceso similar al de Fisorción pero en el cual las moléculas del adsorbato forman enlaces químicos con la superficie del adsorbente.

El parámetro b , conocido como constante de Langmuir puede ser utilizado para predecir si un sistema de adsorción es “favorable” o “desfavorable”. Los valores de K_r para los estudios de adsorción de RR-272 sobre las diferentes preparaciones de cáscaras de naranja se presentan en la Figura 31. Los resultados indican que la adsorción es más favorable a concentraciones iniciales elevadas; así también la adsorción puede considerarse favorable para todos los biosorbentes estudiados, por tal razón, se puede concluir que los biosorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja son un buenos sorbentes para colorante rojo reactivo 272 en solución.

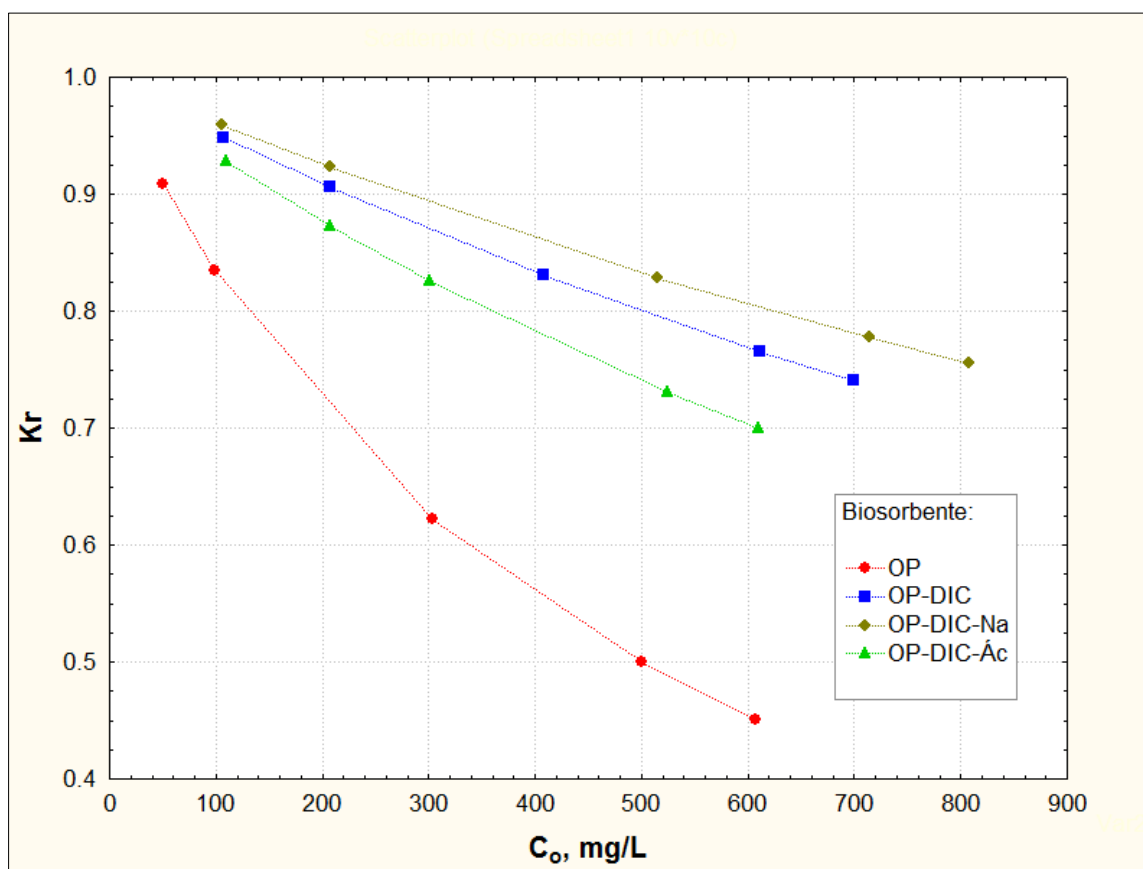


Figura 31. Factor de separación (K_r) vs C_o de colorante RR-272 para predecir si la adsorción sobre los biosorbentes preparados es favorable o desfavorable.

IV.4.4 Efecto del tipo de preparación del biosorbente en la adsorción de RR-272

La Figura 29 muestra la representación conjunta de las isotermas correspondientes a pH 5 para cada biosorbente de acuerdo al tipo de preparación. De esta figura puede decirse que se obtienen isotermas distintas para cada uno de los biosorbentes. De todos ellos, los biosorbentes OP-DIC-Na y OP-DIC son los que presenta una mayor capacidad de adsorción y OP el que muestra la menor. Se puede deducir que la naturaleza química de la superficie del biosorbente y sus propiedades físicas producen diferentes efectos sobre la capacidad de adsorción.

Los resultados experimentales muestran mayores capacidades de adsorción para el biosorbente preparado mediante pre-tratamiento DIC y posterior modificación con NaOH. De acuerdo a los análisis realizados a este biosorbente mediante microscopia electrónica de barrido, Figura 17-18, se aprecia que la estructura de la cáscara de naranja se vuelve mucho más irregular y se logra obtener una distribución uniforme de poros, así como un aumento de tamaño en los mismos. Por consecuencia este biosorbente presenta una mayor área superficial con respecto a los demás. El efecto de observar mayores capacidades de adsorción puede ser debido a las modificaciones en la morfología del biosorbente.

Sin embargo, la química superficial del biosorbente también se ve modificada de acuerdo al tipo de preparación del material, Figura 12. De los cuatro biosorbentes estudiados, se puede observar que los biosorbentes OP-DIC-Na y OP-DIC son los que presentan mayor cantidad de sitios activos de tipo básico.

Si bien será necesario realizar estudios posteriores para elucidar el tipo de mecanismo de adsorción del colorante RR-272 sobre este tipo de biosorbentes; a partir de los datos obtenidos durante la experimentación, se puede concluir que la presencia de mayor cantidad de sitios básicos sobre la superficie del biosorbente está directamente ligada a incrementos en su capacidad de adsorción, probablemente debido a que estos pueden atacar al anillo de triazinilo con sustituyente haluro del colorante reactivo en una reacción de desplazamiento nucleófilico SN_2 ; de forma similar a como sucede en el proceso de teñido de materiales celulósicos, en donde se forman enlaces covalentes entre el grupo reactivo del colorante y un anión celulosato (Hubbell, C. A., 2009). Queda como parte de las perspectivas del proyecto realizar un estudio a mayor profundidad al respecto.

Se puede concluir que el efecto del tipo de preparación de las cáscaras de naranja es significativo, ya que de acuerdo al tipo de preparación, se observan incrementos en la capacidad de adsorción debido a las características que adquiere el material, tales como cambios en su estructura porosa, área superficial y composición química de su superficie.

IV.4.5 Análisis de la morfología del biosorbente posterior a la adsorción del colorante RR-272

La morfología del adsorbente OP-DIC-Na previo y posterior a la adsorción del colorante RR-272 muestra algunos cambios importantes, los cuales pueden observarse en las imágenes SEM que se muestran en la Figura 32.

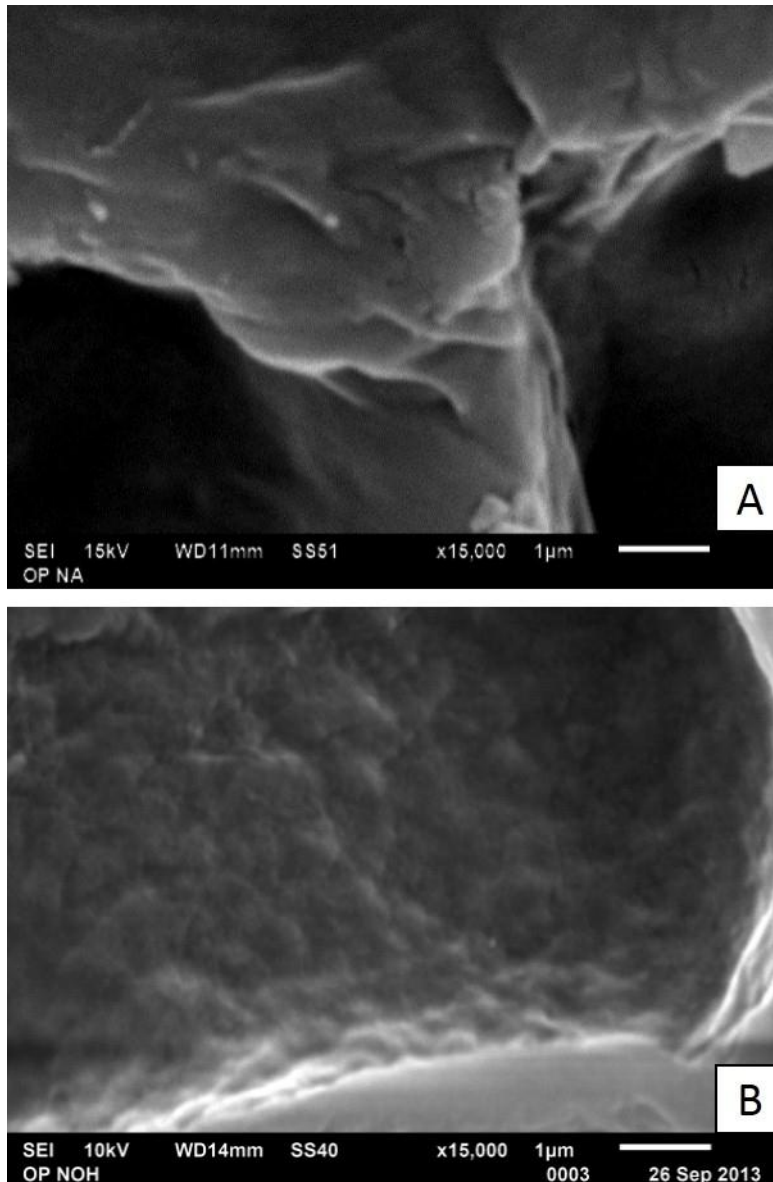


Figura 32. Micrografías SEM de biosorbente OP-DIC-Na. A) Previo y B) Posterior a la adsorción de colorante RR-272. Magnificación 15,000X

En la Figura 32.B se puede observar la cobertura de la superficie del adsorbente debido a la adsorción de las moléculas del colorante. De acuerdo con los estudios realizados por Namasivayam & Kavitha, (2006) para la adsorción de colorantes y fenoles sobre mazorca de maíz, la formación de una monocapa de las moléculas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente es evidente a partir de la formación de capa blanca, la cual es parecida a una “nube” adherida a la superficie del adsorbente (nube molecular) de espesor y cobertura uniforme, este fenómeno puede apreciarse a detalle en la Figura 32.B. Esta información corrobora que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir, tal como se había concluido a partir de los ajustes que se obtuvieron de las isothermas construidas con los datos experimentales.

IV.4.6 Comparación de capacidades de adsorción de RR-272 para diferentes tipos de biosorbentes de bajo costo estudiados

El uso de adsorbentes no convencionales de bajo costo para la remoción de colorantes ha sido ampliamente estudiado en años recientes. Crini, (2006) ha realizado una recopilación de los resultados hasta ahora publicados. De esta recopilación, los adsorbentes que nos resultan de interés son aquellos que provienen de desechos agroindustriales ya que la mayoría de estos materiales contienen compuestos orgánicos como la lignina, celulosa y hemicelulosa, por lo que se pueden comparar con los biosorbentes que se han preparado en este estudio a partir de cáscaras de naranja.

Una recopilación de las capacidades de adsorción obtenidas para este tipo de adsorbentes en la remoción de colorantes orgánicos se presenta en la Tabla 10.

De los biosorbentes aquí presentados, la medula de coco es el que presenta mayores capacidades de adsorción seguido por lodos de hidróxidos metálicos, para los cuales Nepradit y col., (2003) reportan la adsorción de diferentes colorantes rojo reactivos los cuales presentan gran semejanza con el RR-272. Los valores de capacidad de adsorción para estos colorantes se encuentran en el rango de 48.31 a 62.5 mg/g.

Se puede apreciar que el biosorbente *OP-DIC-Na*, preparado en este estudio, obtiene capacidades de adsorción similares para el colorante Rojo Reactivo 272.

Las capacidades de adsorción para los biosorbentes *OP-DIC-Ác*, *OP-DIC* y *OP-DIC-Na* se encuentran en el rango de 14.92 – 34.97 mg/g presentando valores superiores a los resultados obtenidos por Annadurai y col., (2002) los cuales reportan capacidades de adsorción en el rango de 14.3 – 20.5 mg/g para cáscaras de naranja preparadas a partir de lavados y secados convencionales. Podemos concluir que estos incrementos en la capacidad de adsorción son debido al tipo de preparación que recibió el material. Por tal razón se considera que el empleo de pre-tratamiento mediante tecnología DIC es de gran importancia debido a que beneficia los posteriores tratamientos químicos empleados durante la preparación del biosorbente *OP-DIC-Na*, que fue aquel que presentó mayor capacidad de adsorción.

Tabla 10. Comparación de capacidad de adsorción de colorante orgánicos sobre biosorbentes preparados a partir de desechos agroindustriales.

Biosorbente	Colorante	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Referencia
Medula de coco	Azul básico 9	120.43	Namasivayam y col., 2001
Medula de coco	Violeta básico 10	94.73	Namasivayam y col., 2001
Medula de bagazo egipcio	Rojo básico 22	75	Chen y col., 2001
Aserrín tratado	Verde básico 4	74.5	Garg y col., 2003
Lodos de hidróxidos metálicos	Rojo reactivo 2	62.5	Netpradit y col., 2003
Lodos de hidróxidos metálicos	Rojo reactivo 141	56.18	Netpradit y col., 2003
Lodos de hidróxidos metálicos	Rojo reactivo 120	48.31	Netpradit y col., 2003
OP-DIC-Na	Rojo Reactivo 272	34.27	Presente estudio
Aserrín tratado	Verde básico 4	26.9	Garg y col., 2003
Cáscara de plátano	Anaranjado de metilo	21	Annadurai y col., 2002
Cáscara de plátano	Azul básico 9	20.8	Annadurai y col., 2002
Cáscara de plátano	Violeta básico 10	20.6	Annadurai y col., 2002
Cáscara de naranja	Anaranjado de metilo	20.5	Annadurai y col., 2002
Medula de bagazo egipcio	Rojo ácido 114	20	Chen y col., 2001
Cáscara de naranja	Violeta ácido	19.88	Sivaraj y col., 2001
Cáscara de naranja	Azul básico 9	18.6	Annadurai y col., 2002
OP-DIC	Rojo Reactivo 272	17.83	Presente estudio
Medula de bagazo egipcio	Azul ácido 25	17.5	Chen y col., 2001
OP-DIC-Ác	Rojo Reactivo 272	14.92	Presente estudio
Medula de bagazo egipcio	Azul ácido 25	14.4	Ho & McKay 2003
Cáscara de naranja	Violeta básico 10	14.3	Annadurai y col., 2002
Medula de coco	Violeta ácido	7.34	Namasivayam y col., 2001b
Aserrín de madera	Azul ácido 25	5.99	Ho & McKay 1998
Medula de plátano	Rojo directo	5.92	Namasivayam y col., 1998
Polvo de caña de azúcar	Verde básico 4	4.88	Khatti & Singh 1999
OP	Rojo Reactivo 272	4.63	Presente estudio
Lodos rojos	Rojo directo 28	4.05	Namasivayam & Arasi 1997

El empleo de tecnología DIC como pre-tratamiento logra modificaciones en la micro y macro-estructura de las cáscaras de naranja debido a la expansión de la materia, tal como se puede apreciar en las imágenes SEM. El posterior tratamiento con NaOH se ve beneficiado con estas modificaciones ya que las soluciones empleadas durante su preparación pueden difundirse con mayor facilidad en la estructura de la cáscara modificada con DIC.

Un ejemplo de lo anterior se puede observar al momento de emplearse Etanol e Hidróxido de Sodio durante la preparación del biosorbente, estas soluciones logran una mayor impregnación en el material debido a que se difunden con mayor facilidad en la estructura modificada con DIC, de tal forma que se obtiene una mayor remoción de pigmentos y otro tipo de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, este efecto se puede apreciar en una mejor decoloración del material. Confiriéndole al biosorbente propiedades adsorbentes que se ven reflejadas en mayores capacidades de adsorción del colorante RR-272.

Por otro lado, se puede observar que la capacidad de adsorción de los biosorbentes se encuentra también en función del grado de complejidad estructural de la molécula del colorante. Así pues para colorantes orgánicos con menor peso molecular se obtienen mejores capacidades de adsorción, como es el caso del Azul básico 9 (Azul de metileno) que tiene una masa molar de 319.85 g/mol. De los resultados presentados en la Tabla 10, el colorante Rojo Reactivo 272 es de uno de los colorantes que presenta mayor peso molecular (1008.92 g/mol) y por tanto mayor dificultad para su retiro mediante biosorción. A pesar de esto los biosorbentes preparados en este estudio obtienen buenas capacidades de adsorción lo cual convierte a las cáscaras de naranja preparadas mediante Descompresión Instantánea Controlada y posterior tratamiento químico como biosorbentes prometedores para el retiro de colorante orgánicos.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

V.1 Conclusiones generales

- Las cáscaras de naranja son un residuo que se puede aprovechar como adsorbente de bajo costo para adsorción de colorante RR-272 y fenol.
- La tecnología de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) es útil para el pre-tratamiento de cáscaras de naranja a ser empleadas como biosorbentes.
- La tecnología DIC incrementa la cantidad de sitios activos disponibles en la superficie y modifica la morfología de las cáscaras de naranja incrementando su porosidad.
- La preparación de cáscaras de naranja empleando DIC como pre-tratamiento y posterior tratamiento con NaOH otorga al material una distribución uniforme de poros así como un aumento en el tamaño de los mismos. Además, modifica la química superficial del material ya que incrementa considerablemente los sitios activos de tipo básico, confiriéndole un punto de carga cero mayor, de tal forma que el biosorbente preparado será preferible para la sorción de compuestos ácidos.
- La preparación de cáscaras de naranja empleado DIC como pre-tratamiento y posterior tratamiento con NaOH – Ácido cítrico otorga al material una superficie más irregular y porosa. Además se obtiene una modificación casi total de los sitios activos básicos a ácidos, confiriéndole puntos de carga cero menores, de tal forma que el biosorbente preparado será preferible para la sorción de compuestos básicos.
- Condiciones de pH extremos ocasiona destrucción o ataque severo a la biosorbentes preparados, las cáscaras de naranja comienzan a desnaturalizarse.
- Los datos experimentales de los estudios de adsorción de fenol a las condiciones ensayadas pueden ser descritos por el modelo de Langmuir. Se observa que las capacidades de adsorción se encuentran en función del tipo de preparación del material debido a que los biosorbentes estudiados presentan capacidades de adsorción en el siguiente orden: OP-DIC-Ác (39.77 mg/g) > OP-DIC (15.23 mg/g) > OP-DIC-Na (12.15 mg/g) > OP (2.08 mg/g)

- Los datos experimentales de los estudios de adsorción del colorante RR-272 a las condiciones ensayadas pueden ser descritos por el modelo de Langmuir. Se observa que las capacidades de adsorción se encuentran en función del tipo de preparación del material debido a que los biosorbentes estudiados presentan capacidades de adsorción en el siguiente orden: OP-DIC-Na (34.27 mg/g) > OP-DIC (17.83 mg/g) > OP-DIC-Ác (14.92 mg/g) > OP (4.63 mg/g).

Los resultados de la experimentación sugieren que la adsorción del colorante sobre los biosorbentes preparados puede estar afectada principalmente por fenómenos de quimisorción.

- La adsorción de los compuestos modelo (RR-272 y fenol) se considera favorable para todos los biosorbentes preparados.
- Los resultados obtenidos en este estudio muestran que el empleo de la tecnología DIC como pre-tratamiento y posteriores tratamientos químicos puede considerarse como una nueva metodología para preparar biosorbentes a partir de desechos agroindustriales que resulta competitiva en comparación con métodos tradicionales.
- El pH se considera un factor limitante del proceso de adsorción, ya que influye en la carga superficial del biosorbente preparado y en el diagrama de especiación de la molécula del adsorbato.

V.2 Perspectivas

Existen aún muchas áreas de oportunidad en el estudio de adsorción de compuestos orgánicos utilizando cáscaras de naranja como biosorbente, por lo que se sugiere lo siguiente:

- Complementar la caracterización de los biosorbentes preparados mediante la determinación del área superficial específica mediante el método BET.
- Estudiar la cinética de adsorción de compuestos orgánicos, colorante RR-272 y fenol, con la finalidad de confirmar el tipo de mecanismo de adsorción.
- Estudiar el efecto del tamaño de partícula y cantidad del biosorbente empleado en los estudios de adsorción.
- Realizar estudios de desorción y/o regeneración para determinar el número de ciclos de reusos que puede proporcionar el material biosorbente sin cambiar su capacidad de adsorción.
- Analizar la posibilidad de utilizar las cáscaras de naranja posterior a la adsorción, como sustratos en fermentación en estado sólido (SSF) para el enriquecimiento de proteínas.

BIBLIOGRAFÍA

- Agócs, A., Nagy, V., Szabó, Z., Márk, L., Ohmacht, R., & Deli, J. (2007). Comparative study on the carotenoid composition of the peel and the pulp of different citrus species. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8(3), 390-394
- Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143(1), 48-67.
- Ahmaruzzaman, M., & Sharma, D. K. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 14-24.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40(3), 997-1026.
- Aksu, Z., Kutsal, T., Gün, S., Haciosmanoglu, N., & Gholaminejad, M. (1991). Investigation of biosorption of Cu (II), Ni (II) and Cr (VI) ions to activated sludge bacteria. *Environmental Technology*, 12(10), 915-921.
- Al-Asheh, S., Banat, F., & Masad, A. (2004). Kinetics and equilibrium sorption studies of 4-nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. *Environmental Geology*, 45(8), 1109-1117.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., & Walker, G. M. (2008). Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77(1), 16-23.
- Allaf, K. (2002, July). Analysis of instantaneity in thermodynamic processes: Fundamental laws. In *1st Franco-Lebanese Symposium on Technologies and Studies on Process Engineering and Biochemistry* (pp. 22-25).
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, 88(2), 143-152.
- Annadurai, G., Juang, R. S., & Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 263-274.
- Annadurai, G., Juang, R., & Lee, D. (2003). Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Science & Technology*, 47(1), 185-190.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2010). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Taylor & Francis.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1), 219-243.

- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- Banat, F. A., & Al-Asheh, S. (2001). The use of columns packed with chicken feathers for the removal of phenol from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 19(7), 553-563.
- Besombes, C., Berka-Zougali, B., & Allaf, K. (2010). Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. *Journal of Chromatography A*, 1217(44), 6807-6815.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Casellas, Núria Mach (2011). Procesos tecnológicos de elaboración de nuevos alimentos: tecnología clásica de elaboración de alimentos. Universitat Oberta de Catalunya. © FUOC P09/B0552/00246
- Çeribasi, I. H., & Yetis, U. (2004). Biosorption of Ni (II) and Pb (II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a binary metal system—kinetics. *Water SA*, 27(1), 15-20.
- Chen, B., Hui, C. W., & McKay, G. (2001). Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 77-94.
- Chiou, M. S., Ho, P. Y., & Li, H. Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, 60(1), 69-84.
- Choy, K. K., McKay, G., & Porter, J. F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27(1), 57-71.
- Cooney, D. O. (1999). Adsorption design for wastewater treatment. Ed. CRC Press, Lewis publishers. Estados Unidos de América.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Daifullah, A. A. M., & Girgis, B. S. (1998). Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water research*, 32(4), 1169-1177.
- Deshuai, S., Zhongyi, Z., Mengling, W., & Yude, W. (2013). Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 17.
- Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., & Lallam, A. (2012). Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 189, 203-212.

- Doulati Ardejani, F., Badii, K., Yousefi Limaee, N., Mahmoodi, N. M., Arami, M., Shafaei, S. Z., & Mirhabibi, A. R. (2007). Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent. *Dyes and pigments*, 73(2), 178-185.
- Driss Alami, Saloua Ben (2010). Aprovechamiento de hueso de aceituna BIOSORCIÓN de iones metálicos. Tesis Doctoral para obtener el grado de Doctor con mención Europea. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada.
- Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38(8), 2043-2052.
- Feng, N. C., & GUO, X. Y. (2012). Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5), 1224-1231.
- Feng, N. C., Guo, X. Y., & Liang, S. (2010). Enhanced Cu (II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s146-s152.
- Feng, N., Guo, X., & Liang, S. (2009). Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1286-1292.
- Fourest, E., & Roux, J. C. (1992). Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37(3), 399-403. Fundamentals and experimental studies. *Journal of Chromatography A*, 1217(44), 6807-6815.
- Garg, V. K., Gupta, R., Bala Yadav, A., & Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89(2), 121-124.
- Gnanasambandam, R., & Proctor, A. (2000). Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food chemistry*, 68(3), 327-332.
- Guo, S., Liang, S., Feng, N., & Tian, Q. (2010). Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. *J. Hazard. Mater*, 174, 756-762.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183-191.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.
- Hubbell, C. A. (2009). *Surface modification and chromophore attachment via ionic assembly and covalent fixation*. ProQuest.

- Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B., & Le Cloirec, P. (1996). Vanadium (IV) sorption by chitosan: kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30(2), 465-475.
- Juang, R. S., Wu, F. C., & Tseng, R. L. (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201(1), 191-199.
- Kaleta, J. (2006). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33(5), 546-551.
- Kamal, I., Gelicus, A., & Allaf, K. (2012). Impact of Instant Controlled Pressure Drop (DIC) Treatment on Drying Kinetics and Caffeine Extraction from Green Coffee Beans. *Journal of Food Research*, 1(1), p24.
- Kannan, N., & Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and pigments*, 51(1), 25-40.
- Khaled, A., Nemr, A. E., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O. (2009). Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 100-110.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., & Abdelwahab, O. (2009b). Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238(1), 210-232.
- Khattari, S. D., & Singh, M. K. (1999). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption science & technology*, 17(4), 269-282.
- Kirchmer C. Arboleda J. (1986). "Polímeros naturales y su aplicación como ayudantes de filtración CEPIS/OPS". Documento técnico N° 11, 2-9.
- Lasheen, M. R., Ammar, N. S., & Ibrahim, H. S. (2012). Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14(2), 202-210.
- Leyva, R., & Moreno-Piraján, J. C. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Uniandes*, 197.
- Li, X., Tang, Y., Cao, X., Lu, D., Luo, F., & Shao, W. (2008). Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1), 512-521.
- Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F., & Shao, W. (2009). Kinetics and equilibrium of Cu (II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95(1), 145-152.

- Mahajan, O. P., Moreno-Castilla, C., & Walker Jr, P. L. (1980). Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. *Separation Science and Technology*, 15(10), 1733-1752.
- Mattson, J. A., Mark, H. B., Malbin, M. D., Weber, W. J., & Crittenden, J. C. (1969). Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1), 116-130.
- Muraleedharan, T. R., Venkobachar, C., & Leela*, I. (1994). Investigations of fungal fruiting bodies as biosorbents for the removal of heavy metals from industrial processing streams. *Separation science and technology*, 29(14), 1893-1903.
- Namasivayam, C., & Arasi, D. J. S. E. (1997). Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34(2), 401-417.
- Namasivayam, C., Dinesh Kumar, M., Selvi, K., Ashruffunissa Begum, R., Vanathi, T., & Yamuna, R. T. (2001b). 'Waste'coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 21(6), 477-483.
- Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2006). IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. *Microchemical journal*, 82(1), 43-48.
- Namasivayam, C., Prabha, D., & Kumutha, M. (1998). Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. *Bioresource Technology*, 64 (1), 77-79.
- Namasivayam, C., Radhika, R., & Suba, S. (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith. *Waste Management*, 21(4), 381-387.
- Nassar, M. M., & El-Geundi, M. S. (1991). Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 50(2), 257-264.
- Nemr, A. E., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., & Khaled, A. (2009). Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 102-110.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P., & Towprayoon, S. (2003). Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research*, 37(4), 763-772.
- Niedzielski, R. J., Drago, R. S., & Middaugh, R. L. (1964). Donor Properties of Some Sulfur Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 86(9), 1694-1697.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., & Yasumori, A. (2003). Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of colloid and interface science*, 262(1), 194-199.

- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M., & Rocha, S. D. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 507-512.
- Otero, M., Rozada, F., Morán, A., Calvo, L. F., & García, A. I. (2009). Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desalination*, 239(1), 46-57.
- Pinzón-Bedoya, Martha Lucía;Cardona Tamayo, Angélica María (2008) "Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente." Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, Vol. 6, Núm. 1, pp. 1-23 Universidad de Pamplona Colombia.
- Polat, H., Molva, M., & Polat, M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*, 79(4), 264-273.
- Raghavacharya, C. (1997). Colour removal from industrial effluents: A comparative review of available technologies. *Chemical engineering world*, 32(7), 53-54.
- Ramakrishna, K. R., & Viraraghavan, T. (1997). Dye removal using low cost adsorbents. *Water Science and Technology*, 36(2), 189-196.
- Rao, K. L. N., Krishnaiah, K., & ASHUTOSH. (1994). Color removal from a dyestuff industry effluent using activated carbon. *Indian Journal of Chemical Technology*, 1(1), 13-19.
- Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, 22(5), 543-548.
- Rezzoug, S. A., Maache-Rezzoug, Z., Sannier, F., & Allaf, K. (2008). A Thermomechanical Preprocessing for Pectin Isolation from Orange Peel with Optimisation by Response Surface Methodology. *International Journal of Food Engineering*, 4(1).
- Rezzoug, S. A., Maache-Rezzoug, Z., Mazoyer, J., Jeannin, M., & Allaf, K. (2000). Effect of instantaneous controlled pressure drop process on the hydration capacity of scleroglucan: optimisation of operating conditions by response surface methodology. *Carbohydrate polymers*, 42(1), 73-84.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N. & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- Seki, H., & Suzuki, A. (2002). Kinetic Study of Metal Biosorption to a Brown Alga, Kjellmaniella Crassiforia. *Journal of colloid and interface science*, 246(2), 259-262.

- Setyoprato, P., Fatmawati, A., & Allaf, K. (2009, October). Texturing by instant controlled pressure drop DIC in the production of cassava flour: impact on dehydration kinetics, product physical properties and microbial decontamination. In *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. San Francisco, USA2009*.
- Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F., & Qinghua, T. (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 73(1), 10-14.
- Simon, G. P. (1991). *Ion exchange training manual* (pp. 49-53). NY: Van Nostrand Reinhold.
- Sivaraj, R., Namasivayam, C., & Kadirvelu, K. (2001). Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 21(1), 105-110.
- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001). "Principios de análisis instrumental". Capítulo 13. Introducción a la espectrometría de absorción molecular ultravioleta/visible. P. 325. Editorial Mc Graw Hill. Quinta edición.
- Solomons, S, T. W. Graham. 2000. Química orgánica. Ed. Limusa-Wiley, México, Pág.1129
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 300(2), 498-503.
- Volesky B. (1990). "Removal and Recovery of Heavy Metals by Biosorption in Biosorption of Heavy Metals". Editorial CRC Press, USA, 7-43
- Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, 11(3), 235-250.
- Wang, Jianmin, et al. (1998). Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 208, p. 518-528.
- Xiaomin Li, Yanru TAng, Zhexian Xuan, Yinghui Liu, Fang Luo. (2007). Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 55, 69-75

ANEXOS

ANEXO A. Caracterización química superficial de los biosorbentes preparados utilizando Descompresión Instantánea Controlada

- Datos de la determinación de sitios ácidos y básicos

Para la medición de los sitios ácidos, se tituló la solución de NaOH, la que fue utilizada originalmente como solución neutralizante de los biosorbentes y fue titulada con una solución de 0.1 M HCl los datos obtenidos fueron los siguientes:

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-1-30

$C_0 = 0.1086$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	C_f (M)	m (g)	C_s (mol/g)
9.8	10	0.098	0.208	0.0026
9.7	10	0.097	0.208	0.0028
10.4	10	0.104	0.208	0.0011

Concentración de sitios ácidos (promedio): 2.15 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-1-50

$C_0 = 0.1086$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	C_f (M)	m (g)	C_s mol/g
10.1	10	0.101	0.201	0.0019
9.9	10	0.099	0.201	0.0024
9.8	10	0.098	0.201	0.0026

Concentración de sitios ácidos (promedio): 2.31 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-1-90

$C_0 = 0.1012$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	C_f (M)	m (g)	C_s mol/g
8.3	10	0.083	0.203	0.0044
8.5	10	0.084	0.203	0.0041
8.4	10	0.084	0.203	0.0042

Concentración de sitios ácidos (promedio): 4.25 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-3-30

Co = 0.1012 M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
8.3	10	0.083	0.204	0.0044
8.2	10	0.820	0.204	0.0047
8.3	10	0.082	0.204	0.0046

Concentración de sitios ácidos (promedio): 4.55 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-3-50

Co = 0.1012 M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
8.2	10	0.082	0.202	0.0048
8.3	10	0.082	0.202	0.0046
8.3	10	0.083	0.202	0.0044

Concentración de sitios ácidos (promedio): 4.60 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-1-30

Co = 0.1086 M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs (mol/g)
8.8	10	0.088	0.206	0.0050
8.8	10	0.088	0.206	0.0050
8.9	10	0.089	0.206	0.0048

Concentración de sitios ácidos (promedio): 4.91 mmol/g

Para la medición de los sitios básicos, se tituló la solución de HCl, la que fue utilizada originalmente como solución neutralizante de los biosorbentes y fue titulada con una solución de 0.1 M NaOH los datos obtenidos fueron los siguientes:

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-1-30

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs (mol/g)
9.4	10	0.094	0.206	0.0014
9.4	10	0.094	0.206	0.0014
9.3	10	0.093	0.206	0.0017

Concentración de sitios básicos (promedio): 1.54 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-1-50

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g)
9.3	10	0.093	0.209	0.0016
9.4	10	0.094	0.209	0.0014
9.4	10	0.094	0.209	0.0014

Concentración de sitios básicos (promedio): 1.52 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-1-90

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g)
9.5	10	0.095	0.205	0.0011
9.6	10	0.096	0.205	0.0009
9.7	10	0.097	0.205	0.0006

Concentración de sitios básicos (promedio): 0.90 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-3-30

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
9.6	10	0.096	0.206	0.0009
9.7	10	0.097	0.206	0.0006
9.7	10	0.096	0.206	0.0007

Concentración de sitios básicos (promedio): 0.79 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-3-50

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
9.3	10	0.093	0.202	0.0016
9.0	10	0.090	0.202	0.0024
9.1	10	0.091	0.202	0.0021

Concentración de sitios básicos (promedio): 2.07 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-1-30

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs (mol/g)
8.8	10	0.088	0.203	0.0029
8.9	10	0.089	0.203	0.0027
8.9	10	0.088	0.203	0.0027

Concentración de sitios básicos (promedio): 2.80 mmol/g

- Datos de la determinación de punto de carga cero

OP-DIC-1-30 (pH _{pzc} 5.7)		OP-DIC-1-50 (pH _{pzc} 5.6)		OP-DIC-1-90 (pH _{pzc} 4.7)	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
0	0	0	0	0	0
1.77	1.96	2.02	2.03	2.14	2.32
3.71	3.75	3.94	4.35	4.21	4.52
5.23	5.74	5.93	6.02	5.56	4.66
8.00	5.20	8.00	5.99	7.48	6.11
9.53	6.25	10.05	6.12	11.45	6.55

OP-DIC-3-30 (pH _{pzc} 5.0)		OP-DIC-3-50 (pH _{pzc} 5.8)		OP-DIC-3-90 (pH _{pzc} 6.1)	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
0	0	0	0	0	0
2.23	2.39	2.08	2.43	2.01	2.15
4.16	4.83	4.09	5.96	3.28	5.24
5.94	4.91	6.10	5.74	6.29	6.04
7.63	5.7	7.94	5.59	8.1	4.16
9.32	6.12	9.76	6.01	10.14	4.42

ANEXO B. Caracterización química superficial de los biosorbentes preparados mediante lavado-secado convencional (muestra OP), NaOH (muestra OP-DIC-NA) y NaOH – Ácido cítrico (muestra OP-DIC-Ác)

- **Datos de la determinación de sitios ácidos y básicos**

Para la medición de los sitios ácidos, se tituló la solución de NaOH, la que fue utilizada originalmente como solución neutralizante de los biosorbentes y fue titulada con una solución de 0.1 M HCl los datos obtenidos fueron los siguientes:

Determinación sitios ácidos biosorbente OP

$C_0 = 0.1012$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs (mol/g)
8.8	10	0.088	0.201	0.0031
8.9	10	0.089	0.201	0.0030
8.8	10	0.088	0.201	0.0031

Concentración de sitios ácidos (promedio): 3.13 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-Na

$C_0 = 0.1074$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
9.3	10	0.093	0.216	0.0033
9.3	10	0.093	0.216	0.0033
9.3	10	0.093	0.216	0.0033

Concentración de sitios ácidos (promedio): 3.33 mmol/g

Determinación sitios ácidos biosorbente OP-DIC-Ác

$C_0 = 0.1078$ M de NaOH utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
8.2	10	0.082	0.20	0.0065
8.1	10	0.081	0.20	0.0067
8.1	10	0.081	0.20	0.0067

Concentración de sitios ácidos (promedio): 6.51 mmol/g

Para la medición de los sitios básicos, se tituló la solución de HCl, la que fue utilizada originalmente como solución neutralizante de los biosorbentes y fue titulada con una solución de 0.1 M NaOH los datos obtenidos fueron los siguientes:

Determinación sitios básicos biosorbente OP

Co = 0.1 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs (mol/g)
9.2	10	0.092	0.204	0.0017
9.9	10	0.099	0.204	0.0001
9.9	10	0.099	0.204	0.0001

Concentración de sitios básicos (promedio): 0.69 mmol/g

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-Na

Co = 0.116 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
9.6	10	0.096	0.204	0.0048
9.7	10	0.097	0.204	0.0046
9.6	10	0.096	0.204	0.0048

Concentración de sitios básicos (promedio): 4.81 mmol

Determinación sitios básicos biosorbente OP-DIC-Ác

Co = 0.1014 M de HCl utilizada originalmente como solución neutralizante.

Vol. titulante (ml)	Vol. Alícuota (ml)	Cf (M)	m (g)	Cs mol/g
5.0	5	0.101	0.208	0.00008
10	10	0.101	0.208	0.00008
10	10	0.101	0.208	0.00008

Concentración de sitios básicos (promedio): 0.80 mmol/g

- Datos de la determinación de punto de carga cero

OP (pH _{pzc} 4.6)		OP-DIC-NaOH (pH _{pzc} 7.7)		OP-DIC-Ác (pH _{pzc} 3.22)	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
0	0	0	0	0	0
2.14	2.32	1.51	2.25	1.66	1.74
4.11	4.85	4.16	7.35	3.11	3.18
6.02	3.25	5.55	7.55	4.6	3.11
8.04	4.05	8.99	7.81	5.53	3.39
10.03	4.20	1.51	2.25	8.45	5.95

Anexo C. Estudio de equilibrio de adsorción de fenol

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción fenol sobre muestra OP

No. Exp	Masa, g	Fd*	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.46	50/3	0.0575	34.81	193	0.0526	29.28	0.73
M2	1.49	50/3	0.1140	97.93	193	0.1060	89.04	1.15
M3	1.50	50/3	0.2174	213.51	192	0.2050	199.64	1.78
M4	1.50	50/3	0.2970	302.54	193	0.2831	287.02	1.99
M5	1.50	50/3	0.3854	401.41	188	0.3694	383.48	2.24

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción fenol sobre muestra OP-DIC

No. Exp	Masa, g	Fd*	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	0.51	1	1.5422	101.70	176	1.4761	97.27	1.53
M2	0.71	50/3	0.2042	198.80	176	0.1967	190.38	2.10
M3	0.72	50/3	0.2981	303.84	176	0.2836	287.64	3.98
M4	0.72	50/3	0.3996	417.32	174	0.3799	395.22	5.33
M5	1.50	50/3	0.7835	846.58	181	0.7409	798.96	5.75
M6	1.54	50/3	1.6034	1763.43	176	1.5278	1678.87	9.64
M7	1.60	50/1	0.6268	2014.16	196	0.6037	1936.73	9.48
M8	1.50	250/1	0.3222	4961.66	195	0.3160	4857.22	13.62
M9	1.52	250/1	0.9200	14987.62	202	0.9137	14883.25	13.91

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción fenol sobre muestra OP-DIC-Na

No. Exp	Masa, g	Fd*	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.51	50/3	0.6488	695.95	178	0.6320	677.16	2.22
M2	1.52	50/3	1.0296	1121.72	178	1.0083	1097.99	2.78
M3	1.52	50/3	1.4344	1574.42	178	1.3939	1529.09	5.30
M4	1.56	50/3	1.7660	1945.28	178	1.7225	1896.55	5.56
M5	1.50	100/1	0.8033	5212.53	193	0.7924	5139.24	9.41
M6	1.50	250/1	0.7598	12301.21	200	0.7554	12227.54	9.82
M7	1.50	250/1	1.0242	16736.37	200	1.0196	16658.88	10.33

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción fenol sobre muestra OP-DIC-Ác

No. Exp	Masa, g	Fd*	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.30	100/4	0.3061	483.04	195	0.2776	435.76	7.08
M2	1.30	100/2	0.3078	971.75	197	0.2799	878.95	14.09
M3	1.50	100/2	0.6426	2084.65	207	0.5901	1910.10	24.09
M4	1.51	250/1	0.3117	4924.33	207	0.2976	4689.49	32.20
M5	1.50	250/1	0.6004	9721.20	197	0.5855	9473.15	32.51

*Fd: Factor de dilución

Datos obtenidos para el factor de separación (Kr) para la adsorción de fenol sobre los biosorbentes preparados

Muestra OP b = 0.0089		Muestra OP-DIC b = 0.00101		Muestra OP-DIC-Na b = 4.22E-04		Muestra OP-DIC-Ác b = 6.00E-04	
Co	Kr	Co	Kr	Co	Kr	Co	Kr
34.81	0.067	101.70	0.907	695.95	0.773	483.04	0.775
97.93	0.041	198.80	0.833	1121.72	0.679	971.75	0.632
213.51	0.029	303.84	0.765	1574.42	0.601	2084.65	0.444
302.54	0.023	417.32	0.703	1945.27	0.549	4924.32	0.253
401.41	0.019	846.58	0.539	5212.53	0.313	9721.19	0.146
---	---	1763.43	0.360	12301.20	0.162	---	---
---	---	2014.16	0.330	16736.37	0.124	---	---
---	---	4961.66	0.166	---	---	---	---
---	---	14987.62	0.062	---	---	---	---

ANEXO D. Determinación de la constante de acidez del colorante RR-272

Datos obtenidos durante la titulación y cálculos de intensidad buffer (β) del colorante RR-272

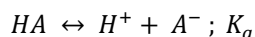
Titulación con HCl (0.1 M)						
Replica 1		Replica 2		Promedio		$\beta = \Delta M / \Delta pH$
Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	
0.0	3.22	0.0	3.77	0.0	3.49	
0.5	3.02	0.5	3.21	0.5	3.11	1.32E-04
1.0	2.84	1.0	2.93	1.0	2.88	2.17E-04
1.5	2.73	1.5	2.75	1.5	2.74	3.45E-04
2.0	2.64	2.0	2.63	2.0	2.63	4.76E-04
2.5	2.56	2.5	2.52	2.5	2.54	5.26E-04
3.0	2.48	3.0	2.45	3.0	2.46	6.67E-04
3.5	2.44	3.5	2.38	3.5	2.41	9.09E-04
4.0	2.36	4.0	2.32	4.0	2.34	7.14E-04
4.5	2.31	4.5	2.27	4.5	2.29	1.00E-03
5.0	2.25	5.0	2.22	5.0	2.23	9.09E-04
5.5	2.22	5.5	2.18	5.5	2.20	1.43E-03
6.0	2.19	6.0	2.14	6.0	2.16	1.43E-03
6.5	2.16	6.5	2.10	6.5	2.13	1.43E-03
7.0	2.13	7.0	2.07	7.0	2.10	1.67E-03
7.5	2.09	7.5	2.04	7.5	2.06	1.43E-03
8.0	2.06	8.0	2.02	8.0	2.04	2.00E-03
8.5	2.03	8.5	1.99	8.5	2.01	1.67E-03
9.0	2.01	9.0	1.94	9.0	1.97	1.43E-03
9.5	1.98	9.5	1.93	9.5	1.95	2.50E-03
10.0	1.96	10.0	1.9	10.0	1.93	2.00E-03
10.5	1.95	10.5	1.89	10.5	1.92	5.00E-03
11.0	1.93	11.0	1.87	11.0	1.90	2.50E-03

Titulación con NaOH (0.1 M)						
Replica 1		Replica 2		Promedio		
Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	Vol. (ml)	pH	$\beta = \Delta M / \Delta pH$
0.0	3.20	0.0	3.85	0.0	3.52	
0.5	3.57	0.5	4.69	0.5	4.13	8.26E-05
1.0	4.25	1.0	5.49	1.0	4.87	6.76E-05
1.5	5.14	1.5	6.34	1.5	5.74	5.75E-05
2.0	6.10	2.0	6.78	2.0	6.44	7.14E-05
2.5	6.56	2.5	7.24	2.5	6.90	1.09E-04
3.0	6.98	3.0	7.82	3.0	7.40	1.00E-04
3.5	7.46	3.5	9.01	3.5	8.23	5.99E-05
4.0	8.30	4.0	9.20	4.0	8.75	9.71E-05
4.5	8.45	4.5	9.40	4.5	8.92	2.86E-04
5.0	9.10	5.0	---	5.0	9.10	2.86E-04
5.5	9.40	5.5	9.66	5.5	9.53	1.16E-04
6.0	9.60	6.0	9.71	6.0	9.65	4.00E-04
6.5	9.98	6.5	9.79	6.5	9.88	2.17E-04
7.0	10.02	7.0	9.93	7.0	9.97	5.56E-04
---	---	7.5	10.12	7.5	10.12	3.45E-04
---	---	8.0	10.19	8.0	10.19	7.14E-04
---	---	8.5	10.28	8.5	10.28	5.56E-04

ANEXO E. Elaboración de Diagrama de especiación del colorante RR-272

La molécula del colorante RR-272, de acuerdo con los resultados obtenidos en la experimentación para la determinación de su constante de acidez, se ha concluido que cuenta con un $pK_a = 6.98$ a partir de este dato y considerando que la molécula del colorante RR-272 se comporta como un ácido de Bronsted-Lowry, es posible elaborar el diagrama de especiación de la molécula a partir de la ecuaciones que describan el equilibrio ácido-base.

Si se considera que la disociación de un ácido monoprótico se puede describir como:



Su constante de disociación pueden escribirse como:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Además se puede describir mediante el siguiente balance de materia:

$$C = [HA] + [A^-]$$

En donde C es la concentración total del ácido. $[HA]$ representa la parte sin disociar y $[A^-]$ representa la parte disociada.

La función de distribución (fracción mol) α_0 de $[HA]$ puede escribirse como:

$$\frac{C}{[HA]} = 1 + \frac{[A^-]}{[HA]} = 1 + \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]}$$

$$\alpha_0 = \frac{[AH]}{C} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$$

Así también, se puede definir la función de distribución (fracción mol) α_1 de $[A^-]$ como:

$$\frac{C}{[A^-]} = 1 + \frac{[AH]}{[A^-]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{[H^+] + K_a}{K_a}$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[K_a]}{[H^+] + K_a}$$

Finalmente se puede construir el diagrama de especiación para el colorante RR-272 siguiendo las ecuaciones anteriores. Utilizando las constantes:

$$C_t = 0.01 \text{ M} ; pK_a = 6.98 ; K_a = 1.04713E-07$$

Anexo F. Estudio de equilibrio de adsorción del colorante RR-272

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción RR-272 sobre muestra OP

No. Exp	Masa, g	Fd	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.50	1	0.7487	50.47	193	0.706	47.62	0.37
M2	1.51	1	1.4840	99.25	193	1.410	94.32	0.63
M3	1.52	50/4	0.3536	303.23	193	0.336	288.87	1.82
M4	1.50	100/4	0.2894	500.04	188	0.278	480.92	2.39
M5	1.50	100/4	0.3544	607.76	188	0.343	588.43	2.41

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción RR-272 sobre muestra OP-DIC

No. Exp	Masa, g	Fd	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.51	50/4	0.1176	107.49	194	0.1094	100.73	0.87
M2	1.50	50/4	0.2382	207.57	194	0.2201	192.49	1.95
M3	1.51	50/3	0.3565	407.55	194	0.3339	382.58	3.20
M4	1.50	100/4	0.3565	611.32	194	0.3339	573.87	4.84
M5	1.52	100/4	0.4100	699.96	194	0.3870	661.88	4.87

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción RR-272 sobre muestra OP-DIC-Na

No. Exp	Masa, g	Fd	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.50	50/4	0.1155	105.78	194	0.1048	96.95	1.14
M2	1.51	50/4	0.2381	207.45	194	0.2136	187.15	2.61
M3	1.51	100/4	0.2987	515.38	194	0.2679	464.27	6.56
M4	1.50	100/4	0.4183	713.81	194	0.3810	651.97	7.98
M5	1.51	100/4	0.4749	807.65	194	0.4340	739.76	8.72

*Fd: Factor de dilución

Datos experimentales y cálculo de isoterma de adsorción RR-272 sobre muestra OP-DIC-Ác

No. Exp	Masa, g	Fd*	ABS o	Co, mg/L	Vf, ml	Abs e	Ce, mg/L	q, mg/g
M1	1.00	50/4	0.1196	109.20	207	0.1140	104.51	0.97
M2	1.20	50/4	0.2384	207.69	208	0.2265	197.84	1.71
M3	1.49	50/4	0.3506	300.78	208	0.3285	282.39	2.58
M4	1.51	100/4	0.3041	524.33	208	0.2867	495.56	3.97
M5	1.51	100/4	0.3557	609.96	211	0.3376	579.88	4.21

*Fd: Factor de dilución

Datos obtenidos para el factor de separación (Kr) para la adsorción de fenol sobre los biosorbentes preparados

Muestra OP b = 0.002		Muestra OP-DIC b = 0.0005		Muestra OP-DIC-Na b = 0.0004		Muestra OP-DIC-Ác b = 0.0007	
Co	Kr	Co	Kr	Co	Kr	Co	Kr
50.46	0.908	107.48	0.948	105.77	0.959	109.20	0.929
99.25	0.834	207.57	0.905	207.45	0.923	207.68	0.873
303.23	0.622	407.54	0.830	515.37	0.829	300.78	0.826
500.04	0.499	611.32	0.765	713.81	0.777	524.33	0.732
607.761	0.451	699.95	0.740	807.65	0.755	609.95	0.701