

**BIOADSORCIÓN DE Cu^{+2} Y AZUL DE METILENO UTILIZANDO
BIOMASA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL DE CITRICOS EN
VERTIMIENTOS DE LA INDUSTRIA DE COBRE**

JAVIER MAURICIO MELO GUEVARA

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL
PAMPLONA
2018**

**BIOADSORCIÓN DE Cu^{+2} Y AZUL DE METILENO UTILIZANDO
BIOMASA RESIDUAL AGROINDUSTRIAL DE CITRICOS EN
VERTIMIENTOS DE LA INDUSTRIA DE COBRE**

JAVIER MAURICIO MELO GUEVARA

**Proyecto de grado para optar al título de Magister en Ingeniería
Ambiental**

Director:

**JACIPT ALEXANDER RAMON V. Msc, Ph.D. Química
Ingeniero Químico**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL
PROGRAMA DE INGENIERÍA AMBIENTAL
MAESTRIA EN INGENIERIA AMBIENTAL
PAMPLONA
2018**

DEDICATORIA

Cada experiencia vivida nos regala la oportunidad de conocer seres maravillosos que iluminan nuestro camino, este trabajo de grado está dedicado a Dios, por permitirme cada día, tener la fortuna de ser bendecido infinitamente y fortalecerme espiritualmente y así poder culminar cada acción que engrandece mi ser y el de toda mi familia, por darme el don de la vida, por estar presente en cada paso que doy, tu Amor y bondad no tienen fin, me permites sonreír ante todos mis logros que son el resultado de tu ayuda, cada momento vivido durante éstos años son simplemente únicos, cada oportunidad de corregir un error, la oportunidad de cada mañana poder empezar de nuevo sin importar la cantidad de errores y faltas cometidas el día anterior, por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio como lo son mis padres, mis hermanas.

Aprovechar estas líneas para resaltar de manera especial que este proyecto no tendría un final feliz sin el apoyo incondicional de mi adorada hija Gabriela, a quien amo con todo mi corazón, siempre serás el mejor regalo que me ha dado la vida, fruto del amor y que siempre serás mi motorcito para realizar cada acción con el ánimo de ofrecerte lo mejor de este mundo, eres mi más grande inspiración y mi generadora de energía para poder ser cada día un excelente profesional. ¡Te amo Hija!

AGRADECIMIENTOS

A mi amada madre Leonor, por darme la vida, creer en mí, por apoyarme en todo momento, por sus consejos, por la motivación constante que me ha permitido obtener cada logro propuesto en mi vida gracias a todos los valores que a diario con la sabiduría que me transmite, la alegría y perseverancia para realizar cada acción siempre enfocada de la mano de Dios, gracias por nunca soltarme la mano y ser siempre el impulso para nunca desfallecer. Te Amo hasta el infinito.

A mi querido padre Jesús Emilio, por ser parte creadora de mi vida, por brindarme tu apoyo incondicional, por cada palabra pronunciada que fueron bien transmitidas, por formarme con todos los valores necesarios para ser una persona de bien y sobre todo por haber cimentado todo en la formación de nuestra gran familia, esta familia que se siente muy orgullosa de contar con la presencia tuya, la cual nos permite crecer día a día fortalecidos en ese gran pilote que te has convertido. Te Amo inmensamente.

A mis hermanas Claudia Milena y Leonor Marcela, las cuáles a pesar de no estar presentes, en la distancia siempre me han trasmitido toda la energía, el Amor, la alegría, y los deseos inmensos de lograr cada objetivo propuesto, esa conexión que nos permite aumentar ese Amor de familia que día a día nos hace inmensamente felices y orgullosos de nuestra existencia y no perder nuestra esencia. Las ReAmo.

A mis sobrinos Silvana, Miranda y Simón, los cuáles son la prolongación de nuestra familia, que el mejor ejemplo que les podemos expresar es la formación integral alcanzada a través del crecimiento espiritual, mental y profesional, es nuestra mayor herencia y con la cual podrán defenderse en este largo camino lleno de alegrías y dificultades que se llama VIDA. Los Amo intensamente.

Cada momento es necesario expresar los agradecimientos, pero en este espacio quiero hacer una exaltación especial al Msc, Ph. D. QUÍMICA JACIPT ALEXANDER RAMON V., el cual ha sido el gestor invaluable de que este sueño se haga realidad, impulsándome día a día, con su perseverancia, tolerancia, equidad, justicia, lealtad, paciencia, proactividad, honestidad, responsabilidad; como Director de mi trabajo de grado destaco su gran compromiso en el desarrollo de éste transmitiendo sus inmensos conocimientos en el tema, sabios consejos que permitieron formarme y desarrollarme profesionalmente, infinitas gracias.

Quiero darles las gracias a todos los docentes los cuáles con su amplia trayectoria, conocimiento y formación, nos transmitieron todas las experiencias y así poder formarnos como profesionales en el área.

A mis compañeros de maestría, me lleno de nostalgia con el solo hecho de acordarme cada experiencia vivida, iniciamos como compañeros y se convirtieron en mis grandes amigos, excelentes personas, llenos de valores y se convirtieron en una pequeña familia. Gracias por todo mis amigos.

A mis amigos y demás familiares que de una u otra forma me ayudaron y estuvieron a mi lado animándome para que cumplir esta meta.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
3. JUSTIFICACIÓN	22
4. OBJETIVOS	24
4.1 Objetivo general	24
4.2 Objetivos específicos.....	24
5. MARCO DE REFERENCIA	25
5.1 Marco histórico	25
5.2 Estado del arte	27
5.2.1 Internacional.....	27
5.2.2 Nacional	31
5.2.3 Regional	35
5.3 Marco teórico.....	36
5.3.1 Contaminación del agua.....	36
5.3.2 Clases de contaminación.....	37
5.3.2.1 Por el proceso que la causa.....	37
5.3.2.2 Por el tipo de contaminante.....	38

5.3.2.3 Por el origen de los contaminantes.	38
5.3.2.4 Por la naturaleza química de los contaminantes.	38
5.3.2.5 Por sus efectos.....	39
5.3.2.6 Por el sustrato afectado.....	39
5.3.3 Tecnologías de purificación de agua.	40
5.3.3.1 El punto eutéctico.	40
5.3.3.2 Ósmosis Inversa.....	40
5.3.3.3 Electrodesionización.	41
5.3.3.4 La fotocatalisis.	42
5.3.3.5 Carbón activado.	43
5.3.3.6 Moringa oleífera como agente vegetal empleado en los procesos de coagulación y floculación.	44
5.3.3.7 Cactus estudiados en el proceso de clarificación del agua.	45
5.3.3.8 Almidones como agentes floculantes.	46
5.3.4 Tecnologías viables para la remoción de contaminantes del agua.	47
5.3.5 Uso de cáscaras de residuos agrícolas para procesos de adsorción. .	51
5.3.6 Uso potencial de residuos cítricos en procesos de adsorción.	52
5.3.6.1 Cáscaras de naranja como adsorbente.	53
5.3.6.2 Cáscaras de limón como adsorbente.	54
5.3.6.3 Cáscaras de mandarina como adsorbente.	55
5.3.7 Uso de carbón activado como adsorbente.	56

5.3.8 Modelos cinéticos de adsorción	58
5.3.8.1 Modelo de Primer Orden	59
5.3.8.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden	60
5.3.8.3 Modelo de Elovich	60
5.3.8.4 Modelo de Difusión Intraparticular	60
5.3.9 Tratamientos para la remoción de metales pesados en aguas residuales	61
5.3.10 Cobre en aguas residuales	63
5.4. Marco contextual	66
5.5 Marco legal	68
5.5.1 Nacional	68
5.5.2 Internacional	71
6. DISEÑO METODOLÓGICO	73
6.1. Preparación de los materiales adsorbentes.	74
6.1.1 Molienda y secado.....	74
6.1.2 Activación.	75
6.1.3 Calcinación.	76
6.2. Caracterizaciones de los materiales adsorbentes.....	77
6.2.1 Titulaciones potenciométricas.....	78
6.2.2. Titulaciones ácido-base.	78
6.2.3 Punto de carga cero.	79

6.2.4 Espectroscopía Infrarrojo (FTIR).....	79
6.2.5 Microscopía óptica.....	80
6.3 Pruebas de adsorción.....	80
6.3.1 Pruebas de adsorción de azul de metileno.	81
6.3.2 Pruebas de adsorción de Cu ⁺²	81
6.3.3 Isotermas de adsorción.....	82
6.4 Modelo cinético.....	82
7. RESULTADOS	83
7.1 Análisis de los grupos químicos superficiales de los adsorbentes.	83
7.2 Análisis de la adsorción del colorante azul de metileno	88
7.3 Análisis de la adsorción del Cu ⁺²	91
7.3.1 Isotermas de adsorción.....	91
7.4 Modelo cinético.....	97
7.5 Tratamiento para Aguas Residuales Industriales	101
8. CONCLUSIONES.....	105
9. RECOMENDACIONES.....	107
10. BIBLIOGRAFÍA.....	109

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Contaminación, fuente y energía.	37
Figura 2. Sustrato afectado.....	39
Figura 3. Osmosis inversa.	41
Figura 4. Imagen de referencia de carbón activado	44
Figura 5. Moringa tratando agua contaminada.....	45
Figura 6. Fuente de almidón.	46
Figura 7. Proceso de tratamiento.....	50
Figura 8. Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja.	51
Figura 9. Obtención de carbón activo a partir de materia prima natural.	57
Figura 10. Tratamientos para la remoción de metales pesados en aguas residuales.....	62
Figura 11. Proceso de fabricación de acero.....	65
Figura 12. Proceso de fabricación de pinturas a base de aceite	65
Figura 13. Ubicación del laboratorio donde se desarrollará el trabajo	66
Figura 14. Diseño metodológico.	73
Figura 15. Elaboración de materiales adsorbentes.	74
Figura 16. Proceso de preparación de residuos.....	75
Figura 17. Calcinación de materiales.	77
Figura 18. Características Físicoquímicas.....	77
Figura 19. Metodología de pruebas de Adsorción.....	80
Figura 20. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con HCl.	83

Figura 21. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con NaOH.....	84
Figura 22. Espectros FTIR de las muestras de cáscaras de limón, naranja y mandarina.	87
Figura 23. Espectros FTIR de las muestras de carbón.	88
Figura 24. Curva de calibración del UV-Vis para el colorante azul de metileno. En cada punto de la calibración se realizó la lectura de 3 réplicas.	89
Figura 25. Rendimiento de adsorción de azul de metileno.....	90
Figura 26. Isotermas de adsorción de Cu ⁺²	92
Figura 27. Datos experimentales de las isotermas de adsorción de Cu ⁺² frente a los datos teóricos obtenidos utilizando diferentes modelos.....	93
Figura 28. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cu ⁺² en Mandarina(act) y C_Mandarina.	98
Figura 29. Planta de tratamiento de agua residual Industrial	102
Figura 30. Dimensionamiento del tanque para remisión de Cu ⁺²	103

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de adsorción de iones metálicos.	48
Tabla 2. Modelos Cinéticos de Adsorción.	58
Tabla 3. Actividades industriales generadoras de cobre.....	63
Tabla 4. Valores límites máximos permisibles para cromo	69
Tabla 5. Valores máximos permisibles en vertimientos puntuales de aguas residuales domésticas.	70
Tabla 6. Concentración de los grupos ácidos y básicos superficiales de los materiales absorbentes	85
Tabla 7. Parámetros obtenidos al ajustar los modelos propuestos por Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich a los datos teóricos.	93
Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu^{+2}	101

RESUMEN

El crecimiento industrial y por ende los residuos generados por estos procesos conllevan a un aumento en la contaminación ambiental global, no solo por el consumo de recursos naturales, sino también por la mala disposición o desaprovechamiento de estos residuos. De acuerdo, a las necesidades en materia de investigación para el aprovechamiento de los residuos agroindustriales, la investigación se basó en desarrollar materiales adsorbentes a partir de cáscaras de residuos de limón, naranja y mandarina para remover el colorante azul de metileno, y en efecto, demostrar su potencial para ser utilizado en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua, además, se realizó estudios de equilibrio y cinética para la adsorción de Cu^{+2} por Mandarina(act) y C_Mandarina con isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich, y utilizando ecuaciones de pseudoprimeros, segundo orden, la ecuación de Elovich y la ecuación de difusión intrapartícula. Los adsorbentes fueron preparados por secado, molienda y macerado de los residuos cítricos, activación con ácido cítrico y calcinación en atmósfera de nitrógeno, posteriormente se caracterizaron por valoración ácido base para determinar la concentración de ácidos y básicos, la espectroscopía infrarroja FTIR y se evaluaron por medio de pruebas de adsorción utilizando el colorante orgánico azul de metileno. Se determinó que el uso de materiales obtenidos a partir de residuos de la agroindustria de los cítricos como cáscaras de limón, naranja y mandarina para la remoción de moléculas contaminantes es viable, siendo la mandarina el de mayor rendimiento, seguido del limón y la naranja, por la cantidad de grupos oxigenados (-C-O), como alcoholes y ácidos

carboxílicos presentes en la superficie del material adsorbente. La isoterma Langmuir proporciona la mejor correlación para la adsorción de Cu^{+2} tanto para Mandarina(act) como para C_Mandarina. Por otra parte, la ecuación de pseudo segundo orden proporciona el mejor coeficiente de correlación entre los valores q_e calculados y los datos experimentales.

Palabras clave: Adsorbentes, azul de metileno, carboxilos, FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, como consecuencia de la acelerada industrialización, el uso indiscriminado de los recursos naturales y por ende el aumento del consumismo, se ha desatado una problemática a nivel global que yace en tres aspectos fundamentales, la contaminación del recurso hídrico, la acumulación de los residuos generados de los procesos industriales y el decaimiento de la agroindustria. El primero es propiciado en gran cantidad de las actividades industriales, como por ejemplo métodos de lavado, enfriamiento o solvente, entre otros. El segundo aspecto, radica en la consecuencia de los procesos agroindustriales y, por ende, en la explotación agrícola primaria que deja de lado el aprovechamiento potencial de los subproductos o desechos agropecuarios; lo que conlleva al tercer aspecto, puesto que por falta de implementación de estas actividades la economía de países en vía de desarrollo se ha sumido en un modelo extractivista carente de generación de valor agregado para sus productos primarios.

Según lo han mencionado diversos autores, esta problemática es compleja y puede ser contrarrestada mediante el uso de ingeniería para desarrollar materiales a partir de residuos agroindustriales, con capacidad de remover contaminantes en medio acuoso. Se ha utilizado, desde cascarilla de arroz y borra de café, hasta cáscaras de plátano, yuca y papa entre muchos otros productos agrícolas. La característica primordial requerida para el uso de estos productos, radica en la relativa estabilidad en agua y la presencia de

grupos químicos capaces de adherir moléculas de gran tamaño. Recientemente, se ha incrementado el interés por el uso de residuos agroindustriales como los residuos de cítricos, puesto que poseen una gran cantidad de grupos superficiales oxigenados y por ende una importante actividad en procesos de adsorción.

De acuerdo a las necesidades en materia de investigación agroindustrial, el objetivo de la presente investigación fue desarrollar materiales adsorbentes a partir de cáscaras de limón, naranja y mandarina con actividad para remover el cobre (Cu^{+2}), obtenidos de biomasa de la agroindustria, y en efecto, demostrar su potencial para ser usado en la eliminación de contaminantes orgánicos del agua. Por este motivo, se requirió desarrollar diferentes actividades que permitieron estudiar el efecto en la modificación química de las cáscaras de limón, naranja y mandarina para determinar sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son de gran importancia para establecer la capacidad de adsorción de estos residuos. Así mismo, se analizó el comportamiento de los adsorbentes obtenidos a base de las cáscaras de cítricos en la remoción de azul de metileno en agua artificial con el fin de determinar cuál residuo presentaba mayor eficiencia y posteriormente determinar el comportamiento de remoción de Cu^{+2} en agua artificial. Finalmente se definió el modelo cinético que más se ajuste a los datos experimentales de la adsorción de Cu^{+2} a partir del residuo cítrico escogido. Con lo planteado anteriormente se estableció el comportamiento de la biomasa obtenida a partir de los residuos de la industria de cítricos y

determinar la capacidad de remoción de Cu^{+2} en aguas residuales principalmente en industrias referentes al sector de minería e hidrocarburos, y la utilización de biosorbentes de bajo costo como alternativa de solución en cuanto a la problemática de los residuos sólidos que genera la agroindustria.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La calidad del agua se ha deteriorado a nivel mundial en las últimas décadas, principalmente por las actividades antropogénicas, el crecimiento de la población, la urbanización no planificada, la rápida industrialización y la utilización inadecuada de los recursos hídricos naturales. Las principales fuentes de contaminación del agua incluyen la descarga de desechos industriales tóxicos no tratados, el vertido de efluentes industriales o domésticos y, la escorrentía de campos agrícolas, entre otros. En los últimos años, se han detectado varias sustancias químicas o compuestos tóxicos (por ejemplo, micro contaminantes, metales pesados, productos químicos, compuestos disruptores endocrinos, pesticidas, aniones inorgánicos, etc.) con niveles peligrosos, según lo establecido la norma nacional como es el caso de la resolución 0631 de 2015, en fuentes de agua en diversas partes del mundo, y una variedad de riesgos asociados a la salud de los seres vivos.

Específicamente la eliminación de iones de metales pesados como el Cu^{2+} del agua residual es esencial debido a su tendencia a la bioacumulación, toxicidad, persistencia y no biodegradabilidad en la naturaleza. No obstante, para Prieto et al.¹ los metales pesados están presentes en el suelo como componentes naturales del mismo, o como consecuencia de las actividades antropogénicas. Por otra parte, la acumulación de este tipo de contaminante

¹PRIETO et al. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. En: Tropical an Subtropical Agroecosystems. 2009. Vol. 10, no. 1, p. 29-44.

puede provocar daños en el cuerpo humano ocasionando enfermedades en la piel, el cerebro, el páncreas y el corazón. Como consecuencia, se ha dado la importancia a estudios referentes a la eliminación efectiva de Cu^{2+} de los efluentes industriales. Otros contaminantes de gran atención son los pesticidas y colorantes orgánicos, debido a su dificultad para ser eliminados naturalmente y a su efecto negativo sobre el oxígeno disuelto en el agua.

De acuerdo con Pontius² existe una variedad de tecnologías de tratamiento con diferentes grados de éxito para controlar/minimizar la contaminación del agua. Sin embargo, las deficiencias de la mayoría de estos métodos son los altos costos de operación y mantenimiento, la generación de lodo tóxico y el complicado procedimiento involucrado en el tratamiento. No obstante, para Faust and Aly³, comparar los procesos de adsorción, los cuales son alternativas en el tratamiento del agua debido a la conveniencia, la facilidad de operación y la simplicidad del diseño. Como lo considera Gupta et al.⁴ el proceso de adsorción puede eliminar o minimizar diferentes tipos de contaminantes y, por lo tanto, tiene una aplicabilidad más amplia en el control de la contaminación del agua. Sin duda, el carbón activado se considera un adsorbente universal para el tratamiento de efluentes y se usa comúnmente para eliminar diversos contaminantes del agua, aunque su uso generalizado

² PONTIUS, Frederick. Water Quality and Treatment. En: American Water Works Association. McGraw-Hill Inc. 4 ed. New York ,1990.

³ FAUST, Samuel and ALY, Osman. Adsorption Process for Water Treatment. Butterworth-Heinemann. 1987. p. 522.

⁴ GUPTA et al. Low-cost Adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. En: Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2009. Vol. 39, no. 10, p. 783-842.

en el tratamiento de aguas residuales a veces está restringido por sus elevados costos. Así mismo, Babel y Kurniawa; y Gupta y Suhas^{5,6} han examinado una gran variedad de adsorbentes de bajo costo por su capacidad para eliminar diversos tipos de contaminantes de las aguas residuales, tales como metales pesados y colorantes orgánicos, los cuales están basados en biomasa residual.

De acuerdo con Ahmaruzzaman y Gupta⁷ las cáscaras de cítricos como limón, mandarina y naranja se descartan en las industrias de refrescos en todo el mundo. La acumulación de estos residuos en las agroindustrias ha resultado en dos problemas importantes, como la ocupación del espacio terrestre y la contaminación por compuestos fenólicos, debido a la inadecuada disposición de estos residuos. Las cáscaras de los cítricos anteriormente mencionados se componen principalmente de celulosa, pectina, hemicelulosa, lignina, pigmentos de clorofila y otros hidrocarburos de bajo peso molecular que contienen muchos grupos hidroxilos funcionales, por lo que son adsorbentes potenciales para muchos contaminantes. Ante este panorama es válido mencionar, que aún es necesario profundizar en los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de adsorción con este tipo de materiales, además, de establecer la base teórica necesaria para la implementación de

⁵ BABEL, S. and KURNIAWAN, T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. En: *Journal of Hazardous Materials*. 2003. Vol. 97, no. 1-3, p. 219-243.

⁶ GUPTA, V. and SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. En: *Journal Environmental Manager*. 2009. Vol. 90, no. 8, p. 2313-2342.

⁷ AHMARUZZAMAN, M. and GUPTA, Vinod. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. En: *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 50, no. 24, p. 13589-13613.

estos procesos a nivel industrial. En este contexto se plantea la siguiente pregunta de investigación ¿Cuál es la capacidad de bioadsorción de Cu^{+2} y azul de metileno por medio de residuos de cítricos a los vertimientos de la industria del cobre?

3. JUSTIFICACIÓN

En Colombia, causan deterioro en el recurso hídrico ciertas sustancias contaminantes y peligrosas como los hidrocarburos, aguas de extracción minera y residuos sólidos dispuestos en rellenos sanitarios, además de los vertimientos de actividades industriales, que pueden contener diversos contaminantes como metales pesados. Por este motivo, se plantean el tratamiento de aguas contaminadas por medio de adsorbentes de bajo costo, a partir de residuos agroindustriales⁸.

Un adsorbente puede considerarse de "bajo costo" si requiere poco procesamiento, si es abundante en la naturaleza y si es un subproducto o material de desecho de la industria⁹. Así mismo, se han encontrado varios adsorbentes de bajo costo que muestran un potencial de adsorción escaso o deficiente para la eliminación de contaminantes acuáticos en comparación con el carbón activado comercial. No obstante, para Mohan et al.¹⁰ los materiales de desecho agrícola son económicos y ecológicos debido a su composición química única, abundancia, naturaleza renovable y su bajo costo, lo cual los convierte en una opción viable para la remediación de contaminantes en ambientes acuáticos.

⁸ VELASQUEZ, Johana. Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. Análisis de la fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación. En: Revista de Investigación Agraria y Ambiental. 2017. Vol. 8, no. 1.

⁹ BHATNAGAR, Amit and SILLANPAA, Mika. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. En: Journal Chemical Engineer. 2010. Vol. 157, no. 2-3, p. 277-296.

¹⁰ MOHAN et al. Organic and inorganic contaminants removal from wáter with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. En: Bioresource Technology. 2014. Vol. 160, p. 191-202.

Según Anastopoulos y Kyzas¹¹, los subproductos agrícolas normalmente están compuestos de lignina y celulosa como constituyentes principales, también pueden incluir otros grupos funcionales polares de lignina, que incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos y éter; estos grupos tienen la capacidad de unir contaminantes acuáticos a través de diferentes mecanismos de unión. Existen diversos desechos agrícolas que se han estudiado como biosorbentes para el tratamiento del agua, como las cáscaras de frutas y verduras que son de gran importancia, puesto que la mayoría se descartan como desecho y no se realiza ningún tipo de aprovechamiento, conllevando a disponer estos residuos en rellenos sanitarios o algún otro tipo de disposición final inadecuada. Las cáscaras de cítrico al ser un recurso renovable y un residuo agroindustrial se consideran un recurso prometedor para su aprovechamiento e implementación en el tratamiento de agua potable y aguas residuales. Debido lo anteriormente mencionado, se requieren tomar medidas aplicando diferentes procesos innovadores en cuanto al uso de biomasa a partir de residuos cítricos, para la eliminación de contaminantes presentes en el agua por su elevada concentración y el riesgo asociado a la salud humana.

¹¹ ANASTOPOULOS, Loannis and KYZAS, George. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literatura. En: Journal of Molecular Liquids. 2014. Vol. 200, p. 381-389.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la bioadsorción de Cu^{+2} y azul de metileno utilizando biomasa residual de la agroindustria de cítricos en los vertimientos de la industria de cobre.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar el efecto de la modificación química de la biomasa residual de la agroindustria de cítricos sobre su valoración potenciométrica y absorbancia.
- Analizar el comportamiento de los bioadsorbentes obtenidos a partir de la biomasa residual de la agroindustria de cítricos en la remoción de azul de metileno en agua artificial.
- Determinar la eficiencia del mejor adsorbente en la remoción de Cu^{+2} de agua artificial.
- Definir el modelo cinético que más se ajuste a los datos experimentales de la adsorción de Cu^{+2} a partir de residuos cítricos.

5. MARCO DE REFERENCIA

5.1 Marco histórico

Shiva¹² propuso una de las teorías sobre la importancia del agua, la cual es el pilar del desarrollo, el sostén de la vida, la clave para el bienestar material y cultural de las sociedades de todo el mundo. No obstante, en 1995, Ismael Serageldin, vicepresidente del Banco Mundial, realizó su multicitado pronóstico sobre el futuro de las guerras: “las guerras de este siglo se libraron por el petróleo, pero las del siguiente siglo se librarán por el agua.”

El uso del agua en sus inicios fue solo para consumo e higiene, algunas fuentes reportan el tratamiento primario y precario del agua en Egipto, donde su principal asentamiento estuvo cerca del gran Nilo, y el agua que obtenían para el consumo era hervida y filtrada por medio de un sistema de sifones para separar las impurezas en suspensión, por otra parte, los Romanos utilizaron sistemas sedimentadores en sus instalaciones previas al suministro público.

Algunos otros lugares del mundo usaron sistemas canalizadores con filtros de arena como Venecia. En el siglo XVIII, se patentó en Francia e Inglaterra sistemas de tratamiento, y posteriormente fueron aplicados a gran escala. No

¹² SHIVA, Vandana. Las guerras del agua: privatización, contaminación y lucro. En: Relaciones Internacionales, Universidad Nacional Autónoma de México. 2003. no. 96, p.161.

obstante, hacia el año 1804 en Pailey, Escocia, se incluye la sedimentación y filtración con arena como tratamientos primarios para la obtención de agua potable.

En el transcurso del tiempo la medicina detectó que las enfermedades generalmente se contraen por la suplenia de necesidades básicas con agua contaminada, por ende comenzó un control bacteriológico que debe implementarse al tratamiento de las aguas para ser consumidas, sumando un proceso más al sistema de desinfección para eliminar los organismos patógenos.¹³

Los índices de calidad de agua en fuentes superficiales, se encuentran afectados por la utilización de este recurso para abastecer las necesidades de la población y así mismo, las necesidades de las industrias. No obstante, para Torres, Cruz y Patiño¹⁴, el desarrollo inmensurable de las industrias, el avance de la tecnología y el aumento de la población mundial, trae consigo problemas de salud pública entre otros, a su vez, las actividades socioeconómicas de están acabando con el recurso hídrico de forma natural por el exceso consumo del líquido vital y de forma análoga por medio de la escorrentía que arrastra diversos tipos de contaminantes a los afluentes, por otra parte de forma

¹³ TEOREMA AMBIENTAL, Antecedentes de la contaminación del agua. En: Revista técnico ambiental. [En línea] [Consultado el 2 de septiembre de 2018] disponible en: <http://www.teorema.com.mx/agua/antecedentes-de-la-contaminacion-del-agua/>.

¹⁴ TORRES, Patricia; CRUZ, Camilo y PATIÑO, Paola. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín. 2009. Vol. 8, no. 15, p. 79-94.

antropogénica por las descargas domésticas, agrícolas, industriales, entre otras.

5.2 Estado del arte

A nivel internacional y nacional, se destacan una serie de trabajos e investigaciones por la capacidad de adsorción de contaminantes a partir de los residuos que se generan en actividades agroindustriales, representando importantes aportes significativos para procesos de descontaminación.

5.2.1 Internacional

En Lima Perú, Muñoz¹⁵ realizó la tesis para optar el título de profesional químico. Este estudio se denomina Biosorción de plomo (II) por cascaras de naranja “Citrus Cinesis” pretratada, el cual consiste en un proceso que incluye los fenómenos de adsorción y adsorción de moléculas e iones por diferentes materiales de origen natural, estos materiales se encuentran en gran abundancia en la naturaleza. No obstante, su objetivo fue el estudio de la biosorción de plomo (II) a partir de soluciones acuosas diluidas por cascaras de naranjas reticuladas con la evaluación de la capacidad máxima de biosorción por este material con ayuda de la ecuación de Langmuir,

¹⁵ MUÑOZ, Juan. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada. En: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. 2007.

demostrando así que el estudio de cinética alcanza el equilibrio de Biosorción dentro de las cuatro horas después del inicio de proceso. Así mismo, se determinó que la mayor cantidad de plomo adsorbida fue usando un peso de biosorbente de 0.2g por 50mL de solución de Pb (II) a un PH óptimo de 5 bajo agitación constante de 200 rpm a temperatura ambiente.

En México Vargas et al.¹⁶ utilizaron cáscaras de naranja como medio de biosorción en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Los residuos agroindustriales fueron secados, triturados y tamizados, evaluando su impacto en diferentes tamaños de partículas, tiempos de contacto y concentración del material biosorbente. Finalmente obtuvieron la mayor remoción de colorante con partículas de 1mm de diámetro durante los primeros 60 minutos de contacto, además se observó un comportamiento lineal en la relación entre las cantidades de biosorbente y la concentración de colorante removido.

Así mismo en México, Cardona, Cabañas y Zepeda¹⁷ evaluaron la capacidad de biosorción de la cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados variando 7 parámetros fisicoquímicos (pH, tamaño de la partícula de biomasa, concentración del metal, cantidad de la biomasa, temperatura, tiempo de

¹⁶ VARGAS et al. Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. En: Ingeniería Revista Académica. 2009. Vol. 13, no. 3, p. 39-43.

¹⁷ CARDONA, Anahí; CABAÑAS, Dulce; y ZEPEDA, Alejandro. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb(II) y Zn(II). En: Ingeniería Revista Académica. 2013. Vol. 17, no. 1, p. 1-9.

contacto y tipo de tratamiento). En conclusión, realizaron 8 experimentos como resultado de las variaciones de los parámetros identificando un porcentaje de remoción de 99.5% en el experimento 4 con capacidad de remoción de 9.39 mg de Pb(II)/gr de cáscara de naranja; por otra parte, el mejor porcentaje de remoción de Zn(II) fue de 99.5% en el experimento 3 con capacidad de remoción de 9.95 mg de Zn(II)/gr de cáscara de naranja.

En la ciudad de Riobamba, Ecuador, Amagandi¹⁸ realizó un proyecto de investigación con el objetivo de verificar la concentración de plomo en agua sintética utilizando como adsorbente el bagazo de caña de azúcar preparada mediante una modificación. Además, el proceso de adsorción se realizó por medio de filtración por gravedad, en el cual se estudiaron variables como cantidad de biomasa, tiempo de contacto y la capacidad de adsorción como resultado de la investigación. No obstante, los resultados obtenidos después de realizar los diferentes laboratorios con muestras y tiempos de contacto diferentes, obteniendo la remoción de plomo de 0,29 mg/L, 0,32 mg/L, 0,295 mg/L durante una hora en intervalos de tiempo de 20 minutos con 600 gr de dosis de bioadsorbentes.

¹⁸ AMAGANDI, Ángel. Remoción de plomo en agua residual mediante bioadsorción obtenida del bagazo de caña de azúcar. En: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2017.

En la ciudad de Santiago de Querétaro, México, Romero¹⁹ en su tesis doctoral, realizó la preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales, cuyo objetivo principal era preparar materiales funcionales empleando cascarras de fruta, en este caso: naranja (*Citrus x Sinesis*), piña (*Annas Comosus*) y toronja (*Citrus x Paradisi*) para la utilización en procesos ambientales y energéticos. No obstante, determinó parámetros de Descompresión Instantánea Controlada (DIC) para la preparación de materiales adsorbentes a partir de las cascarras de fruta. Así mismo, realizó estudios de cinética, equilibrio y adsorción de cobre (Cu II) en modo estático. Finalmente obtuvo que la capacidad de adsorción mediante el tratamiento de Descompresión Instantánea Controlada y posterior a la modificación química con hidroxilo de sodio y ácido cítrico, puede considerarse como una nueva alternativa para la preparación de adsorbentes con materias primas como naranja (*Citrus x Sinesis*), piña (*Annas Comosus*) y toronja (*Citrus x Paradisi*) para ser utilizados en la remoción de iones metálicos en soluciones acuosas. En cuanto a los estudios realizados con respecto a la cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de cobre (II) en solución acuosa, obtuvo que la capacidad de adsorción de Cu (II) por este tratamiento aumento en 4,19 veces en comparación con cascarras sin modificaciones. En conclusión, al alterar las propiedades químicas de la biomasa de las cascarras de fruta, son más efectivas y remueven cargas significativas de iones de Cu (II) por ser un

¹⁹ ROMERO, Luis. Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales. En: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Universidad de Granada. México, 2018.

fenómeno de fisorción, en el cual el metal se adhiere a la superficie del biosorbente por fuerzas de atracción electrostática y se enlaza a los grupos carboxílicos sobre la superficie de estos.

5.2.2 Nacional

Pinzón y Vera²⁰ utilizaron como material bioadsorbente la cáscara de naranja para remover iones de cromo presentes en soluciones hipotéticas diluidas, utilizadas como modelo de aguas contaminadas con bajas concentraciones de este metal, para esto eligieron modelos cinéticos de primer orden reversible, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, para identificar el mecanismo de reacción del proceso de bioadsorción usando la cáscara de naranja. Los resultados obtenidos indicaron que la ecuación de Elovich proporciona mayor exactitud en el ajuste de los datos experimentales del equilibrio a este modelo cinético. La bondad del ajuste de los datos se realizó por regresión no lineal utilizando como criterio la minimización de la función objeto suma de los cuadrados del error, SCE, con el uso de la herramienta MATLAB.

La cáscara de naranja ha sido utilizada como materia prima en diferentes temas de investigación, como en Tunja, donde se elaboraron jarabes

²⁰ PINZÓN, Martha y VERA, Luz. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. En: Dyna. 2009. Vol. 76, no. 160, p. 95-106.

endulcorados, por la degradación química de los residuos de celulosa y almidón, a su vez se evaluó el efecto de las combinaciones porcentuales de los residuos orgánicos de cáscara de naranja y papa en la producción de azúcares reductores mediante hidrólisis química, se planteó un diseño experimental de un factor completamente aleatorizado con efectos fijos²¹.

En Cartagena, Tejada, Villabona y Garcés²² estudiaron las generalidades de la adsorción como proceso alternativo para la remoción de contaminantes en solución y las biomásas comúnmente usadas en estos procesos, así mismo las modificaciones realizadas para la mejora de la eficiencia de la adsorción concluyendo que su uso en la remoción de contaminantes en solución acuosa mediante el uso de biomasa residual es viable para estos procesos de descontaminación y generando un uso alternativo a materiales considerados como desechos.

Por otra parte, Tejada et al.²³ estudiaron la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) como un adsorbente de Cr (VI) en soluciones acuosas, obteniendo como resultado que el residuo agroindustrial utilizado presenta una remoción de

²¹ GERENA, Flor. Obtención de jarabes azucarados a partir de la hidrólisis química de residuos de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis* l var valencia) y papa (*Solanum tuberosum*) variedad diacol capiro (r-12) para ser empleados como edulcorantes en la industria de alimentos. En: Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Escuela de ciencias básicas tecnología e ingeniería. Duitama, Colombia. 2013.

²² TEJADA, Candelaria; VILLABONA, Ángel y GARCÉS, Luz. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológicos. En: Tecno Lógicas. 2014. Vol. 18, no 34, p. 109-123.

²³ TEJADA et al. Adsorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). En: Producción + Limpia. 2015. Vol.10, no 1, p. 9-21.

66,6% de Cr (VI) en un tiempo de 120 min. El fenómeno fue descrito de mejor manera por la isoterma de Langmuir, al mostrar la capacidad de adsorción de 16,66 mg/g y la cinética siguió el orden de adsorción de pseudo segundo orden. Finalmente se estableció las condiciones más favorables para la adsorción de iones de Cr (VI) sobre cáscara de naranja se dieron a pH de 3 y un tamaño de adsorbente de 0,425 mm, además podrían ser usadas para remover Cr (VI) de aguas residuales de curtiembres y otras industrias.

Así mismo, Tejada, Herrera y Núñez²⁴ estudiaron la adsorción como proceso para la remoción de plomo en aguas residuales industriales, a partir de biomasa residual de cáscara de naranja y zuro de maíz. Realizaron comparaciones de acuerdo al tamaño de la partícula y el pH para determinar las mejores condiciones de adsorción. Finalmente, las biomasas presentaron mayor capacidad de adsorción a condiciones de 0.5 mm de tamaño de partícula para el zuro de maíz y 1 mm para la cáscara de naranja un pH de 6 con valores de remoción de 67.5% y 99.2% respectivamente. Por otra parte, el modelo de pseudo primer orden se ajustó más a la cinética de adsorción de Pb(II), y el modelo de isoterma propuesto por Freundlich se ajustó mejor a los resultados obtenidos.

²⁴ TEJADA, Candelaria; HERRERA y Adriana; NÚÑEZ, Juan. Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y zuro de maíz (*Zea mays*). En: Revista U.D.C.A. Act. & Div. Cient. 2016. Vol.19, no 1, p. 169-178.

Osorio, Vacca y Gómez²⁵, efectuaron un estudio comparativo sobre adsorbentes derivados de las cáscaras de yuca y banano que permitiera evaluar la capacidad de remoción del azul de metileno mediante el diseño estadístico de experimentos, el análisis de la composición y la estructura del material. El proceso de adsorción del colorante por parte de la harina del residuo agrícola fue favorecido por el porcentaje alto del carbono que contenía la cáscara de banano, y se estimó una variación significativa de remoción del colorante por un incremento en la cantidad de adsorbente durante el proceso. Además, se estimó que el proceso debe ser efectuado con adsorbentes de menor tamaño de partícula, por la capacidad que poseen de formar mayor superficie de captación de la sustancia a tratar.

Por otra parte, Vargas y Pérez²⁶ realizaron una revisión bibliográfica de las distintas alternativas de aprovechamiento de los residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente, incluyendo investigaciones en torno al uso de residuos de origen agroindustrial en la prevención e intervención de impactos negativos, luego de esto; los resultados obtenidos permitieron identificar cinco categorías de empleo de residuos agroindustriales; en primer lugar los procesos de obtención de bioenergías (bioetanol, biodiesel, biogás, biomasa energética), en segundo lugar procesos

²⁵ OSORIO, Ricardo; VACCA, Victor y GÓMEZ, Leandro. Estudio comparativo de la biosorción de azul de metileno con cáscaras de yuca y banano. En: Memorias III Seminario Internacional de Ciencias ambientales SUE Caribe. 2017. p. 81-83.

²⁶ VARGAS, Yury y PÉREZ, Liliana. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. En: Revista Facultad de Ciencias Básicas. 2018. Vol. 14, no. 1, p. 1-14.

de compostaje, en tercer lugar aprovechamiento en la producción de alimentos para animales, el cuarto la elaboración de otros productos de interés (ladrillos, composites, estibas, entre otros), y finalmente el uso en la recuperación de medios abióticos contaminados (remoción de colorantes, metales pesados e hidrocarburos).

5.2.3 Regional

En la Universidad de Pamplona, Pinzón y Cardona²⁷, realizaron un estudio de la cáscara de naranja como material bioadsorbente para atrapar iones de Cr^{3+} presentes en bajas concentraciones de solución acuosa, Además se caracterizó el residuo de la cáscara de naranja por medio de análisis elemental de carbono, hidrogeno, nitrógeno, azufre, contenido de cenizas, capacidad de intercambio catiónico, entre otros. Finalmente se identificaron los grupos activos presentes en la superficie del sólido adsorbente, por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las cáscaras de naranja presentaron bajo contenido de cenizas y poseen un alto poder calorífico, a su vez, esto conduce a la postulación de este residuo agrícola abundante y de bajo costo, como posible material bioadsorbente.

²⁷ PINZÓN, Martha y CARDONA, Angélica. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. En: Bistua: Revista de la facultad de ciencias básicas. 2008. Vol. 6, no. 1, p. 1-23.

Posteriormente los mismos autores determinaron las condiciones de operación en proceso discontinuo como el tiempo de contacto, la relación sólido - líquido y el tamaño de la partícula, a fin de establecer la influencia del pH sobre la dinámica de adsorción de iones Cr(III) presentes en disolución acuosa. Finalmente observaron que la cáscara de naranja es viable como material bioadsorbente de iones Cr(III) presentes en disolución líquida en concentraciones hasta de 100 ppm, obteniéndose porcentajes de adsorción de 61.2% bajo condiciones de operación de pH 5, tiempo de contacto 6^o horas y tamaño de la partícula de 0.3 a 0.42 mm²⁸.

5.3 Marco teórico

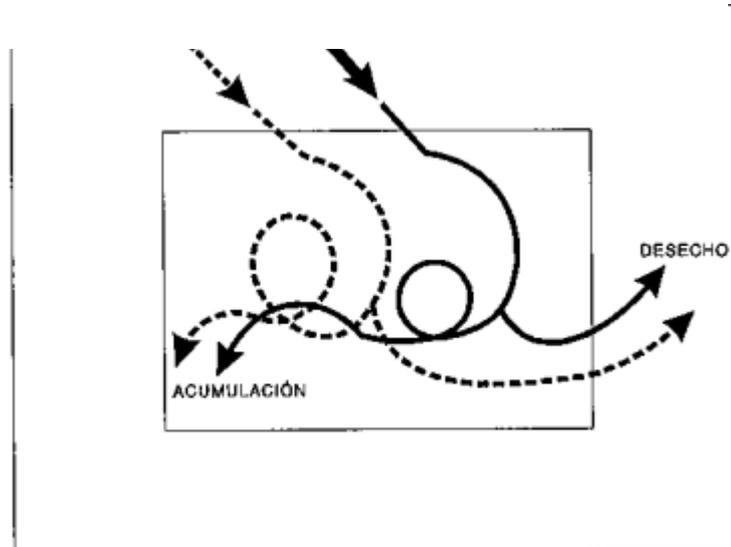
5.3.1 Contaminación del agua.

Es la modificación artificial del recurso hídrico a casusa de las diferentes actividades humanas, claro que esta definición aplica porque nos afecta, en si misma sus procesos naturales de cambio son parte de un ciclo de la naturaleza. Los seres humanos modernos han destruido la tierra y abusado de su capacidad para recibir, almacenar y absorber el agua. La deforestación, la minería, el pastoreo, los monocultivos, entre otras, han destruido la

²⁸ PINZÓN, Martha y CARDONA, Angélica. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr(III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. En: Bistua: Revista de la facultad de ciencias básicas. 2010. Vol. 8, no. 1, p. 21-30.

capacidad de las cuencas para retenerla generando detrimento en los recursos disponibles (Figura 1).

Figura 1. Contaminación, fuente y energía.



Fuente: Lilia A. 1997.

5.3.2 Clases de contaminación.

Por lo general la clasificación se hace conforme al interés de los estudios o necesidades²⁹.

5.3.2.1 Por el proceso que la causa.

Puede ser de origen natural que se manifiesta en general por erupciones volcánicas o escorrentía, o antropogénico, que se genera cuando el hombre

²⁹ ALBERT, Lilia. Contaminación ambiental. Origen, clases, fuentes y efectos. En: ECO. Introducción a la toxicología ambiental. 1997. p. 37-52.

interviene en un ecosistema, agregando sustancias o energía que cambia el equilibrio de este.

5.3.2.2 Por el tipo de contaminante.

Estos son de origen biológico, químico y físico. Por ejemplo, la *Salmonella* cuando se encuentra en el agua; contaminantes físicos como el ruido, radiaciones y el calor; contaminantes químicos como los clorofluorocarbonados (CFC) en la atmosfera.

5.3.2.3 Por el origen de los contaminantes.

Los contaminantes pueden ser de origen natural o artificial, esto es, generados por el hombre. Los contaminantes biológicos solo pueden ser naturales, mientras que los contaminantes físicos pueden ser de las dos clases. Los contaminantes químicos también pueden ser de dos clases: naturales, como las aflatoxinas, el bióxido de carbono o los metales pesados y sintéticos como los detergentes y la mayoría de los pesticidas.

5.3.2.4 Por la naturaleza química de los contaminantes.

Los contaminantes de origen natural se clasifican en orgánicos, por ejemplo, las toxinas naturales, como las micotoxinas, e inorgánicos, como el asbesto, el plomo y los polvos.

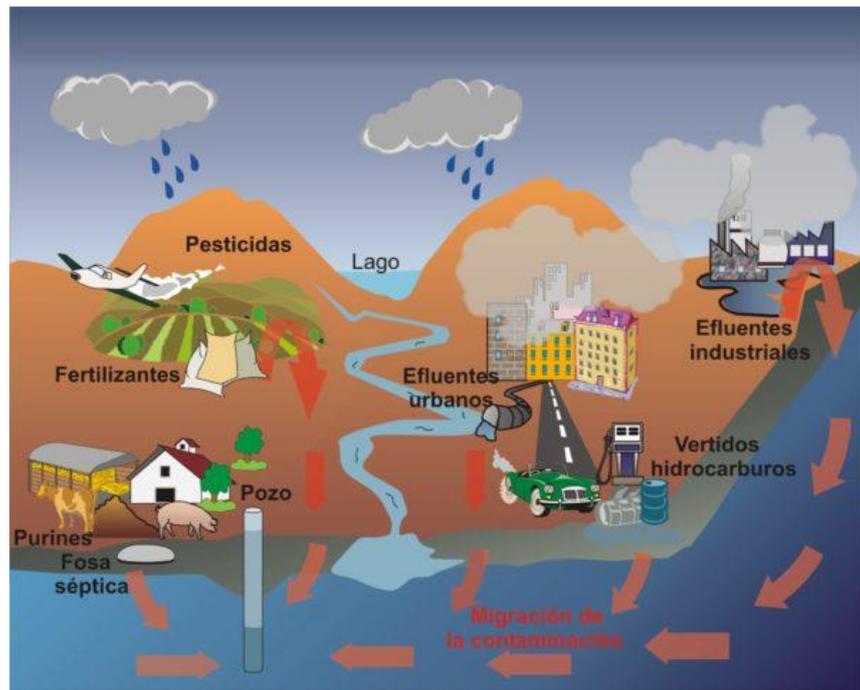
5.3.2.5 Por sus efectos.

Independiente de su origen, algunos contaminantes causan efectos indeseables en los seres vivos, por lo que se les llama contaminantes tóxicos. En términos generales se considera sustancias tóxicas si causa: daño funcional, cambios irreversibles, sensibilidad a otros agentes químicos, enfermedades infecciosas o bien si es incompatible con la vida.

5.3.2.6 Por el sustrato afectado.

Dependiendo del medio donde se acumulen los contaminantes, por ejemplo, contaminación del agua, del aire, los suelos, de los alimentos, o bien si se encontrarán al mismo tiempo en varios medios (Figura 2).

Figura 2. Sustrato afectado.



Fuente: [En línea] http://epo-16contaminacionambiental.blogspot.com/p/blog-page_11.html

5.3.3 Tecnologías de purificación de agua.

5.3.3.1 El punto eutéctico.

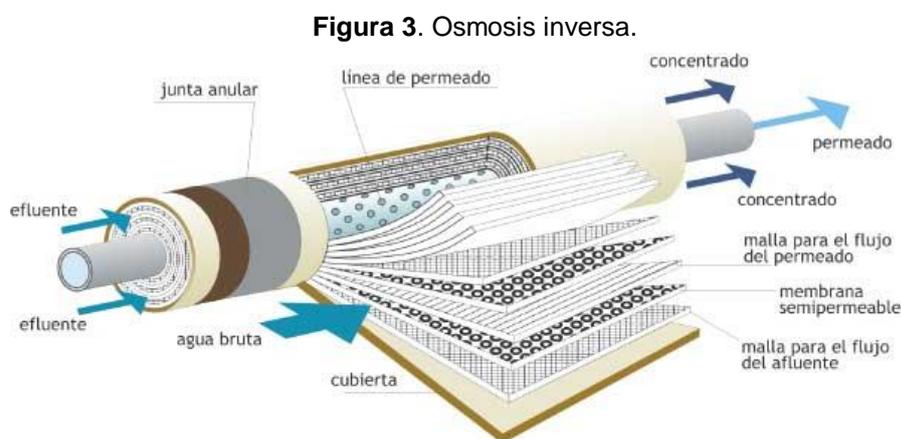
Según Palitza³⁰, el método de separación y purificación simultánea consiste en bajar la temperatura del agua contaminada hasta el punto eutéctico, la temperatura más baja de solidificación de los elementos. Las toxinas se cristalizan y forman sales que se asientan en la base del recipiente, mientras el agua potable se congela y flota en la superficie. Por naturaleza, el hielo es el estado más puro del agua porque repele las impurezas. De hecho, es muy sencillo”, explicó Lewis. Es un método ecológicamente significativo porque transforma desperdicios tóxicos en un producto útil.

5.3.3.2 Ósmosis Inversa.

La ósmosis inversa frecuentemente se usa como un preparamiento de una desmineralización secundaria, ya sea mediante un segundo paso de ósmosis inversa o una etapa electrodesionización en continuo. El módulo de osmosis inversa tiene membranas semipermeables que inhiben físicamente o rechazan el flujo, de ciertos contaminantes (Figura 3). Las membranas no solo capturan algunas partículas, sino que también las comparte. La ósmosis inversa es una técnica de separación de gran valía ya que puede eliminar hasta el 98% de iones disueltos, además de bacterias, partículas, pirógenos y

³⁰ PALITZA, Kristin. Avances de la potabilización del agua. [En línea] [Consultado el 20 de septiembre de 2018] disponible en internet <http://periodismohumano.com/sociedad/ciencia-y-tecnologia/avances-en-la-potabilizacion-del-agua.html>.

materia orgánica, La membrana de separación está fabricada en poliamida de capa delgada con unos porcentajes de rechazo muy altos, pero bastante sensibles a la degradación química particularmente de los compuestos químicos que contienen cloro³¹.



Fuente: [En línea] <http://www.asambleamurcia.es/book/export/html/287965>

5.3.3.3 Electrodesionización.

La electrodesionización en continuo usa una combinación de resinas de intercambio iónico y membranas y corriente directa montadas a modo de sándwich entre dos electrodos [ánodo (+) y cátodo (-)] sometidos a una diferencia de potencial eléctrico de CC, la cual fuerza la migración en continuo de los iones desde la cámara de alimentación hasta las cámaras contiguas de concentrado. Este potencial también rompe las moléculas de agua produciendo iones hidrógeno e hidroxilos que continuamente producen la regeneración de la resina (no se emplean reactivos para la regeneración). La

³¹TESLAR. Purificación del agua. [En línea] [Consultado el 28 de agosto de 2018] disponible en:<http://www.telstar-lifesciences.com/Tecnolog%C3%ADas/PW%20%26amp%3B%20WFI%20y%20Vapor%20Puro/Equipos%20de%20tratamiento%20y%20purificaci%C3%B3n%20de%20agua/Purificaci%C3%B3n.htm?language=es>.

eliminación de los tiempos de regeneración le da unas ventajas a este método de purificación, ya que se consigue una producción en continuo sin paradas³².

5.3.3.4 La fotocatalisis.

Jaramillo y Taborda ³³ consideran la fotocatalisis como una alternativa que comprende versatilidad, economía y buenos resultados frente al manejo de los desechos principalmente en solución. Los POA´s se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes; este concepto fue utilizado por primera vez por Glaze y colaboradores, los cuales definieron los POA´s como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, como el radical hidróxilo (HO•), el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica.

Existen dos derivaciones principales:

Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentran la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos fenton (Fe+ /H2 O2), oxidación electroquímica, radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido.

Procesos fotoquímicos: aquí se encuentran relacionados aquellos métodos que utilizan de una manera u otra la luz, como son oxidación de agua sub y

³²Ibid., p. 21.

³³JARAMILLO, Cesar y TABORDA, Gonzalo. La fotocatalisis aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. En: Revista Universidad de Caldas. 2006. p. 71-88.

supercrítica, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en el ultravioleta al vacío (UUV), UV con peróxido de hidrógeno, UV con ozono, procesos fotofenton y la fotocatalisis heterogénea, la cual se tratará con más detalle más adelante.

5.3.3.5 Carbón activado.

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de tecnología actual y futura. Los carbones activados comerciales son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como, madera, huesos, cascaras de semillas de frutos, como también, carbón mineral, breas, turba y coque. La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tenidos en cuenta³⁴.

³⁴ DONACIANO, et al. Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. En: ContactoS. 2007. Vol. 64, p. 39–48.

Figura 4. Imagen de referencia de carbón activado



Fuente: Cuellar, T. (2016). Disponible en: <http://www.lavidalucida.com/carbon-activado-beneficios-y-mejores-usos.html>

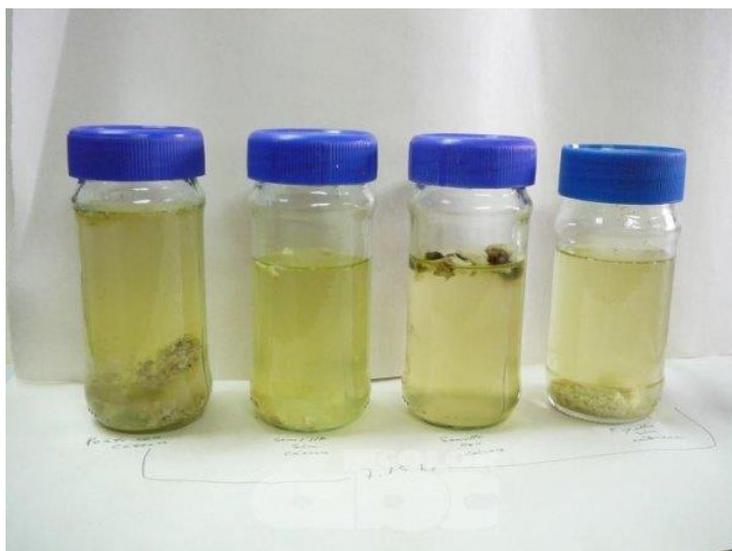
5.3.3.6 Moringa oleífera como agente vegetal empleado en los procesos de coagulación y floculación.

Según lo establecido por Ridwan et al.³⁵, existen diversos estudios los cuales han demostrado que la actividad coagulante de las semillas de Moringa es comparable con la obtenida por el uso de sulfato de aluminio. No obstante, para Olson y Fahey³⁶ una de las ventajas es que no altera las propiedades del agua tratada, por lo que se recomienda su uso en poblaciones rurales como un sustituto eficaz, barato y sin riesgos para la salud que pueda colocar en riesgo la población consumidora.

³⁵ RIDWAN et al. Mechanism of Turbidity and Hardness Removal in Hard Water Sources by using Moringa oleífera. En: Journal of Applied Science. 2011. Vol. 11, no. 16, p. 2947-2953.

³⁶ OLSON, Mark y FAHEY, Jed. Moringa oleífera: un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. En: Revista Mexicana de Biodiversidad. 2011. Vol. 82, no. 4, p. 1071-1082.

Figura 5. Moringa tratando agua contaminada



Fuente: Gilbert, 2010. Disponible en: <http://www.abc.com.py/articulos/la-moringa-para-tratar-agua-156906.html>

5.3.3.7 Cactus estudiados en el proceso de clarificación del agua.

Según Sáenz³⁷ el cactus es una de las plantas más conocidas, suculentas y se caracteriza por la presencia de púas con un tejido pulposo para conservar el agua en los tallos, hojas y raíces cuando tienen que soportar períodos de sequía. Pocas especies vegetales tienen la versatilidad de transformación que ofrecen los cactus para el consumo humano, sin embargo, sus posibilidades industriales son muchas, lo que hace aún más interesante su cultivo y explotación. Esta especie es una de las más estudiadas debido a su buen rendimiento en el proceso de la coagulación algunos estudios han demostrado su eficiencia.

³⁷ SÁENZ, Carmen. Boletín de servicios agrícolas de la FAO 162: Utilización agroindustrial del nopal. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma. 2006.

5.3.3.8 Almidones como agentes floculantes.

Méndez³⁸ menciona que el almidón es un compuesto que se localiza en raíces, tubérculos (Figura 6), frutas y semillas de las plantas. Es un polisacárido sintetizado a partir del dióxido de carbono que toman las plantas de la atmósfera y del agua que toman del suelo, formada por una mezcla de dos sustancias: la amilasa y la amilopectina, las que sólo difieren en su estructura. Los polímeros naturales tales como almidón, y celulosa han sido investigados como una alternativa atractiva en los procesos de coagulación-floculación para la remoción de partículas suspendidas y coloidales.

Figura 6. Fuente de almidón.



© iStockphoto.com/Peter Jones/Photo

Fuente: Cuellar, 2016. Disponible en: <http://www.monografias.com/trabajos100/metodos-obtencion-glucosa-sacarosa-e-inulina/metodos-obtencion-glucosa-sacarosa-e-inulina.shtml>

³⁸ MÉNDEZ, Angela. Evaluación de la extracción de almidón del Banano verde (*Musa sapientum*, variedad gran enano) Producto de Desecho de las Industrias Bananeras y Evaluación de su función como excipiente en la Formulación de Comprimidos. En: Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología Informe Final. Guatemala. 2009.

5.3.4 Tecnologías viables para la remoción de contaminantes del agua.

De acuerdo con Young y Yu³⁹, existen varios métodos de tratamiento reportados para la eliminación de colorantes de los efluentes y estas tecnologías se pueden dividir en tres categorías: métodos biológicos, métodos fisicoquímicos y métodos físicos. Sin embargo, para Oller, Malato y Sánchez⁴⁰ todos los métodos tienen ventajas y desventajas. Los tratamientos biológicos emplean microorganismos (bacterias, hongos, protozoos y algas) para llevar a cabo la eliminación de aquellos componentes indeseables del agua, aprovechando su actividad metabólica, y obtener, así, un efluente final que pueda ser vertido al medio.

Así mismo, Tejada Villabona y Garcés⁴¹ establecen las ventajas y las desventajas que se presentan en cuanto a la biosorción y bioacumulación de contaminantes (Tabla 1); la primera involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene sustancias como iones de metales pesados la cual será adsorbida y en la segunda es la adsorción de iones metálicos al interior de las células que implican una serie de etapas que permiten el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo y que requiere gasto de energía.

³⁹ YOUNG, Lawrence and YU, Jian. Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. En: Water Research. 1997. Vol. 31, no. 5, p. 1187-1193.

⁴⁰ OLLER, I.; MALATO, S. and SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. En: The Science of the Total Environment. 2011. V Vol. 409, no. 20, p. 4141-4166.

⁴¹ TEJADA, VILLABONA y GARCÉS, Op. cit., p. 109-123.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de adsorción de iones metálicos.

Bioadsorción	Bioacumulación
Proceso pasivo	Proceso activo
Biomasa sin vida	Biomasa con vida
Metales unidos a la pared celular	Metales unidos a la pared celular y acumulados en el interior de la célula
Proceso reversible	Proceso parcialmente reversible
No requiere nutrientes	Requiere Nutrientes
Rápido	Lento
No es controlado por el metabolismo	Controlado por el metabolismo
No se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes	se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes
No hay crecimiento celular	Implica crecimiento celular
Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes	Alcanza muy bajas concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes
Posibilidad de recuperación y reúso de los contaminantes mediante un proceso de desorción.	Los metales no pueden recuperarse
La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción	La biomasa no puede recuperarse

Fuente: Tejada, Villabona y Garcés. 2015.

Por otra parte, Kitamura et al.⁴² estableció que intrínsecamente existen distintas modalidades de tratamiento en las que se encuentran los procesos biológicos aerobios y anaerobios. Los sistemas aerobios, a su vez, presentan distintas posibilidades de operación, tales como: (1) procesos de lodos activos, con diferentes variantes: aireación prolongada, contacto-estabilización y reactor discontinuo secuencial, entre otros; (2) cultivos fijos,

⁴² KITAMURA et al. Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. En: Toxicological Sciences. 2005. Vol. 84, no. 2, p. 249-259.

en los que los microorganismos se inmovilizan en la superficie de materiales sólidos (biomasa soportada), destacándose los filtros percoladores, también conocidos como lechos bacterianos o filtros biológicos.

Janos y Smidova⁴³ establecieron que los tratamientos fisicoquímicos para remover contaminantes en agua, se encuentran procesos tradicionales como la coagulación, la floculación y sedimentación (Figura 7). De acuerdo con lo planteado por Bolong et al.⁴⁴, existen diferentes procesos en los que se añade un coagulante al agua para crear una atracción entre las partículas en suspensión bajo condiciones de agitación para inducir la agrupación de partículas entre sí y formar “flóculos”. El agua se traslada entonces a un depósito tranquilo de sedimentación para precipitar naturalmente los sólidos. Una de las principales desventajas de estos procesos es que son incapaces de remover compuestos de naturaleza bioquímica (nonilfenol, estrona, estradiol y muchos otros), productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, por sí solos.

No obstante, Acero et al.⁴⁵, establecieron que existen otros procesos de separación fisicoquímicos los cuales se basan en el empleo de membranas, como es el caso de la ultrafiltración. El uso de esta tecnología se está

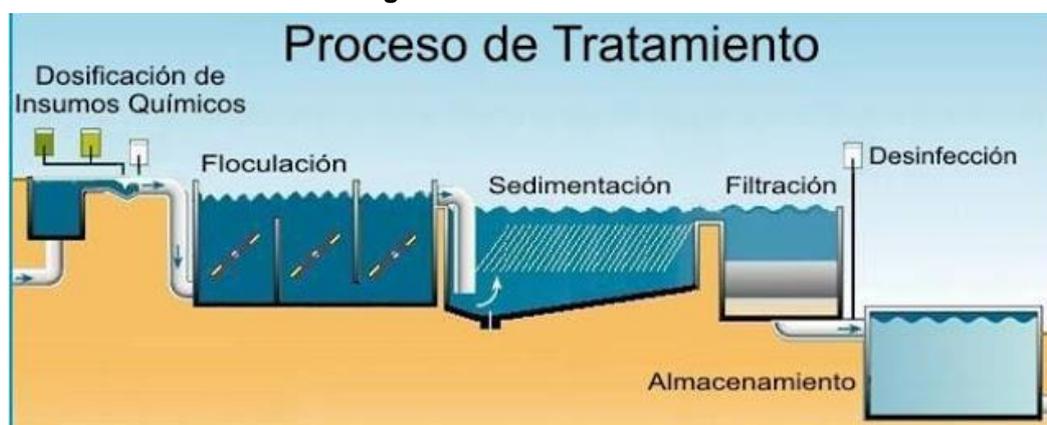
⁴³ JANOS, P. and SMIDOVA, L. Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organo mineral sorbent-iron humate. En: Colloid Interface Science. 2005. Vol. 291, p.19–27.

⁴⁴ BOLONG, N., et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. En: Desalination. 2009. Vol. 239, no. 1-3, p. 229-246.

⁴⁵ ACERO, Juan, et al. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. En: Chemical Engineering Journal, 2012. Vol. 210, p.1-8.

incrementando en el campo de los tratamientos de agua potable y aguas residuales puesto que produce agua clara disponible para diferentes aplicaciones. Sin embargo, la ultrafiltración operada de forma individual algunas veces es inefectiva para la remoción de compuestos de bajo peso molecular, debido a la capacidad de retención limitada de las membranas. Así mismo, Rosal et al.⁴⁶, instauraron otra variedad de métodos aplicables en la remoción de compuestos contaminantes como por ejemplo la oxidación química, la separación por membranas, la nanofiltración, entre otros.

Figura 7. Proceso de tratamiento.



Fuente: [En línea] kiralyquinteroaguas.blogspot.com

Sin embargo, para Petrović, González y Barceló⁴⁷ existen muchos métodos que no se han aplicado ampliamente y a gran escala, principalmente debido a la naturaleza compleja de los efluentes contaminados, los altos costos y los problemas de posteliminación de contaminantes. Un método que ha ganado espacio en las aplicaciones a nivel industrial debido a su bajo costo y la alta

⁴⁶ ROSAL et al. Aparición de contaminantes emergentes en las aguas residuales urbanas y su eliminación mediante tratamiento biológico seguido de ozonización. En: Water Research. 2010. Vol. 44, no 2, p. 578-588.

⁴⁷ PETROVIĆ, Mira; GONZÁLEZ, Susana and BARCELÓ, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: Trends in Analytical Chemistry. 2003. Vol. 22, no. 10, p. 685-696.

calidad de los efluentes tratados, especialmente para procesos de sorción bien diseñados, es la adsorción.

5.3.5 Uso de cáscaras de residuos agrícolas para procesos de adsorción.

Babel y Kurniawan⁴⁸ mencionaron que las cáscaras de frutas y verduras consisten en el mayor porcentaje de desechos en la mayoría de los contenedores de basura de cocina. Además, en las industrias de frutas y verduras, es común que se generen algunos desechos durante el procesamiento (selección, clasificación, procesos de ebullición) (Figura 8).

Figura 8. Preparación de adsorbentes a partir de cáscaras de naranja.



Fuente: Romero. 2018.

No obstante, para Anastopoulos y Kyzas⁴⁹ el procesamiento de frutas y verduras produce diferentes tipos de desechos, incluido un desperdicio sólido de piel/cáscara. Estos residuos son generados en grandes cantidades durante el procesamiento industrial los cuales representan un problema grave, puesto que ejercen una influencia sobre el medio ambiente y necesitan ser

⁴⁸ BABEL and KURNIAWAN. Op. cit., p. 219-243.

⁴⁹ ANASTOPOULOS and KYZAS. Op. cit., p. 381-389.

gestionados y/o utilizados para descontaminar y darles el mejor manejo a dichos residuos.

Por otra parte, Bhatnagar y Sillanpää⁵⁰ mencionaron que las cáscaras de residuos agrícolas son fuentes de adsorbentes naturales, ecológicas y económicas, que pueden utilizarse para eliminar diversos tipos de contaminantes acuáticos y también para reducir la contaminación. Siendo un recurso renovable, las cáscaras de desechos agrícolas son, por lo tanto, un recurso prometedor para la tecnología ambiental si se aplica en el tratamiento del agua y las aguas residuales. De hecho, las publicaciones relacionadas con los adsorbentes en revistas indexadas han estado creciendo con rapidez, especialmente en los últimos años, lo que indica un interés creciente de la comunidad científica en este campo de investigación.

5.3.6 Uso potencial de residuos cítricos en procesos de adsorción.

La producción y el consumo de cítricos en todo el mundo han aumentado enormemente en las últimas décadas⁵¹. Los datos estadísticos de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAOSTAT) revelan que la producción mundial de cítricos en 2010 fue de más de 100 millones de toneladas. Una gran cantidad de residuos de cítricos se

⁵⁰ BHATNAGAR and SILLANPAA. Op. cit., p. 277-296.

⁵¹ HUANG et al. Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2014. Vol. 62, no. 20, p. 4643-4651.

generan por el consumo de estas frutas, las cuales pueden ser tan alto como el 50% del peso del fruto.

No obstante, Gupta et al.⁵² mencionaron que la mayoría de los residuos de cítricos todavía se depositan en rellenos sanitarios o se eliminan simplemente por combustión. Así mismo, existen otras maneras como: los que se utilizan como materia prima para la extracción de sustancias activas y la fabricación de alimentos para animales, lo que genera una grave contaminación ambiental y un gran desperdicio de recursos, puesto que si no se les hace el debido manejo termina contaminando cuerpos de agua superficial, aire y suelos. Por lo tanto, es muy conveniente desarrollar formas ecológicas y económicas para tratar los desechos de cítricos, así como utilizar los desechos para producir productos básicos o de valor agregado, como los adsorbentes.

5.3.6.1 Cáscaras de naranja como adsorbente.

La problemática que se viene efectuando y como lo menciona Bhagatar et al⁵³, las cáscaras de naranja se descartan en las industrias de jugo de naranja y refrescos en todo el mundo. La acumulación de residuos de naranja en las industrias de la naranja ha dado lugar a dos problemas importantes que son la ocupación del espacio terrestre y la contaminación con compuestos

⁵². GUPTA et al. Op. cit., p. 783-842.

⁵³ BHAGATAR et al. Removal of anionic dyes from water using Citrus limonum (lemon) peel: equilibrium studies and kinetic modeling. En: Separation Science and Technology. 2009. Vol. 44, no 2, p. 316-334.

fenólicos debido al vertido de estos residuos. No obstante, Li et al.⁵⁴, realizaron estudios en cuanto a la modificación química de las propiedades de los biosorbentes, usando la piel de naranja modificada con diferentes reactivos para la eliminación del ion cadmio en soluciones acuosas. Así mismo, la cáscara de naranja está compuesta principalmente de celulosa, pectina, hemicelulosa, lignina, pigmentos de clorofila y otros hidrocarburos de bajo peso molecular que contienen muchos grupos hidroxilo funcionales, por lo que es un sorbente potencial para muchos contaminantes. Por otra parte, Ajmal et al.⁵⁵ establecieron que la cáscara de naranja está disponible sin costo en las industrias procesadoras de naranjas y muchos investigadores han profundizado en su potencial como adsorbente para la eliminación de varios contaminantes acuáticos.

5.3.6.2 Cáscaras de limón como adsorbente.

De acuerdo con, Hamid et al.⁵⁶ el limón es de suma importancia agronómica puesto que se consumen como ingrediente en la cocina, ya sea como adobo o como jugo en limonada, bebidas carbonatadas entre otras. No obstante, para dar un mejor manejo y uso a estos residuos agrícolas, los cuales son producto de diferentes procesos como lo es la agroindustria, además son baratos y abundantes. La cáscara de limón después de la extracción del jugo

⁵⁴ LI, Xiaomin., *et al.* Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. En: Separation Purification Technology. 2007. Vol. 55, no 1, p. 69-75.

⁵⁵ AJMAL, Mohammad, et al. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. En: Journal of Hazardous Materials. 2000. Vol. 79, no 1-2, p. 117-131.

⁵⁶ HAMID, et al. Potentiality of lemon peel as low cost adsorbent for the removal of trypan blue dye from aqueous solution. En: Journal Chemical Society of Pakistan. 2011. Vol. 33, no. 3, p. 364-369.

puede utilizarse como un adsorbente de bajo costo para los contaminantes acuáticos. Además, el potencial de adsorción de la cáscara de limón se fue determinado mediante su evaluación en la eliminación de dos colorantes aniónicos, naranja de metilo (MO) y rojo Congo (CR) a partir de soluciones acuosas⁵⁷. Se descubrió que las capacidades de adsorción del adsorbente de cáscara de limón para colorantes eran de 50.3 y 34.5 mg / g para MO y CR, respectivamente. No obstante, otros autores como Tembhurkar y Deshpande⁵⁸ realizaron estudios de adsorción por lotes para eliminar el aceite de corte de aguas residuales utilizando cáscaras de limón activadas encontrando que las condiciones óptimas para la máxima eficiencia de sorción se alcanzan con una dosis adsorbente de 5 g/l, tiempo de contacto de 70 min, velocidad de mezcla de 45-50 revoluciones/min, y pH de 2.

5.3.6.3 Cáscaras de mandarina como adsorbente.

La mandarina se cultiva en todas las regiones tropicales y subtropicales del mundo, con aproximadamente 4 millones de toneladas métricas de producción anual⁵⁹. Este alimento contiene varios monómeros y polímeros solubles en agua e insolubles. La fracción soluble en agua contiene glucosa, fructosa, sacarosa y algo de xilosa, mientras que la pectina, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina constituyen entre el 50% y el 70% de la fracción

⁵⁷ BHATNAGAR, Op. cit., p. 316-334.

⁵⁸ TEMBHURKAR, A. and DESHPANDE, R. Powdered activated lemon peels as adsorbent for removal of cutting oil from wastewater. En: Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2012. Vol. 16, no. 4, p. 311-315.

⁵⁹ MOHAN et al. Op. cit., p. 191-202.

insoluble. Así mismo Saeed, Sharif e Iqbal⁶⁰, establecieron que estos polímeros son ricos en grupos funcionales carboxilo e hidroxilo, puesto que pueden unirse a los contaminantes en solución acuosa. Se ha demostrado que la cáscara de mandarina tiene alta capacidad de sorción. Por ejemplo, en pruebas de adsorción del colorante violeta cristalino se alcanzó rápidamente el equilibrio con un 96% de eliminación del contaminante en 60 min. El proceso de equilibrio fue bien descrito por el modelo de isoterma Langmuir, con una capacidad de sorción máxima de 254.16 mg/g.

5.3.7 Uso de carbón activado como adsorbente.

De acuerdo con Da Silva et al.⁶¹, el carbón activado es el adsorbente más utilizado, ya que tiene una gran capacidad para adsorber diversos compuestos orgánicos como colorantes, metales pesados, productos farmacéuticos y surfactantes. Sin embargo, el precio del carbón activado es relativamente alto, por este motivo se han utilizado adsorbentes naturales de bajo costo para eliminar los contaminantes de las aguas residuales. Muchos investigadores y en este caso en particular como lo mencionan Namasivayam, y Kavitha⁶², han trabajado en la producción de carbón activado a partir de recursos renovables,

⁶⁰ SAEED, Asma; SHARIF, Mehwish and IQBAL, Muhammad. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. En: Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 179, no. 1-3, p. 564-572.

⁶¹ DA SILVA, et al. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, En: Journal Chemical Engineer. 2011. Vol 168, no. 2, p. 620–628.

⁶² NAMASIVAYAM, C. and KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. En: Dyes Pigments. 2002. Vol. 54, no. 1, p. 47–58.

utilizando métodos y materiales de bajo costo haciendo hincapié también en el tratamiento del agua contaminada de forma respetuosa con el medio ambiente, como por ejemplo, la utilización de residuos agrícolas e industriales para la elaboración de carbón activado. En la figura 9 se observa la obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales.

Figura 9. Obtención de carbón activo a partir de materia prima natural.



Fuente: En línea <http://natzone.org/index.php/component/content/article/17-frontpage-blog/diversidad-biologica/174-como-elaborar-carbon-activado-a-partir-de-materia-prima-natural>

Del mismo modo Donaciano et al.⁶³, establecieron que el carbón activado se constituye de una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de tecnología actual y futura. Los carbones activados comerciales son

⁶³ DONACIANO, et al. Op. cit., p. 39–48.

preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como, madera, huesos, cascara de semillas de frutos, como también, carbón mineral, breas, turba y coque. La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tomados en cuenta.

5.3.8 Modelos cinéticos de adsorción

En cuanto a la remoción de contaminantes existen varios modelos establecidos, por ejemplo, en la Tabla 2, se encuentran los modelos cinéticos de adsorción con sus respectivas ecuaciones, los cuales se emplean para determinar las cantidades de remoción de contaminantes; en este caso particular se utilizan las fórmulas de Pseudo primer orden, segundo orden, la ecuación de Elovich y la ecuación de Difusión intraparticular.

Tabla 2. Modelos Cinéticos de Adsorción.

Modelo Cinético	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g), K_1 es la constante de pseudo primer orden (min ⁻¹)
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	K_2 es la constante de pseudo segundo orden (g/mmol.min), q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g)
Ecuación de Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$	α es la constante de la ecuación de Elovich (mmol/gmin), β es el exponente en la ecuación de Elovich (g/mmol)

Fuente: Pérez et al. 2009; Foo and Hamed 2012; Muñoz J. 2007.

Según Pinzón y Vera (2009) la cinética de adsorción describe la velocidad de tratamiento del adsorbato lo cual, controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso. Además, la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas de bioadsorción depende de los mecanismos químicos que involucran las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con la pared celular del biosorbente. A continuación, se describen los modelos de adsorción propuestos por diferentes autores, con el fin de desarrollar biosorbentes a partir de residuos agroindustriales y verificar el comportamiento en cuanto a la remoción de Cu^{+2} .

5.3.8.1 Modelo de Primer Orden

Este modelo se ha aplicado a varios sistemas de adsorción, tales como cáscaras de papa, yuca, limón, naranja entre otros, para la remoción de contaminantes y metales pesados presentes en aguas con altas cargas de cobre, cromo, cadmio y aluminio. Así mismo, la expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden se basa en la suposición de que

a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Pinzón y Vera, 2001).

5.3.8.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden

Este modelo fue perfeccionado por Ho y McKay establecido en 1999, suponiendo que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, existen más investigaciones que han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados. (Ho y McKay, 1999).

5.3.8.3 Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Cheung, Porter y Mckay, 2001).

5.3.8.4 Modelo de Difusión Intraparticular

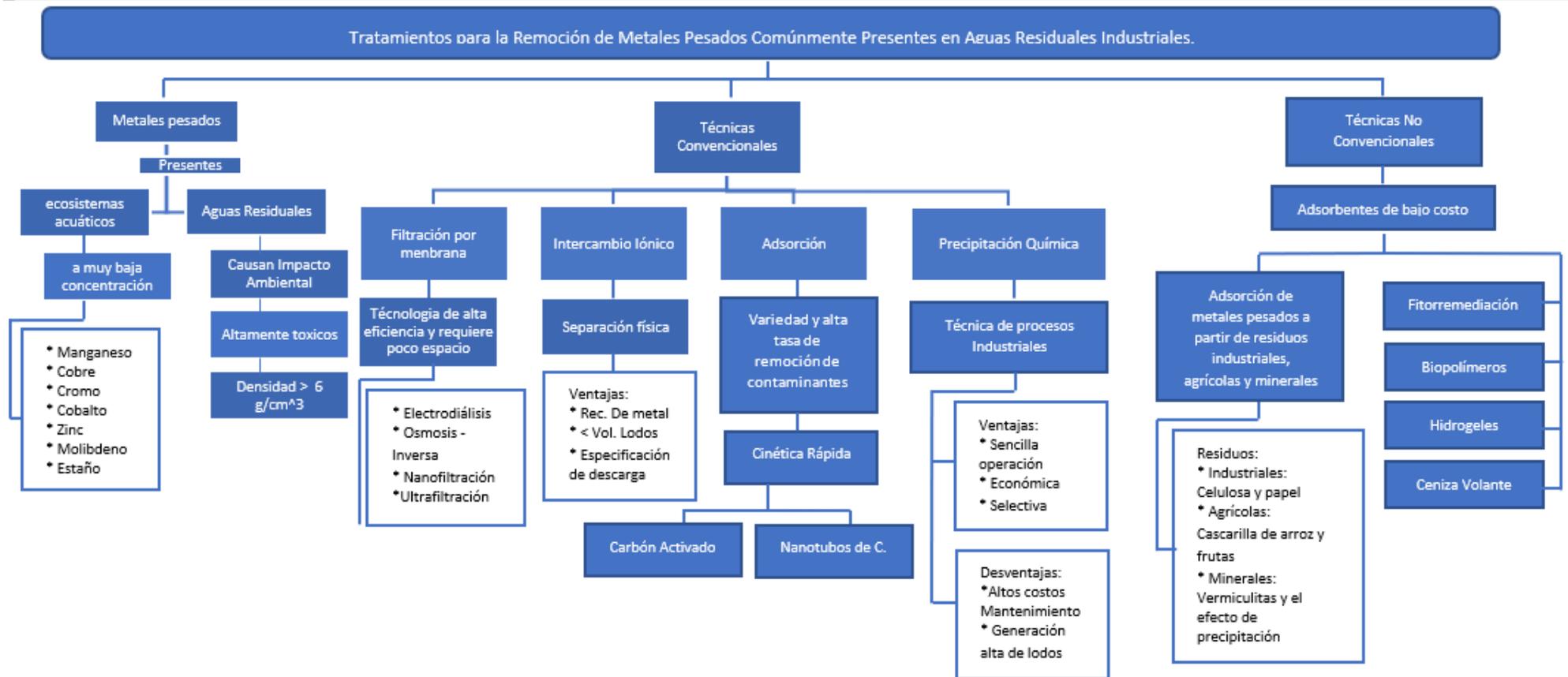
Los mecanismos de difusión intraparticular está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros adsorbentes de difusión,

lo cual se lleva a cabo del interior de las partículas y a su vez la estructura que compone el material sea porosa y homogénea. Así mismo, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración de soluto. La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular (Pinzón y Vera, 2009).

5.3.9 Tratamientos para la remoción de metales pesados en aguas residuales

Las aguas residuales industriales pueden contener diversos tipos de contaminantes, entre los cuales se destacan los metales pesados que pueden ser altamente tóxicos para la vida. Así mismo, en ecosistemas acuáticos se pueden encontrar en bajas concentraciones trazas de manganeso, cobre, cobalto, cromo, zinc, molibdeno y estaño. Por ese motivo existen diversos tipos de técnicas convencionales y no convencionales (Figura 10) para el tratamiento de metales pesados en aguas residuales.

Figura 10. Tratamientos para la remoción de metales pesados en aguas residuales.



Fuente: Propia

5.3.10 Cobre en aguas residuales

Las aguas residuales pueden presentar concentraciones de diferentes metales pesados como por ejemplo el cromo, cadmio, mercurio, plomo y cobre, todos son catalogados como sustancias contaminantes que deben considerarse dentro de los valores límites permisibles, así mismo, presentan efectos sobre el medio ambiente como mortandad de peces, envenenamiento de ganado y por consiguiente afectaciones sobre la salud humana (Simón, 2008). Por otra parte, los elementos metálicos están presentes en ecosistemas acuáticos a muy baja concentración y son denominados elementos trazas, sin embargo, la toxicidad de los metales pesados depende de su toxicidad en el medio por factores como la especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación (Domenech y Peral, 2008; Kumar et al., 2012).

Tabla 3. Actividades industriales generadoras de cobre.

SECTOR	SUB-SECTOR	ACTIVIDAD
		EXTRACCIÓN DE CARBÓN DE PIEDRA Y LIGNITO
ACTIVIDADES DE MINERÍA E HIDROCARBUROS	MINERÍA	EXTRACCIÓN DE MINERALES DE HIERRO
		EXTRACCIÓN DE ORO Y OTROS METALES PRECIOSOS

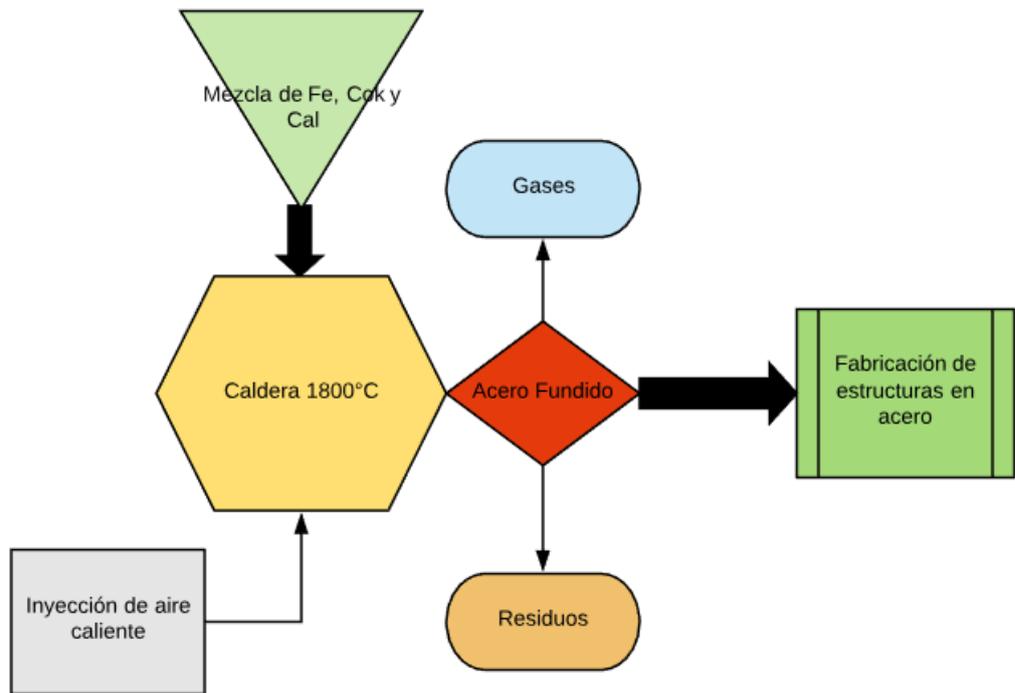
	EXTRACCIÓN DE MINERALES DE NÍQUEL Y OTROS MINERALES METALÍFEROS NO FERROSOS
	EXTRACCIÓN DE MINERALES DE OTRAS MINAS Y CANTERAS
HIDROCARBUROS	EXPLORACIÓN (UPSTREAM) PRODUCCIÓN (UPSTREAM) REFINO

Fuente: Propia a partir de la resolución 631 de 2015.

Según Caviedes et al. (2015) la contaminación cromo presenta síntomas de intoxicación típicos como dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vómito y carcinógeno, y las principales actividades industriales generadoras de metales pesados incluyendo el cobre son minería de metales ferrosos, metalúrgica, gestión de residuos, corrosión metálica, galvanoplastia, pinturas y pigmentos, electrónica y agricultura y ganadería. Por otra parte, la normativa colombiana estableció en la resolución 631 de 2015 los límites permisibles para diferentes sectores, como se aprecia en la Tabla 3.

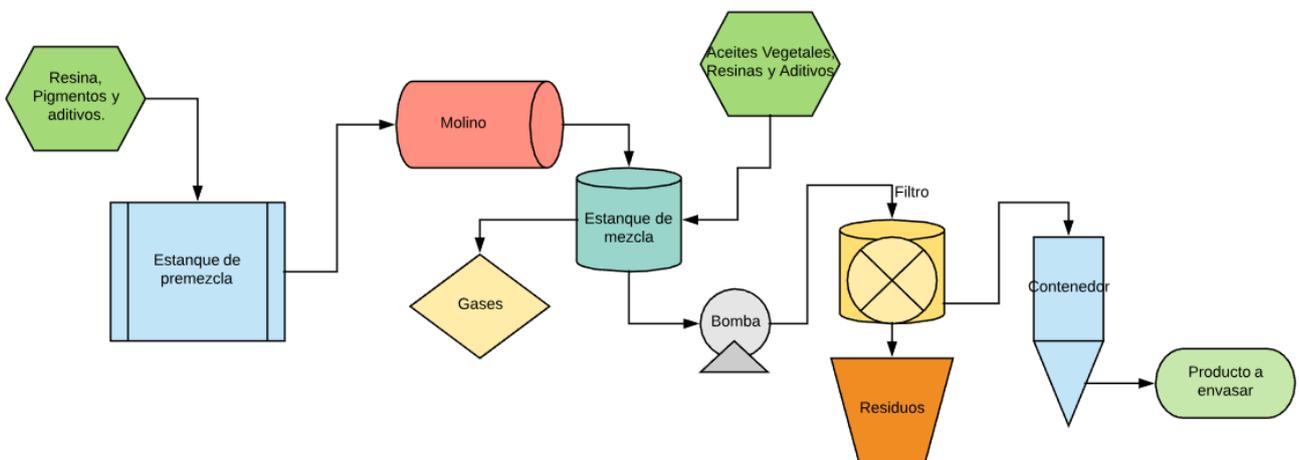
En los procesos de las industrias de fabricación de acero (Figura 11) y producción de pinturas a base de aceites (Figura 12) se utilizan diferentes materias primas, sin embargo, en ambas industrias en el proceso de producción se generan trazas de Cu^{+2} en los vertimientos.

Figura 11. Proceso de fabricación de acero



Fuente: Propia

Figura 12. Proceso de fabricación de pinturas a base de aceite

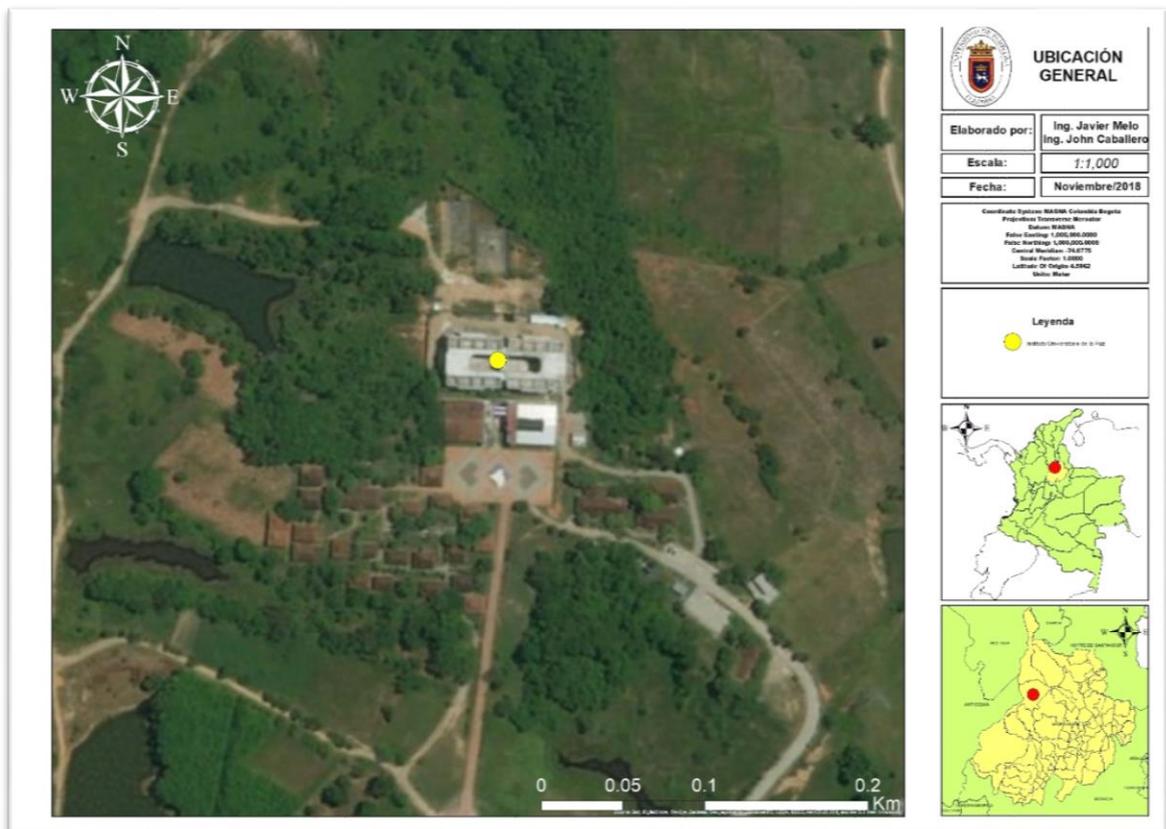


Fuente: Propia

5.4. Marco contextual

El proyecto se realizó en el Centro de Investigaciones Santa Lucía, kilómetro 14 vía Bucaramanga ubicado en la vereda el Zarzal, Barrancabermeja-Santander (Figura 13).

Figura 13. Ubicación del laboratorio donde se desarrollará el trabajo



Fuente: Autor en ArcGis.

La UNIPAZ se creó de acuerdo a la necesidad expresada por parte de una población social y económicamente menos favorecida, y la demanda con urgencia de la creación de una institución de educación superior pública para la formación profesional de los bachilleres egresados de las instituciones educativas existentes en la ciudad de Barrancabermeja, a través de

movimientos cívicos y sociales en la década de los años 80. Así mismo, por decreto ordenanza el 19 de abril de 1987 se crea el instituto universitario de la paz, en el que se otorgan facultades al gobernador para la creación de una Institución de Educación Superior en Barrancabermeja, previo estudio planeado y proyectado por la Secretaria de Educación Departamental. Entre los objetivos de creación de la institución en dicho decreto se encuentran la ampliación de oportunidades de ingreso a la Educación Superior de preferencia a las personas de escasos recursos económicos.

5.5 Marco legal

5.5.1 Nacional

En Colombia, la normativa referente al aprovechamiento de residuos agroindustriales en diferentes actividades no se encuentra estipulado, siendo este un problema, puesto que no se convierte en prioridad para las diferentes empresas en realizar el aprovechamiento y disminuir su impacto al medio ambiente, además de generar actividades económicas alternativas.

En cuanto al recurso hídrico, el MADS⁶⁴ en la resolución 0631 del 17 de marzo del 2015, establece los parámetros y valores máximos permisibles para los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y los sistemas de alcantarillado público, según esto en la Tabla 4 se observa los valores máximos permisibles para vertimientos de agua puntuales en aguas superficiales de los diferentes sectores establecidos en esta resolución. Considerando que el artículo 49 de la constitución política establece que el saneamiento ambiental es un servicio público a cargo del estado. Que en los artículos 79 y 80 de la constitución política establecen como obligación del estado, proteger la diversidad del ambiente, fomentar la educación ambiental,

⁶⁴ COLOMBIA. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible.

prevenir y controlar factores de deterioro ambiental, e imponer las sanciones en cuanto a su incumplimiento y exigir reparación a los daños causados.

Tabla 4. Valores límites máximos permisibles para cobre

SECTOR	SUB-SECTOR	ACTIVIDAD	VALOR LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE (mg/L)
Empresas prestadoras del servicio público de alcantarillado aguas residuales y no domesticas (ARND)	AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS (ARD), Y AGUAS RESIDUALES NO DOMÉSTICAS	CARGA MAYOR A 625,00 kg/día Y MENOR O IGUAL A 3.000,00 kg/día DBO5	1
		CARGA MAYOR A 3.000,00 kg/día DBO5	1
ACTIVIDADES DE MINERÍA E HIDROCARBUROS	MINERÍA	EXTRACCIÓN DE CARBÓN DE PIEDRA Y LIGNITO	1
		EXTRACCIÓN DE MINERALES DE HIERRO	1
		EXTRACCIÓN DE ORO Y OTROS METALES PRECIOSOS	1
		EXTRACCIÓN DE MINERALES DE NÍQUEL Y OTROS MINERALES METALÍFEROS NO FERROSOS	1
		EXTRACCIÓN DE MINERALES DE OTRAS MINAS Y CANTERAS	1
	HIDROCARBUROS	EXPLORACIÓN (UPSTREAM)	1
		PRODUCCIÓN (UPSTREAM)	1
		REFINO	1

Fuente: Propia a partir de la resolución 631 de 2015.

Por otra parte, el artículo 28 del decreto 3930 del 2010, modificado por el artículo 1 del decreto 4728 de 2010, corresponde al ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, fijar los parámetros y los valores permisibles que deberán cumplir los vertimientos puntuales a las aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público. En la Tabla 5 se observan los valores máximos permisibles en cuanto a los vertimientos puntuales de aguas residuales domésticas.

Tabla 5. Valores máximos permisibles en vertimientos puntuales de aguas residuales domésticas.

PARÁMETRO	UNIDADES	AGUAS RESIDUALES DOMESTICAS	AGUAS RESIDUALES DOMESTICAS DE LOS PRESTADORE DEL SERVICIO PÚBLICO.
METALES Y METALOÍDES			
Aluminio (Al)	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Cadmio (Cd)	mg/L	0.10	0.10
Cinc (Zn)	mg/L	3.00	3.00
Cobre (Cu)	mg/L	1.00	1.00
Cromo (Cr)	mg/L	0.50	0.50
Hiero (Fe)	mg/L	Análisis y reporte	Análisis y reporte
Mercurio (Hg)	mg/L	0.02	0.02
Níquel (Ni)	mg/L	0.50	0.50
Plata (Ag)	mg/L	-	Análisis y Reporte
Plomo (Pb)	mg/L	0.50	0.50

Fuente: Autor.

5.5.2 Internacional

A nivel internacional, en Argentina⁶⁵ sancionaron la ley 25612 en relación con los residuos industriales aprobando el programa de Gestión Integral de Residuos Industriales y las Actividades de Servicios. Además, se entiende por procesos industriales a toda actividad, procedimiento, desarrollo u operación de conservación, reparación o transformación en su forma, esencia, calidad o cantidad de materia prima o material para la obtención de un producto; y se entiende por residuo industrial a cualquier elemento, sustancia en estado sólido, líquido o gaseoso, obtenido como resultado de las actividades industriales o por estar relacionado directa o indirectamente con dicha actividad, incluyendo las emergencias que se puedan presentar con las sustancias, siendo responsable las entidades ya sean generadores, productores o poseedores; entendiéndose que deba darle el manejo adecuado a los residuos que se obtengan después de realizada la actividad. Cabe mencionar que los objetivos principales de la ley son garantizar la preservación del medio ambiente, la protección de los recursos naturales, la calidad de vida de la población la conservación de la biodiversidad y el equilibrio de los ecosistemas, así como, minimizar los principales riesgos potenciales de los residuos en todas las etapas de gestión, reducir la cantidad de los residuos que se generan, promover la utilización y/o transferencias de

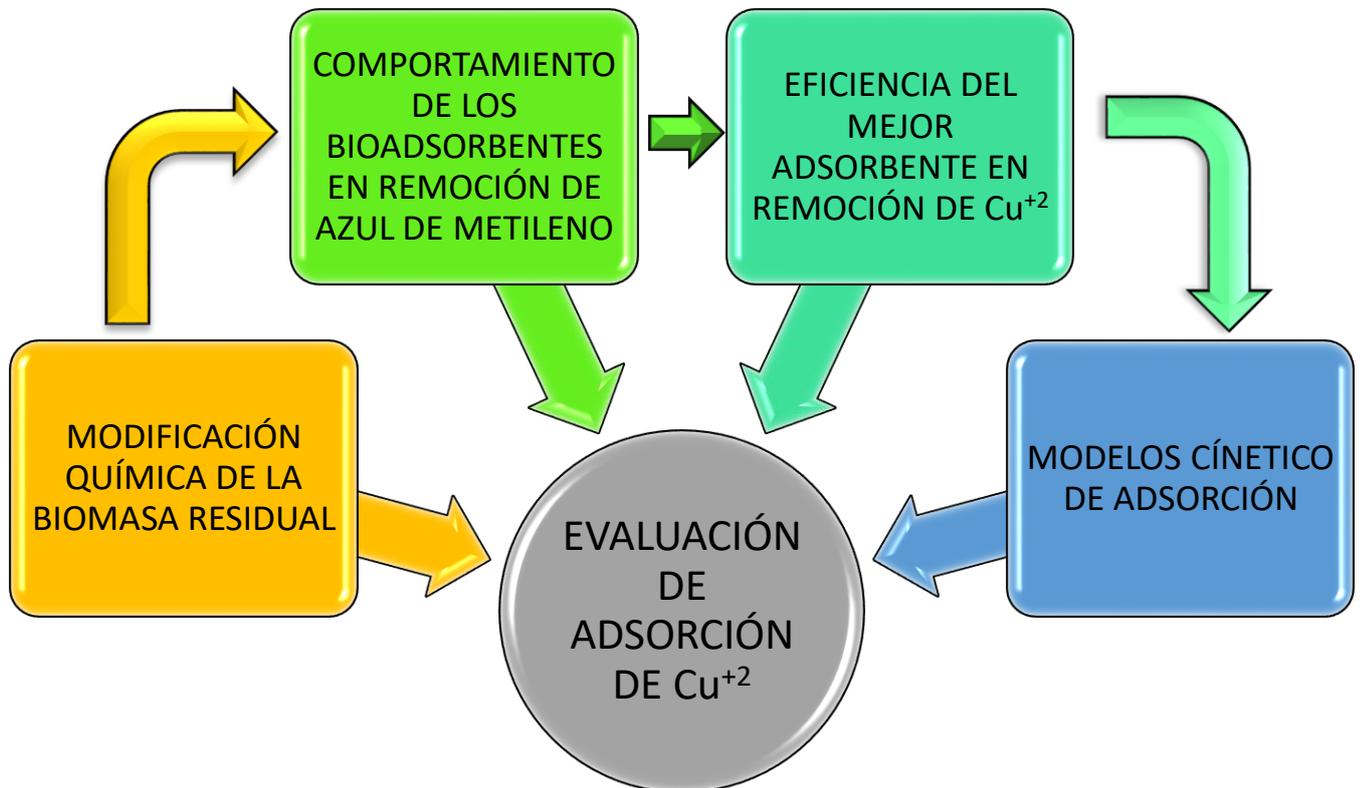
⁶⁵ ARGENTINA. Senado y Cámara de Diputados.

tecnologías limpias para la preservación ambiental y desarrollo sustentable;
promover la cesación de los vertidos riesgosos para el ambiente.

6. DISEÑO METODOLÓGICO

La investigación se desarrolló en cuatro etapas para evaluar la adsorción de Cu^{+2} y azul de metileno con biosorbentes de bajo costo obtenidos a partir de biomasa residual proveniente de la agroindustria de los cítricos. En la Figura 14 se presenta la estructura metodológica establecida.

Figura 14. Diseño metodológico.

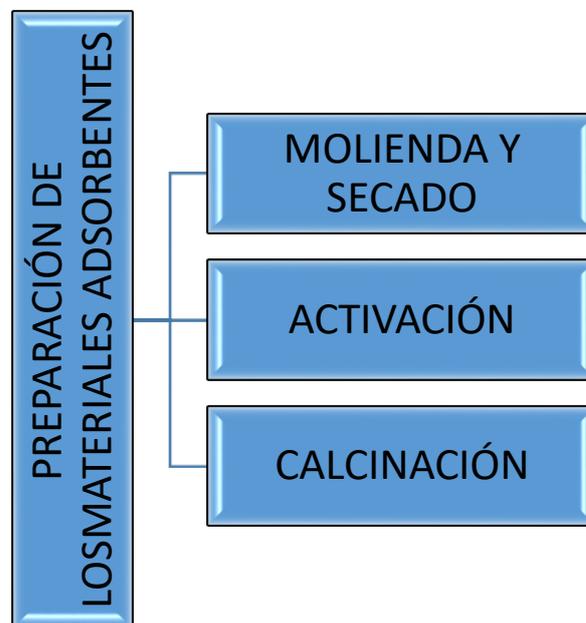


Fuente: Autor.

6.1. Preparación de los materiales adsorbentes.

En la Figura 15 se observa la metodología utilizada para la preparación de materiales adsorbentes, la cual se basó en tres etapas, molienda y secado, activación y calcinación. Se utilizaron biomasa residual de mandarina, limón pajarita y naranja., los cuales se pelaron manualmente utilizando cuchillos de acero inoxidable y fueron adquiridas en un supermercado local en Barrancabermeja, Santander.

Figura 15. Elaboración de materiales adsorbentes.



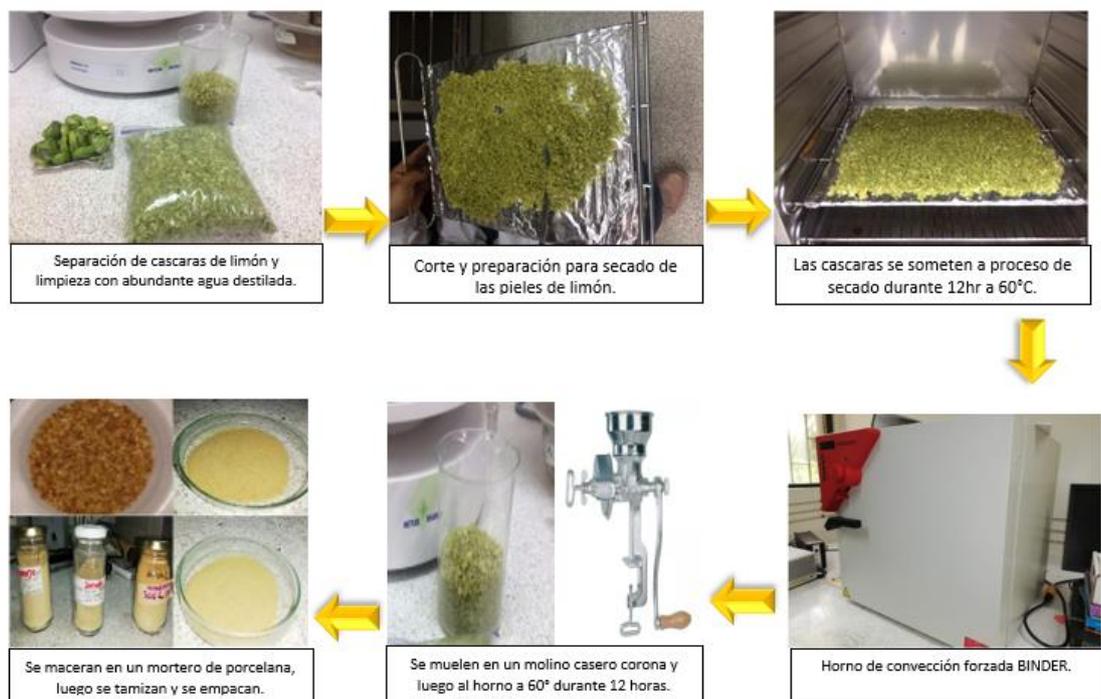
Fuente: Autor.

6.1.1 Molienda y secado.

Las cáscaras se secaron a 60 °C durante 12 horas en un horno de secado por convección forzada (BINDER) y posteriormente fueron molidas una sola vez en un molino casero (CORONA). Luego, el material resultante de la molienda se secó nuevamente a 60 °C durante 12 h y se maceró en un mortero de

porcelana. Finalmente, los residuos molidos, secos y macerados se pasaron por un tamiz con tamaño de poro promedio de 160 μm y se empacaron en bolsas plásticas (ZIPLOC). En adelante las muestras rotuladas como: limón, naranja y mandarina, harán referencia al polvo seco proveniente de las cáscaras de estas frutas. En la Figura 16 se observa el proceso de molienda y secado de las cáscaras de los residuos agroindustriales.

Figura 16. Proceso de preparación de residuos.



Fuente: Autor.

6.1.2 Activación.

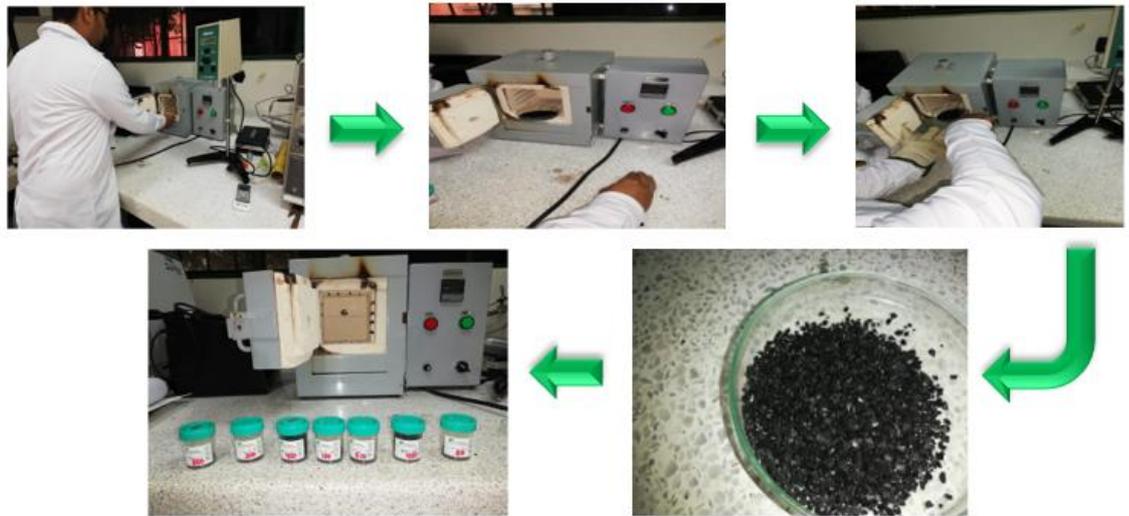
Las muestras de limón, naranja y mandarina fueron activadas mediante mezclado con una solución de ácido cítrico 1 M en relación másica 2:1. El proceso de mezclado tuvo una duración de 10 min aproximadamente y se realizó a 80 °C con ayuda de una plancha de agitación y calentamiento. Transcurrido el tiempo del tratamiento, los materiales se retiraron de la

solución, se secaron a 80 °C. Posteriormente, se lavaron con abundante agua con el fin de retirar el excedo de ácido cítrico. Las muestras obtenidas en este proceso recibieron el nombre de Limón (act), Naranja (act) y Mandarina (act).

6.1.3 Calcinación.

Las muestras de limón, naranja y mandarina fueron carbonizadas a 500 °C durante 2 h en una mufla bajo una atmósfera de N₂. La rampa de temperatura programada para este proceso inició a temperatura ambiente y se incrementó hasta 120 °C a una tasa de 10 °C/min y se mantuvo a estas condiciones durante 2 h para propiciar el adecuado secado de la muestra. Tras finalizar esta etapa, la temperatura continuó incrementándose hasta la temperatura de calcinación a una tasa de 5 °C/min (Figura 17). Tras el proceso de carbonización, los carbones fueron mezclados con una solución de ácido cítrico 1 M en relación másica 2:1 durante 10 min aproximadamente y se realizó a 80 °C con ayuda de una plancha de agitación y calentamiento. Posteriormente, los carbones se retiraron de la mezcla y se trataron térmicamente a 800 °C durante 4 h. En este caso el calentamiento se realizó desde la temperatura ambiente a una tasa de 5 °C/min. Las muestras obtenidas en este proceso recibieron el nombre de Limón (act), Naranja (act) y Mandarina (act).

Figura 17. Calcinación de materiales.

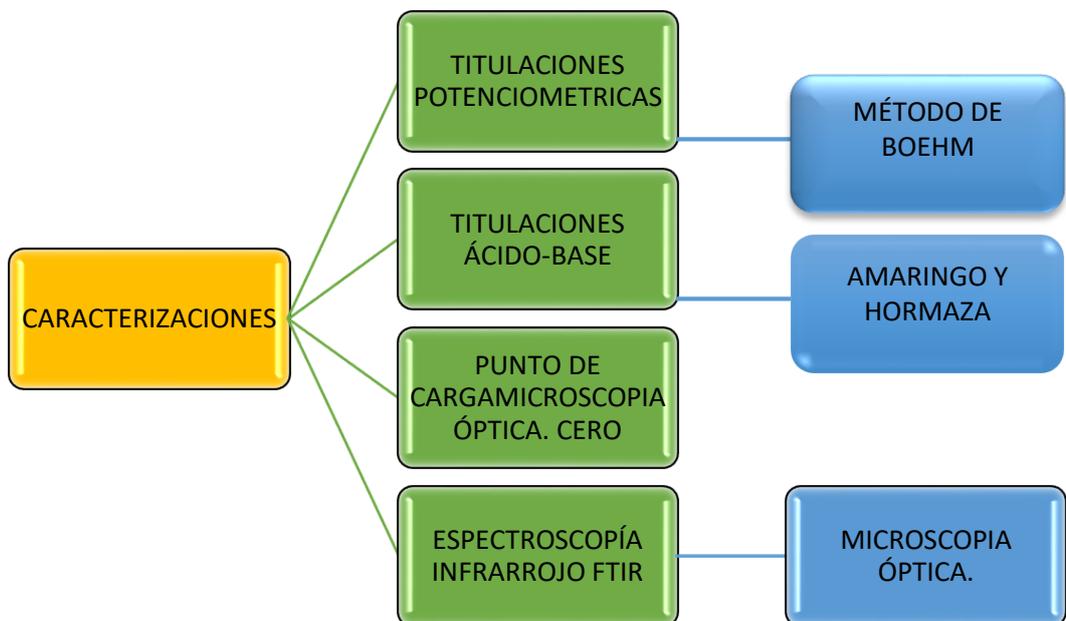


Fuente: Autor.

6.2. Caracterizaciones de los materiales adsorbentes.

Los materiales adsorbentes preparados se caracterizaron por técnicas de análisis fisicoquímico y morfológico (Figura 18).

Figura 18. Características Físicoquímicas.



Fuente: Autor.

6.2.1 Titulaciones potenciométricas.

Las muestras se pesaron aproximadamente de 0,1 g de material adsorbente y se suspendieron en 50mL de una solución 0,01M de NaNO_3 la cual se mantuvo en agitación durante 24 horas en frascos herméticamente cerrados. La titulación se llevó a cabo utilizando una bureta de vidrio por adición de volúmenes fijos de 0,5 mL de titulante, con agitación constante. Inicialmente se titularon con HCl 0,1 M desde el pH inicial de la muestra hasta un pH cercano a 2,0 y luego se tituló la misma solución con NaOH 0,1 M hasta un pH cercano a 12.

6.2.2. Titulaciones ácido-base.

Estas titulaciones se realizaron de acuerdo con el método de Boehm con el fin de determinar la naturaleza de los grupos superficiales presentes en los adsorbentes. Se pesaron aproximadamente 0.5 g del material adsorbente y se suspendieron en 50mL de NaOH, Na_2CO_3 o NaHCO_3 de concentración 0,05N, y en 50mL de HCl 0.05N para determinar basicidad total. La suspensión se mantuvo bajo agitación por 24 horas con el fin de promover la adsorción de las especies en la superficie de los adsorbentes. Posteriormente, las bases y el ácido remanentes fueron titulados con HCl y NaOH a 0,05 M, respectivamente.

6.2.3 Punto de carga cero.

El punto de carga cero se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito por Amaringo y Hormaza⁶⁶. Para esto se tomaron 50 mL de agua destilada en erlenmeyers de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades utilizando pH-metro (Thermo Fisher), adicionando las cantidades adecuadas de HCl 0.1 M (Merck, analítico) y NaOH 0.1 M (Merck, analítico). A estas soluciones se añadió 0.5 g de muestra del material adsorbente y transcurridas 48 horas bajo agitación y a temperatura ambiente se procedió a medir el valor del pH final. El PZC correspondió al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.

6.2.4 Espectroscopía Infrarrojo (FTIR).

Los materiales fueron analizados por FTIR utilizando un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo IR Affinity-1, mediante la técnica del pastillaje KBr. Previo al análisis, los materiales fueron secados durante 12 h a 80 °C en un horno de secado por convección forzada (BINDER). Luego, estos se mezclaron con KBr en una concentración del 1% p/p y se maceraron en un mortero de ágata. Posteriormente la mezcla se depositó en una prensa mecánica y se sometió a presión manual hasta obtener una pastilla la cual fue introducida al espectrofotómetro. Los resultados de la prueba se analizaron por el software IR-AFFINITY.

⁶⁶ AMARINGO, Fredy y HORMAZA, Angelina. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. Revista de Investigación Agraria y Ambiental. vol. 4, no. 2, p. 27-36.

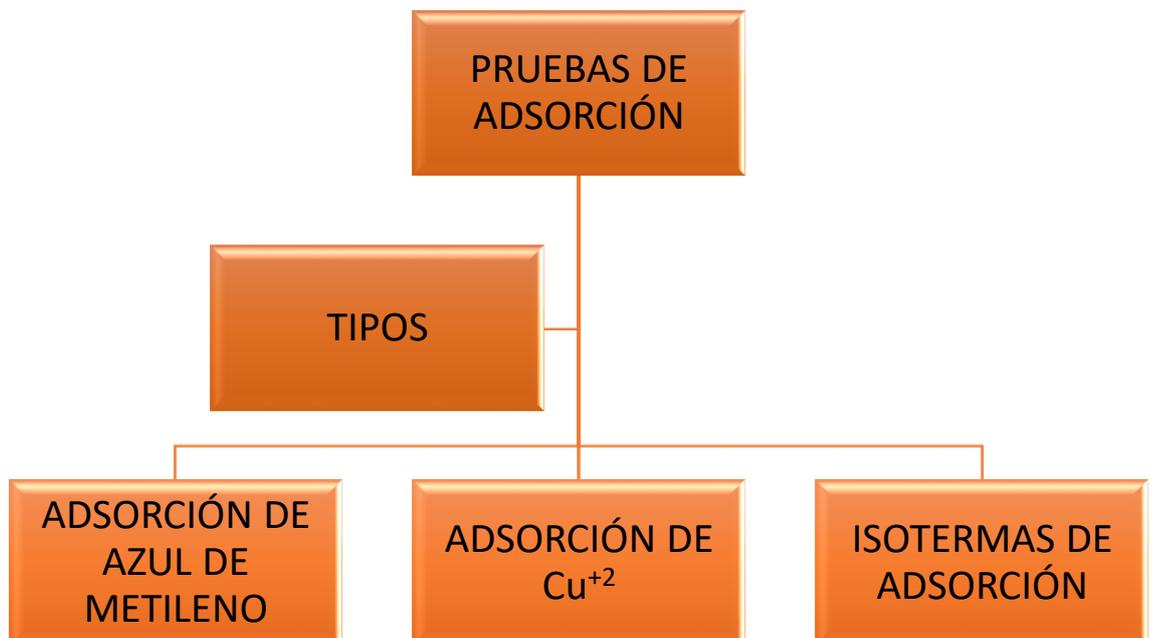
6.2.5 Microscopía óptica.

Los materiales fueron micrografados utilizando un microscopio óptico (40x - 1000x Led Control De Intensidad 110v L03). El área de superficie fue determinada mediante el análisis de las micrografías utilizando en software libre imageJ. El diámetro promedio de partícula se determinó mediante el análisis de la longitud más larga y más corta de la partícula, de acuerdo con la micrografía.

6.3 Pruebas de adsorción.

Las pruebas de adsorción se realizaron para determinar el comportamiento de los materiales adsorbentes en soluciones que contenían azul de metileno y Cu^{+2} , determinando la capacidad de absorción de los residuos cítricos (Figura 19).

Figura 19. Metodología de pruebas de Adsorción.



Fuente: Autor.

6.3.1 Pruebas de adsorción de azul de metileno.

Como indicador de contaminación orgánica se utilizará azul de metileno (Merck, analítico). Los adsorbentes serán suspendidos al 10 % p/p en agua contaminada artificialmente con azul de metileno a 50 ppm y serán mantenidos bajo agitación durante 3 h. Cada 30 min se tomará una muestra de la solución. Las muestras de soluciones serán analizadas por espectrofotometría UV-Vis utilizando un espectrofotómetro (Thermo Fisher, modelo Genesys) a una longitud de onda de 665 nm. Se realizará una curva de calibración utilizando soluciones del colorante a 200, 100, 50, 30 y 10 ppm. El rendimiento de adsorción será determinado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec (1)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial (mg/L) y C_{eq} es la concentración en equilibrio (mg/L) del colorante.

6.3.2 Pruebas de adsorción de Cu^{+2} .

Las pruebas de adsorción de Cu^{+2} se realizaron únicamente con cáscaras de mandarina antes y después de ser activadas. Se llevaron a cabo una serie de experimentos por lotes para estudiar el mecanismo de adsorción, las isotermas de adsorción y la cinética. Se preparó una solución madre (1,0 g/l) de Cu^{+2} disolviendo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua doblemente destilada y luego se diluyó a las concentraciones deseadas para los experimentos. Se usó una solución de 100 mmol/l de ácido acético con el propósito de tamponar. El pH de la solución experimental se ajustó mediante la adición de HCl o NaOH.

6.3.3 Isotermas de adsorción.

Los experimentos de adsorción por lotes se realizaron usando matraces cónicos de 50 ml taponados a temperatura ambiente (25 °C). Se añadieron cincuenta mg de adsorbente a cada matraz que consistía en 10 ml de solución de iones de cobre de diversas concentraciones iniciales. Todos los matraces se agitaron a 120 rpm en un agitador termostatzado durante 1,5 h. Después de la decantación y la filtración, la concentración de iones metálicos en la solución de filtrado se analizó usando el espectrofotómetro de adsorción atómica Agilent modelo 3510. La cantidad de q_e adsorbido de metal (mg / g) se determinó usando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ec (2)}$$

Donde C_0 y C_e representan las concentraciones iniciales y de equilibrio de iones metálicos (mg/L), respectivamente; V es el volumen de la solución de ion metálico (ml) y m es la cantidad de adsorbente (mg).

6.4 Modelo cinético.

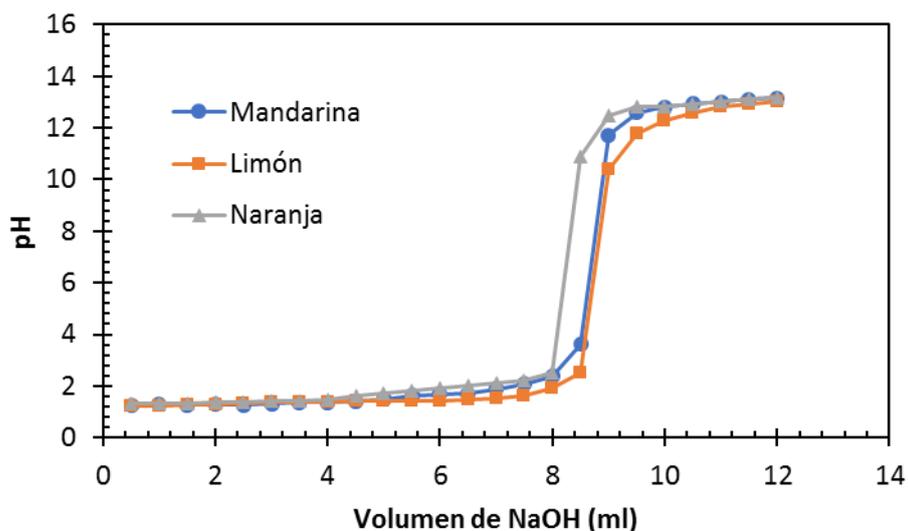
Los experimentos cinéticos se llevaron a cabo en un matraz cónico con tapón de 250 ml a temperatura ambiente (25 °C). El experimento se realizó con una solución de iones de cobre de 100 ml a la concentración inicial de metal de 50 mg/l y una relación sólida/líquido de 5 g/l. La mezcla se agitó continuamente y se tomaron muestras a intervalos de tiempo predeterminados de la mezcla y se filtraron inmediatamente. La solución de filtrado se analizó para determinar la concentración residual de iones metálicos.

7. RESULTADOS

7.1 Análisis de los grupos químicos superficiales de los adsorbentes.

En las Figuras 20 y 21 se presentan los resultados de las valoraciones potenciométricas de los materiales adsorbentes con HCl y NaOH, respectivamente, para la determinación de acidez y basicidad total. En este tipo de valoración se determina el punto de cambio abrupto del pH al incrementar el volumen de titulante; en la Figura 20 se encuentra dicho punto entre 8 y 9 ml de HCl. En esta figura se observa que el comportamiento de la acidez de los materiales se puede comparar así: Naranja<Mandarina<Limón. No obstante, las diferencias no son tan significativas. Según Bhatnagar et al.⁶⁷ la acidez de los materiales está directamente asociada con su capacidad de remoción de contaminantes.

Figura 20. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con HCl.

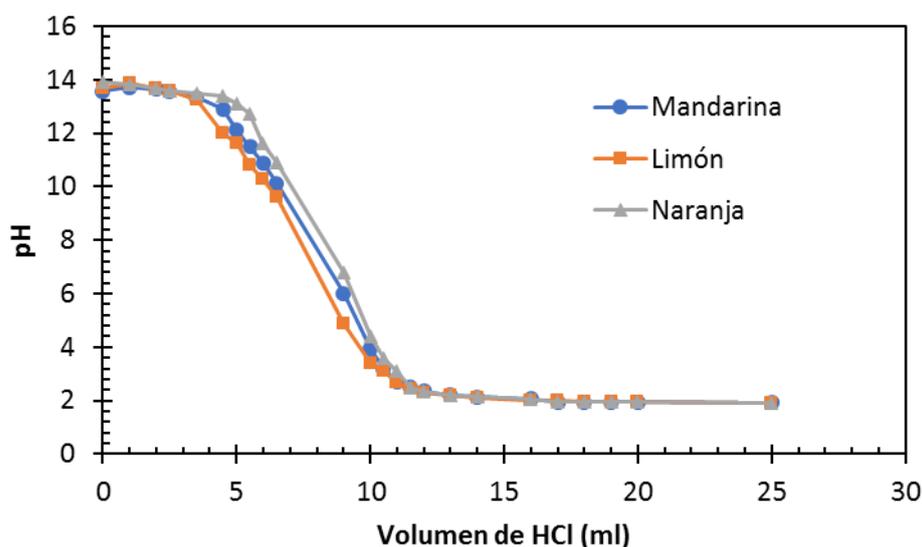


Fuente: El autor

⁶⁷ BHATNAGAR and SILLANPAA. Op. cit., p. 277-296.

En la Figura 18 se observa que el comportamiento de la basicidad presenta la siguiente relación: Limón<Mandarina<Naranja. Estos resultados son inversos a los presentados en la Figura 21, por lo que se puede inferir que a mayor acidez de los materiales se presenta menor basicidad. Estos resultados son coherentes con los presentados por Romero et al.⁶⁸ para este tipo de adsorbentes, no obstante, no es una regla general. De acuerdo con estos autores, la densidad de grupos superficiales es importante en el proceso de adsorción puesto que permite generar una mayor cantidad de sitios disponibles para el adsorbato.

Figura 21. Valoración potenciométrica de los adsorbentes con NaOH



Fuente: El autor

En la Tabla 6 se presenta la concentración de los grupos superficiales ácidos y básicos de los materiales adsorbentes obtenidos durante la valoración

⁶⁸ ROMERO et al. Adsorbentes funcionalizados preparados a partir de cáscaras de fruta: estudios de equilibrio, cinéticos y termodinámicos para la adsorción de cobre en solución acuosa. En: Diario de producción más limpia 2017. Vol. 162, p. 195-204.

acido-base. En general se observa que todas las muestras de adsorbentes tienen una acidez considerablemente superior a la basicidad. Al analizar el comportamiento de los materiales respecto a los grupos carboxílicos se observa que el tratamiento de activación promovió un incremento de estos grupos mientras que la carbonización los disminuyó. Estos resultados obedecen a que durante la activación se agregaron ácidos carboxílicos provenientes del ácido cítrico, tal como lo reportaron Wartelle y Marshall⁶⁹, mientras que durante la activación una buena parte de estos fueron transformados en la estructura carbonosa asociada al grafeno principalmente⁷⁰.

Tabla 6. Concentración de los grupos ácidos y básicos superficiales de los materiales adsorbentes

Muestra	Concentración de grupos superficiales (mmol/g)				
	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Ácidos totales	Básicos totales
Limón	1,975	0,196	0,096	2,267	0,564
Naranjas	1,872	0,166	0,074	2,112	0,624
Mandarina	2,015	0,123	0,07	2,208	0,592
Limón(act)	3,235	0,096	0,065	3,396	0,446
Naranja(act)	3,352	0,086	0,075	3,493	0,438
Mandarina(act)	3,289	0,077	0,069	3,435	0,474
C_Limón	0,256	3,332	4,236	7,824	0,263
C_Naranja	0,269	3,546	3,998	7,813	0,336
C_Mandarina	0,276	3,446	4,223	7,945	0,297

Fuente: El autor

⁶⁹ WARTELLE, L. y MARSHALL, W. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. En: *Advances in Environmental Research*. 2000. Vol. 4, no. 1, p. 1-7.

⁷⁰ HANSEMIAN, Saeedeh; SALARI, Khatereh and ATASHI, Zahra. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. En: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, no. 4, p. 1892-1900.

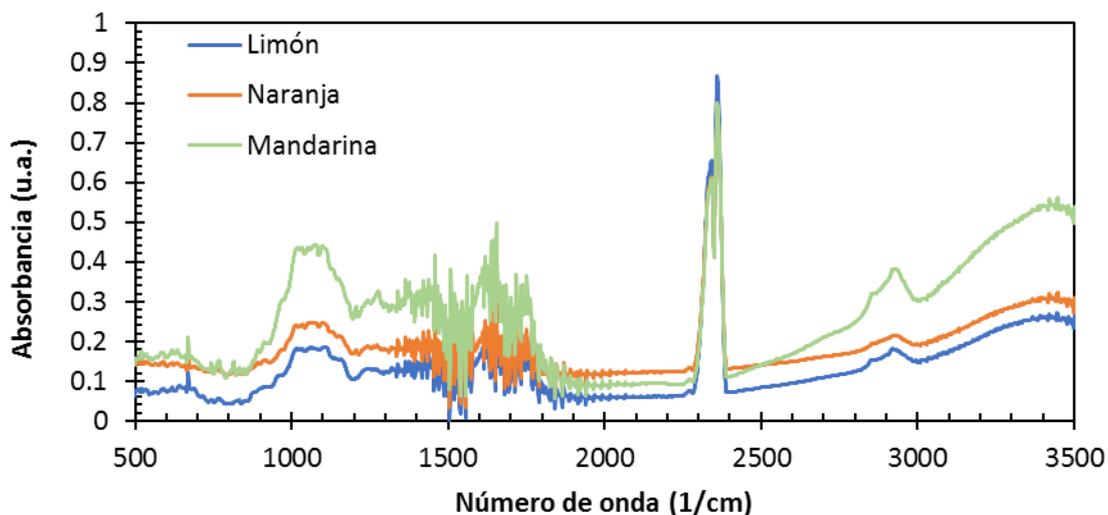
Al analizar los grupos Lactónicos mostrados en la Tabla 6, se observa un comportamiento totalmente opuesto, ya que la activación los disminuye mientras que la carbonización los aumenta. Esta tendencia es similar a la observada para los grupos fenólicos. La dinámica de estos resultados obedece al aumento en la densidad de grupos carboxílicos tras la activación, cuyo valor nominal hace que disminuyan los demás grupos. Así mismo, es posible que el ácido cítrico se haya adsorbido sobre grupos lactónicos y fenólicos. En el caso de los carbones, es claro que durante la activación la densidad de estos grupos se incrementó considerablemente. Esto también fue observado por Hansemian, Salari y Atashi⁷¹. De acuerdo con diferentes autores esta distribución de especies es conveniente de cara al proceso de adsorción, ya que los grupos ácidos son los responsables de atrapar las moléculas que se pretenden remover del medio acuoso, siendo de mayor fortaleza los carboxílicos.

En la Figura 22 se presenta el análisis FTIR de los materiales adsorbentes. Se observan una banda entre 900 y 1200 cm^{-1} asociada a enlaces -C-O presentes primordialmente en alcoholes y ácidos carboxílicos; picos en la región entre 1400 y 1800 cm^{-1} asociados a grupos -C=C proveniente de la unión carbono-carbono de los anillos aromáticos, un pico pronunciado a 2340 cm^{-1} relacionados con grupos -C-OH provenientes de agua adsorbida o a alcoholes, dos picos en las cercanías a los 3000 cm^{-1} asociados a enlaces -

⁷¹ Ibid., p. 1895.

C-H presentes en grupos alifáticos y una banda entre 3100 y 3600 cm^{-1} vinculada a grupos –OH provenientes de agua adsorbida o a grupos alcohol⁷².

Figura 22. Espectros FTIR de las muestras de cáscaras de limón, naranja y mandarina.



Fuente: El autor

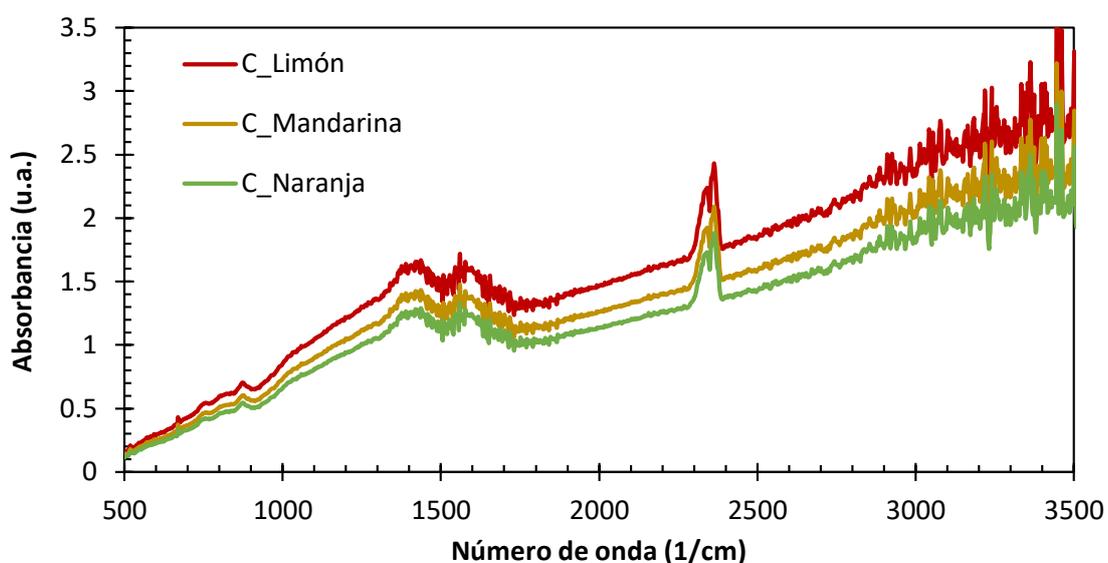
Los enlaces observados pueden estar relacionados con los grupos ácidos de los materiales, tanto como a otras especies procedentes de unidades de carbohidratos. Al comparar los resultados del análisis infrarrojo con los obtenidos en las pruebas de acidez se puede afirmar que los enlaces –C-O están asociados con los carbonilos presentes en los grupos lactones, mientras que los grupos –C-OH pueden estar relacionados con los carboxilos y fenoles.

En la Figura 23 se presenta el espectro FTIR de las muestras de carbones activados obtenidos. Se observan picos en cercanías de 1500 y 2300 cm^{-1}

⁷² AMERKHANOVA, Shamshiya; RUSTAM, shlyapov and AITOLKYN, Uali. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol. 532, p. 36-40.

asociados a grupos -C=C típicos de la estructura del grafito y a grupos -C-OH provenientes de agua adsorbida, respectivamente. La ausencia de más picos identifica la estructura de un carbón. Así mismo, Amerkhanova, Rustam y Aitolkyn⁷³, tanto los grupos -C=C como los grupos -C-H corresponden a una estructura típica de grafeno, principal componente del carbón. Los enlaces -C-OH corresponden a los grupos fenoles y carboxílicos encontrados en el análisis de acidez.

Figura 23. Espectros FTIR de las muestras de carbón.



Fuente: El autor

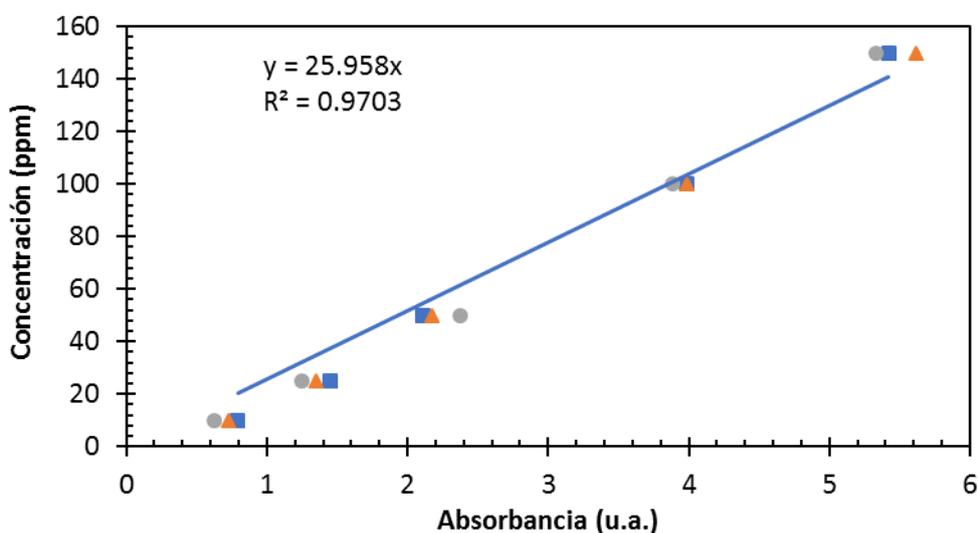
7.2 Análisis de la adsorción del colorante azul de metileno

En la Figura 24 se muestra la curva de calibración del UV-Vis para el colorante azul de metileno utilizando tres réplicas en cada punto. Se observa que los

⁷³ Ibid., p. 38.

resultados tuvieron un ajuste lineal con un valor de R^2 de 0,9703, indicando que el ajuste de la curva es relativamente adecuado.

Figura 24. Curva de calibración del UV-Vis para el colorante azul de metileno. En cada punto de la calibración se realizó la lectura de 3 réplicas.

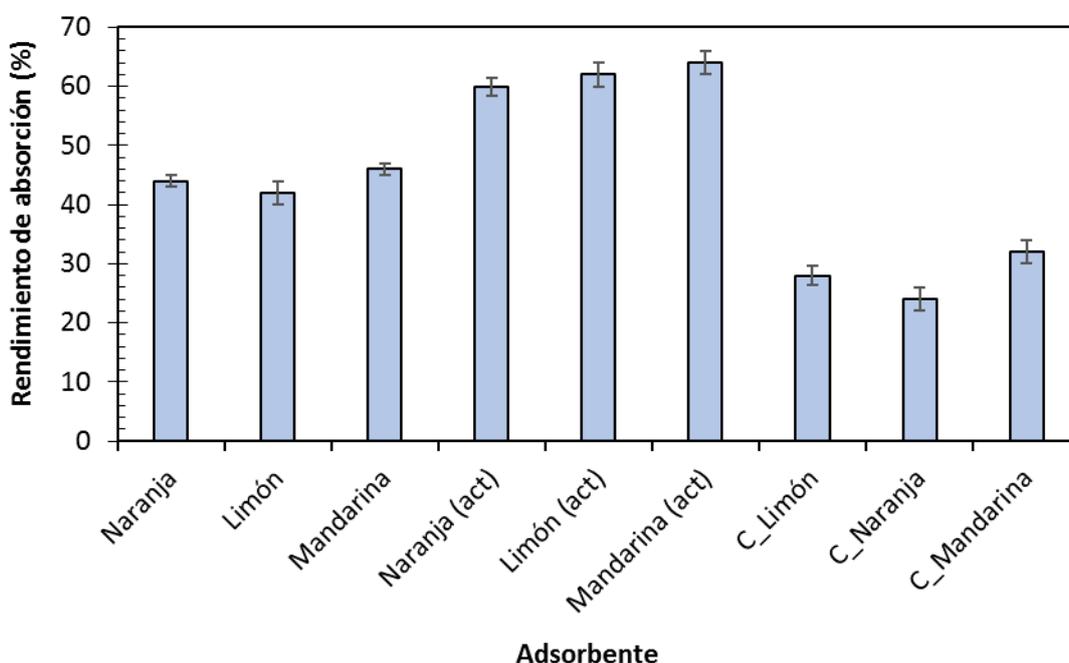


Fuente: El autor

En la Figura 25 se presentan los resultados del rendimiento de adsorción de azul de metileno. Se observa en general que todos los materiales testeados tienen habilidad para remover el colorante. No obstante, los activados alcanzan remociones superiores al 60 %, los residuos sin tratar alcanzan rendimientos entre 40 y 50 %, mientras que los carbones activados solo alcanzan rendimientos hasta del 33 %. Esta diferencia se puede atribuir a la presencia de grupos carboxílicos, puesto que tienen una relación directa en las tasas de adsorción. Tal es el caso de los carbones, que presentaron una baja cantidad de estas especies en comparación con los demás materiales.

Al comparar los resultados de adsorción con el análisis FTIR se puede evidenciar que la presencia de grupos oxigenados $-C-O$ promueven la adsorción. De acuerdo con diferentes autores, esto ocurre debido a que los grupos $-C-O$ tienen una mayor polaridad y por ende mayor atracción⁷⁴. De hecho, el espectro FTIR de la mandarina evidencia una mayor intensidad de dichos grupos, lo que es coherente porque también representa mayor adsorción en todos los casos.

Figura 25. Rendimiento de adsorción de azul de metileno



Fuente: El autor

Es importante resaltar la sobresaliente eficiencia en procesos de adsorción que exhibieron los materiales activados sin calcinación (Limón (act), Mandarina (act) y Naranja (act)) procedentes de las cáscaras de cítricos,

⁷⁴ Ibid., p. 38.

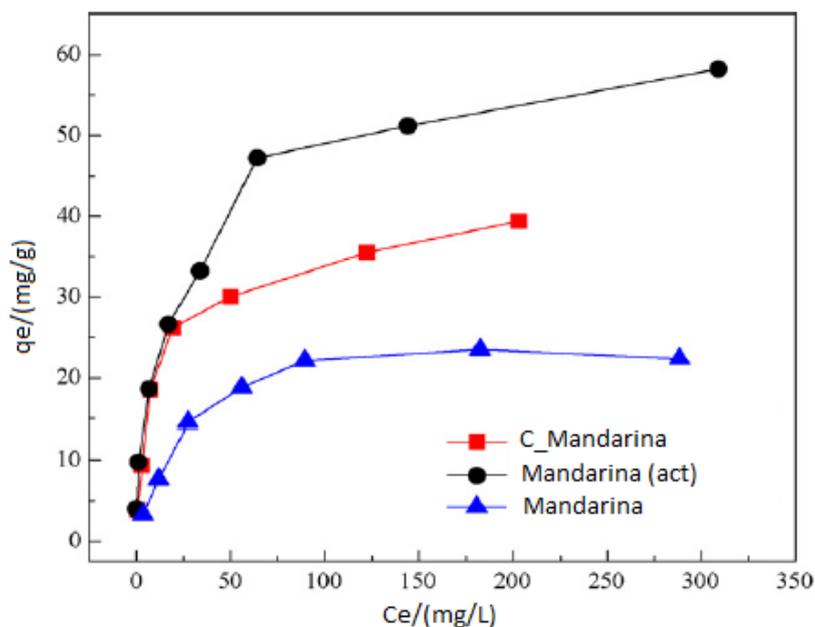
puesto que su método de obtención fue sustancialmente sencillo y de bajo costo. Teniendo en cuenta esto, se vislumbra la posibilidad de usar estos materiales en procesos de remoción a gran escala de manera que contribuyan en la solución de la creciente problemática asociada a la emisión de residuos tóxicos que contaminan el agua.

7.3 Análisis de la adsorción del Cu^{+2}

7.3.1 Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son requisitos básicos para el diseño de sistemas de adsorción. Estos datos proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente o la cantidad requerida para eliminar una unidad de masa de contaminante bajo las condiciones del sistema. Mandarina, Mandarina(act) y C_Mandarina se usaron como adsorbentes para determinar la capacidad de adsorción en Cu^{+2} , debido a que presentaron los mejores resultados de adsorción de azul de metileno. Los experimentos de isotermas de adsorción de equilibrio se realizaron representando iones metálicos adsorbidos (q_e) frente a la concentración de equilibrio de iones de cobre (C_e) en solución (Figura 26). Aparentemente, la capacidad de adsorción de Mandarina(act) y C_Mandarina es mucho mayor que la de Mandarina, lo que indica la efectividad de la modificación química.

Figura 26. Isotermas de adsorción de Cu²⁺.



Fuente: El autor

Adicionalmente los datos de equilibrio de las adsorciones con Mandarinina(act) y C_Mandarina se evaluaron utilizando cuatro ecuaciones de isotermas propuestas por Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich^{75,76}. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y las isotermas modeladas se representan en la Figura 27.

⁷⁵ DANG, V. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. En: *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100, no. 1, p. 211–219.

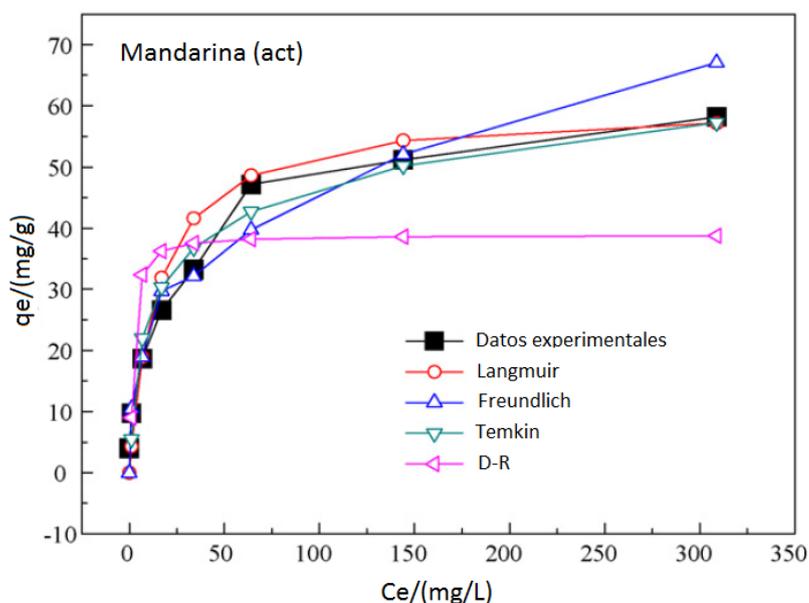
⁷⁶ SENGIL, A. and OZACAR, M. Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. En: *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 166, no. 2-3, p. 1488–1494.

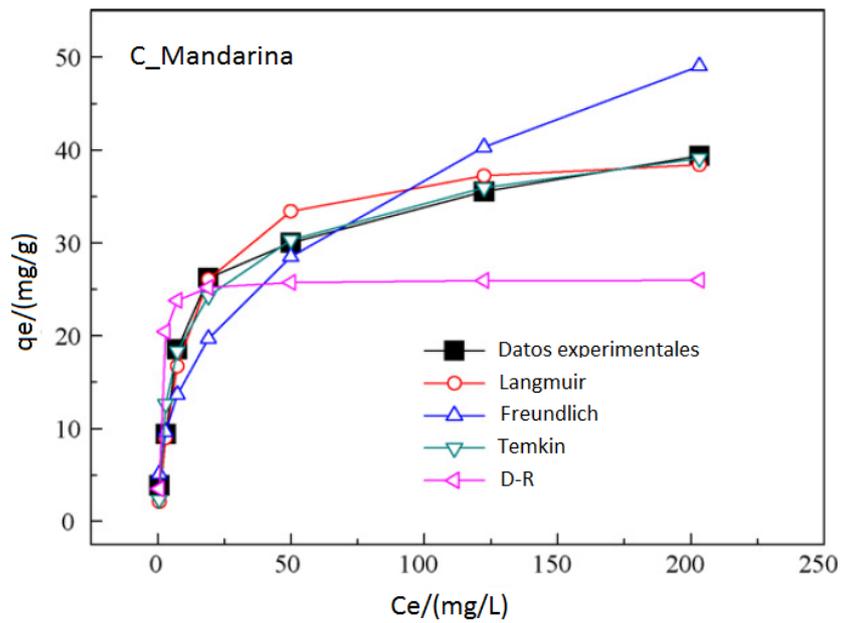
Tabla 7. Parámetros obtenidos al ajustar los modelos propuestos por Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich a los datos teóricos.

Adsorbente	Modelo de Langmuir		
	Q_L (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Mandarina (act)	58,96	0,066	0,993
C_Mandarina	41,02	0,094	0,997
	Modelo de Freundlich		
	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	n	R^2
Mandarina (act)	9,899	2,996	0,964
C_Mandarina	6,285	2,875	0,931
	Modelo de Temkin		
	B	A (L/g)	R^2
Mandarina (act)	269,72	1,576	0,961
C_Mandarina	395,21	2,506	0,986
	Dubinin-Radushkevich model		
	Q_m (mg/g)	B (mmol ² /J ²)	R^2
Mandarina (act)	69,85	9,72E-08	0,712
C_Mandarina	35,42	5,12E-08	0,756

Fuente: El autor

Figura 27. Datos experimentales de las isothermas de adsorción de Cu+2 frente a los datos teóricos obtenidos utilizando diferentes modelos.





Fuente: El autor

Con base en la suposición de que todos los sitios de adsorción son equivalentes y la adsorción en sitios activos es independiente de si el adyacente está ocupado, el modelo de adsorción de Langmuir se puede expresar como⁷⁷:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{1}{q_L} C_e \quad \text{Ec (3)}$$

donde q_e es la capacidad de adsorción de adsorbente en monocapa (mg/g), K_L es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) y q_L es la capacidad de adsorción de adsorbente en monocapa (mg/g). Por lo tanto, un gráfico de C_e/q_e versus C_e da una línea recta de pendiente $1/q_L$ e intercepta $1/(q_L K_L)$.

⁷⁷ LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. En: Journal of the American Chemical Society. 1918. Vol. 40, no. 9, p. 1361–1403.

De la Tabla 8, los coeficientes de correlación tanto de Mandarina(act) como de C_Mandarina son muy altos, lo que indica un buen ajuste del modelo de Langmuir monocapa a la adsorción de Cu^{+2} por estos dos adsorbentes. La capacidad de adsorción de monocapa para la eliminación de Cu^{+2} por Mandarina(act) y C_Mandarina es de 58.96 y 41.02 mg/g, respectivamente.

El modelo de Freundlich se puede expresar como⁷⁸:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad \text{Ec (4)}$$

donde K_F y n son las constantes de adsorción de Freundlich, que se pueden determinar por la gráfica lineal de $\log q_e$ versus $\log C_e$.

Como se puede ver en la Tabla 8, el valor de los coeficientes de correlación, R^2 es 0.964 para Mandarina(act) y 0.931 para C_Mandarina. Por lo tanto, se llega a la conclusión de que el modelo de Freundlich no se ajusta a los datos de los biosorbentes de la manera que si lo hace el modelo de Langmuir.

La interacción de diferentes adsorbatos en el adsorbente no se consideró en las isotermas de Langmuir y Freundlich. Temkin y Pyzhev⁷⁹ consideraron el

⁷⁸ FREUNDLICH, Herbert. Uber die adsorption in Losungen. En: Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 1906. Vol. 57, no. 1, p. 385–470.

⁷⁹ TEMKIN, M. and PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. En: Acta Physicochimica. 1940. Vol. 12, p. 217–222.

efecto de la interacción del adsorbato sobre la adsorción y propusieron el modelo conocido como la isoterma Temkin, que se puede expresar como:

$$q_e = \frac{RT}{B} \ln A + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad \text{Ec (5)}$$

donde A y B son constantes de Temkin, R es la constante de gas y T es la temperatura absoluta. Se puede usar una gráfica de q_e versus $\ln C_e$ para determinar las constantes A y B. De la regresión lineal, los valores de R^2 de 0.961 y 0.986 para Mandarina(act) y C_Mandarina (Tabla 8), respectivamente, también son más bajos que los valores de Langmuir. Por lo tanto, la adsorción no sigue estrechamente la isoterma de Temkin.

El modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R), que no asume una superficie homogénea o un potencial de biosorción constante como el modelo de Langmuir, también se usa para probar los datos experimentales. La isoterma D-R se puede escribir como⁸⁰:

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad \text{Ec (6)}$$

donde B es un coeficiente relacionado con la energía libre promedio de adsorción ($\text{mmol}^2 / \text{J}^2$), q_m es la capacidad máxima de adsorción y ε es el potencial de Polanyi (J/mmol) que se puede escribir como:

⁸⁰ DUBININ, M. and RADUSHKEVICH, L. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. En: Proceedings of the Academy of Science, Physical Chemistry Section. 1947. Vol. 55, p. 331–333.

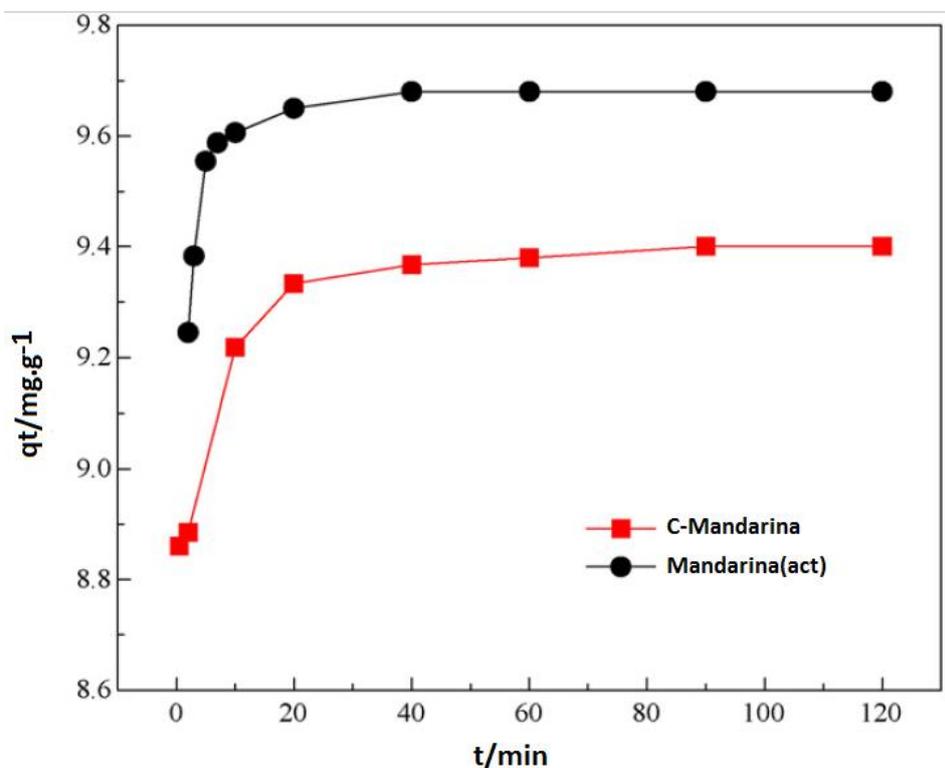
$$\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad \text{Ec (7)}$$

Las constantes D-R se calculan y se muestran en la Tabla 8. El valor del coeficiente de correlación es mucho más bajo que otros tres valores de isothermas. En todos los casos, la ecuación D-R representa la menos ajustada a los datos experimentales que las otras ecuaciones de isothermas.

7.4 Modelo cinético

La cinética de adsorción se investigó para una mejor comprensión de la dinámica de la adsorción de iones metálicos en adsorbentes de cáscara de mandarina. El efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cu^{+2} en Mandarina(act) y C_Mandarina se muestra en la Figura 28. Para ambos adsorbentes, en el tiempo 0-20 minutos, la captación de metal aumentó bruscamente, y luego se volvió casi estable, lo que denotó el logro del equilibrio. El fenómeno puede deberse al hecho de que, inicialmente, todos los sitios activos en la superficie de los adsorbentes estaban vacíos y la concentración de la solución era alta. Después de ese período, pocos sitios activos de superficie estaban disponibles, por lo que solo se observó un aumento muy bajo en la captación de metal. La cinética rápida observada tiene una importancia práctica importante, ya que podría utilizarse para ampliar a un sistema más grande.

Figura 28. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cu²⁺ en Mandarina(act) y C_Mandarina.



Fuente: El autor

Varios modelos como las ecuaciones cinéticas de pseudoprimer orden y segundo orden, la ecuación de Elovich y la ecuación de difusión intrapartícula se utilizan para examinar el mecanismo de control del proceso de adsorción, como la reacción química, el control de la difusión y la transferencia de masa. El modelo cinético de pseudo primer orden conocido como la ecuación de Lagergern⁸¹:

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Ec (7)}$$

⁸¹ LAGERGERN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. En: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 1898. Vol. 24, no. 4, p. 1–39.

donde q_t y q_e son las cantidades de iones adsorbidas en el tiempo t y en el equilibrio (mg/g), respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad del proceso de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}). La pendiente y la intersección de las gráficas de $\log(q_e - q_t)$ versus t se usaron para determinar la constante de velocidad de primer orden k_1 y la capacidad de adsorción de equilibrio q_e .

El modelo cinético de pseudo segundo orden⁸²:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec (8)}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de equilibrio de adsorción de pseudo segundo orden ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$). Si la ecuación de pseudo segundo orden es aplicable, la representación de t/q_t versus t proporciona una relación lineal, y luego k_2 y q_e pueden calcularse a partir de la pendiente y la intersección de la recta.

Los datos de adsorción también se pueden analizar utilizando la ecuación de Elovich, que tiene la forma lineal:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln } t \quad \text{Ec (9)}$$

⁸² HO, Y. and MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. En: The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2009. Vol. 76, no. 4, p. 822–827.

donde α es la constante de sorción inicial constante (mg/g.min), y el parámetro β está relacionado con la extensión de la cobertura superficial y la energía de activación para la quimisorción (g/mg). La constante se puede obtener a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica de q_t versus $\ln t$.

El modelo de difusión intrapartícula también fue probado. La velocidad inicial de la difusión intrapartícula es la siguiente⁸³:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} \quad \text{Ec (10)}$$

donde k_{int} es la velocidad de difusión intrapartícula constante (mg/g.min^{1/2}).

Las constantes de los modelos cinéticos para la adsorción de Cu^{2+} en Mandarina(act) y C_Mandarina se enumeran en la Tabla 8, de igual forma se puede concluir que la ecuación de pseudo segundo orden proporciona el mejor coeficiente de correlación y concordancia entre los valores de q_e calculados y los datos experimentales, mientras que el pseudo primer orden, las ecuaciones de difusión de Elvoich e intrapartícula no dan un buen ajuste a los datos experimentales para la adsorción de Cu^{+2} . Esto sugiere que la adsorción química es el paso limitante de la velocidad. El mecanismo de

⁸³ ANNADURAI, G.; JUANG, R. and LEE D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials. 2002. Vol. 92, no. 3, p. 263–274.

reacción puede ser en parte un resultado del intercambio iónico entre Cu^{+2} y los grupos hidroxilo y carboxilo en la superficie de la cáscara de naranja.

Tabla 8. Parámetros cinéticos para la adsorción de Cu^{+2} .

Adsorbente	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Ecuación de pseudoprimer orden		
		$K_1(\text{min}^{-1})$	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2
Mandarina (act)	9,66	0,136	0,352	0,861
C_Mandarina	9,37	0,069	0,411	0,942
Adsorbente	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Ecuación de pseudosegundo orden		
		$K_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2
Mandarina (act)	9,66	0,726	9,71	1
C_Mandarina	9,37	0,764	9,43	1
Adsorbente	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Ecuación de Elovich		
		$K_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$	β (g/min)	R^2
Mandarina (act)	9,66	5,24E+45	11,541	0,723
C_Mandarina	9,37	1,03E+33	8,776	0,932
Adsorbente	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Ecuación de difusión intrapartícula		
		K_{int}	R^2	
Mandarina (act)	9,66	3,30E-02	0,516	
C_Mandarina	9,37	5,10E-02	0,75	

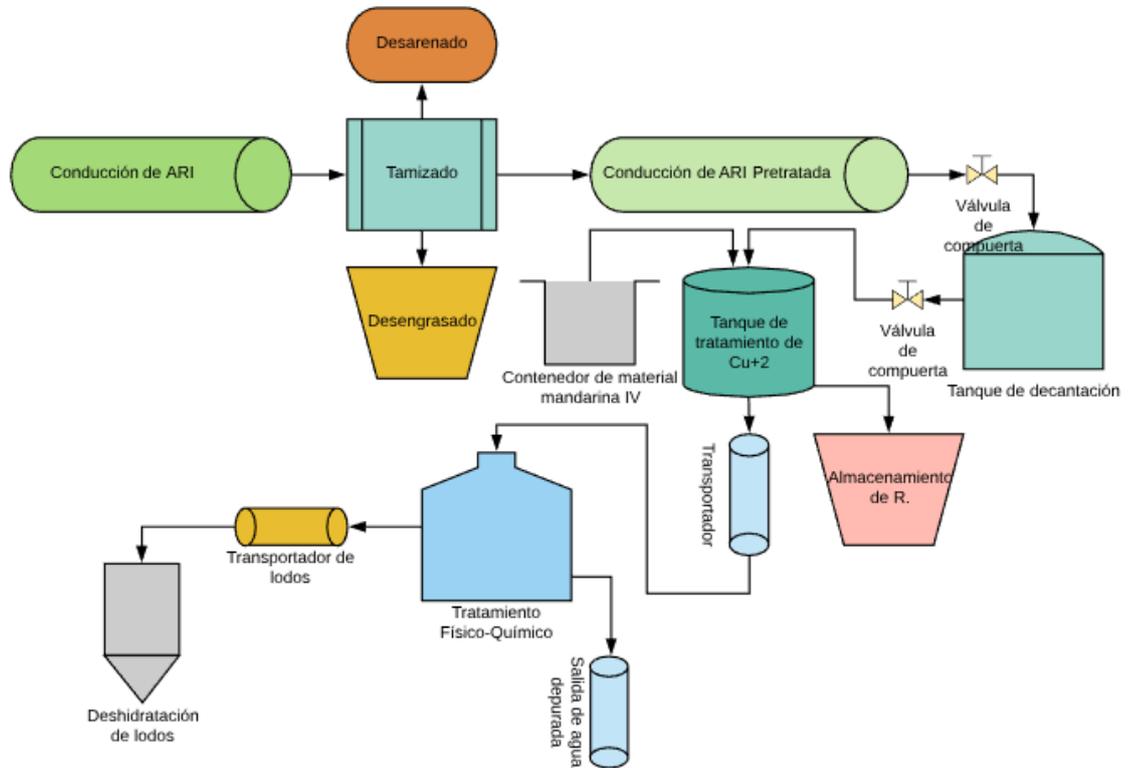
Fuente: El autor

7.5 Tratamiento para Aguas Residuales Industriales

En la Figura 29 se observa la planta para tratamiento de aguas residuales industriales propuesta, su particularidad se centra en el tanque de tratamiento de Cu^{+2} , el cual se propone como alternativa de solución para remover cantidades significativas de cobre presentes en el agua, puesto que este tipo de metal es uno de los metales más contaminantes del medio ambiente. Cabe resaltar que la propuesta se puede tecnificar y realizar a escala para

determinar mejoras que permitan solucionar problemas de salud pública e impactos al medio ambiente.

Figura 29. Planta de tratamiento de agua residual Industrial



Fuente: El autor.

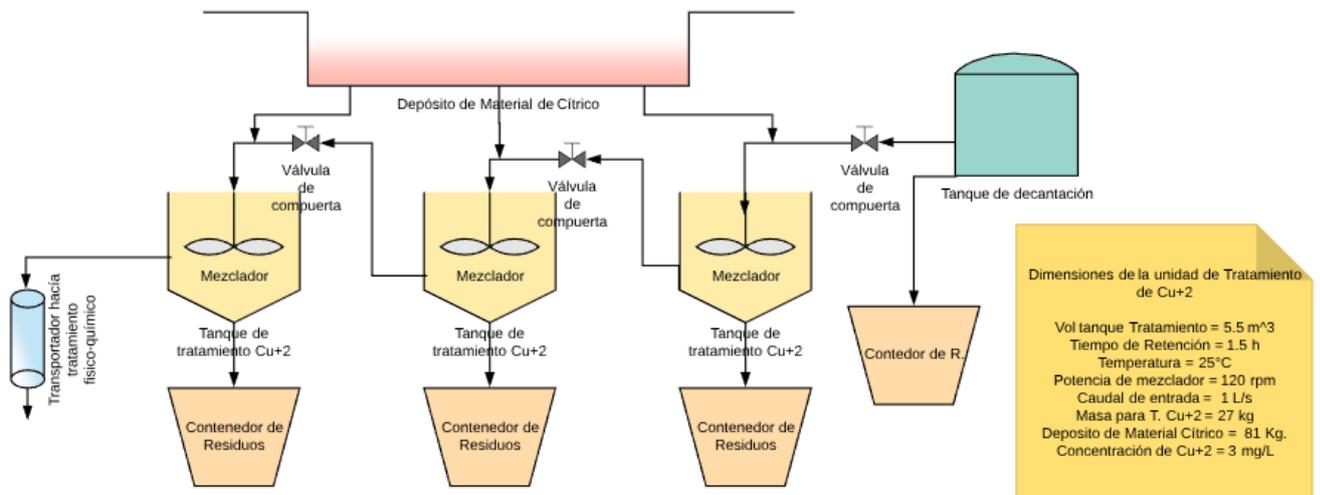
Así mismo, los tratamientos de agua residuales son alternativas de solución que permiten reutilizar este tipo de aguas para abastecer los diferentes procesos de las industrias y así proteger el recurso hídrico, el cual es fundamental para el medio ambiente y la sociedad.

Es por lo que, para las empresas que cuentan con vertimientos significativos y niveles altos en Cu^{+2} se propone el tratamiento a base de biomasa residual de mandarina activada con las unidades y requerimientos como se puede observar en la Figura 30. De igual forma, las unidades con las que se

dimensionaron los dispositivos de tratamiento se llevaron a cabo por los datos obtenidos en el laboratorio.

La planta de tratamiento se compone de un pretratamiento, seguido de un tratamiento primario o físico, posteriormente se estableció el tanque de tratamiento de Cu^{+2} , donde se removerá las concentraciones de cobre del agua residual para continuar con el tratamiento químico y el manejo de lodos.

Figura 30. Dimensionamiento del tanque para remisión de Cu^{+2}



Fuente: El autor.

El tratamiento para cobre se planteó para aguas residuales industriales específicamente de industrias en las cuales los vertimientos pueden oscilar con un caudal de 1 L/s y las concentraciones de Cu^{+2} puede superar los 3 mg/L, lo cual supera los límites permisibles por la normativa colombiana. Así mismo, se estableció el volumen de los mezcladores para el tratamiento de Cu^{+2} teniendo en cuenta el caudal establecido y un tiempo de retención de 1.5 horas según las pruebas de laboratorio. De acuerdo a lo anterior, el volumen de cada mezclador es de 5.5 m^3 y 27 Kg de residuos de cáscaras de mandarina

activa previamente tratadas por cada mezclador. Finalmente, el agua de cada mezclador continuara con el tratamiento fisicoquímico y los residuos de cítricos se dispondrán en un contenedor para su correcta disposición final, teniendo en cuenta que estos residuos absorben el cobre contenido en el agua residual

8. CONCLUSIONES

El uso de materiales obtenidos a partir de residuos de la agroindustria de los cítricos como cáscaras de limón, naranja y mandarina para la remoción de moléculas contaminantes es viable, puesto que estos presentan habilidad para la adsorción en *batch* del colorante orgánico azul de metileno. En orden los residuos de mandarina presentan mayor rendimiento que los de limón, y estos, que los de naranja. La razón de esta capacidad está relacionada con la vasta cantidad de grupos oxigenados (-C-O), como alcoholes y ácidos carboxílicos, en la superficie del material adsorbente.

La modificación superficial de los residuos cítricos utilizando un ácido orgánico permite incrementar la densidad superficial de grupos oxigenados, especialmente ácidos carboxílicos, lo que se refleja en remociones superiores al 60% en rendimiento de la adsorción, a diferencia de los carbones activados que solo alcanzan rendimientos hasta del 33%. Así mismo, la calcinación de los residuos puede potencialmente, ser una ruta para la obtención de un material estable con actividad para la adsorción.

Los estudios por adsorción de Cu^{+2} empleando isotermas de adsorción proporcionaron información suficiente sobre la capacidad que tiene cada uno de los materiales utilizados para eliminar gran parte de materia en muestras de agua contaminadas artificialmente. Así mismo, los resultados obtenidos muestran que la capacidad de la biomasa residual de mandarina activa y la

$C_{\text{mandarina}}$ es mucho mayor que la capacidad de remoción de contaminantes de la mandarina sin someterse a cambios. Del mismo modo, con los modelos propuestos por los diferentes autores se realizaron ajustes con datos experimentales, indicando que existe un buen ajuste con el modelo de Langmuir monocapa demostrando así que la remoción de Cu^{+2} es suficientemente alta al utilizar la mandarina activa y $C_{\text{mandarina}}$ con valores respectivos de eliminación de 58.96 y 41.02 mg/g.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar la cinética de adsorción del colorante azul de metileno en los residuos cítricos, con el ánimo de diseñar lechos de remoción de contaminantes que puedan operar en modo continuo.

Se recomienda evaluar la eficiencia de los materiales adsorbentes para remover otros tipos de metales pesados de gran toxicidad como el cadmio, mercurio y plomo, entre otros.

Se sugiere realizar nuevos experimentos de investigación con la utilización de otros residuos que se generan a diario por las agroindustrias en el país, con el fin de profundizar la investigación en cuanto al uso de materias primas provenientes de residuos los cuales son desechados y así darles una gestión adecuada para disminuir los impactos al medio ambiente.

En la preparación de materiales adsorbentes funcionalizados con HCl y NaOH, se utilizó como materia prima biomasa residual de naranja, mandarina y limón los cuales son generados por las agroindustrias. Así mismo, los resultados obtenidos con respecto a la prueba experimental a las que fueron sometidas estas materias se obtuvieron que la mayor eficiencia en la adsorción de azul de metileno fue la biomasa residual de mandarina funcionalizadas, por lo tanto, se recomienda realizar los estudios con este

biosorbente para obtener valores de remoción de contaminante en medio acuoso como lo es Cu^{+2} .

10. BIBLIOGRAFÍA

ACERO, Juan; BENITEZ, Javier; REAL, Francisco and TEVA, Fernando. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. En: Chemical Engineering Journal, 2012. Vol. 210, p.1-8.

AHMARUZZAMAN, M. and GUPTA, Vinod. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. En: Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 50, no. 24, p. 13589-13613.

ALBERT, Lilia. Contaminación ambiental. Origen, clases, fuentes y efectos. En: ECO. Introducción a la toxicología ambiental. 1997. p. 37-52.

AJMAL, Mohammad; KHAN, Rifaqat; AHMAD, Rais and AHMAD, Jameel. Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. En: Journal of Hazardous Materials. 2000. Vol. 79, no 1-2, p. 117-131.

AMAGANDI, Ángel. Remoción de plomo en agua residual mediante bioadsorción obtenida del bagazo de caña de azúcar. En: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador. 2017.

AMARINGO, Fredy y HORMAZA, Angelina. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. En: Revista de Investigación Agraria y Ambiental. 2013. Vol. 4, no. 2, p. 27-36.

AMERKHANDOVA, Shamshiya; RUSTAM, shlyapov and AITOLKYN, Uali. The active carbons modified by industrial wastes in process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol. 532, p. 36-40.

ANASTOPOULOS, Ioannis and KYZAS, George. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literatura. En: Journal of Molecular Liquids. 2014. Vol. 200, p. 381-389.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. and LEE D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. En: Journal of Hazardous Materials. 2002. Vol. 92, no. 3, p. 263–274.

BABEL, S. and KURNIAWAN, T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. En: Journal of Hazardous Materials. 2003. Vol. 97, no. 1-3, p. 219-243.

BHATNAGAR, Amit; KUMAR, Eva, MINOCHA, A.; BYONG-HUN Jeon; HOCHEOL, Song and YONG-CHAN, Seo. Removal of anionic dyes from water using Citrus limonum (lemon) peel: equilibrium studies and kinetic modeling. En: Separation Science and Technology. 2009. Vol. 44, no 2, p. 316-334.

BHATNAGAR, Amit and SILLANPAA, Mika. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. En: Journal Chemical Engineer. 2010. Vol. 157, no. 2-3, p. 277-296.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.; SALIM, M and MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. En: Desalination. 2009. Vol. 239, no. 1-3, p. 229-246.

CARDONA, Anahí; CABAÑAS, Dulce; y ZEPEDA, Alejandro. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb(II) y Zn(II). En: Ingeniería Revista Académica. 2013. Vol. 17, no. 1, p. 1-9.

CAVIEDES, Diego; MUÑOZ, Ramiro; PERDOMO, Alexandra; RODRIGUEZ, Daniel y SANDOVAL, Ivan. Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. En: Revista Ingeniería y Región. 2015. Vol. 13, no. 1, p. 73-90.

CHEUNG, C.; PORTER, J.; y McKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. En: Water Research, Vol. 35, no. 3, p. 605-612.

COLOMBIA. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. En línea: https://docs.supersalud.gov.co/PortalWeb/Juridica/OtraNormativa/R_MADS_0631_2015.pdf Publicado diario oficial No 49486 de 18 de abril de 2015.

DA SILVA, Leandro; RUGGIERO, Reinaldo; GONJITO, Patricia; PINTO, Rodrigo; ROYER, Betina; LIMA, Eder; FERNANDES, Thais and CALVETE, Tatiana. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, En: Journal Chemical Engineer. 2011. Vol 168, no. 2, p. 620–628.

DANG, V.; DOAN, H.; DANG-VU, T. and LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. En: Bioresource Technology. 2009. Vol. 100, no. 1, p. 211–219.

DOMENECH, X. y PERAL, J. Química ambiental de sistemas terrestres. En: Editorial Reverté. Barcelona, España. 2008. p. 239.

DONACIANO, Luna; GONZÁLEZ, Armando; GORDON, Manuel y MARTÍN, Nancy. Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. En: ContactoS. 2007. Vol. 64, p. 39–48.

DUBININ, M. and RADUSHKEVICH, L. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. En: Proceedings of the Academy of Science, Physical Chemistry Section. 1947. Vol. 55, p. 331–333.

FAUST, Samuel and ALY, Osman. Adsorption Process for Water Treatment. Butterworth-Heinemann. 1987. p. 522.

FREUNDLICH, Herbert. Uber die adsorption in Losungen. En: Zeitschrift fur Physikalische Chemie. 1906. Vol. 57, no. 1, p. 385–470.

GERENA, Flor. Obtención de jarabes azucarados a partir de la hidrólisis química de residuos de cáscaras de naranja (*citrus sinensis* l var valencia) y papa (*solanum tuberosum*) variedad diacol capiro (r-12) para ser empleados como edulcorantes en la industria de alimentos. En: Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Escuela de ciencias básicas tecnología e ingeniería. Duitama, Colombia. 2013.

GUPTA, V.; CARROTT, M.; RIBEIRO, M. and SUHAS. Low-cost Adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review. En: Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2009. Vol. 39, no. 10, p. 783-842.

GUPTA, V. and SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. En: Journal Environmental Manager. 2009. Vol. 90, no. 8, p. 2313-2342.

HAMID, Shehla; MAHMOOD, Zaid; IMRAN, Muhammad and SAEED, Asma. Potentiality of lemon peel as low cost adsorbent for the removal of trypan blue dye from aqueous solution. En: Journal Chemical Society of Pakistan. 2011. Vol. 33, no. 3, p. 364-369.

HANSEMIAN, Saeedeh; SALARI, Khatereh and ATASHI, Zahra. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20, no. 4, p. 1892-1900.

HO, Y. and MCKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. En: Water Research. 1999. Vol. 33, no. 2, p. 578-584.

HO, Y. and MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. En: The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2009. Vol. 76, no. 4, p. 822–827.

HUANG, Jianying; RATHNAYAKE, Nadeeka; CHOW, Christopher; WELSH, David; LI, Tianling and TEASDALE, Peter. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. En: Journal of Environmental Sciences. 2018. Vol. 63, p. 174-197.

HUANG, Renliang ; CAO, Ming ; GUO, Hong ; QI, Wei ; SU, Rongxin and HE, Zhimin. Enhanced ethanol production from pomelo peel waste by integrated

hydrothermal treatment, multienzyme formulation, and fed-batch operation. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2014. Vol. 62, no. 20, p. 4643-4651.

IFTEKHAR, Sidra; LAKSHMIN, Deepika; SRIVASTAVA, Varsha; BILAL, Muhammad; SILLANPAA, Mika. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. En: Chemosphere. 2018. Vol. 204, p. 413-430.

JANOS, P. and SMIDOVA, L. Effects of surfactants on the adsorptive removal of basic dyes from water using an organo mineral sorbent-iron humate. En: Colloid Interface Science. 2005. Vol. 291, p.19–27.

JARAMILLO, Cesar y TABORDA, Gonzalo. La fotocatalisis aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. En: Revista Universidad de Caldas. 2006. p. 71-88.

KEBAILI, Maya; DJELLALI, Souad; RADJAI, Manelle; DRIOUICHE, Nadjib and LOUNICI, Hakim. Valorization of orange industry residues to form a natural coagulant and adsorbent. En: Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. Vol. 64, p. 292-299.

KITAMURA, S.; SUZUKI, T.; SANOH, S.; KOHTA, R.; JINNO, N.; SUGIHARA K.; YOSHIHARA S.; FUJIMOTO N.; WATANABE H. and OHTA S.

Comparative Study of the Endocrine-Disrupting Activity of Bisphenol A and 19 Related Compounds. En: Toxicological Sciences. 2005. Vol. 84, no. 2, p. 249-259.

KUMAR, P.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; KIRUPHA, S.; MURUGESAN, A. y SIVANESAN, S. Removal of Cd (II) from aqueous solution by agriculturall waste cashew nut shell. En: Korean Journal Chemical Engineering. 2012. Vol. 29, p. 756-768.

LAGERGERN S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. En: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 1898. Vol. 24, no. 4, p. 1–39.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. En: Journal of the American Chemical Society. 1918. Vol. 40, no. 9, p. 1361–1403.

LI, Xiaomin; TANG, Yanru; XUAN, Zhexian; LIU, Yinghui and LUO, Fang. Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution. En: Separation Purification Technology. 2007. Vol. 55, no 1, p. 69-75.

MÉNDEZ, Angela. Evaluación de la extracción de almidón del Banano verde (Musa sapientum, variedad gran enano) Producto de Desecho de las

Industrias Bananeras y Evaluación de su función como excipiente en la Formulación de Comprimidos. En: Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología Informe Final. Guatemala. 2009.

MOHAN, Dinesh; SARSWAT, Ankur; OK, Yong; and Pittman, Charles. Organic and inorganic contaminants removal from wáter with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. En: Bioresource Technology. 2014. Vol. 160, p. 191-202.

MUÑOZ, Juan. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “citrus cinensis” pretratada. En: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú. 2007.

NAMASIVAYAM, C. and KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. En: Dyes Pigments. 2002. Vol. 54, no. 1, p. 47–58.

OLLER, I.; MALATO, S. and SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. En: The Science of the Total Environment. 2011. V Vol. 409, no. 20, p. 4141-4166.

OLSON, Mark y FAHEY, Jed. Moringa oleifera: un árbol multiusos para las zonas tropicales secas. En: Revista Mexicana de Biodiversidad. 2011. Vol. 82, no. 4, p. 1071-1082.

OSORIO, Ricardo; VACCA, Victor y GÓMEZ, Leandro. Estudio comparativo de la biosorción de azul de metileno con cáscaras de yuca y banano. En: Memorias III Seminario Internacional de Ciencias ambientales SUE Caribe. 2017. p. 81-83.

PALITZA, Kristin. Avances de la potabilización del agua. [En línea] [Consultado el 20 de septiembre de 2018] disponible en internet <http://periodismohumano.com/sociedad/ciencia-y-tecnologia/avances-en-la-potabilizacion-del-agua.html>.

PETROVIĆ, Mira; GONZÁLEZ, Susana and BARCELÓ, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: Trends in Analytical Chemistry. 2003. Vol. 22, no. 10, p. 685-696.

PINZÓN, Martha y CARDONA, Angélica. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. En: Bistua: Revista de la facultad de ciencias básicas. 2008. Vol. 6, no. 1, p. 1-23.

PINZÓN, Martha y VERA, Luz. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. En: Dyna. 2009. Vol. 76, no. 160, p. 95-106.

PINZÓN, Martha y CARDONA, Angélica. Influencia del pH en la bioadsorción de Cr(III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. En: Bistua: Revista de la facultad de ciencias básicas. 2010. Vol. 8, no. 1, p. 21-30.

PONTIUS, Frederick. Water Quality and Treatment. En: American Water Works Association. McGraw-Hill Inc. 4 ed. New York ,1990.

PRIETO, Judith; GONZÁLEZ, Cesar; ROMÁN, Alma y PRIETO, Francisco. Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. En: Tropical an Subtropical Agroecosystems. 2009. Vol. 10, no. 1, p. 29-44.

RIDWAN, Muhammad; ZAINON, Wahidatul; CHAN, Pang and HAMIDIN, Nasrul. Mechanism of Turbidity and Hardness Removal in Hard Water Sources by using Moringa oleífera. En: Journal of Applied Science. 2011. Vol. 11, no. 16, p. 2947-2953.

ROMERO, Luis; GARCÍA, Helena; GONZÁLEZ, Linda; BALDENEGRO, Leonardo y CARRASCO, Francisco. Adsorbentes funcionalizados preparados a partir de cáscaras de fruta: estudios de equilibrio, cinéticos y termodinámicos para la adsorción de cobre en solución acuosa. En: Diario de producción más limpia 2017. Vol. 162, p. 195-204.

ROMERO, Luis. Preparación y caracterización de materiales adsorbentes a partir de cáscaras de frutas para su uso en la remoción de metales y aplicación a procesos ambientales. En: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. Universidad de Granada. México, 2018.

ROSAL, Roberto; RODRÍGUEZ, Antonio; PERDIGÓN, José; PETRE, Alice; GARCÍA, Eloy; GOMÉZ, María; AGUERA, Ana y FERNÁNDEZ, Amadeo. Aparición de contaminantes emergentes en las aguas residuales urbanas y su eliminación mediante tratamiento biológico seguido de ozonización. En: Water Research. 2010. Vol. 44, no 2, p. 578-588.

SÁENZ, Carmen. Boletín de servicios agrícolas de la FAO 162: Utilización agroindustrial del nopal. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Roma. 2006.

SAEED, Asma; SHARIF, Mehwish and IQBAL, Muhammad. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and

mechanism of crystal violet adsorption. En: Journal of Hazardous Materials. 2010. Vol. 179, no. 1-3, p. 564-572.

SENGIL, A. and OZACAR, M. Competitive biosorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. En: Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 166, no. 2-3, p. 1488–1494.

SHIVA, Vandana. Las guerras del agua: privatización, contaminación y lucro. En: Relaciones Internacionales, Universidad Nacional Autónoma de México. 2003. no. 96, p.161.

SIMON, Ernesto. Los metales pesados en aguas residuales. Grupo de Fisicoquímica de Procesos Industriales y Medioambientales. Universidad Complutense de Madrid, 2008. Disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698>

SINGH, Maj; KAUSHIK, Col and MUKHERJI, Air. Revelations of an overt water contamination. En: Medical Journal Armed Forces India. 2017. Vol. 73, no. 3, p. 250-255.

TEJADA, Candelaria; VILLABONA, Ángel y GARCÉS, Luz. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológicos. En: Tecno Lógicas. 2014. Vol. 18, no 34, p. 109-123.

TEJADA, Candelaria; QUIÑONES, Edgar; TEJEDA, Lesly y MARIMÓN, Wilfredo. Adsorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). En: Producción + Limpia. 2015. Vol.10, no 1, p. 9-21.

TEJADA, Candelaria; HERRERA, Adriana y NÚÑEZ, Juan. Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y zuro de maíz (*Zea mays*). En: Revista U.D.C.A. Act. & Div. Cient. 2016. Vol.19, no 1, p. 169-178.

TEMBHURKAR, A. and DESHPANDE, R. Powdered activated lemon peels as adsorbent for removal of cutting oil from wastewater. En: Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2012. Vol. 16, no. 4, p. 311-315.

TEOREMA AMBIENTAL, Antecedentes de la contaminación del agua. En: Revista técnico ambiental. [En línea] [Consultado el 2 de septiembre de 2018] disponible en: <http://www.teorema.com.mx/agua/antecedentes-de-la-contaminacion-del-agua/>.

TEMKIN, M. and PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. En: Acta Physicochimica. 1940. Vol. 12, p. 217–222.

TESLAR. Purificación del agua. [En línea] [Consultado el 28 de agosto de 2018] disponible en: <http://www.telstar->

lifesciences.com/Tecnolog%C3%ADas/PW%20%26amp %3B%20WFI%
20y%20Vapor%20Puro/Equipos%20de%20tratamiento%20y%20purificaci%
C3%B3n%20de%20agua/Purificaci%C3%B3n.htm?language=es.

TORRES, Patricia; CRUZ, Camilo; GONZALES, Magally; GUTIÉRREZ, Héctor; BARBA, Luz; ESCOBAR, Juan y DELGADO, Luis. Reducción de Pentaclorofenol en el agua cruda del río Cauca mediante Adsorción con Carbón Activado en procesos de Potabilización. En: Revista Ingeniería e Investigación. 2007. Vol. 28, no. 3, p. 92–95.

TORRES, Patricia; CRUZ, Camilo y PATIÑO, Paola. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín. 2009. Vol. 8, no. 15, p. 79-94.

VARGAS, M.; CABAÑAS, D.; GAMBOA, M. y DOMINGUEZ, X. Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanazol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. En: Ingeniería Revista Académica. 2009. Vol. 13, no. 3, p. 39-43.

VARGAS, Yury y PÉREZ, Liliana. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. En: Revista Facultad de Ciencias Básicas. 2018. Vol. 14, no. 1, p. 1-14.

VELASQUEZ, Johana. Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. Análisis de la fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación. En: Revista de Investigación Agraria y Ambiental. 2017. Vol. 8, no. 1.

WARTELLE, L. y MARSHALL, W. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. En: Advances in Environmental Research. 2000. Vol. 4, no. 1, p. 1-7.

YOUNG, Lawrence and YU, Jian. Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. En: Water Research. 1997. Vol. 31, no. 5, p. 1187-1193.