

# Remoción de Hierro y Plomo en aguas Residuales por Bioadsorción de la Cáscara de Naranja Agria

Autores: Julie Elizabeth Samaniego Leon<sup>1</sup>; Adriano R. Arzamendia<sup>2</sup>; María José Ayala<sup>3</sup>

## Resumen

En el presente trabajo se investigó la capacidad de bioadsorción de la cáscara de naranja agria para la eliminación de hierro y plomo presentes en aguas residuales. Se variaron 3 parámetros fisicoquímicos (concentración del metal, tamaño de partícula y dosis del bioadsorbente), asignando dos valores a cada uno: alto y bajo. Como resultado de las variaciones de los parámetros se generaron 4 experimentos diferentes para cada metal. De los 4 experimentos, se encontró que para el hierro el experimento 3 (pH=4,5, tamaño de partícula=0.5mm, concentración del metal=50 mg/L, dosis del bioadsorbente =0.5g, tiempo de contacto=4h) mostró el mejor porcentaje de remoción (89,65%); mientras que el experimento 4 (pH=4,5, tamaño de partícula=0.5mm, concentración del metal=30 mg/L, dosis del bioadsorbente =0,2g, tiempo de contacto=4h) demostró mayor capacidad de adsorción (11,08mg de Fe/g de cáscara de naranja). El mejor porcentaje de remoción de plomo fue 96,61% y se obtuvo en el experimento 4 (pH=5, tamaño de partícula=0.5mm, concentración de metal=30 mg/L, dosis del bioadsorbente=0.2g, tiempo de contacto=4h), cuya capacidad de remoción fue la mejor con un 14,492 mg de Pb/g de cáscara de naranja.

**Palabras Claves:** Metales pesados, cáscara de naranja agria, bioadsorción, remoción

## Abstract

This study describes the bioabsorption of bitter orange peel to eliminate iron and lead that are present in effluents. A variation of three physicochemical parameters were used (concentration of metal, size of particles and doses of bio-absorbent) assigning two values to each: High and Low. As a result from the variation of parameters, four different experiments were generated for each metal. From the experiments, it was found that for Iron, experiment 3 (pH=4,5, size of particle=0.5mm, concentration of metal=50 mg/L, dose of bio-absorbent =0.5g, time of contact=4h) showed the best percentage for removal (89,65%); whereas, experiment 4 (pH=4,5, size of particle=0.5mm, concentration of metal=30 mg/L, dose of bio-absorbent =0,2g, time of contact=4h) demonstrated a higher absorption capacity (11,08mg of Fe/g of bitter orange peel). The best percentage for the removal of lead was 96,61% and it was obtained in experiment 4 (pH=5, size of particle=0.5mm, concentration of metal=30 mg/L, dose of bio-absorbent=0.2g, time of contact=4h), whose capacity for removal was also the best with 14,492 mg of Pb/g of bitter orange peel.

**Keywords:** Heavy metal, bitter orange peel, bio-absorption, removal.

<sup>1</sup>Profesora Investigadora de la UNI e-mail: sama.julie@gmail.com

<sup>2</sup>Profesor Investigador de la UNI e-mail: alonsoarzamendia@gmail.com

<sup>3</sup>Profesora Investigadora de la UNI e-mail: mariajoseayala.23@gmail.com

Recibido: 18/04/2016 Aceptado: 27/12/2016

## Introducción

La creciente contaminación de los recursos hídricos, ha dado como resultado el aumento de alternativas para el tratamiento de las aguas residuales. Dentro de las aguas residuales industriales y comerciales, uno de los contaminantes que afectan al cauce hídrico son los metales pesados. Éstos están considerados como uno de los grupos más peligrosos debido a su baja biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos (Villanueva C. C., 2006).

La procedencia de los metales pesados encontrados en las aguas residuales son diversas, las fuentes de contaminación pueden ser pequeñas industrias establecidas en zonas urbanas carentes de plantas de tratamiento, lavadero o talleres de automóviles, en la fabricación de pintura. (Ramalho, 2003). Entre los elementos que suelen citarse como "metales pesados" están el hierro, arsénico, cadmio, cobre, cromo, plomo. (Manahan, 2007)

El hierro es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, este metal existe en el agua en dos formas distintas, ferroso soluble o insoluble. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) advierte que aunque el hierro en el agua potable es seguro para ingerir, los sedimentos de mismo pueden contener trazas de impurezas o albergar bacterias que pueden ser perjudiciales.

El plomo se puede hallar en forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas son debido a los seres humanos y la industrialización de las sociedades. Este metal no es biodegradable por lo que se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y terrestres, generando varios daños por envenenamiento. Según la Organización Mundial de la Salud el plomo es una sustancia altamente tóxica ya que se va acumulando en el organismo afectando a diversos sistemas del organismo como el neurológico en los seres humanos (OMS, 2015).

Entre los métodos comúnmente utilizados para tratar aguas residuales con metales pesados se encuentran: carbón activado, intercambio iónico, e x t r a c c i ó n c o n s o l v e n t e s ,

micro/nano/ultrafiltración, osmosis inversa y flotación no convencional (Sans & Ribas, 1999). Algunos de estos procesos pueden ser costosos, implicando altos costos de operación y requerimientos energéticos. La necesidad de métodos económicos y efectivos para la eliminación de los metales pesados ha tenido como resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento (Tenorio, 2006).

En este contexto, la bioadsorción surge como alternativa para la remoción de metales pesados, debido a su doble aplicación: remueve metales pesados y al utilizar materiales bioadsorbentes para sus procesos, se convierte en una forma de tratamiento para esos residuos que antes no se le daba utilidad (Garcés & Coavas, 2012). La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones por diferentes materiales de origen natural (Muñoz Carpio, 2007).

Por tal motivo la presente investigación evaluó la capacidad bioadsorbente de la cáscara de naranja agria en diferentes condiciones para la remoción de metales pesados como el hierro y plomo en aguas residuales.

## Materiales y Métodos

### Preparación de la cáscara de naranja agria

La cáscara de naranja agria fue cortada en pequeños trozos y se procedió a un lavado con abundante agua destilada a una temperatura de 60°C y agitación magnética durante 30 min. Posteriormente, se sometió a secado durante 24 horas en un horno de laboratorio a 60°C, con el fin de eliminar la humedad. Las cáscaras ya secas se molieron para su posterior tratamiento.

### Desmetoxilación de la Biomasa

Se colocaron 30 gramos de biomasa seca en 500ml de una solución de NaOH a 0.2 M a una temperatura de 4°C, manteniendo una agitación constante por 2 horas. Luego se dejó reposar y se filtró haciendo lavados sucesivos con agua destilada para eliminar el exceso de NaOH, posteriormente se secaron a 40 °C durante 2 horas en una estufa de laboratorio, con el fin de eliminar la humedad (Sandoval, Alvarado, Palos, & De la Rosa, 2013)

### Reticulación de la cáscara

Se tomó 20 gramos de cáscara desmetoxilada y se le agregó 500 ml de una solución de CaCl 0.2 M, ajustando a un pH 5 (HCl 0.1M). La mezcla se mantuvo en agitación constante a 400 rpm por 6 horas usando para ello un agitador magnético. Después de la agitación, se lavó varias veces con agua destilada con el fin de eliminar el exceso de calcio. El bioadsorbente tratado se filtró y se secó en una estufa a 60°C durante 6 horas (Villanueva, 2006). Por último el material resultante se sometió a cribado en un tamiz formado por una malla #40 (0.5 mm de diámetro de poro) en la parte superior y una malla #16 (1 mm de diámetro de poro) en la parte inferior.

### Preparación del agua residual sintética

Se preparó un litro de agua sintética a una concentración de 200 mg/L de hierro y 100 mg/L de plomo, se utilizó agua destilada a la cual se le adicionó un determinado volumen de solución patrón hierro y plomo hasta alcanzar las diferentes concentraciones 50 y 30 mg/L.

### Ensayo de bioadsorción

Se realizaron 8 experimentos en total, cada muestra en un matraz Erlenmeyer y con agitación constante (300 rpm), durante un tiempo de unas 4 horas y con las condiciones que se establecen en el diseño experimental de Youden y Steiner (Zagal & SAdzawka, 2007) , el cual permite que con 4 repeticiones se puedan variar y analizar 3 factores a dos diferentes niveles uno alto y uno bajo.

**Tabla 1.**

Diseño experimental

Variables	Experimentos (muestras)			
	1	2	3	4
Concentración de metales	50	30	50	30
Tamaño de partícula (mm)	1	1	0.5	0.5
Dosis cáscara de naranja (g)	0.5	0.2	0.5	0.2
Concentración mg/L	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>

### Estudio de la cinética en el proceso de bioadsorción

La cinética del proceso de bioadsorción para hierro y plomo se llevó a cabo en matraz de Erlenmeyer respectivamente, utilizando 400 ml

de solución de 30 mg/L de Fe y 190 mg/L de Pb (II) a un pH inicial de 4 para el hierro y pH 5 para el plomo, todo bajo una agitación constante de 200 rpm a temperatura ambiente (26 +/- 1 °C). Se estableció la dosis de bioadsorbente de 0.5 g de cáscara de naranja agria pretratada con tamaño de partícula 1-0.5 mm. Se tomaron muestras con una frecuencia periódica de tiempos partiendo de la concentración inicial de los metales en estudio, desde el tiempo cero hasta el tiempo de 24 horas.

La cantidad de iones de metales retenidos por el bioadsorbente (q, mg/g) y el porcentaje de remoción se calcularon mediante las siguientes ecuaciones, respectivamente (Aranda, 2010):

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \qquad \% \text{ remocion} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100$$

Dónde C<sub>0</sub> y C<sub>f</sub> son las concentraciones iniciales y finales del metal en la disolución (mg/L), m es la masa del bioadsorbente seco (g) y V es el volumen de disolución (L).

## Resultados y discusión

### Estudio de la bioadsorción del Hierro

En la tabla 2, se observan que los experimentos 1 y 3 mostraron un mayor porcentaje de remoción de hierro, lo cual es congruente con la bibliografía que especifica que al aumentar la concentración de bioadsorbente aumenta la eficiencia de remoción (Aranda, 2010).

En cuanto a la capacidad que tiene la cáscara de naranja agria para la remoción de hierro se observa que la mayor cantidad adsorbida, se encuentra en el experimento 4 (11,080 mg Fe/ g de cáscara de naranja). Este experimento fue realizado con pH aproximado de 4.5, con una dosis de bioadsorbente de 0,2 g y tamaño de partícula de 0,5mm, que hacen que sea adecuado el resultado debido a que a mayor superficie de contacto y menor concentración de bioadsorbente aumente la capacidad adsorbente de la cáscara de naranja agria (Aranda, 2010).

**Tabla 2.**  
**Porcentaje de remoción de hierro y cantidad adsorbida de cascara de naranja**

Experimento	1	2	3	4
Concentración inicial (mg/l)	50	30	50	30
Concentración final (mg/L)	5,639	11,719	5,173	7,839
%Remoción de Hierro	88,72	60,94	89,65	73,87
Cantidad adsorbida (mg/g)	8,872	9,141	8,965	11,080

En la tabla 3 se puede observar que la variable que representa mayor diferencia comparando al valor del 1,4 de la desviación estándar de la precisión del método, es el tamaño de partícula, por lo tanto el tamaño de las partículas de las cáscaras de naranja influye notoriamente en el proceso de remoción de hierro, esto es congruente con las bibliografías, que dicen que el tamaño de las partículas del material bioadsorbente influye en el proceso de bioadsorción, debido a que la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros. (Aranda, 2010)

**Tabla 3.**  
**Resultados del análisis de datos del método Youden y Steiner para el hierro**

Variables	Diferencia
Concentración de metales	-4,5
Tamaño de partícula (mm)	<b>2,5</b>
Dosis cascara de naranja (g)	-4,5
Desv. Estándar (DS)	3,096
$\sqrt{2DS}$	<b>2,5</b>

#### Estudio de bioadsorción de plomo

En el caso del plomo, se puede apreciar (tabla 4) que en los cuatros experimentos hubo un alto porcentaje de remoción de plomo, observando que en el experimento 4 presentó un mayor porcentaje (96,91 %). Los resultados son similares a los obtenidos por Cardona, Cabañas, & Zepeda, (2013) en condiciones parecidas. Para este experimento se utilizó una concentración, dosis y tamaño de valor bajo, lo que es congruente con la teoría antes establecida para estos factores. Los experimentos 2 y 4

presentaron las mayores cantidades adsorbidas, con un 13,33 y 14,492 mg Pb/g respectivamente. Ambos experimentos se realizaron con pH aproximado de 5, la dosis de cáscara 0,2 g y la misma concentración del metal.

**Tabla 4.**  
**Porcentaje de remoción de Plomo y cantidad adsorbida de cascara de naranja**

Experimento	1	2	3	4
Concentración inicial (mg/l)	50	30	50	30
Concentración final (mg/L)	5,289	3,333	5,154	1,016
%Remoción de Plomo	89,42	88,89	89,69	96,61
Cantidad adsorbida (mg/g)	8,942	13,334	8,969	14,492

De acuerdo a la tabla 5 se puede observar que las variables que representan mayor diferencia a los 1,4 veces la desviación estándar del método general son la concentración de metal y dosis de cáscara, esto quiere decir que estos factores son los que afectan significativamente al proceso de bioadsorción del plomo, lo cual guarda relación con el resultado obtenido para la mayor capacidad de remoción. Estos resultados concuerdan con las bibliografías que establecen como teoría el efecto de estos factores.

**Tabla 5.**  
**Resultados del análisis de datos del método Youden Steiner para el plomo**

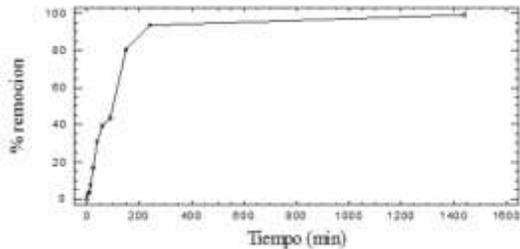
Variables	Diferencia
Concentración de metales	3
Tamaño de partícula (mm)	1
Dosis cascara de naranja (g)	3
Desv. Estándar (DS)	1,914
$\sqrt{2DS}$	<b>1,96</b>

#### Estudio de la cinética en el proceso bioadsorción de hierro

En la figura 1 se puede apreciar que 80% de la concentración del hierro en solución fue removido dentro de los 150 min, lo cual puede deberse a su composición de pectinas y celulosa, dado que, algunos autores han descrito que los grupos carboxilo de las pectinas y el grupo

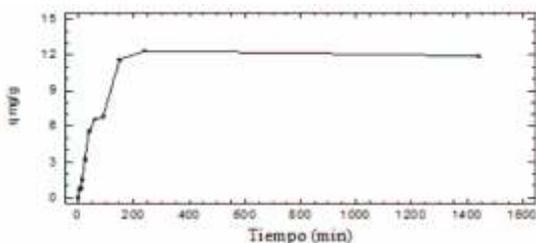
alcohólico de la celulosa de la cáscara de naranja, como posibles sitios de unión de metales (Armijo, Rivera, & Mallma, 2009).

**Figura 1.**  
**Porcentaje de remoción de hierro en función del tiempo**



En la figura 2 se muestra el perfil cinético de cantidad sorbida de hierro por la cáscara de naranja agria en función al tiempo. La cáscara de naranja agria exhibió una capacidad máxima de remoción de hierro de 12,36 mg/g a los 240 min de contacto. Los resultados anteriores corroboran los valores obtenidos en los experimentos realizados, demostrando que el material biológico es capaz de biosorber hierro, y que también posee la capacidad para reducirlo químicamente.

**Figura 2.**  
**Capacidad de bioadsorción de hierro por la cáscara de naranja agria en función del tiempo**

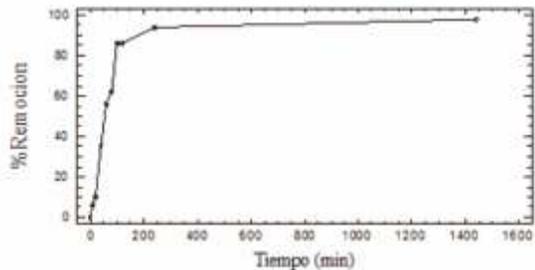


### Estudio de la cinética en el proceso bioadsorción de plomo

En la figura 3 se puede observar la remoción de plomo frente al tiempo, lo cual es evidente que la adsorción fue muy rápida para los primeros minutos, obteniéndose una reducción del 86% a los 100 min. Estos resultados son similares a los

obtenidos por otros investigadores, tales como Muñoz, (2007) y Ordoñez R., (2015).

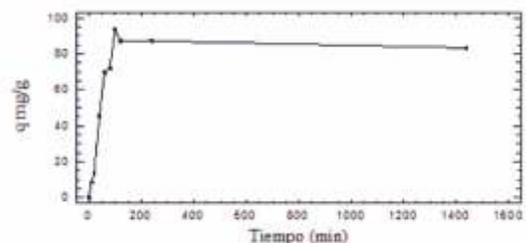
**Figura 3.**  
**Porcentaje de remoción de plomo en función del tiempo**



En la figura 4 se muestra el perfil cinético de cantidad sorbida de Plomo por la cáscara de naranja agria en función al tiempo. De acuerdo a la curva de cinética se puede observar que la capacidad de adsorción de plomo aumenta rápidamente en los primeros minutos para luego disminuir la velocidad de bioadsorción.

La cáscara de naranja agria presentó una máxima adsorción de 93,6 mg/L de plomo a los 100 min de contacto. Posteriormente empezó a decrecer la cantidad adsorbida, lo cual pudo deberse a que a retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, se satura y por más que se mantenga en contacto el metal y el material sorbente no aumentará la cantidad de metal extraído (Castro Pastor, 2015).

**Figura 4.**  
**Cantidad sorbida de Plomo frente al tiempo**



## Conclusión

El material adsorbente objeto de esta investigación, en las condiciones de reducción y clasificación por tamaños establecidos, pueden ser utilizados como materiales adsorbentes para la eliminación Hierro y Plomo presente en disolución acuosa. Este material constituye una alternativa para el tratamiento de aguas con contenido de estos metales.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación para el hierro, la adsorción se ve afectada, en la relación al tamaño de partículas, otorgando como mejor resultado la cáscara con un 0,5 mm de tamaño, En relación al plomo el mayor porcentaje de remoción y capacidad de bioadsorción se encontró que los factores que afectan significativamente el proceso son las concentraciones de metal y dosis de cáscara.

Al evaluar la cinética del plomo en relación a la remoción y cantidad adsorbida por la cáscara de naranja agria, se obtuvo una reducción del 86% a los 100 min y la máxima cantidad de adsorción con un 93,6 mg/L se alcanzó en el mismo tiempo.

Del estudio de la cinética se determinó que el proceso de biosorción para el hierro se obtuvo del 80 % de remoción dentro de los 150 min, mientras que la cantidad sorbida por la cáscara (12,36 mg/g) se obtuvo a los 240 min de contacto.

Al evaluar la cinética del plomo en relación a la remoción y cantidad de adsorbida por la cáscara de naranja agria, se obtuvo una reducción del 86% a los 100 min y la máxima cantidad de adsorción con un 93,6 mg/L se alcanzó en el mismo tiempo.

## Referencia bibliográfica

- Aranda, E. (2010). Biosorción de cromo y níquel por la cáscara de la bellota de encino (tesis de maestría). En I. P. Biológicas (Ed.). Mexico. Obtenido de <http://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/10693/1/129.pdf>
- Armijo, J., Rivera, D., & Mallma, G. (2009). Bioadsorción de Cr(VI) por cáscara de limón, Citrus Limonium, modificada. Rev. Per. Quím. Ing.

Quím., 12(1), 45-51.

- Cardona, A. F., Cabañas, D. D., & Zepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II).
- Castro Pastor, B. (2015). Uso de la cáscara de banano (Musa Paradisiaca) maduro deshidratada (seca) como proceso de bioadsorción para la retención de metales pesados, plomo y cromo en aguas contaminadas (Tesis de maestría). Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil. Obtenido de [http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/8641/1/1/Uso%20de%20cáscara%20de%20banano\\_Dr.%20Castro.pdf](http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/redug/8641/1/1/Uso%20de%20cáscara%20de%20banano_Dr.%20Castro.pdf)
- Garcés, L., & Coavas, S. C. (2012). Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr(VI) en aguas residuales (Tesis de grado). Cartagena de Indias, D. T y C., Colombia: Universidad de Cartagena. Obtenido de <http://190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/140/1/tesis%20Garcés-Coavas.pdf>
- Manahan, S. (2007). Introducción a la química ambiental. Mexico: Reverte.
- Muñoz Carpio, J. C. (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "citrus. Lima, Lima, Peru: UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS. Obtenido de [http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/391/1/Mu%C3%B1oz\\_cj.pdf](http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/391/1/Mu%C3%B1oz_cj.pdf)
- OMS. (Agosto de 2015). Intoxicación por Plomo y salud.
- Ramalho, R. S. (2003). Tratamientos de aguas residuales. España: Reverte S.A.
- Sandoval, G., Alvarado, S., Palos, I., & De la Rosa, R. (2013). Bioadsorción de metales. Memoria 25° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México.
- Sans, R., & Ribas, J. (1999). Ingeniería Ambiental: contaminación y tratamientos. Colombia: MARCOMBO, S.A.

- Tenorio, G. (2006). Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Granada.
- Villanueva, C. (2006). Biosorción de Cobre (II) por biomasa pretratada de cáscara de Citrus Sinensis Citrus Limonium (limón) y Opuntia. Lima-Peru.
- Villanueva, C. C. (2006). Bioadsorción de cobre(II) por biomasa pretratada de cascara de Citrus Sinensis (naranja), Citrus Limonium (limón) y Opuntia Ficus (palmeta de nopal) ( Tesis de grado). Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Obtenido de [http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/2112/1/Villanueva\\_h\\_c.pdf](http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/2112/1/Villanueva_h_c.pdf)
- Zagal, E., & SAdzawka, A. (2007). Implementación del sistema para la validación de los métodos de análisis y mediciones de laboratorio en suelos y lodos. Chile: Universidad de Concepción- Facultad de Agronomía.