



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio de sorción de cobre con cáscara de plátano

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

P R E S E N T A

OMAR HERNÁNDEZ RIVAS



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PROFESOR JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

VOCAL: PROFESORA SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ

SECRETARIO: PROFESORA OLIVIA ZAMORA MARTÍNEZ

1er. SUPLENTE: PROFESORA CAROLINA FLORES ÁVILA

2do. SUPLENTE: PROFESOR JOSÉ DE JESÚS OLMOS ESPEJEL

ESTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, LABORATORIO 104. DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

Dr. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ

ASESOR DEL TEMA

OMAR HERNÁNDEZ RIVAS

SUSTENTANTE

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS.....	5
JUSTIFICACIÓN.....	5
HIPÓTESIS	6
ANTECEDENTES.....	7
➤ AGUA.....	7
➤ ABUNDANCIA.....	7
➤ USOS.....	8
CONTAMINACIÓN.....	9
➤ TIPOS DE CONTAMINANTES.....	10
➤ METALES PESADOS	11
COBRE.....	14
➤ PROPIEDADES.....	14
➤ APLICACIONES INDUSTRIALES.....	15
➤ TOXICIDAD	15
➤ FUENTES DE CONTAMINACIÓN	17
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES	17
➤ NEUTRALIZACIÓN Y PRECIPITACIÓN	18
➤ SEPARACIÓN DE FASES.....	18
➤ TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS	19
➤ INTERCAMBIO IÓNICO	19
➤ ELECTRÓLISIS.....	20
➤ ADSORCIÓN.....	20
➤ BIOSORCIÓN.....	21
➤ CARACTERÍSTICAS DE LOS BIOSORBENTES.....	22
➤ MECANISMOS DE BIOSORCIÓN.....	23
➤ VENTAJAS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN	24
CÁSCARA DE PLÁTANO.....	24
FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN	27
➤ ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	27
➤ MODELO DE LANGMUIR.....	28
➤ MODELO DE FREUNDLICH.....	30
CINÉTICA QUÍMICA.....	31
➤ LEY DE VELOCIDAD	32
MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN.....	32
➤ ECUACIÓN DE PRIMER ORDEN	32
➤ ECUACIÓN DE PSEUDO-PRIMER ORDEN	33
➤ ECUACIÓN DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	34
POLAROGRAFÍA.....	35
➤ PRINCIPIOS DE POLAROGRAFÍA CLÁSICA	35
➤ ELECTRODO DE GOTA DE MERCURIO.....	36
METODOLOGÍA	37

➤ REACTIVOS.....	37
➤ BIOMASA	37
➤ EQUIPO	37
PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.....	38
CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO	38
➤ PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.....	38
• <i>Titulación de la cáscara de plátano con NaOH (0.0994 M)</i>	38
• <i>Titulación de la cáscara de plátano con HCl (0.095 M)</i>	39
• <i>Determinación del pKa</i>	39
➤ DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL EN FUNCIÓN DEL PH	40
DETERMINACIÓN DE COBRE EN LAS DISOLUCIONES	40
SORCIÓN DE COBRE CON CÁSCARA DE PLÁTANO	41
• <i>Influencia del pH</i>	41
• <i>Influencia de la cantidad de biomasa</i>	42
• <i>Influencia de la concentración de catión</i>	42
➤ Δ PH DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO CON COBRE SORBIDO EN FUNCIÓN DEL PH.....	43
➤ CARGA SUPERFICIAL DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO CON COBRE SORBIDO EN FUNCIÓN DEL PH.....	43
➤ CINÉTICA DE SORCIÓN DE COBRE CON CÁSCARA DE PLÁTANO	44
➤ ISOTERMAS DE SORCIÓN DE COBRE CON CÁSCARA DE PLÁTANO.....	44
RESULTADOS	45
CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE PLÁTANO	45
➤ PROPIEDADES ÁCIDO-BASE.....	45
• <i>Titulación de la cáscara de plátano con NaOH (0.0994 M)</i>	45
• <i>Titulación de la cáscara de plátano con HCl (0.0950 M)</i>	49
• <i>Determinación de pKa</i>	54
➤ DETERMINACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL EN FUNCIÓN DEL PH	60
DETERMINACIÓN DE COBRE EN LAS DISOLUCIONES	61
SORCIÓN DE COBRE CON CÁSCARA DE PLÁTANO	64
• <i>Influencia del pH</i>	64
• <i>Influencia de la cantidad de biomasa</i>	65
• <i>Influencia de la concentración de catión</i>	67
• Δ pH de la cáscara de plátano con cobre sorbido en función del pH.....	68
• <i>Determinación de la carga superficial de la cáscara de plátano con cobre fijado</i>	69
• <i>Cinética de sorción de cobre con la cáscara de plátano</i>	73
• <i>Ecuación de pseudo-primero orden</i>	74
• <i>Ecuación de pseudo-segundo orden</i>	76
• <i>Isotermas de sorción de cobre</i>	79
• <i>Mecanismo Propuesto</i>	83
CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFÍA.....	86

INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua con compuestos orgánicos e inorgánicos tales como desperdicios industriales, pesticidas e iones metálicos ha motivado el desarrollo de métodos de purificación del agua. Una amplia variedad de especies de metales pesados penetra en el compartimento acuático a través de la deposición atmosférica, lixiviación de las zonas mineras, campos de cultivo y vertidos industriales. Estas actividades siguen una curva ascendente en respuesta a la creciente población mundial y sus necesidades. La investigación sobre la contaminación del agua por especies metálicas ha atraído una atención especial, debido a que en concentraciones bajas son consideradas como micronutrientes esenciales, pero si su concentración aumenta pueden llegar a ser tóxicas en plantas y animales [Castro R. et al., 2011].

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, los cuales presentan las siguientes características: tienen una densidad igual o mayor a 5 g/cm^3 , a pH's ácidos se encuentran en forma soluble y a pH's básicos precipitan en forma de hidróxidos. Forman enlaces covalentes a partir de su forma M^{n+} con diferentes ligandos.

Tienen estados de oxidación variables que les permiten formar una gran cantidad de compuestos. Algunos metales pesados son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano; sin embargo, en concentraciones altas pueden provocar intoxicación. Por las características anteriores se distinguen de otros contaminantes debido a que no son biodegradables, sufren transformaciones químicas y poseen una alta toxicidad hacia los organismos vivos [Gupta V. K. et al., 2000]. Uno de los mayores problemas asociados a la aparición de metales pesados es la capacidad que tienen de bioacumularse.

Algunos métodos de depuración de agua como la precipitación química, el intercambio iónico y la adsorción con carbón activado han sido considerados para la eliminación de iones metálicos, pero debido a los elevados costos que dichos procedimientos generan se ha considerado el empleo de otras tecnologías para lograrlo. Se ha tomado en

cuenta el uso de biosorbentes como materiales capaces de lograr un alto grado de remoción de metales pesados con altos rendimientos y bajos costos de operación [Aqeel Ashraf M. et al., 2011].

Uno de los materiales poliméricos de gran interés en recientes investigaciones para la remoción de iones metálicos ha sido la cáscara de plátano, que es considerado un desecho orgánico, es empleado como un biosorbente natural capaz de remover por adsorción física o química iones como el cobre, plomo, cadmio, etc. [Arunakumara K. et al., 2013].

La cáscara de plátano se ha estudiado por presentar características como ser biodegradable y no tóxica. Presenta la ventaja de adsorber a concentraciones muy bajas del ion, además de que se tiene una amplia disponibilidad y es amigable con el medio ambiente [Aqeel Ashraf M. et al., 2011]. La capacidad de adsorción de la cáscara de plátano se le atribuye a los polímeros que la constituyen: celulosa, lignina, hemicelulosa y pectinas y debido a los grupos carboxilo e hidroxilo que contiene, presenta la habilidad de adsorber iones metálicos presentes en agua.

El excelente comportamiento de adsorción de sus polímeros constituyentes es principalmente atribuido a: su carácter hidrofílico del polímero debido a la presencia de una gran cantidad de grupos carboxilo e hidroxilo, la alta reactividad química de estos grupos y la flexibilidad estructural de la cadena polimérica [Crini G., 2005], que permite la adecuada configuración para formar complejos con los iones metálicos [Nada A.M.A. et al., 2010].

Debido a la complejidad de los materiales usados y las características específicas (tales como la presencia de grupos químicos complejos, área superficial pequeña, pobre porosidad), el mecanismo de sorción en materiales basados en polímeros es diferente a otros adsorbentes convencionales. Estos mecanismos son en general complicados debido a que implican la presencia de diferentes interacciones, además, de un amplio intervalo de estructuras químicas, los valores de pH del medio, las concentraciones de

sales y la presencia de enlaces, a menudo complican el proceso [Kumar M. et al., 2009; Lee S.T. et al., 2001].

Objetivos

1. GENERAL:

Estudiar el comportamiento del proceso de sorción de Cu (II) con cáscara de plátano finamente molida.

2. ESPECÍFICOS:

- 2.1 Determinar las condiciones óptimas de trabajo para favorecer la mayor interacción entre Cu (II) y la cáscara de plátano.
- 2.2 Determinar las propiedades de la cáscara de plátano a distintos valores de pH y concentraciones.
- 2.3 Determinar el mecanismo de sorción del cobre sobre la cáscara de plátano.
- 2.4 Estudiar la interacción del catión metálico al variar las condiciones del experimento como tiempo de interacción, pH y concentraciones.
- 2.5 Determinar la capacidad de sorción de Cu (II) en la cáscara de plátano.

JUSTIFICACIÓN

El problema de la contaminación de las aguas es sin duda, uno de los aspectos más preocupantes de la degradación de los medios naturales por parte de la civilización contemporánea, siendo considerado como un problema universal [Díaz de Apodaca *et al.*, 2007].

Las fuentes de metales pesados en el medio ambiente son amplias, ya que no solamente los vertidos de las minas producen estos contaminantes, sino también las aguas residuales urbanas y los lodos obtenidos tras la depuración de las mismas, que

en muchos lugares se han utilizado como fertilizantes, sin preocuparse por el elevado contenido de estos contaminantes. La industria metalúrgica, por último, es una fuente clara de todo tipo de metales pesados [Castro R. et al., 2011].

Por lo anterior es necesario continuar evaluando y profundizando en el conocimiento de alternativas que ya han mostrado resultados preliminares favorables hacia la sorción de los metales, como lo es el uso de polímeros naturales como la cáscara de plátano, que ha venido utilizando el grupo de investigación que presenta esta propuesta, y lo anterior con la finalidad de contar con un desarrollo tecnológico en el mediano plazo que dé soluciones a la problemática mencionada.

Así mismo el desarrollo de este proyecto permitirá seguir consolidando la línea de investigación de prevención y control de la contaminación del agua al abordar una de las problemáticas de este elemento y a su vez la formación de recursos humanos de nivel licenciatura y generación de publicaciones científicas.

Hipótesis

- La cáscara de plátano finamente molida, debido a su menor tamaño de partícula tendrá una mayor fijación del catión metálico con los grupos funcionales (hidroxilo y carboxilo) que contienen los polímeros que se encuentran en la cáscara de plátano.

ANTECEDENTES

➤ Agua

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta. Los seres humanos dependemos de su disponibilidad, no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de las actividades agrícolas e industriales. En las últimas décadas, con la finalidad de producir más alimentos y energía, así como de dotar del servicio de agua potable a una población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente. Aún cuando el tema del agua se ha centrado principalmente en las necesidades humanas, es indispensable destacar su importancia como elemento clave para el funcionamiento y mantenimiento de los ecosistemas naturales y su biodiversidad. Sin el agua que garantice su función y mantenimiento, los ecosistemas naturales se degradan, pierden su biodiversidad y con ello dejan de proveer o reducen la calidad de los bienes y servicios ambientales que sostienen a las sociedades.

➤ Abundancia

El agua cubre aproximadamente el 75 % de la superficie terrestre; la mayor parte del agua de la Tierra es salada: 97.5 % es agua de mares y océanos. Se ha estimado que existen alrededor de 1 400 millones de kilómetros cúbicos de agua en el planeta, de los cuales sólo el 2.5 % corresponde a agua dulce. Este pequeño porcentaje se localiza principalmente en los ríos, lagos, glaciares, mantos de hielo y acuíferos del mundo. Del agua dulce, el 69.7 % es agua congelada contenida en los glaciares y mantos de hielo, de los cuales alrededor del 97 % son prácticamente inaccesibles para su uso, ya que se encuentran en la Antártica, el Ártico y Groenlandia, el 30 % es subterránea y en los ríos

y lagos hay sólo 0.3 % [SEMARNAT, 2012].

Si consideramos al agua dulce no congelada (30.3 % del volumen de agua dulce total), la subterránea representa el 99 %, agua que además resulta importante como abastecimiento para arroyos, manantiales y humedales, así como un recurso fundamental para satisfacer las demandas de agua de muchas sociedades en el mundo. Mientras que las aguas superficiales (lagos, embalses, ríos, arroyos y humedales) sólo representan el uno por ciento del agua dulce no congelada.

➤ **Usos**

El agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir o producir e intercambiar bienes y servicios. El uso de agua para fines prácticos se divide en usos consuntivos y no consuntivos, entre los consuntivos están la agricultura, abastecimiento industrial, abastecimiento público y termoeléctricas; y el uso no consuntivo es el que hacen las centrales hidroeléctricas. El 62.8 % del agua utilizada para uso consuntivo proviene de fuentes superficiales (ríos, arroyos y lagos), mientras que el 37.2 % restante corresponde a fuentes subterráneas (acuíferos).

El mayor volumen concesionado para usos consuntivos lo representa el uso agrupado agrícola, principalmente para riego con el 75.72 %, la superficie en unidades agrícolas de producción fue de 30.2 millones de hectáreas, de las cuales el 18 % era de riego y el resto tenía régimen de temporal; el 33.6 % del agua concesionada para uso agrícola es de origen subterráneo.

El uso agrupado para abastecimiento público consiste en el agua entregada por las redes de agua potable, las cuales abastecen a los usuarios domésticos (domicilios), así como a diversas industrias y servicios empleando el 14.65 % del volumen concesionado. Disponer de agua en cantidad y calidad suficiente para el consumo humano es una de las demandas básicas de la población, pues incide directamente en

su salud y bienestar en general. El agua que es utilizada para abastecimiento público proviene de fuentes subterráneas con el 60.4 % del volumen.

El uso agrupado para la Industria autoabastecida representan solamente el 4 % del uso total, el agua que se requiere para este rubro se toma directamente de los ríos, arroyos, lagos o acuíferos del país, los principales sectores son la industria minera, eléctrica, agua y suministros de gas por ductos, así como la construcción y la industria manufacturera.

Para el uso en plantas hidroeléctricas el volumen concesionado a nivel nacional es de 168 mil millones de metros cúbicos, de los cuales se emplean anualmente cantidades variables. En el 2013 las plantas hidroeléctricas emplearon un volumen de agua de 112.8 miles de millones de m³, lo que permitió generar 27.4 TWh de energía eléctrica, que corresponde al 10.6 % de la generación del país. En ese mismo año las Centrales de La Comisión Federal de Electricidad (CFE) generaron 230.4 TWh, lo que representó el 89 % de la energía eléctrica producida en el país [CONAGUA, 2014].

Contaminación

La contaminación es la introducción de sustancias nocivas a un medio que provocan que éste sea inseguro o no apto para su uso, es siempre una alteración negativa del estado natural del medio y por lo general se forma como consecuencia de la actividad humana considerándose una forma de impacto ambiental. El medio puede ser un ecosistema, un medio físico o un ser vivo; que traen consigo el deterioro de dicho medio a consecuencia de sustancias perjudiciales o del aumento exagerado de algunas sustancias que forman parte del medio. Las sustancias que causan el desequilibrio del ambiente se denominan contaminantes y pueden ser sustancias químicas o energía (como sonido, calor, luz o radioactividad).

Debido al desarrollo industrial y crecimiento poblacional, la humanidad genera una cantidad de desechos que supera la capacidad de reciclaje de la naturaleza, lo que dificulta su eliminación y sólo provoca una acumulación de sustancias nocivas, ya que el vehículo más frecuente y letal de los contaminantes es el agua, debido a que al tener contaminantes disueltos, éstos llegan a las plantas y después a los animales cuando éstos las ingieren [Li N. & Bai R., 2005].

La contaminación puede clasificarse según el tipo de fuente de donde proviene, o por el tipo de contaminante que emite o el medio que contamina. El problema de la contaminación se plantea en la actualidad, de modo más agudo que en épocas pasadas, ya que gran parte de los desechos tienen origen inorgánico y no son atacados por las bacterias desintegradoras. El empeño de encontrar una solución se ve dificultado por el incremento demográfico y por el vertiginoso desarrollo industrial.

➤ ***Tipos de Contaminantes***

El gran desarrollo de las sociedades industrializadas en los últimos veinte años ha llevado consigo una serie de ventajas indiscutibles, el nivel y calidad de vida han aumentado considerablemente, estableciéndose una sociedad más consumista, lo que ha implicado una mayor necesidad de ofrecer, por parte de las diferentes industrias, nuevos productos manufacturados; estos factores han sido la causa principal de la aparición de residuos de diferentes tipos, que deben ser tratados con el fin de eliminarlos o bien para ser reutilizables. Este tratamiento puede llevar consigo la degradación paulatina del medio ambiente con la consabida problemática que esto representa para las futuras generaciones.

Por todo ello es necesario conocer en primer lugar los tipos de residuos que se generan y de esta manera poder buscar las mejores soluciones para su tratamiento. Los contaminantes se clasifican con base en su origen y naturaleza, los que se generan de manera antropogénica como el consumo de alimentos, uso de aparatos, envases, etc.,

son conocidos como residuos sólidos urbanos y contaminan atrayendo fauna nociva, olores desagradables y contaminación visual. Los residuos orgánicos son restos de comida, animales, plantas, etc., estos contaminantes suelen provocar la aparición de microorganismos, que si están presentes en los alimentos y aguas de consumo humano, pueden ser nocivos para la salud [Sans Fonfría R. & de Pablo Ribas J., 1989].

Los contaminantes más peligrosos son las sustancias químicas que pueden estar presentes en el aire, como la contaminación atmosférica generada por gases de combustión u otros gases derivados de la industria. En el agua están presentes sales, disolventes o metales pesados provenientes principalmente de las fábricas como desechos en procesos químicos importantes [Crini G., 2005].

➤ **Metales Pesados**

Las fuentes de metales pesados en el medio ambiente son amplias, ya que no solamente los vertidos de las minas producen estos contaminantes, sino también las aguas residuales urbanas y los lodos obtenidos tras la depuración de las mismas, que en muchos lugares se han utilizado como fertilizantes sin preocuparse por el elevado contenido de estos contaminantes. Los residuos de la industria maderera también son una fuente importante, al tratar a los árboles recién cortados con grandes cantidades de cromo, cobre y arsénico para su preservación. La industria metalúrgica, por último, es una fuente clara de todo tipo de metales pesados [Nebel B. & Wright R., 1999].

Los metales pesados son aquellos que tienen una densidad igual o mayor a 5 g/cm^3 , abarcando los del bloque de los metales de transición y algunos del grupo de metales representativos, principalmente alcalinos y alcalinotérreos de la tabla periódica.

Los metales pesados presentan generalmente las siguientes características:

- A pH ácido se encuentran normalmente en forma soluble, y a pH básico empiezan a precipitar.
- Se favorece el enlace covalente a partir de su forma M^{2+} , con diferentes ligandos, originando gran variedad de compuestos, entre los que se encuentran especies acomplejadas neutras o cargadas eléctricamente.
- La mayoría experimenta una gran afinidad por el azufre, enlazándose con este elemento en los sitios activos de las enzimas e inhibiendo su función.
- Suelen unirse químicamente con los grupos funcionales carboxílico (-COOH) y amino (-NH₂) de las proteínas.
- Son suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales. Tienen, con pocas excepciones, estados de oxidación variables que les permiten formar una gran cantidad de compuestos.

Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental, por ejemplo la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece la concentración de metales pesados y cianuros para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales.

Los parámetros máximos permitidos que debe de cumplir el agua según su uso y de la fuente de donde provienen de acuerdo con la norma se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros máximos permisibles de metales pesados y cianuros (NOM-001-SEMARNAT-1996).

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)	RÍOS				EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS				SUELO							
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuro	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4	6.0	4.0	6.0
Cromo	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(*) Medidos de manera total.
P.D. = Promedio Diario, P.M. = Promedio Mensual; N.A. = No es aplicable
(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Por las características anteriores estas especies se distinguen de otros contaminantes debido a que no son biodegradables, sufren transformaciones químicas y a su potencial de toxicidad hacia los organismos vivos generan un alto impacto económico, ambiental y de salud pública [Gupta V. & Sharma S., 2003], tal es el caso del Cu^{2+} , Cd^{2+} y Co^{2+} [Kannan N. & Rengasamy G., 2005; Vijayaraghavan K. *et al.*, 2006]. Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada con la concentración del producto químico en el ambiente. Los metales pesados pueden entrar a un abastecimiento de agua por medio de residuos industriales y depositarse en sistemas acuosos como los lagos, los ríos, entre otros [Fergusson J., 1990].

Cobre

➤ *Propiedades*

El cobre es un elemento metálico de transición ya que se encuentra situado en el bloque d de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica en el orbital d parcialmente lleno de electrones, por lo cual es un buen conductor de la electricidad y el calor, su número atómico es de 29. Es un metal comparativamente pesado, con una masa atómica de 63.546 g/mol, el cobre sólido puro tiene un aspecto metálico rojizo, tiene una densidad de 8.96 g/cm³ a 20 °C, mientras que el del tipo comercial varía con el método de manufactura, oscilando entre 8.90 y 8.94 g/cm³. El punto de fusión del cobre es de 1 083 °C; su punto de ebullición es de 2 595 °C. Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste. La fuerza del cobre está acompañada de una alta ductibilidad.

El radio medio del cobre es de 135 pm, su radio atómico (Radio de Bohr) es de 145 pm, su radio covalente es de 138 pm y el radio de Van der Waals es de 140 pm. La estructura electrónica del cobre es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El bajo potencial de

ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I) o ion cuproso Cu^+ , y el cobre(II) o ion cúprico Cu^{2+} se forma sin dificultad por remoción de un electrón de la capa $3d$ [Greenwood N. & Earnshaw A., 1997].

➤ **Aplicaciones Industriales**

De los cientos de compuestos de cobre, sólo unos cuantos son fabricados de manera industrial en gran escala. El más importante es el sulfato de cobre(II) pentahidratado o azul de vitriolo, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Otros incluyen la mezcla de Burdeos; $3 Cu(OH)_2 - CuSO_4$; verde de París, un complejo de meta-arsenito y acetato de cobre; cianuro cuproso, $CuCN$; óxido cuproso, Cu_2O ; cloruro cúprico, $CuCl_2$; óxido cúprico, CuO ; carbonato básico cúprico; naftenato de cobre, que es el agente más ampliamente utilizado en la prevención de la putrefacción de la madera, telas, cuerdas y redes de pesca. Las principales aplicaciones de los compuestos de cobre las encontramos en la agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas; como pigmentos; en disoluciones galvanoplásticas; se utiliza para las tuberías de suministro de agua, en refrigeradores y sistemas de aire acondicionado; como mordentes en teñido. Debido a que es un buen conductor de electricidad el hilo de cobre se emplea en las instalaciones eléctricas, electroimanes e interruptores eléctricos, además de ser un material muy resistente al óxido se han fabricado recipientes desde tiempos antiguos [Wright J., 2003].

➤ **Toxicidad**

Debido a la rápida industrialización, los metales han sido puestos en libertad en exceso en el medio ambiente, con impactos notables en los seres humanos y otros organismos. El cobre se detecta en las aguas residuales industriales causando una amenaza potencial para la calidad del agua, la salud humana y la biodiversidad en los ecosistemas [Huidong L. et al., 2008].

El cobre puede ser encontrado en la comida, en el agua potable y en el aire; la absorción del cobre es necesaria ya que es un elemento traza esencial para la salud de los humanos. La mayoría de los compuestos del cobre se depositan en los sedimentos

del agua y se enlazan a las partículas del suelo; pero los compuestos solubles forman la mayor amenaza para la salud humana, ya que exposiciones de periodos largos pueden irritar la nariz, la boca, los ojos y causar dolor de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una ingesta grande de cobre puede causar daño al hígado y a los riñones e inclusive la muerte.

Los compuestos de cobre que se usan comúnmente en agricultura para tratar enfermedades de las plantas, por ejemplo hongos, pueden generar graves efectos en las plantas; un exceso de cobre en el suelo juega un papel citotóxico, induce estrés y causa daño a las plantas, que lleva al retraso en el crecimiento de la planta y la clorosis de las hojas. (Lewis S. et al., 2001). La exposición de las plantas a exceso de Cu genera estrés oxidativo que puede causar la alteración de las vías metabólicas y daños a las macromoléculas (Hegedus A. et al., 2001; Stadtman R. & Oliver N., 1991).

La Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles para metales pesados en aguas residuales de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (ver tabla 2).

Tabla 2. Límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales.

Límites Máximos Permisibles			
Parámetros (miligramos por litro)	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

➤ **Fuentes de contaminación**

El cobre puede ser liberado en el medio ambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. Ejemplo de fuentes naturales son las tormentas de polvo, descomposición de la vegetación, incendios forestales y aerosoles marinos, así como también por la minería, la producción de metal, la producción de madera y la producción de fertilizantes fosfatados.

El cobre entra a los compartimientos acuáticos a través de la deposición atmosférica, lixiviación de las zonas mineras, los campos de cultivo y las descargas industriales, estas actividades siguen una curva ascendente en respuesta a la creciente población mundial y sus necesidades (Castro R. et al., 2011).

Aproximadamente 640 000 toneladas de cobre fueron liberadas al ambiente por industrias en el año 2000. El cobre se encuentra a menudo cerca de minas, fundiciones, plantas industriales, vertederos y sitios de desecho (ATSDR, 2004).

Métodos de eliminación de contaminantes

Los métodos de tratamiento de aguas se clasifican en 3 tipos: los primarios se emplean para la separación física, los secundarios se refieren al tratamiento de tipo biológico y los terciarios, son tratamientos más específicos para la eliminación de iones metálicos, potabilización, etc. (Chiken A., 2015).

Los métodos empleados para la remediación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados incluyen alguno de los siguientes procesos: neutralización y precipitación química, separación sólida/líquida (filtración, sedimentación o flotación), tecnología de membranas, intercambio iónico, adsorción (Forster C. & Wase J., 1997). Una de las mayores desventajas de estas tecnologías es la producción de lodos, ya que estos métodos transforman la contaminación acuática en un problema asociado con la

eliminación de los desechos sólidos generados, la cantidad de éstos varía en función de los productos químicos utilizados y del tipo de metal involucrado. Otra desventaja es que resultan poco efectivos, especialmente cuando la concentración de los metales en forma disuelta en el agua se sitúa en el intervalo de 1 a 100 mg/L, además de ser extremadamente caros (Volesky B., 1990).

➤ **Neutralización y precipitación**

Para la purificación de las aguas residuales contaminadas con metales pesados se debe tener en cuenta las siguientes características: pH, contenido de metales pesados y aniones presentes. El reactivo a seleccionar se debe de ajustar a las características mencionadas anteriormente para neutralizar la acidez y así poder precipitar los iones metálicos en formas insolubles agregando sosa o cal para generar los hidróxidos o carbonatos correspondientes para que después sean filtrados o floculados. Los neutralizantes más utilizados son el óxido, el hidróxido y el carbonato de calcio, ya que estos compuestos no solamente neutralizan la acidez, sino también forman compuestos insolubles con los metales pesados. La baja solubilidad de los reactivos limita la eficiencia del proceso, debido a que se requieren tiempos de reacción relativamente largos (Modak J. & Natarajan K., 1995).

➤ **Separación de fases**

Los métodos de separación de fases son aquellos procesos físicos por los cuales se pueden separar los componentes de una mezcla. Por lo general el método a utilizar se define de acuerdo con el tipo de componentes de la mezcla y con sus propiedades particulares, así como la diferencia más importante entre las fases. Entre las propiedades físicas de las fases que se aprovechan para su separación se encuentran el punto de ebullición, la solubilidad y la densidad.

La separación sólido-líquido aísla los sólidos en suspensión. Se suele emplear la sedimentación, la flotación (para sólidos de baja densidad) y la filtración [Gutiérrez E., 1984].

➤ **Tecnología de Membranas**

La tecnología de membranas se ha convertido en una parte importante de la separación, ya que trabaja sin la adición de productos químicos, con un uso relativamente bajo de energía; aunque estas membranas tienen altos costos de fabricación. El proceso de la separación se basa en la utilización de membranas semi-permeables, que actúan como un filtro muy específico que dejarán pasar el agua, mientras que retienen los sólidos suspendidos. Hay varios métodos para permitir que las sustancias atraviesen una membrana, estos métodos son: aplicación de alta presión, mantenimiento de un gradiente de concentración en ambos lados de la membrana y la introducción de un potencial eléctrico.

La membrana funciona como una pared de separación selectiva, porque ciertas sustancias pueden atravesar la membrana, mientras que otras quedan atrapadas en ella [García J., 2015].

➤ **Intercambio Iónico**

En el proceso de intercambio iónico, los iones del material insoluble (resina) son desplazados por iones de la especie en disolución, este proceso se basa en el principio de cambiar un ion por otro por medio de interacciones electrostáticas, este intercambio se realiza sobre la superficie de un sólido. De manera artificial existen las resinas de intercambio, donde los iones sujetos a la superficie de la membrana deben ser lábiles para que fácilmente sean intercambiados por los iones que contaminan el agua siempre que se mantenga la carga. La fuerza de los enlaces iónicos depende de la valencia,

tamaño del ion y su hidratación, siendo más retenidos los de menor radio hidratado o mayor posibilidad de pérdida de agua, además de que se sabe que la hidratación es directamente proporcional a la carga del ion e inversamente proporcional al radio iónico. Para una buena eliminación de compuestos disueltos, se deben usar resinas de intercambio catiónicas y aniónicas. Por lo general los intercambiadores de iones operan en columnas de lecho compacto con flujo descendente. Cuando la resina catiónica se ha agotado se regenera con un ácido fuerte como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, para el caso de las resinas aniónicas la regeneración puede hacerse con hidróxido de sodio.

Este proceso es rápido y reversible, algunas de las limitaciones que tienen las resinas son la saturación que llegan a presentar y la eficiencia con el uso y la regeneración, cada resina presenta una cierta selectividad provocando una baja eliminación de los iones [Manahan S., 1994].

➤ **Electrólisis**

Es un proceso que separa componentes de una muestra por medio de la electricidad. En donde se aplica una corriente continua mediante dos electrodos que se sumergen en la disolución, cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta, promoviendo así que los metales pesados como iones migren hacia uno de los electrodos y puedan depositarse y posteriormente recibir el tratamiento químico adecuado y poder ser reutilizados (Valcárcel C. & Gómez A., 1988).

➤ **Adsorción**

La adsorción es un proceso en donde las moléculas son retenidas en la superficie de un material, a la especie adsorbida se le llama adsorbato y puede haber uno o más en una operación de adsorción, la sustancia sólida sobre cuya superficie ocurre la adsorción se

denomina adsorbente. Por tratarse de un fenómeno superficial, un buen adsorbente es aquel que ofrece una gran área superficial por unidad de peso o volumen (Forster C. & Wase J., 1997). Este fenómeno de adsorción, con base en la atracción entre la molécula y el adsorbente, puede clasificarse en 3 tipos: eléctrico, Van der Waals o de naturaleza química.

La adsorción debida a fuerzas electrostáticas es el principio del intercambio iónico, la que involucra fuerzas de Van der Waals se conoce como adsorción física y en ésta la molécula sujeta a la superficie, no está fija, sino libre y puede moverse a lo largo de la interfase. Cuando el adsorbato sufre una interacción química se le denomina quimisorción, en donde se presentan energías de unión muy elevadas del orden de un enlace químico y suelen ser una adsorciones que se dan a temperaturas elevadas. Por este medio es posible la eliminación de los metales pesados presentes en cuerpos de agua.

➤ **Biosorción**

En las últimas décadas los métodos de intercambio iónico y de adsorción han sido los más utilizados para la separación de los iones metálicos de las disoluciones acuosas. Recientemente el uso de biomasa ha abierto nuevas expectativas para la eliminación de los metales tóxicos que contaminan las aguas residuales, logrando así que las descargas que se vierten en la naturaleza sean de forma aceptable o para la recuperación de los metales valiosos (Allen S. & Brown P., 1990).

La biosorción de metales pesados es un proceso donde se utiliza biomasa viva o muerta para retirar o inmovilizar los iones metálicos presentes en un medio líquido o sólido. Los microorganismos y sus productos pueden ser bioacumuladores muy eficientes de metales solubles o incluso de partículas que se encuentran en concentraciones bajas, sin embargo, pueden provocar una intoxicación de los microorganismos encargados de eliminar el metal. El uso de la biomasa muerta o productos derivados de ella elimina el problema de la toxicidad originada por exceso de metal.

El proceso de biosorción implica una fase sólida (sorbente o biosorbente; material biológico) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene una especie disuelta que va ser sorbida (sorbato, iones metálicos). El sorbente debe tener una alta afinidad hacia el compuesto que va ser sorbido, el cual se ve atraído hacia el sólido y es fijado a la superficie por diferentes mecanismos. Este proceso se repite hasta que se logra un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sorbente. El grado de afinidad del sorbente determina la distribución del sorbato entre la fase sólida y la líquida. Las principales ventajas de la biosorción sobre los métodos de tratamiento convencionales son su bajo costo, alta eficiencia, minimización de desechos químicos y biológicos, además de que se pueden recuperar los cationes metálicos [El-Nafaty U. et al., 2013].

➤ ***Características de los biosorbentes***

Un biosorbente es un material que usa como materia prima productos orgánicos, los biosorbentes tienen como característica principal una alta afinidad para secuestrar agentes contaminantes, esta afinidad generalmente no la tiene el producto orgánico por sí mismo, ya que la biomasa seca al entrar en contacto con el agua puede hincharse y romperse. Las características principales que debe tener un material biosorbente son tamaño adecuado de partícula, porosidad, dureza, un amplio intervalo de temperatura y pH en el que se pueda llevar a cabo su función como adsorbente [Crini G., 2005].

Los criterios para elegir a un producto natural para generar un biosorbente son:

- Selectividad
- Regenerabilidad
- Captura eficiente y rápida
- Bajo costo de producción
- Tener características físicas para ser usado en flujo continuo
- No dependencia de la concentración de los agentes contaminantes.

➤ **Mecanismos de biosorción**

La biosorción es el resultado de la formación rápida de enlaces covalentes o iónicos entre una especie metálica y algunos componentes particulares de la biomasa [Wehrheim B. & Wettern M., 1994]; estos distintos mecanismos fisicoquímicos que hacen posible la biosorción dependen de diversos factores externos como el tipo de partículas presentes en la biomasa, carga y principalmente depende del grupo funcional en donde se lleve a cabo la sorción. Dentro de los principales mecanismos de sorción están la adsorción, el intercambio iónico, la complejación, el atrapamiento físico de partículas precipitadas en la biomasa, el transporte activo de los iones metálicos a través de la pared celular del biosorbente y la ingestión de partículas por un mecanismo de pinocitosis. Estos dos últimos mecanismos están presentes únicamente en biomasa viva, sin embargo, el resto puede llevarse a cabo por biomasa muerta [Becker T. et al, 2000].

En trabajos previos se ha demostrado que algunos radionúclidos presentes en ambientes acuáticos pueden ser absorbidos por microorganismos vivos o muertos, es decir, que la capacidad de retención de las células no depende de las funciones vitales que desempeña. También se ha detectado que los polisacáridos tiene una afinidad por los iones divalentes, intercambiando a éstos por elementos que componen al polisacárido o formando complejos con las cargas negativas de los azúcares, uniéndose a los átomos de oxígeno cargados negativamente [Crini G., 2005].

Es importante señalar que la cantidad de catión metálico adsorbido es diferente para cada tipo de biomasa, ya que debido a los distintos compuestos que forman la biomasa, ésta contienen una gran cantidad de grupos funcionales; por lo que el mecanismo y los sitios donde se lleva a cabo la adsorción puede variar dependiendo de la composición de cada biomasa, manifestando también diferentes capacidades de adsorción para diferentes metales (Volesky B., 1990).

➤ ***Ventajas del proceso de biosorción***

Entre las ventajas del uso de biosorbentes en la remoción de metales pesados están el hecho de ser un proceso simple; ya que se pone en contacto la biomasa con los iones, se trata de un procedimiento es rápido, ya que generalmente el proceso de biosorción suele llevarse a cabo en los primeros 5 minutos que están en contacto el contaminante con el adsorbente. Además existe la posibilidad de recuperar los metales por medio de la desorción, donde la biomasa libera al medio los iones metálicos logrando la recuperación de los metales y probablemente de la biomasa, sin perder de vista los bajos costos de operación, ya que se usa materia prima que en otros procesos es considerada un desecho.

Cáscara de plátano

El plátano es una fruta tropical de la familia de las musáceas y es una de las frutas más consumidas en el mundo, lo que representa un importante cultivo de fruta en las regiones tropicales y subtropicales. México ocupa el décimo lugar en producción de plátano con 2.2 millones de toneladas, que representan el 2 % de la producción mundial [Monografía del sector plátano en México, 2012]. La producción anual mundial del plátano supera los 100 millones de toneladas, aunque la gran mayoría (más del 90 %) de la producción es de autoconsumo. El principal residuo del plátano es la cáscara de la fruta, que representa el 40 % del peso total de ésta [Oberoi H. et al., 2011] y se considera generalmente un material de desecho. A partir de los registros de producción mencionados anteriormente, es evidente que la industria produce más de 40 millones de toneladas de cáscara de plátano anualmente.

La cáscara de plátano es considerada un desperdicio agrícola en diferentes regiones del planeta y se conocen pocos usos industriales para este material. La exploración de usos alternativos de la cáscara de plátano aportaría un valor adicional a este fruto.

Algunos estudios sobre la utilización práctica de la cáscara de plátano han incluido la producción de proteínas, etanol, metano, pectinas, extractos y enzimas [Comim S. et al., 2010; Gonzalez-Montelongo R. et al., 2010]. La cáscara de plátano también se ha utilizado como alimento para el ganado [Onwuka C. et al., 1997] y como biosorbente para los metales pesados, colorantes y la eliminación de compuestos fenólicos [Anwar J. et al., 2010; Achak M. et al., 2009].

Las cáscaras de frutas contienen generalmente compuestos orgánicos tales como celulosa, hemicelulosa, pectinas, pigmentos de clorofila y algunos otros compuestos de baja masa molar (Xiaomin L. et al., 2007). Las pectinas son complejos de heteropolisacáridos que contienen ácido galacturónico, arabinosa, galactosa, ramnosa y se encuentran en cáscaras de fruta (Reddad Z. et al., 2002). El ácido galacturónico es el principal componente de las pectinas, es un monosacárido de 6 átomos de carbono y corresponde a la forma oxidada de la D-galactosa; presenta un grupo aldehído en el carbono 1 y un grupo carboxílico en el carbono 6, este último grupo funcional podría hacer que las pectinas sean un fuerte adsorbente de metales pesados en disoluciones acuosas (Saeed A. et al., 2005).

Se ha reportado que la cáscara de plátano es una buena fuente de pectina (10-21 %), lignina (6-12 %), celulosa (7.6 a 9.6 %), hemicelulosa (6.4 a 9.4 %) y ácido galacturónico (Mohapatra D. et al., 2010). Además de que la pectina extraída de la cáscara de plátano también contiene glucosa, galactosa, arabinosa, ramnosa y xilosa (Emaga T. et al., 2008). Por lo anterior, la cáscara de plátano se reconoce como un adsorbente económicamente viable para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas.

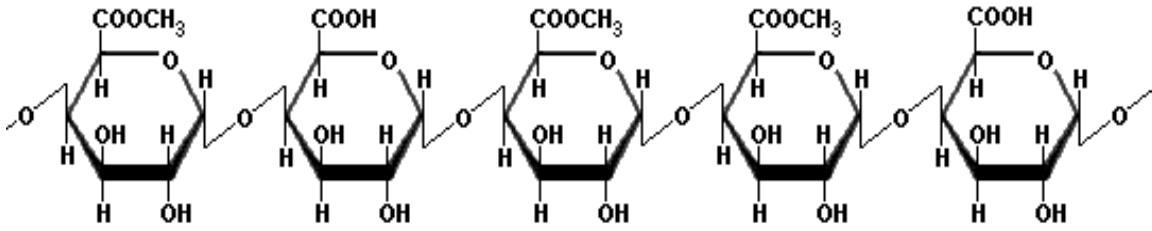


Ilustración 1. Estructura de la pectina .

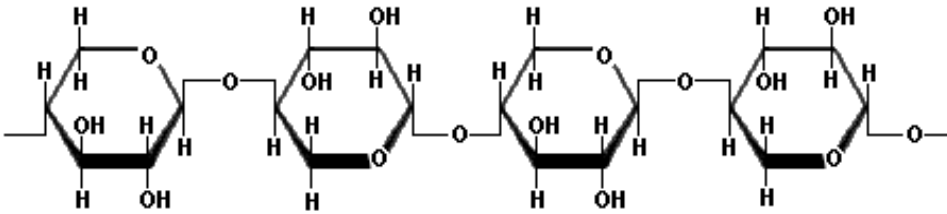


Ilustración 2. Estructura de la hemicelulosa.

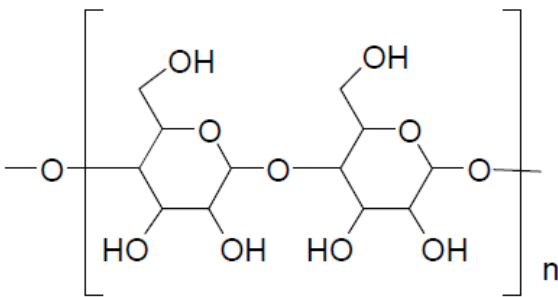


Ilustración 3. Estructura de la celulosa.

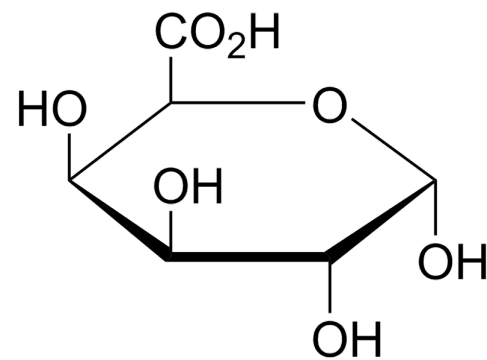


Ilustración 4. Estructura del ácido galacturónico.

Fundamentos de adsorción

La adsorción es el depósito o adherencia de una sustancia sobre una interfase sólida que se da como resultado del campo de fuerzas en la superficie del adsorbato y el adsorbente, de la magnitud de estos campos depende la afinidad del material por el adsorbato. Este proceso de adsorción se diferencia de la absorción por dos puntos principales, el primero consiste en el nivel al que se fija el contaminante, en la adsorción el contaminante se queda adherido a la superficie y en la absorción la sustancia penetra al material sólido, el segundo punto es la reversibilidad del proceso, en la absorción el proceso es irreversible, mientras que en la adsorción ésta puede ser reversible.

Existen dos tipos de adsorción: física y química. La adsorción física es no-específica, rápida y reversible. El adsorbato se une a la superficie solamente por fuerzas de Van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas de la polarización), con la participación de dipolos inducidos, esta adsorción concentra las moléculas de una sustancia en la superficie y no depende de las irregularidades en la naturaleza de la superficie del adsorbente, sino que, por lo general es proporcional a la extensión de la superficie. La adsorción química es específica e implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del sólido, tales interacciones son fuertes y a menudo no son fácilmente reversibles. Estos sistemas son usados para remover concentraciones traza de contaminantes, pero la dificultad de regeneración del adsorbente los hace inadecuados para algunas aplicaciones (Rivera J., 2013).

➤ *Isotermas de adsorción*

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración al equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. Existen diversos métodos para la cuantificación experimental de la biosorción. Las isotermas han tomado mayor importancia por el buen control de sus variables. La expresión gráfica de la isoterma es la manera de expresar la captura por

el biosorbente en mg/g o mg/mol contra la concentración residual del sorbato en mg/L. Gráficamente se obtiene una línea hiperbólica que muestra el momento en el que el sorbente llega a una completa saturación, alcanzando un valor máximo de sorción y posteriormente se mantiene constante.

A medida que la temperatura aumenta la cantidad de sustancia adsorbida disminuye, ya que los procesos de adsorción son exotérmicos. El máximo valor de captura es un dato que caracteriza al material, si la isoterma tiene una pendiente positiva (alta), aún en bajas concentraciones de sorbato, esto nos dice que hay una elevada afinidad de la biomasa por el sorbente (iones metálicos). Existen distintos modelos de isotermas de adsorción ampliamente aceptados como los modelos de Langmuir y Freundlich.

➤ **Modelo de Langmuir**

Es uno de los modelos teóricos más usados y más simples, fue propuesto para procesos entre gases y sólidos, en este modelo se parte de la idea de que la superficie del sólido tiene sitios, todos equivalentes que pueden ser ocupados por las moléculas del adsorbato, las cuales no interactúan entre ellas ni se mueven por la interfase [Ng J. et al., 2002]. Ya que la adsorción se limita a capas mono moleculares, la superficie puede dividirse en dos partes, de tal manera que la velocidad a la cual las moléculas chocan con la superficie se equilibra exactamente con la velocidad a la que las moléculas se liberan de la superficie.

La velocidad de adsorción será entonces proporcional a la concentración de las moléculas en la fase líquida o gaseosa C_e y a la fracción de superficie que no está cubierta, representado por $1-q_e$, donde q_e representa la fracción cubierta por la capa mono molecular de moléculas adsorbidas. Por lo tanto, la velocidad de adsorción V_a está dada por:

$$V_a = k_a C_e (1 - q_e)$$

Donde k_a es una constante de la velocidad que se relaciona con el proceso de adsorción.

La velocidad de desorción V_d es proporcional solamente al número de moléculas unidas a la superficie:

$$V_d = k_d q_e$$

Donde k_d es una constante de velocidad para el proceso de desorción. En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción son iguales, en consecuencia se tiene:

$$k_a C_e (1 - q_e) = k_d q_e$$

Reagrupando términos se tiene:

$$\frac{q_e}{1 - q_e} = \frac{k_a}{k_d} C_e$$

La relación k_a/k_d es una constante de equilibrio que se suele representar como K_L , entonces se tiene la siguiente ecuación que se conoce como isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La fracción de superficie cubierta se denomina cobertura y relaciona la cantidad de sitios activos ocupados con respecto a los centros activos totales, de ahí que:

$$q_{\varepsilon} = \frac{q_e}{q_L}$$

Si se combinan las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{C_e}{q_L}$$

Otra forma de linealizar la isoterma es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e$$

donde:

q_e = concentración de analito adsorbido en el adsorbente (mmol/g)

C_e = concentración del analito en disolución al equilibrio (mmol/L)

K_L = constante de equilibrio de Langmuir

q_L = constante de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción

De la ecuación anterior, si se grafica C_e/q_e contra C_e se obtiene una línea recta con pendiente q_L/K_L y ordenada al origen $1/K_L$. El inverso de la pendiente es la capacidad de adsorción o la capacidad de la monocapa y K_L es la constante de Langmuir.

➤ **Modelo de Freundlich**

Este modelo de adsorción asume que el proceso ocurre en superficies heterogéneas y es ampliamente usado en procesos de fijación de metales pesados. Es representado

por una ecuación empírica en donde sus constantes no tienen una interpretación física y es de la forma:

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

Dónde K_F es la constante de Freundlich y $1/n$ es el exponente de Freundlich, que se pueden obtener por medio de la ecuación lineal [Ng J. et al., 2002].

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

Si se grafica $\ln (q_e)$ contra $\ln (C_e)$, se obtiene una recta con ordenada al origen $\ln (K_F)$ y pendiente $1/n$, siendo K_F una constante relacionada con la capacidad de adsorción y n un parámetro empírico relacionado con la intensidad de la adsorción.

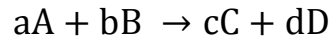
Cuando se obtiene un valor de $1/n$ en un intervalo de 0.1 a 1.0, la adsorción es favorable.

Cinética química

El estudio de cinética química se hace para conocer la velocidad en que reaccionan 2 o más sustancias, para el caso de la sorción del cobre con la cáscara de plátano se emplea este análisis para conocer el tiempo en el cual se llega al equilibrio. La velocidad de una reacción depende de la concentración de los reactivos (a mayor número de partículas en una unidad de volumen mayor será la frecuencia de las colisiones), temperatura o presencia de catalizadores. Para reacciones más complejas puede también influir la concentración de uno o varios productos formados.

➤ **Ley de velocidad**

La ley de velocidad se basa en el principio de que a medida que avanza la reacción, la concentración de los reactivos va disminuyendo y la de los productos va aumentando, con base en este principio se puede establecer la ley de velocidad para la reacción:



La ley de velocidad tiene la forma:

$$\text{Velocidad} = \kappa [A]^x [B]^y$$

Donde x y y se determinan experimentalmente y cada uno es el orden de reacción de esa especie, la suma de x y y se conoce como orden de reacción global. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos y no de los productos [Avery H., 1982].

Modelos cinéticos de adsorción

Para investigar los mecanismos de adsorción, así como los procesos de transporte de masa y de reacción química que controlan la rapidez de adsorción, se utilizan los modelos cinéticos, por lo que a partir de los datos experimentales se puede definir el orden de la reacción química de adsorción.

➤ **Ecuación de primer orden**

Las reacciones de primer orden son aquellas cuya velocidad depende de la concentración de los reactivos elevada a la primera potencia.

Para una reacción del tipo:



La velocidad se define como:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = K[A]$$

➤ **Ecuación de pseudo-primer orden**

La ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde q_e y q_t corresponden a las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente en mg g^{-1} y k_1 es la constante de rapidez de una adsorción de pseudo-primer orden en min^{-1} . Si se integra la ecuación anterior y se aplican las condiciones frontera $t = 0$ hasta $t = t$ y $q_t = 0$ hasta $q_t = q_t$, se obtiene:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Para analizar los datos experimentales y obtener el valor de la constante de rapidez, se debe de transformar la ecuación a su forma lineal, quedando de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

Esta ecuación difiere de una ecuación de primer orden de dos formas:

- El parámetro $k_1(q_e - q_t)$ no representa el número de sitios disponibles.
- El parámetro $\log(q_e)$ es un parámetro ajustable, el cuál no corresponde a la intercepción de las ordenadas si se grafica t contra $\log(q_e - q_t)$, mientras que en una ecuación de primer orden si corresponde a la intercepción.

El inconveniente de la ecuación anterior es que la capacidad de adsorción q_e , debe ser conocida y en la mayoría de los casos no es así, por lo que la ecuación de pseudo-primer orden de Lagergren sólo es aplicable a los primeros 20 a 30 minutos del inicio del proceso de adsorción. Además de lo anterior, también se tiene que encontrar la forma de extrapolar los datos experimentales en el tiempo hasta infinitos para obtener q_e mediante prueba y error.

➤ **Ecuación de pseudo-segundo orden**

Si la rapidez de adsorción tiene un mecanismo de pseudo-segundo orden, la ecuación de la cinética de quimisorción se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y al tiempo t , respectivamente, en mmol g^{-1} y k_2 es la constante de rapidez de una adsorción de pseudo-segundo orden en $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Integrando esta ecuación en los intervalos $t = 0$ hasta $t = t$ y $q_t = 0$ hasta $q_t = q_t$, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Reagrupando los términos de la ecuación anterior se tiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}}$$

La forma lineal de esta expresión es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

Esta ecuación no tiene el problema de ingresar un valor conocido y adecuado de q_e , debido a que se grafica t contra t/q_t , y esos datos son obtenidos de forma experimental, por lo tanto, q_e y k_2 se obtienen de los valores de la pendiente y la ordenada al origen [Rivera J., 2013].

Polarografía

➤ ***Principios de polarografía clásica***

La polarografía es una técnica de análisis electroquímico que permite estudiar fenómenos físico-químicos; esta técnica puede analizar trazas de elementos metálicos en el orden de 1 a 0.1 mg/L. Los métodos polarográficos modificados brindan mayor sensibilidad y gran exactitud en mediciones de discriminación de elementos químicos, así como en especificación de concentraciones. Esta técnica se emplea principalmente para realizar análisis químico elemental, determinar potenciales de ionización, cinética de reacciones electródicas, cálculo del coeficiente de transferencia electródica, reversibilidad e irreversibilidad de procesos, cinética de las reacciones químicas, reconocimiento de componentes químicos de sustancias acuosas, fenómenos de adsorción en el electrodo y como electrólisis.

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltamperometría que se descubrió y usó. Difiere de otros métodos voltamperométricos en dos aspectos: en primer lugar se minimiza la migración y la convección, por lo que únicamente la difusión controla las corrientes polarográficas y, en segundo lugar, se utiliza un electrodo de gota de mercurio (EGM) como electrodo de trabajo.

En polarografía, al ser un método voltamperométrico, se mide la corriente que circula en la celda electrolítica, en donde se oxida o se reduce el analito en función del potencial

del electrodo de trabajo, la cual suele ser proporcional a la concentración del analito [Skoog D. & West D., 1989].

➤ ***Electrodo de gota de mercurio***

La polarografía es una subclase de voltamperometría, donde el electrodo de trabajo es un electrodo de gota de mercurio (EGM), y éste consiste en un tubo capilar delgado de 5 a 20 cm de largo (≈ 0.05 mm de diámetro interno), por el cual se hace fluir mercurio bajo una columna de unos 50 cm, donde se forma una serie continua de gotas de 0.1 a 1 mm de diámetro; con tiempos de goteo de 2 a 6 segundos. El electrodo de gota de mercurio es útil por su amplio intervalo catódico y su superficie renovable. Se emplea un electrodo de gota de mercurio por que ofrece varias ventajas sobre otras clases de microelectrodos; la principal de ellas, es el elevado sobrevoltaje para la formación de hidrógeno, lo que permite la reducción de muchas especies en medio ácido sin interferencia. De igual manera, el comportamiento del electrodo de gota de mercurio no depende de su uso anterior, ya que continuamente se está generando una nueva superficie metálica. En consecuencia se obtienen curvas reproducibles de intensidad-potencial, sin importar cómo se ha utilizado el electrodo previamente (este comportamiento contrasta con el de los microelectrodos sólidos cuya respuesta refleja su uso anterior). Finalmente, el electrodo desarrolla corrientes reproducibles prácticamente instantáneas [Palma D., 2013].

Metodología

➤ **Reactivos**

- Hidróxido de sodio en lentejas marca J. T. Baker, pureza 98 %.
- Ácido clorhídrico marca J. T. Baker al 36.5-38 %.
- Biftalato de potasio marca Merck, pureza 99.8 %.
- Carbonato de sodio marca Merck, pureza 99.5 %.
- Sulfato cúprico 5-hidratado, cristal fino marca J. T. Baker, pureza 100.1 %.
- Nitrato de potasio marca PQM.
- Nitrógeno marca PRAXAIR 5.0 Ultra Alta Pureza.
- Agua destilada

➤ **Biomasa**

- Cáscara de plátano molida en el laboratorio.

➤ **Equipo**

- pHmetro marca Metrohm, modelo 620.
- Polarógrafo marca EG y G, modelo 174 A.
- Equipo para la determinación de potencial zeta marca Zeta meter, modelo 3.0+.
- Multiagitador marca Lab-Line, modelo LR19314.
- Conductímetro marca Oakton, modelo CON 110 Meter.

Preparación de disoluciones

- La disolución madre de cobre que se empleó en los experimentos se preparó con 0.4911 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos y aforados a 50 mL con agua destilada. Para obtener una concentración de 2 500 ppm de Cu^{2+} .
- La disolución titulante de ácido clorhídrico se hizo adicionando 2.1 mL de HCl al 36 % en un volumen de agua destilada suficiente para completar 250 mL de disolución.
- Para preparar la disolución de NaOH que se utilizó para titular la cáscara de plátano se pesaron 1.03 g de este reactivo que fueron disueltos en agua destilada y posteriormente se aforó a un volumen de 250 mL.
- El electrolito soporte se preparó pesando 2.5275 g de KNO_3 , esta cantidad fue disuelta en un volumen de agua destilada y posteriormente se completó el aforo a 250 mL.

Caracterización de la cáscara de plátano

La cáscara de plátano se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente se introdujo a una estufa a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días, por último ésta se molió en un mortero de ágata hasta tener un polvo fino.

➤ *Propiedades ácido-base*

• **Titulación de la cáscara de plátano con NaOH (0.0994 M)**

Se realizó la titulación de aproximadamente 0.1 g de cáscara de plátano suspendido en disolución acuosa, dicha suspensión de manera natural tiene un valor de pH alrededor de 5.9, a esta suspensión se le ajustó el pH a 2.3 con una disolución de HCl 0.1 M y finalmente fue titulada con una disolución de sosa 0.0994 M previamente normalizada

con biftalato de potasio. La titulación se siguió midiendo pH. Este procedimiento fue realizado por triplicado. Con los datos obtenidos se trazaron las gráficas de $\text{pH} = f(\text{Vol. NaOH})$ y se determinaron los puntos de equivalencia por el método de la primera derivada.

- **Titulación de la cáscara de plátano con HCl (0.095 M)**

Se realizó la titulación de aproximadamente 0.1 g de cáscara de plátano suspendido en 25 mL de agua ajustando el pH inicial a 11.2 con una disolución de sosa 0.1 M, esta suspensión fue titulada con ácido clorhídrico 0.0950 M, previamente normalizado con carbonato de sodio. Al igual que en el caso anterior, la titulación se siguió midiendo el pH de la suspensión. Este procedimiento también fue realizado por triplicado. Con los datos obtenidos se trazaron las gráficas de $\text{pH} = f(\text{Vol. HCl})$ y se determinaron los puntos de equivalencia por el método de la primera derivada.

- **Determinación del pKa**

Para realizar la determinación del pKa del material, se utilizaron los métodos gráficos aplicados para las curvas de titulación obtenidos de los dos experimentos anteriores, así como la determinación del punto de equivalencia por el método de la primera derivada, en donde se graficó el pH vs el logaritmo de $(1-x)/x$, para antes del punto de equivalencia, donde x es el avance de la titulación que representa el volumen que se requiere para llegar al punto de equivalencia.

➤ **Determinación de la carga superficial en función del pH**

Se determinó la carga superficial del material en función del pH, para lo cual se prepararon varias suspensiones de 50 mg de cáscara de plátano en 25 mL de agua destilada, a cada mezcla resultante le fue ajustado su valor de pH por medio de la adición de HCl o NaOH 0.1 M, el intervalo de pH comprendido fue de 2 hasta 10. Las muestras se mantuvieron en agitación a 250 rpm durante 30 minutos y se midió directamente la carga superficial con el equipo Zeta-meter, aplicando una diferencia de potencial de 100 V. Con los datos obtenidos se traza la gráfica de Potencial zeta en función del pH.

Determinación de cobre en las disoluciones

La determinación de cobre se realizó por medio de polarografía clásica y por valoraciones conductimétricas. La determinación por polarografía clásica se realizó mediante la relación de intensidades de corriente entre el blanco y las disoluciones que se obtuvieron después de haber sido sometidas al proceso de sorción.

Previamente se corroboró la respuesta lineal entre la intensidad de corriente y la concentración de cobre, para lo cual se trazó una curva de calibración desde 10 hasta 300 ppm de cobre, la medición de la intensidad de corriente para las muestras de cobre se realizó a un valor de potencial aproximado de +50 mV empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl, cuyo valor de potencial de media onda es de +340 mV con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

El barrido de potencial para las muestras y los blancos se realizó en un intervalo de +300 a -500 mV y se utilizó como electrolito soporte KNO_3 0.1 M.

Las valoraciones conductimétricas se realizaron por medio de la relación del cambio de la conductancia del blanco y las disoluciones que fueron sometidas al proceso de sorción; durante las valoraciones la sustitución de alguna especie iónica por otra producirá un cambio en la conductancia, el cual puede ser aprovechado para

determinar el punto de equivalencia de la titulación. La determinación de los puntos de equivalencia en estas titulaciones se hizo a través de los cambios de pendiente.

Estas valoraciones se realizaron titulando las disoluciones de cobre con hidróxido de sodio previamente normalizado, donde se va registrando el valor de conductividad para cada volumen de sosa agregado. En estas valoraciones se deben corregir los valores de conductividad por efecto de dilución.

Sorción de cobre con cáscara de plátano

Para optimizar la sorción del cobre sobre la cáscara de plátano, se estudió la influencia del pH, de la cantidad de biomasa y de la concentración de catión.

- **Influencia del pH**

Para poder determinar el valor de pH de máxima fijación de cobre en la cáscara de plátano se preparó una disolución madre de cobre de 2 500 ppm, de esta disolución madre se tomaron alícuotas de 1 mL en aproximadamente 10 mL de agua destilada en un tubo de ensaye grueso, a esta disolución se le ajustó el pH entre 2 y 5 variando en 1 unidad aproximadamente, sólo se ajustó el pH hasta 5, ya que a partir del pH 6 empieza a precipitar el cobre, el ajuste de pH se realizó con HCl o NaOH 0.1 M, según fuera el caso. En otro tubo de ensaye se pusieron 50 mg de cáscara de plátano en aproximadamente 10 mL de agua destilada, a este tubo se le ajustó el mismo pH que a la disolución de cobre, posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones y se completó el aforo de la mezcla a 25 mL y se mantuvo en agitación a 250 rpm durante 30 minutos, posteriormente se filtró. El filtrado se analizó por polarografía clásica, en donde a la muestra se le añadieron 10 mL de KNO₃ 0.1 M como electrolito soporte, la mezcla se

burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente que pudiera interferir en la lectura.

Con las concentraciones de cobre determinadas se calculó el rendimiento de fijación y se trazó la curva de éste en función del pH.

- **Influencia de la cantidad de biomasa**

Para determinar la cantidad de biomasa en la cual se lleva a cabo la mejor fijación de 100 ppm de Cu^{2+} , se tomaron alícuotas de la disolución madre de cobre de 2 500 ppm y se colocaron en tubos de ensaye gruesos con aproximadamente 10 mL de agua destilada, ajustando el pH de la disolución al valor que provocó la mayor fijación de cobre en el experimento anterior. En otro tubo de ensaye se colocaron diversas cantidades de cáscara de plátano con aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó al mismo valor de pH que en el tubo anterior. Posteriormente se mezclaron las dos disoluciones y se aforó a un volumen de 25 mL, la muestra se puso a agitar a 250 rpm durante 30 minutos y posteriormente se filtró, el filtrado se analizó por polarografía clásica, adicionando a la muestra 10 mL de KNO_3 0.1 M como electrolito soporte, la mezcla se burbujeó con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente.

Estos experimentos se realizaron con 10, 50, 100, 150, 200 y 300 mg de cáscara de plátano.

- **Influencia de la concentración de catión**

Para el estudio de la influencia de la concentración de catión metálico se pesaron 50 mg de cáscara de plátano en distintos tubos de ensaye, se le agregaron aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó el pH a 5. En otro tubo de ensaye se agregaron distintas alícuotas de cobre de la disolución madre de 2 500 ppm, al tubo se le agregaron aproximadamente 10 mL de agua destilada y se ajustó el pH a

5. La disolución de cobre se mezcló con la suspensión de la cáscara de plátano y se aforó a un volumen de 25 mL con agua destilada. La mezcla de las disoluciones se agitó a 250 rpm durante media hora y posteriormente se filtró, el filtrado se tituló con NaOH previamente normalizado, la titulación se siguió conductimétricamente, las muestras se compararon con un blanco de cobre de cada alícuota empleada.

➤ ***ΔpH de la cáscara de plátano con cobre sorbido en función del pH***

Se pesaron 50 mg de cáscara de plátano en distintos tubos de ensaye gruesos y se adicionaron 10 mL de agua destilada, a la suspensión se le ajustó el pH desde 2 hasta 11 y en tubos diferentes se adicionaron alícuotas de 1 mL de Cu^{2+} de 2 500 ppm, se agregaron 10 mL de agua y se ajustó el pH correspondiente. Posteriormente se mezclaron y se aforaron a 25 mL y se pusieron a agitar por 30 minutos a 250 rpm, después del tiempo transcurrido se midió el pH final, se gráfico el ΔpH en función del pH inicial.

➤ ***Carga superficial de la cáscara de plátano con cobre sorbido en función del pH***

Para determinar la carga superficial de la cáscara de plátano una vez que ha sorbido al cobre, se pesaron 50 mg de cáscara de plátano en distintos tubos de ensaye gruesos y se adicionaron 10 mL de agua destilada, a la suspensión se le ajustó el pH desde 2 hasta 11 y en tubos diferentes se adicionaron alícuotas de 1 mL de Cu^{2+} de 2 500 ppm, se agregaron 10 mL de agua y se ajustó el pH correspondiente. Posteriormente se mezclaron y se aforaron a 25 mL y se pusieron a agitar por 30 minutos a 250 rpm, después del tiempo transcurrido se midió la carga superficial con el equipo Zeta-meter, aplicando una diferencia de potencial de 100 V. Con los datos obtenidos se trazó la gráfica de Potencial Zeta en función del pH.

➤ ***Cinética de sorción de cobre con cáscara de plátano***

El estudio de cinética se realizó con varios tubos de ensaye con 50 mg de cáscara de plátano que se pusieron en suspensión con 10 mL de agua destilada a los cuales se les ajustó el pH en 5 con disoluciones de HCl y NaOH aproximadamente 0.005 M. Por otro lado se adicionaron alícuotas de 1 mL de una disolución de cobre de 2 500 ppm en aproximadamente 10 mL de agua destilada y también se les ajustó el pH a 5, posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones y se aforaron a 25 mL y a partir de ese momento se midió el tiempo que estuvieron en contacto desde 0 hasta 2 horas en distintos intervalos de tiempo. Se agitaron a 250 rpm usando un agitador magnético, posteriormente se filtró el sólido y la disolución remanente se tituló con NaOH previamente normalizado, la titulación se siguió conductimétricamente, las muestras se compararon con un blanco de cobre de 100 ppm.

Para cada tiempo de contacto se determinó el rendimiento de fijación de cobre y con los datos obtenidos se trazó la gráfica de rendimiento en función del tiempo de contacto.

➤ ***Isotermas de sorción de cobre con cáscara de plátano***

El estudio de las isotermas de sorción se realizó con varios tubos de ensaye con 50 mg de cáscara de plátano que se pusieron en suspensión con 10 mL de agua destilada a los cuales se les ajustó el pH en 5 con disoluciones de HCl y NaOH aproximadamente 0.005 M. Por otro lado se adicionaron alícuotas para tener concentraciones comprendidas desde 50 hasta 400 ppm de una disolución de cobre de 2 500 ppm en aproximadamente 10 mL y también se les ajustó el pH a 5, posteriormente se mezclaron las 2 disoluciones, se aforaron a 25 mL y se dejaron en contacto 1 hora, el cual es el tiempo donde se alcanza el equilibrio en el proceso de sorción. Se agitaron a 250 rpm usando un agitador magnético, posteriormente se filtró el sólido y la disolución remanente se tituló con NaOH previamente normalizada, la titulación se siguió conductimétricamente, las muestras se compararon con el respectivo blanco de cobre para cada concentración empleada.

Resultados

Caracterización de la cáscara de plátano

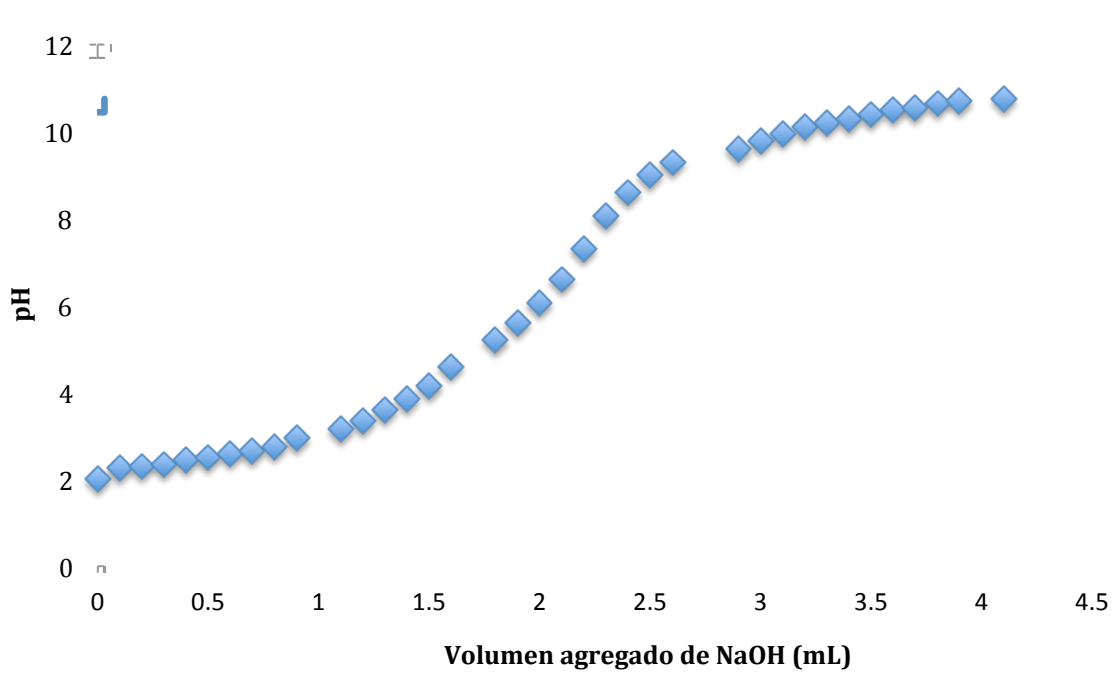
La caracterización de la cáscara de plátano nos permite obtener información acerca de las propiedades de dicho material, tales como sus grupos funcionales, la acidez; así como la carga superficial. Saber qué grupos funcionales están presentes en la cáscara de plátano nos da información sobre su estructura y qué sitios pueden estar disponibles para sorber a los cationes metálicos. La importancia de determinar la carga superficial del material es conocer si existe cambio en ésta cuando se ha fijado el cobre, esta información asociada al conocimiento de los grupos funcionales que están presentes en la cáscara nos darán información acerca del posible mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la sorción.

➤ *Propiedades ácido-base*

Para la determinación de las propiedades ácido-base de la cáscara de plátano, se realizaron las titulaciones tanto con sosa como con ácido clorhídrico como se describe en la metodología.

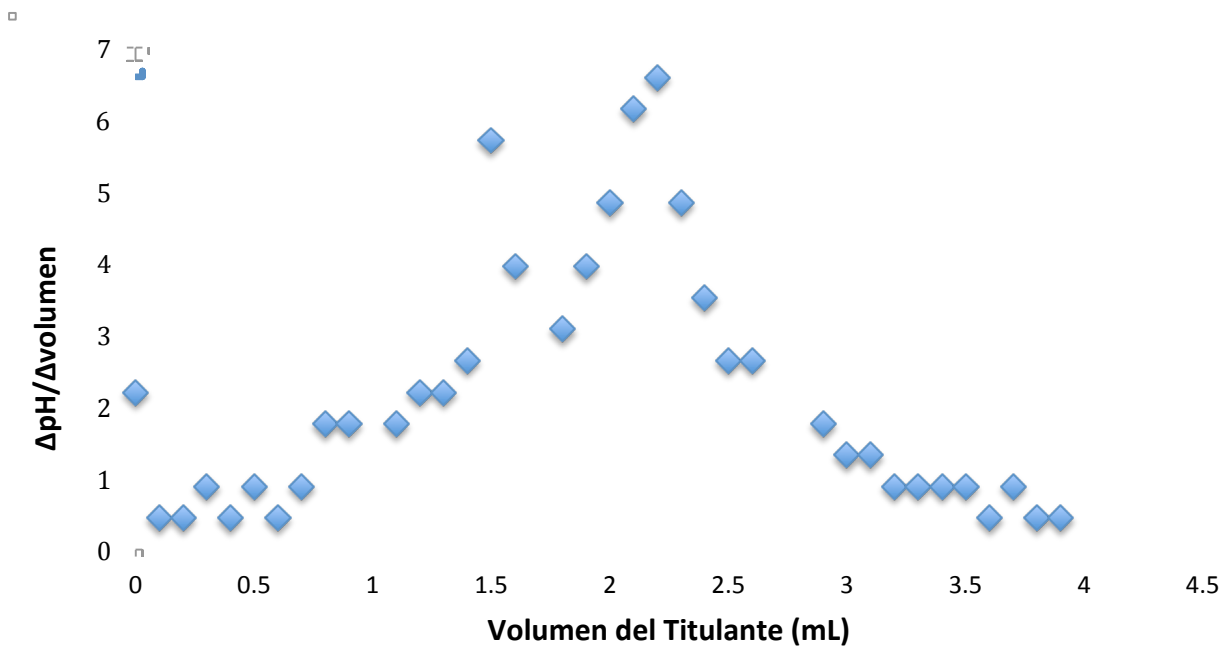
- **Titulación de la cáscara de plátano con NaOH (0.0994 M)**

Los datos obtenidos de la titulación de 100 mg de cáscara de plátano con NaOH se presentan en la gráfica 1.



Gráfica 1. Titulación pHmétrica de cáscara de plátano con NaOH.

En la gráfica 2 se presenta la primera derivada de la titulación pHmétrica en función del volumen de titulante, en donde los puntos máximos corresponden al volumen de los puntos de equivalencia de la titulación.

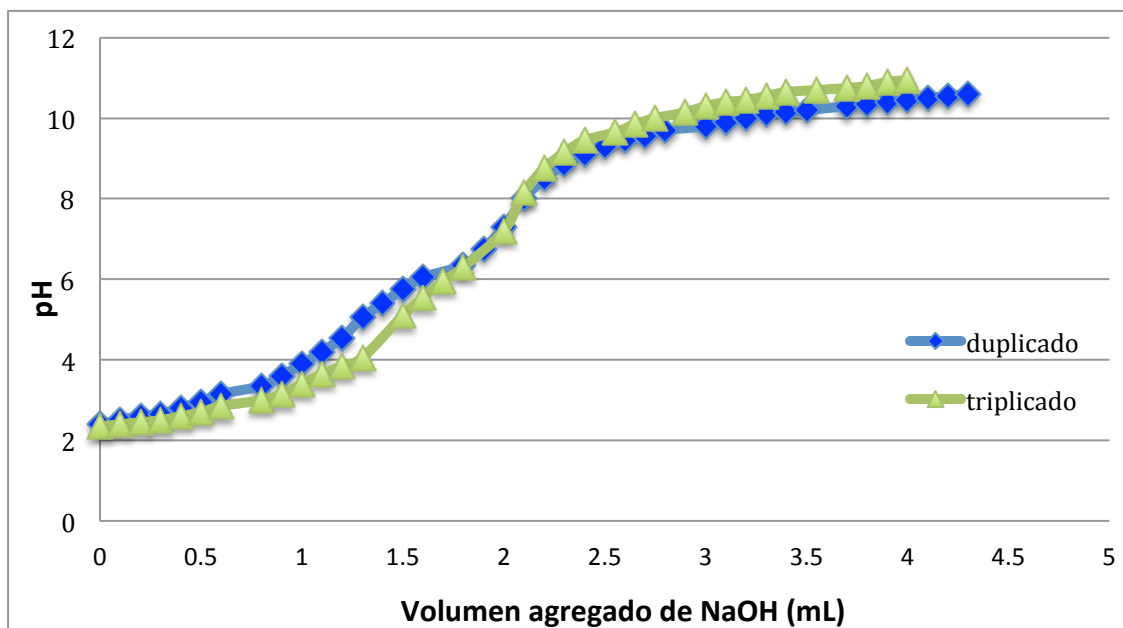


Gráfica 2. Primera derivada de la titulación pHmétrica de cáscara de plátano con NaOH.

En la titulación de la cáscara de plátano con NaOH 0.0994 M se observan 2 puntos de equivalencia, aunque no bien definidos, el primero en 1.5 mL corresponde a la neutralización del exceso de ácido agregado para imponer el pH, el segundo punto de equivalencia en 2.2 mL correspondiente a la titulación de los protones de los grupos con carácter ácido presentes en la cáscara, que de acuerdo con la composición de la cáscara pueden ser grupos carboxilos, probablemente del ácido galacturónico.

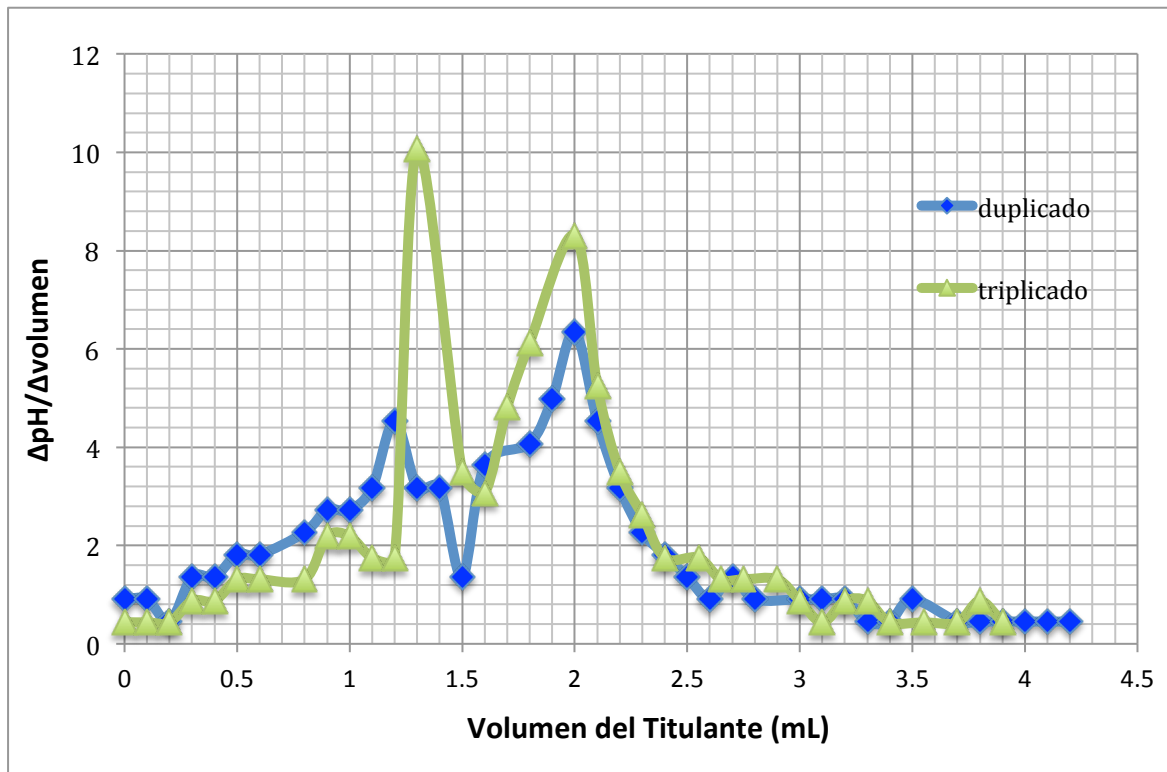
En medio ácido estos grupos se encuentran protonados, la cantidad de sosa empleada para alcanzar el segundo punto de equivalencia, es la cantidad requerida para desprotonar a esos grupos ácidos.

Se realizó un duplicado y triplicado de la titulación anterior usando aproximadamente 0.1 gramo de cáscara de plátano llevado al mismo valor de pH inicial de 2.4 y titulado con la misma disolución de NaOH 0.0994 M con la que se tituló la primera muestra y los resultados que se obtuvieron fueron muy similares, teniendo como puntos de equivalencia 1.2 y 1.3 mL de titulante para el exceso de ácido y 2 mL para los protones de los grupos ácidos de la cáscara. En la gráfica 3 se presentan las curvas de titulación monitoreadas pH métricamente.



Gráfica 3. Titulación pH métrica de cáscara de plátano con NaOH (duplicado y triplicado).

Al igual que en el caso anterior, la determinación de los puntos de equivalencia se realizó graficando la primera derivada de las titulaciones monitoreadas pHmétricamente en función del volumen de titulante (gráfica 4), donde se observan dos máximos que corresponden a los volúmenes de titulante necesarios para alcanzar los puntos de equivalencia.



Gráfica 4. Primera derivada de la titulación pHmétrica de cáscara de plátano con NaOH (duplicado y triplicado).

En resumen, de las tres titulaciones con sosa se obtuvieron los siguientes volúmenes para los puntos de equivalencia:

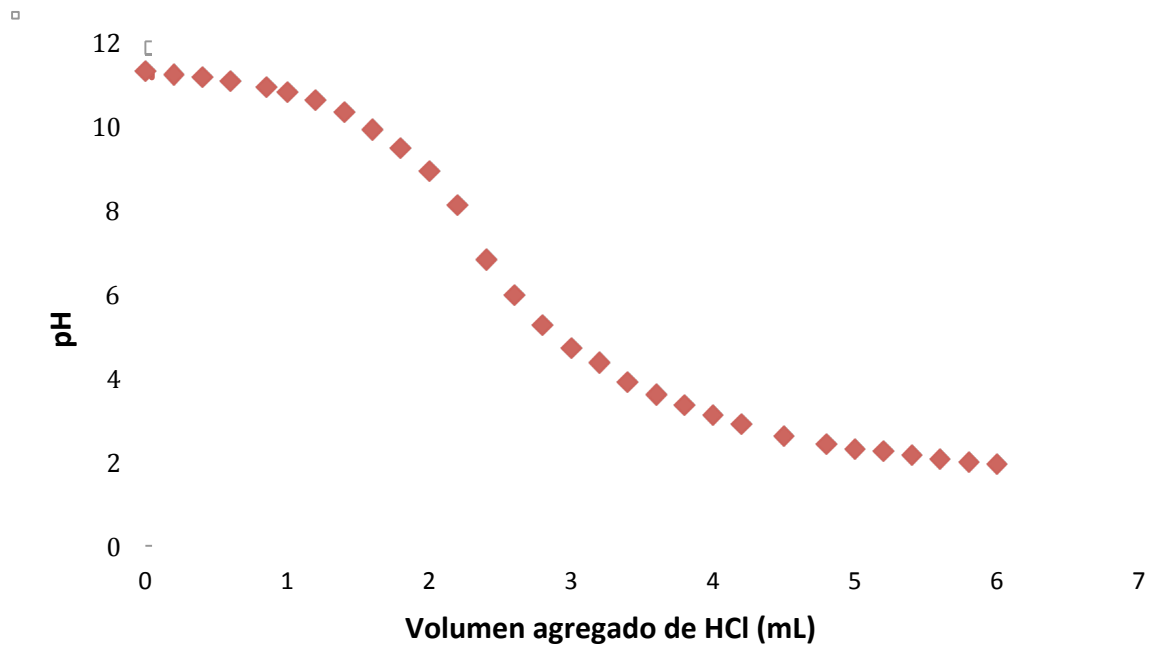
Tabla 3. Volumen de NaOH 0.0994 M para la titulación de la cáscara de plátano.

Masa de cáscara de plátano	Volumen 1er punto de equivalencia	Volumen 2do punto de equivalencia	Diferencia de volumen entre los puntos de equivalencia	$\frac{\text{meq } H^+}{\text{g biomasa}}$
0.1010 g	1.5 mL	2.2 mL	0.7 mL	0.69
0.1050 g	1.2 mL	2 mL	0.8 mL	0.76
0.0998 g	1.3 mL	2 mL	0.7 mL	0.70

La diferencia de volúmenes entre los puntos de equivalencia para cada titulación son casi iguales, esto nos indica que se está consumiendo la misma cantidad de sosa para titular a los protones de los grupos con carácter ácido presentes en la cáscara de plátano, que de acuerdo con su composición pueden ser grupos carboxilos.

- **Titulación de la cáscara de plátano con HCl (0.0950 M)**

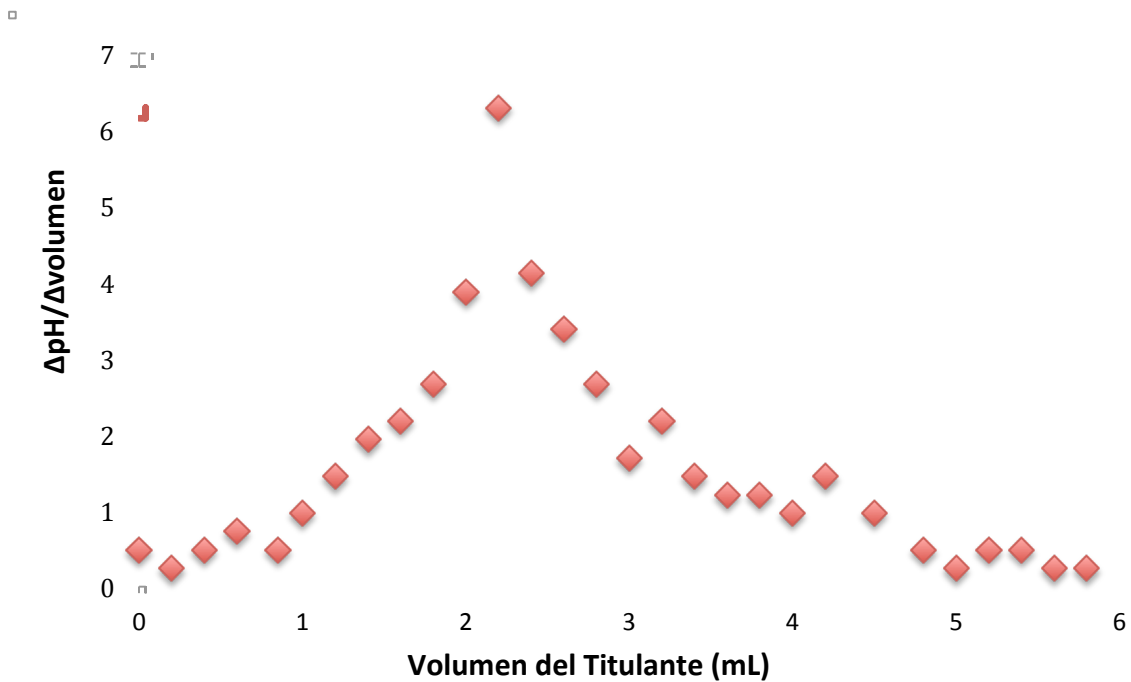
Se pesaron aproximadamente 0.1 g de cáscara de plátano colocados en 25 mL de agua destilada y se le adicionó NaOH 0.1 M para llevarlo a medio básico y posteriormente se tituló con HCl 0.0950 M. La gráfica correspondiente a esta titulación se presenta a continuación.



Gráfica 5. Titulación pHmétrica de cáscara de plátano con HCl.

En la gráfica 5 se observan dos puntos de equivalencia no muy bien definidos. El primer punto de equivalencia corresponde al exceso de sosa usado para imponer el pH y el segundo punto de equivalencia se debe a la protonación de los grupos carboxilo disponibles presentes en las cadenas de polímeros que constituyen a la cáscara de plátano, en este caso, al iniciar en medio básico están desprotonados.

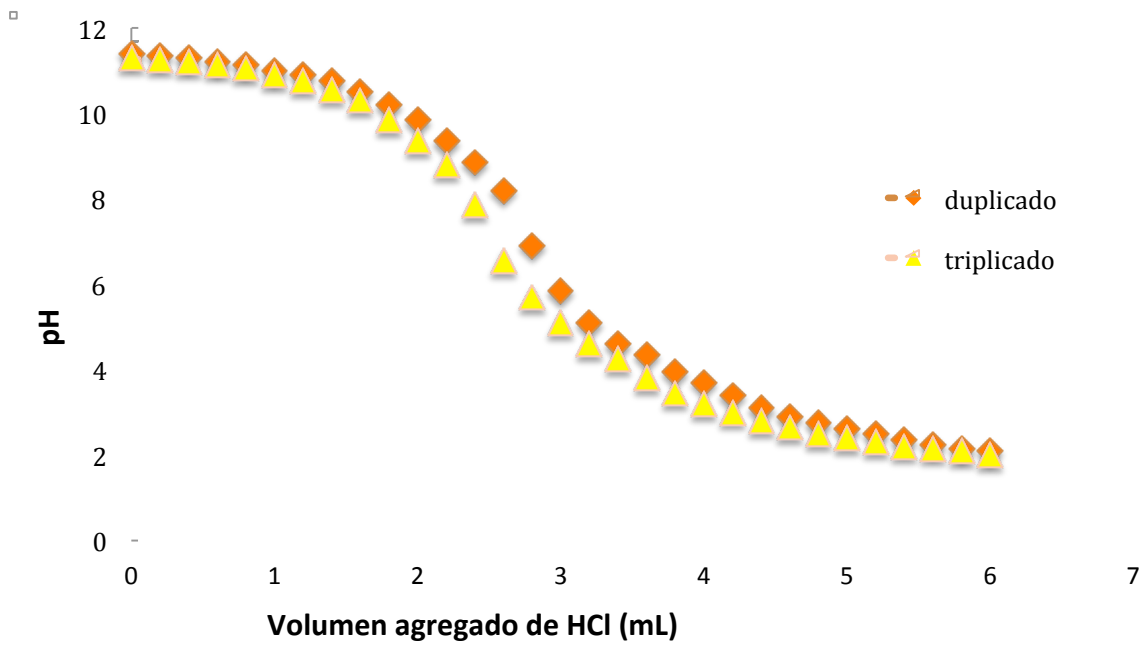
La titulación se siguió midiendo el pH y se utilizó el método de la primera derivada para determinar los volúmenes correspondientes a los puntos de equivalencia. La primera derivada de los resultados obtenidos se presenta en la gráfica 6.



Gráfica 6. Primera derivada de la titulación pHmétrica de cáscara de plátano con HCl.

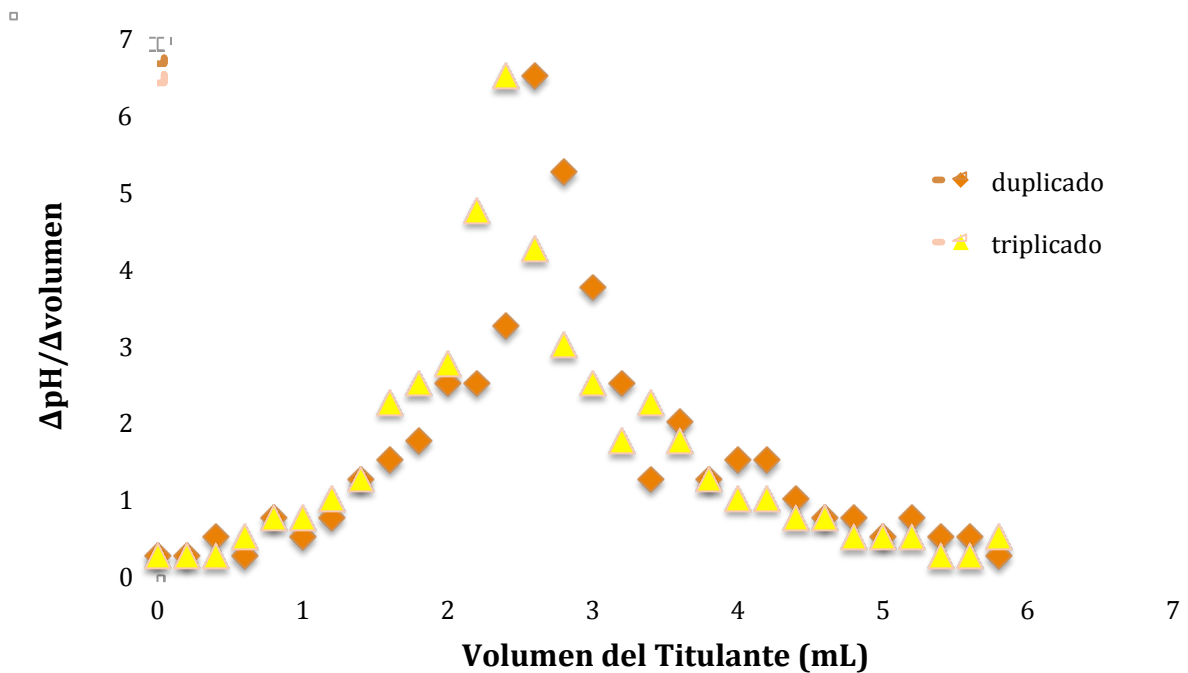
De la gráfica 6 se obtuvieron los volúmenes de titulante correspondientes a los puntos de equivalencia, el primero es de 2.2 mL de HCl para titular el exceso de NaOH y 3.2 mL para el segundo punto de equivalencia, que corresponde a la protonación de los grupo carboxilo de la cáscara de plátano.

Se realizó un duplicado y triplicado de esta titulación con una cantidad igual de cáscara de plátano que fue llevado a un pH similar al del primer experimento y se tituló con la misma disolución de HCl 0.0950 M. De igual manera, las titulaciones se siguieron midiendo el pH. Los resultados se presentan en la gráfica 7.



Gráfica 7. Titulación pHmétrica de cáscara de plátano con HCl (duplicado y triplicado).

Para la determinación de los volúmenes de los puntos de equivalencia se utilizó el método de la primera derivada y los resultados se presentan en la gráfica 8.



Gráfica 8. Primera derivada de la titulación pHmétrica de cáscara de plátano con HCl (duplicado y triplicado).

Los volúmenes obtenidos de titulante (ácido clorhídrico) para los puntos de equivalencia necesarios para cada titulación se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4. Volumen de HCl 0.095 M para la titulación de la cáscara de plátano

Masa de la cáscara de plátano	Volumen 1er. punto de equivalencia	Volumen 2do. punto de equivalencia	Diferencia de volumen entre los puntos de equivalencia	$\frac{\text{meq } H^+}{\text{g biomasa}}$
0.1004 g	2.2 mL	3.2 mL	1 mL	0.95
0.1002 g	2.6 mL	3.6 mL	1 mL	0.95
0.1001 g	2.4 mL	3.4 mL	1 mL	0.95

La diferencia de volúmenes entre los puntos de equivalencia para las titulaciones con HCl son un poco mayores respecto a las titulaciones donde se empleó NaOH, ya que la concentración de sosa empleada es ligeramente mayor a la del ácido clorhídrico, es por eso, que se consume menos volumen de sosa para desprotonar a los grupos carboxilo presentes en la cáscara de plátano. Para estas determinaciones se calcula el número de moles de HCl y NaOH consumidos:

$$1 \text{ mL HCl} \times \frac{0.095 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ moles de HCl}$$

$$0.73 \text{ mL NaOH} \times \frac{0.0994 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 7.25 \times 10^{-5} \text{ moles de NaOH}$$

Se observa que existe una diferencia entre las moles de ácido y las moles de sosa consumidas, esto podría deberse a que, como se señaló, los puntos de equivalencia no están bien definidos en ninguna de las titulaciones.

- **Determinación de pKa**

Se presenta el estudio teórico de la titulación de un ácido débil con una base fuerte.

	R-COOH	+	OH⁻	⇌	R-COO⁻	+	H₂O
Inicio	C ₀						
Agregado			xC ₀				
Reacciona	xC ₀		xC ₀				
Produce					xC ₀		
Antes del punto de equivalencia	C₀ - xC₀		~0		xC₀		
Punto de equivalencia	~0		~0		C ₀		
Después del punto de equivalencia	~0		xC ₀ - C ₀		C ₀		

Antes del punto de equivalencia están presentes el ácido y su base conjugada, por lo que el pH se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[base]}{[ácido]} \right)$$

Se sustituye y se obtiene la siguiente ecuación:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[xC_0]}{C_0(1-x)} \right)$$

Reduciendo términos se obtiene la siguiente ecuación que tiene la forma de una línea recta:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{x}{1-x} \right)$$

$$y = b + mx$$

Si se traza una gráfica de pH obtenido en función del logaritmo de la relación del mismo avance de la reacción (x) entre 1 menos el avance de la reacción para los valores antes del punto de equivalencia, de esta gráfica se obtiene una línea recta, cuya ordenada al origen corresponde el valor de pKa del material.

De la misma manera cuando se titula una base débil con un ácido fuerte, se puede hacer algo semejante. El estudio teórico de esta titulación se presenta a continuación.

	R-COO⁻	+	H⁺	⇌	R-COOH
Inicio	C ₀				
Agregado			xC ₀		
Reacciona	xC ₀		xC ₀		
Produce					xC ₀
Antes del punto de equivalencia	C₀ - xC₀		~0		xC₀
Punto de equivalencia	~0		~0		C ₀
Después del punto de equivalencia	~0		xC ₀ - C ₀		C ₀

Antes del punto de equivalencia están presentes el ácido y su base conjugada, por lo que el pH se calcula mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[base]}{[ácido]} \right)$$

Se sustituyen los términos en la ecuación para antes del punto de equivalencia:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[C_0(1 - x)]}{[xC_0]} \right)$$

Reduciendo términos se tiene la siguiente ecuación:

$$pH = pKa + \log \left(\frac{1 - x}{x} \right)$$

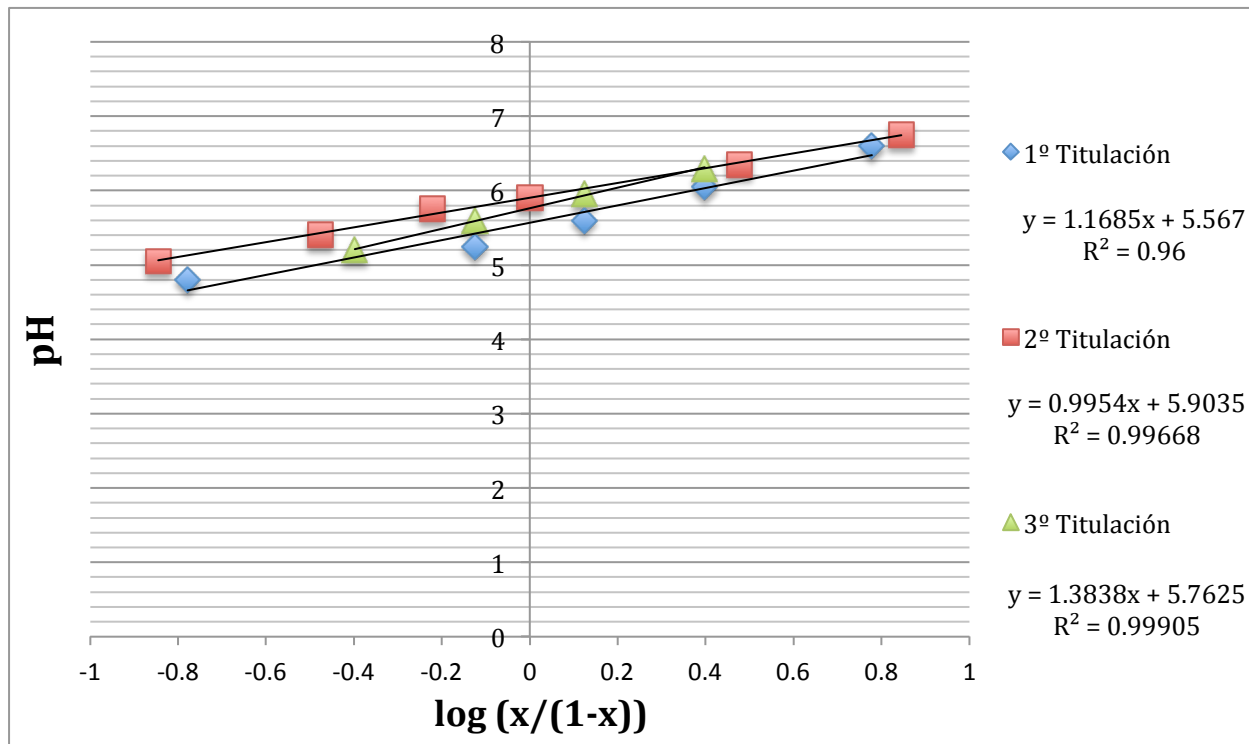
Si se traza una gráfica de pH obtenido en función del logaritmo de la relación de 1 menos el avance de la reacción entre el mismo avance de la reacción (x), para los valores antes del punto de equivalencia, de esta gráfica se obtiene una línea recta, cuya ordenada al origen corresponde el valor de pka del material.

Considerando el estudio teórico de la titulación de una ácido débil con una base fuerte, así como de una base débil con un ácido fuerte y partiendo de los datos obtenidos de las titulaciones ácido-base, se trazaron las gráficas de pH obtenido en función del logaritmo de la relación correspondiente según la titulación realizada y de estas gráficas se obtiene una línea recta, cuya ordenada al origen corresponde el valor de pka del material.

Los datos empleados y resultados de las titulaciones con sosa se presentan en la tabla 5 y en la gráfica 9.

Tabla 5. Datos empleados para obtener la gráfica de pH en función del $\log(x/(1-x))$, para la primera titulación.

Vol. NaOH	pH	x	Log(x/(1-x))
0	4.15	0	-
0.1	4.8	0.14	- 0.78
0.3	5.25	0.43	- 0.12
0.4	5.6	0.57	0.12
0.5	6.05	0.71	0.39
0.6	6.6	0.86	0.78
0.7	7.3	1	-

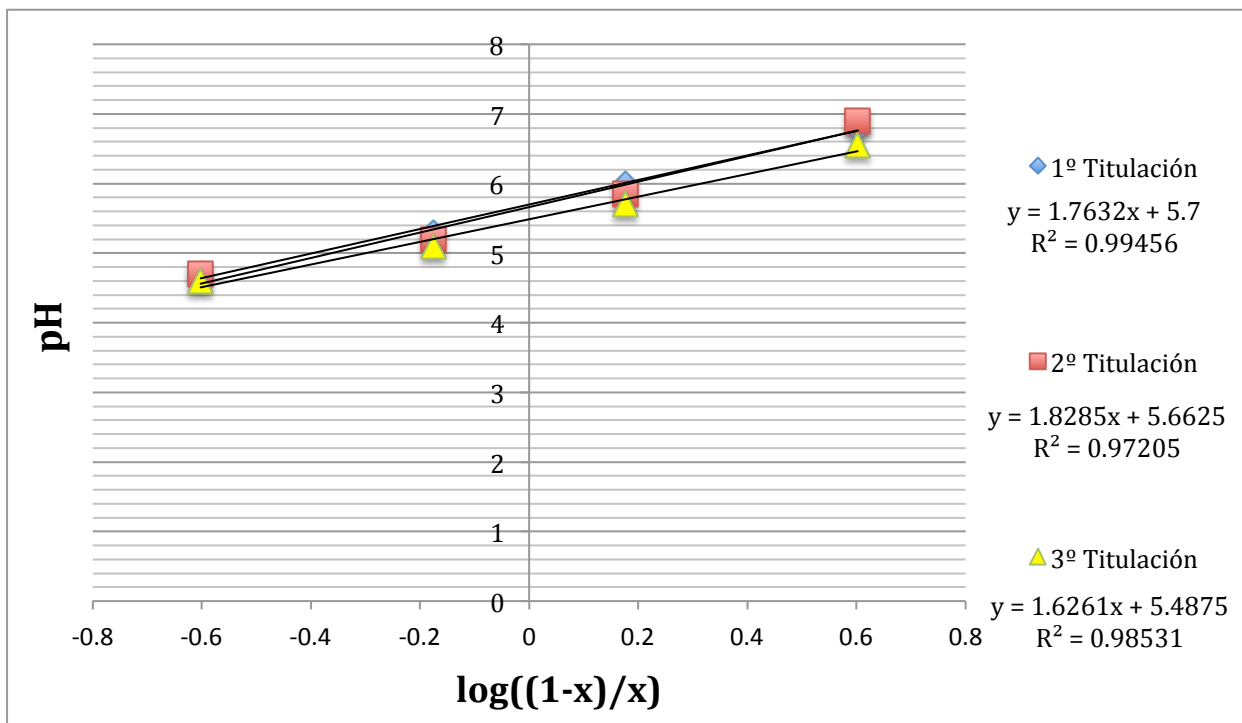


Gráfica 9. Determinación de pKa para las tres titulaciones, titulante NaOH.

Así mismo, los resultados de las titulaciones con ácido clorhídrico se presentan en la tabla 6 y la gráfica 10.

Tabla 6. Datos empleados para obtener la gráfica de pH en función del $\log((1-x)/x)$, para la primera titulación.

Vol. NaOH	pH	x	Log((1-x)/x)
0	8.1	0	-
0.2	6.8	0.2	0.60
0.4	6	0.4	0.18
0.6	5.3	0.6	- 0.18
0.8	4.7	0.8	- 0.60
1	4.35	1	-



Gráfica 10. Determinación de pKa para las tres titulaciones, titulante HCl.

Los valores obtenidos de pKa de las gráficas se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de pKa obtenidos de la titulación de cáscara de plátano con NaOH y HCl.

Gráfico	Titulante	pKa	Promedio pKa	Desv. Std.
9	NaOH	5.57	5.74	0.17
		5.90		
		5.76		
10	HCl	5.70	5.62	0.11
		5.66		
		5.49		

Los valores de pKa obtenidos para ambas titulaciones son similares. El pKa reportado de los ácidos carboxílicos oscila entre 4 y 5, esto depende de los sustituyentes y la longitud de la cadena, como se muestra en la tabla 8; esta propiedad ácida se debe a la acidez del hidrógeno situado sobre el grupo hidroxilo. De acuerdo con lo anterior el pKa del ácido carboxílico presente en la cáscara de plátano no presenta alguna diferencia según la manera en que se realice la titulación.

Tabla 8. Valores de pKa de distintos ácidos carboxílicos.

Compuesto	pKa
HCOOH	3.55
CH ₃ COOH	4.75
C ₆ H ₅ COOH	4.20
HOOCCH ₂ COOH	2.83, 5.69
C₅O₅H₉COOH	4.09

El valor de pKa obtenido es mayor al reportado en la bibliografía que es de 4.09 para los ácidos carboxílicos, esto podría deberse a los sustituyentes que se encuentran

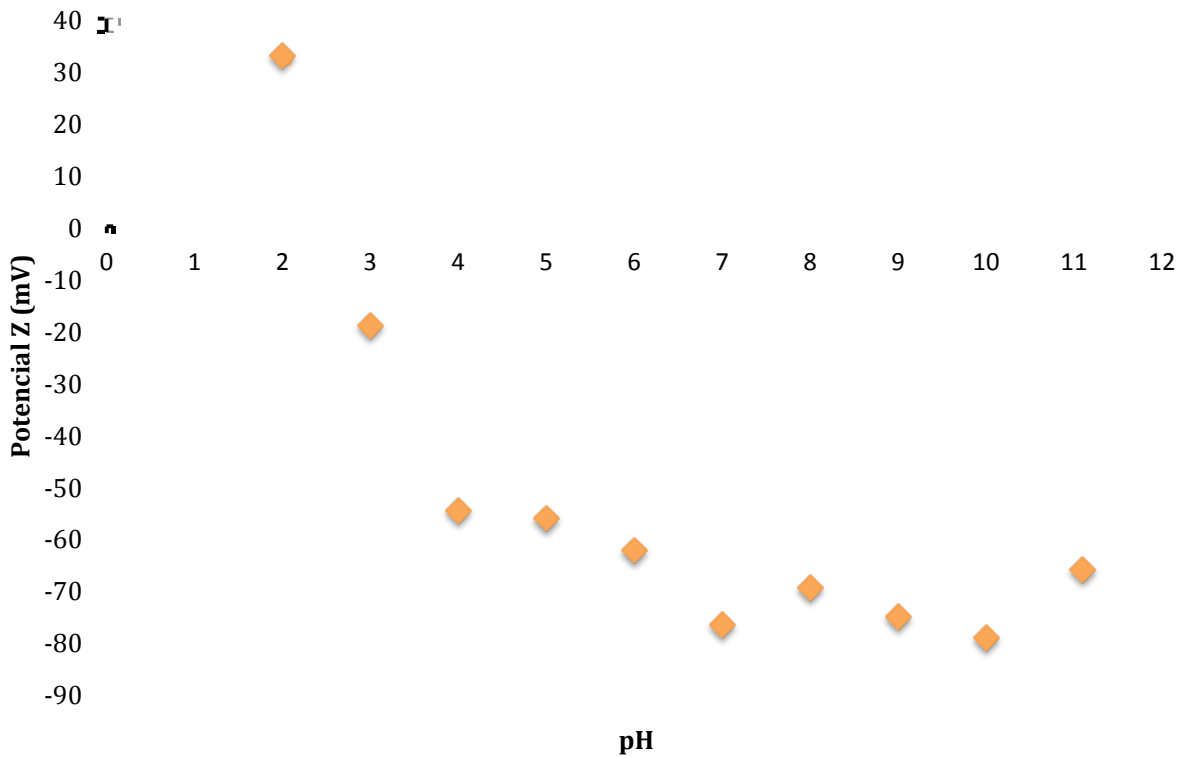
unidos a los ácidos carboxílicos, ya que son grupos donadores de electrones, por lo cual desestabilizan el anión carboxilato provocando una disminución en la acidez.

➤ **Determinación de la carga superficial en función del pH**

La determinación de la carga superficial que tienen las partículas de la biomasa en la superficie se realizó por medio de un equipo para medir el potencial Z (Zeta-meter modelo 3.0+), que es una medida de estabilidad de una partícula, que indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundantes en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial Z es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula. Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de la partícula o del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión, la lectura de potencial Z de cada muestra se realizó 10 veces para obtener la desviación estándar, los resultados obtenidos en función del pH se presentan en la tabla 9 y en la gráfica 11.

Tabla 9. Valores de potencial zeta de la cáscara de plátano en función del pH.

pH	Potencial Zeta (mV)	Desv. Std. (mV)
2.05	32.92	3.093
3.1	-19.2	3.171
4.05	-49.3	2.374
5.1	-56.3	2.078
6.1	-62.4	1.460
7.0	-76.8	2.515
8.05	-69.7	2.421
9.0	-75.2	3.453
10.1	-79.3	3.765
11.1	-66.1	4.781



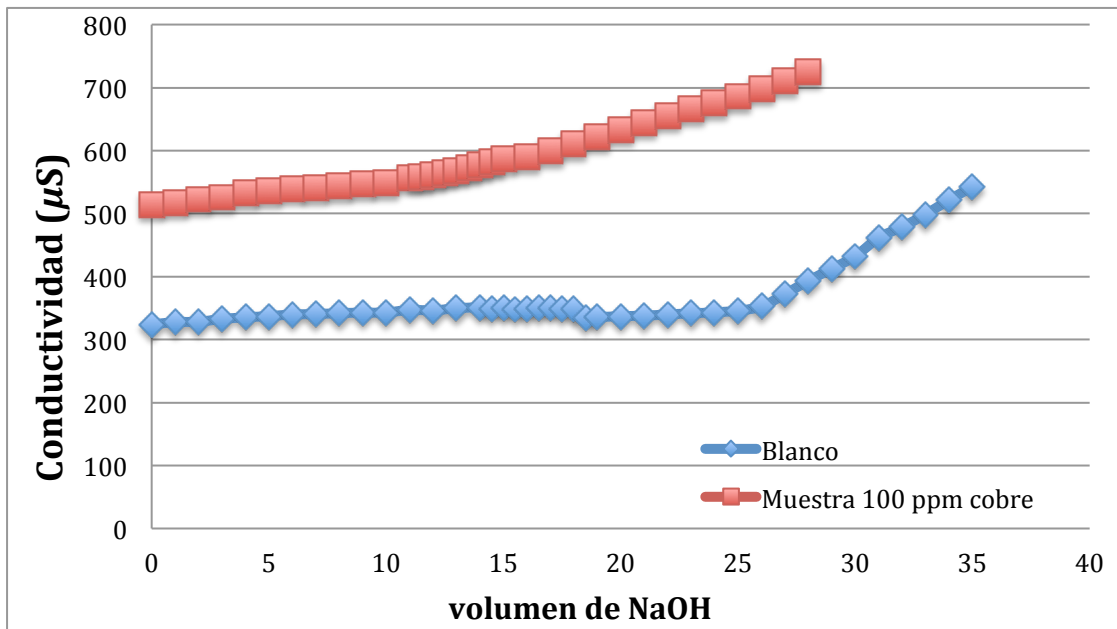
Gráfica 11. Potencial zeta de la cáscara de plátano en función del pH obtenido con el equipo Zeta-Meter.

En la gráfica 11 se observa un cruce a $\text{pH}=2.6$, lo que da un punto de carga cero, esto indica que las partículas del material cambian su carga de positiva a negativa. La cáscara de plátano presenta una carga positiva por debajo de $\text{pH} 2.6$ y negativa por arriba de este valor. A pH superiores a 2.6 la biomasa podría interactuar con los cationes metálicos a través de la formación de un enlace covalente coordinado, donde los grupos carboxílicos tienen un par de electrones no compartido que aporta para la formación de dicho enlace.

Determinación de cobre en las disoluciones

La determinación de cobre en las diferentes disoluciones y suspensiones se realizó por polarografía clásica y por titulaciones conductimétricas con sosa.

En la gráfica 12 se presentan las curvas conductimétricas de una muestra de 100 ppm y el blanco.



Gráfica 12. Curva conductimétrica para una muestra de 100 ppm.

En la Ilustración 4 se muestra el polarograma obtenido de una disolución de 100 ppm de cobre a una sensibilidad de $10 \mu\text{A}$.

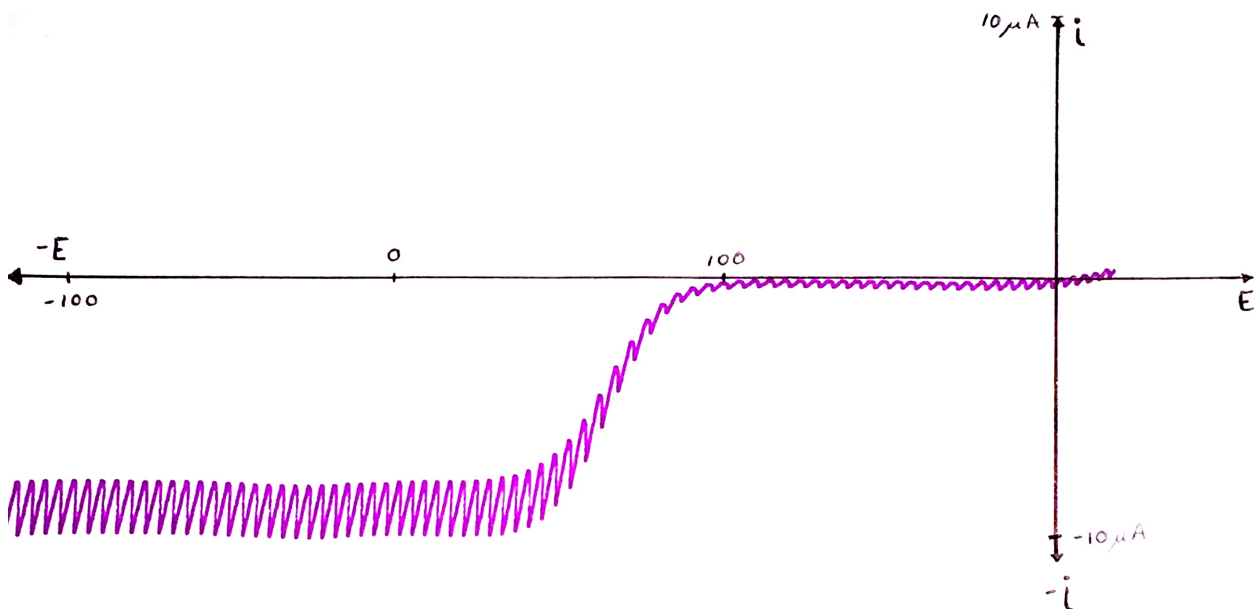


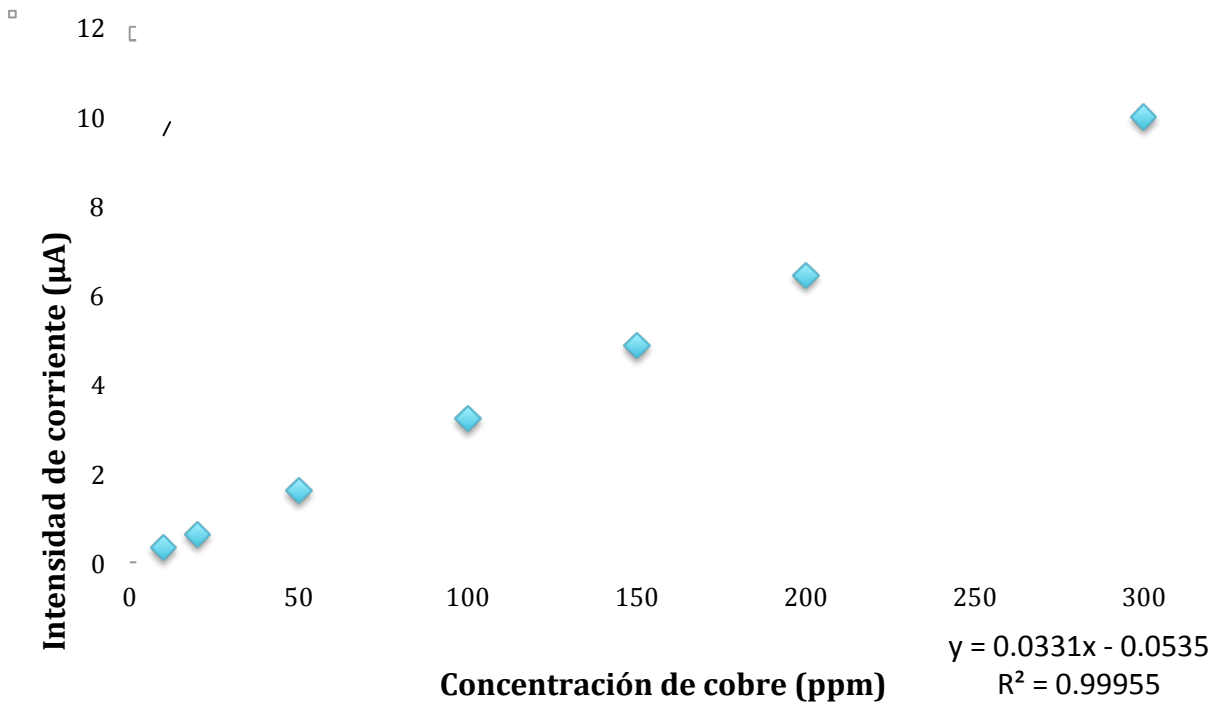
Ilustración 5. Polarograma de cobre 100 ppm.

Se trazó una curva de calibración por polarografía clásica desde 10 hasta 300 ppm para determinar el intervalo lineal entre la intensidad de corriente y la concentración de cobre.

Las condiciones para el trazo de los polarogramas fueron las siguientes:

- Técnica: polarografía clásica
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl, 3 M KCl
- Filtro: 0.3
- Tiempo de goteo: 1 gota/s
- Intervalo de barrido aproximado: 300 a -500 mV
- Sensibilidad: 10-300 ppm $10 \mu A$
- Velocidad de barrido: 20 mV/s
- Dirección de barrido: Catódico

A continuación se presenta la curva de calibración obtenida.



Gráfica 13. Curva de calibración para el cobre por polarografía clásica.

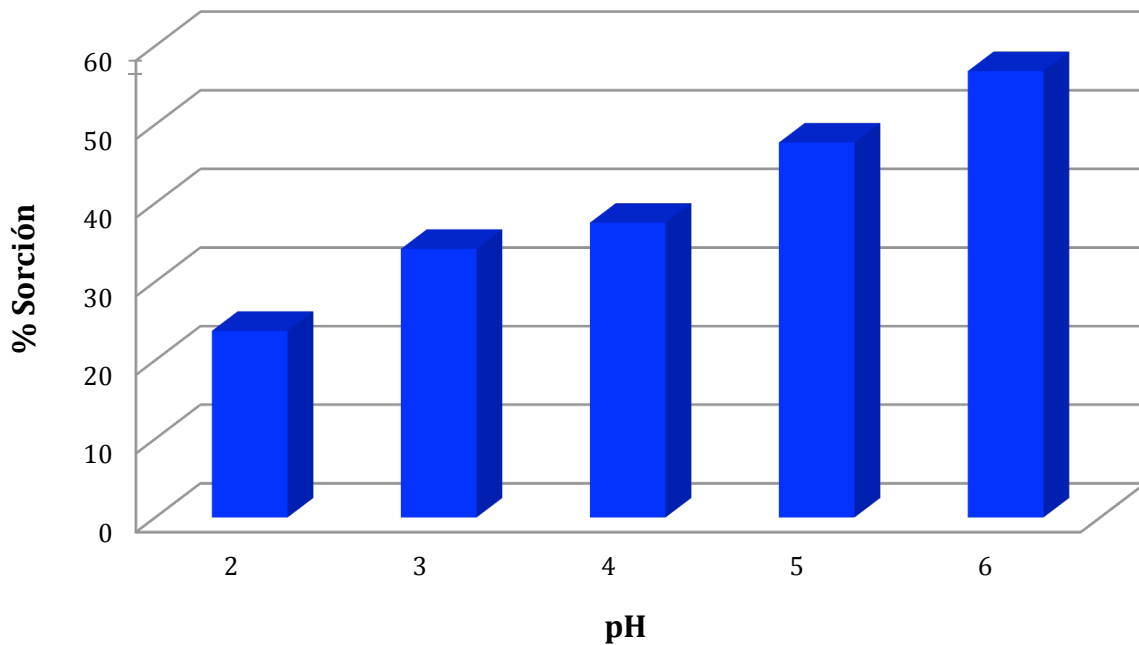
Del ajuste por mínimos cuadrados se obtiene una recta con un coeficiente de correlación lineal de 0.999, lo que indica que en un intervalo desde 10 hasta 300 ppm se tiene linealidad entre la intensidad de corriente y la concentración de cobre.

Sorción de cobre con cáscara de plátano

- **Influencia del pH**

Se realizó el estudio de sorción en función del pH en un intervalo desde 2 hasta 6. En valores menores de pH se determinó que la sorción es baja debido a que el catión metálico competirá con los protones del medio por fijarse con el grupo carboxilo de la cáscara de plátano. Por otro lado, a valores elevados de pH no se realizó el estudio ya que el cobre precipita en forma de hidróxido.

Los rendimientos de sorción obtenidos en función del pH se presentan en la gráfica 14.



Gráfica 14. Porcentaje de sorción de cobre en función del pH.

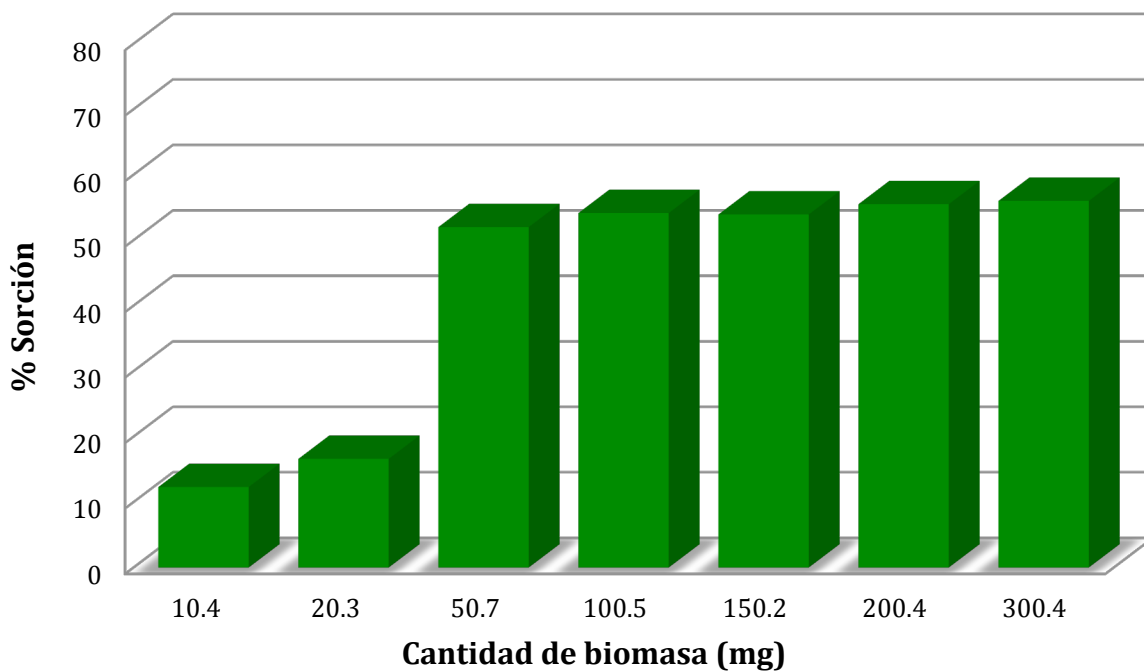
El mayor rendimiento de sorción se obtiene a pH 6 con un 56.8 %, sin embargo, no hay una diferencia significativa a pH 5 (47.7 %). A pH 6 se corre el riesgo de que parte del cobre ya esté precipitado como hidróxido, por lo que se seleccionó trabajar a pH 5 el resto de los experimentos.

- **Influencia de la cantidad de biomasa**

En el estudio de la cantidad de biomasa en la sorción de cobre se mantuvo la concentración de cobre constante (100 ppm) y se varió la cantidad de cáscara de plátano desde 10 hasta 300 mg. Los resultados se presentan en la tabla 10 y en la gráfica 15.

Tabla 10. Porcentajes de sorción en función de la cantidad de cáscara de plátano.

Concentración inicial de catión	Cantidad de biomasa (mg)	% Sorción
100 ppm	10.4	12.3
100 ppm	20.3	16.6
100 ppm	50.7	52
100 ppm	100.5	54.15
100 ppm	150.2	53.93
100 ppm	200.4	55.5
100 ppm	300.4	56



Gráfica 15. Porcentajes de sorción de cobre en función de la cantidad de biomasa.

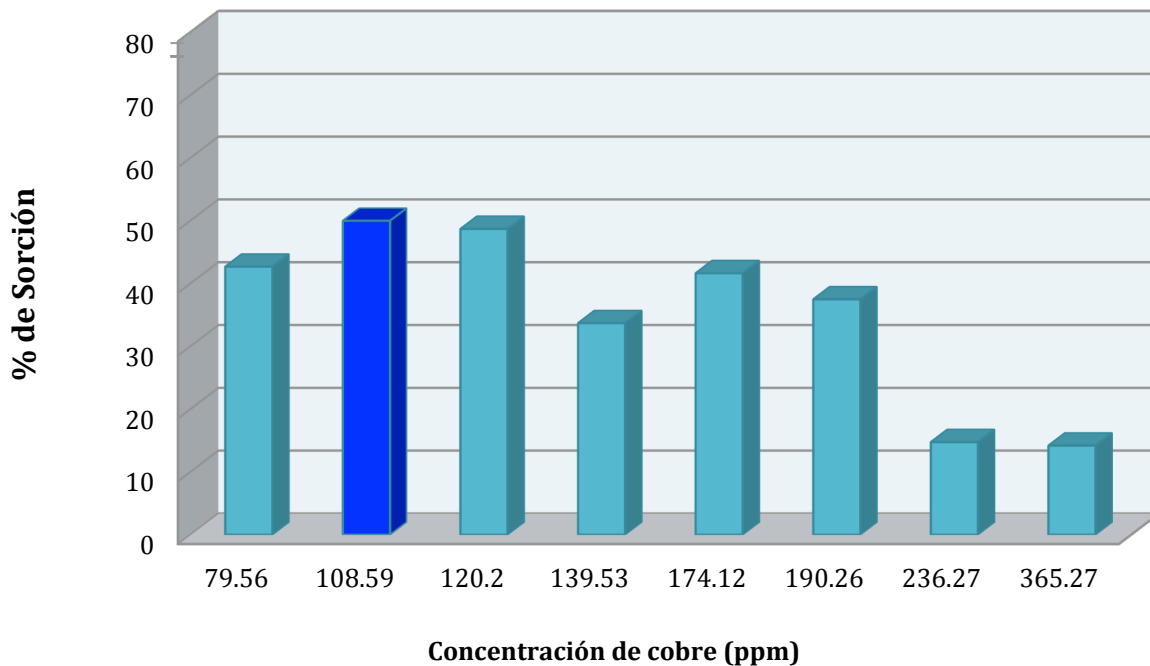
Los porcentajes de sorción al usar cantidades entre 10 y 20 mg son bajos, esto se puede deber a la saturación de la biomasa, ya que en todos los experimentos se ha mantenido la misma concentración de cobre (100 ppm). Cuando la cantidad de biomasa es de 50 mg, el porcentaje de sorción es del 52 % y al ir aumentando dicha cantidad el porcentaje de sorción se mantiene prácticamente constante. Es de esperarse que aumente el porcentaje de sorción cuando aumenta la cantidad de cáscara de plátano, sin embargo, podría ser que las cadenas largas de polisacáridos, que contiene la cáscara de plátano, por torsiones e impedimentos estéricos se impidieran entre ellas, no exponiendo sus grupos funcionales para que interactúen con los cationes metálicos. Con el fin de hacer eficiente el gasto de biomasa se eligieron que 50 mg de cáscara de plátano como la cantidad óptima para obtener rendimientos importantes de sorción sin gastar biomasa en exceso.

- **Influencia de la concentración de catión**

Para estudiar la influencia de la concentración de cobre sobre la fijación de éste, se mantuvo constante la cantidad de biomasa (50 mg), se trabajó a pH constante (5) y se hizo variar la concentración del cobre desde 100 hasta 400 ppm. Los resultados se presentan en la tabla 11 y en la gráfica 16.

Tabla 11. Porcentaje de sorción en función de la concentración de cobre.

pH	Cantidad de biomasa (mg)	Concentración de cobre (mg/L)	% Sorción	mg/L de cobre sorbidas
5	0.0502	79.56	42.7	33.97
5	0.0505	108.59	50	54.29
5	0.0503	120.20	48.71	58.55
5	0.0504	139.53	33.71	47.03
5	0.0501	174.12	41.66	72.54
5	0.0502	190.26	37.5	71.35
5	0.0506	236.27	14.77	34.89
5	0.0508	365.27	14.21	51.90

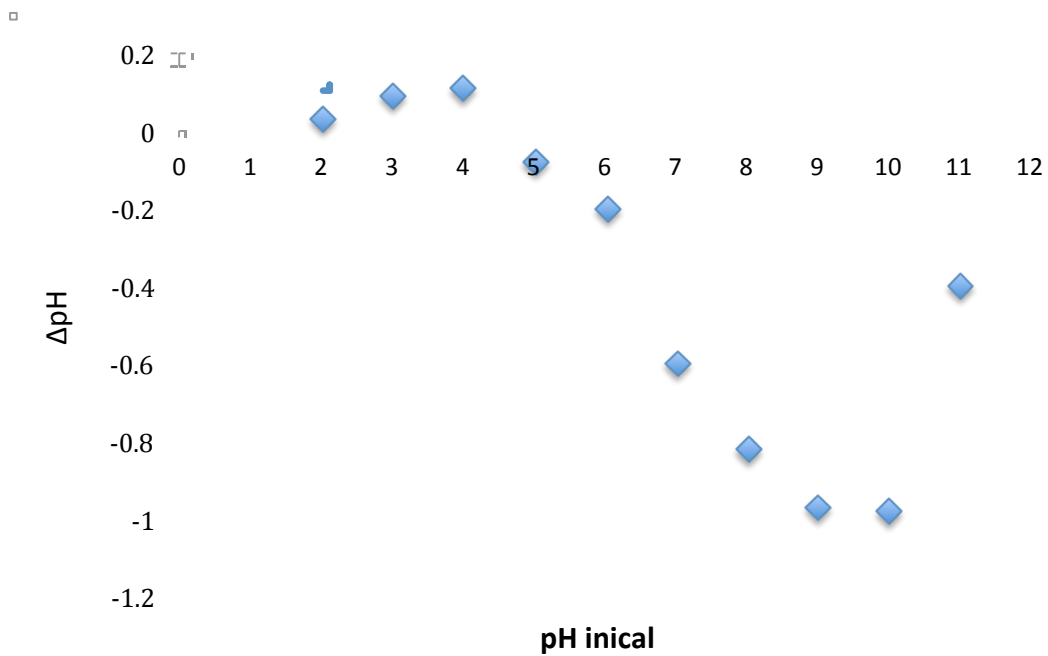


Gráfica 16. Porcentaje de sorción de cobre en función de la concentración de catión en disolución.

En la gráfica 16 se observa que si la concentración de catión aumenta el porcentaje de sorción es menor. El porcentaje máximo de sorción fue del 50 % para una concentración de 108 ppm, el resto de los valores fue disminuyendo, aunque las partes por millón sorbidas seguían aumentando hasta llegar a un máximo de saturación que fue a una concentración de 174 mg/L donde se sorbieron 72.5 mg/L, el porcentaje de sorción decae debido a que la cantidad de biomasa es muy pequeña respecto a la concentración de cobre, esto podría deberse a las repulsiones entre los cationes metálicos que interfieren con el proceso de fijación del cobre con la cáscara de plátano.

- **Δ pH de la cáscara de plátano con cobre sorbido en función del pH**

Se obtuvo el gráfico de Δ pH en función del pH inicial que se muestra en la gráfica 17.



Gráfica 17. Δ pH de la cáscara de plátano con cobre sorbido en función del pH inicial.

En la gráfica 17 se puede observar que hay un cambio negativo de pH a partir del pH=5, esto podría deberse a la liberación de protones al medio, lo que disminuye el pH al equilibrio cuando el cobre se ha fijado a la biomasa.

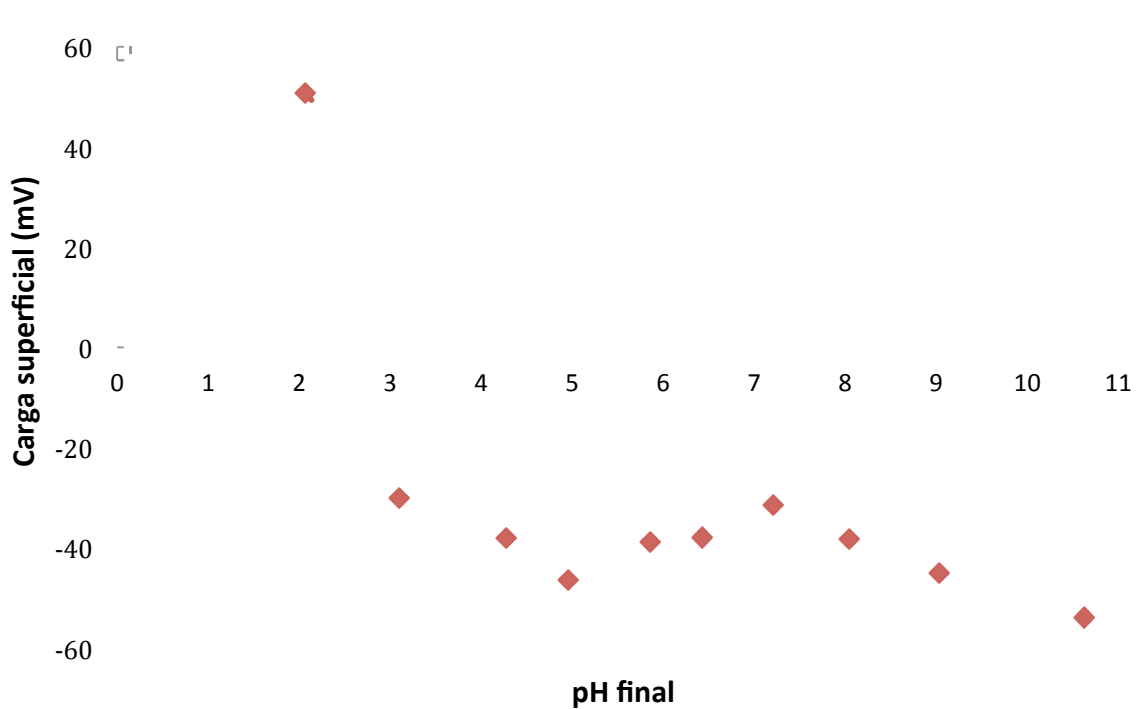
- **Determinación de la carga superficial de la cáscara de plátano con cobre fijado**

Se determinó la carga superficial de la cáscara de plátano en función del pH una vez que éste ha fijado al cobre. Los resultados se presentan en la tabla 12 y en la gráfica 18.

Tabla 12. Carga superficial de la cáscara de plátano con cobre en función del pH.

pH Impuesto	pH equilibrio	Carga superficial (mV)	Desv. Std.
2.03	2.06	50.67	3.046
3.01	3.1	-30	2.453
4.01	4.12	-38.1	2.234
5.03	4.95	-46.5	5.187
6.05	5.85	-38.9	3.406
7.03	6.43	-38	5.650
8.03	7.21	-31.4	2.781
9.01	8.04	-38.3	5.718
10.01	9.03	-45	3.843
11.02	10.62	-53.9	4.874

En pH's inferiores a 5 no se registraron cambios de pH significativos entre el que se impuso y el que resultó al final del proceso de sorción. A partir de pH's superiores a 5 se puede notar que el pH impuesto disminuye, lo cual puede atribuirse al mecanismo de sorción, ya que la biomasa al fijar el catión metálico puede desprender protones al medio.



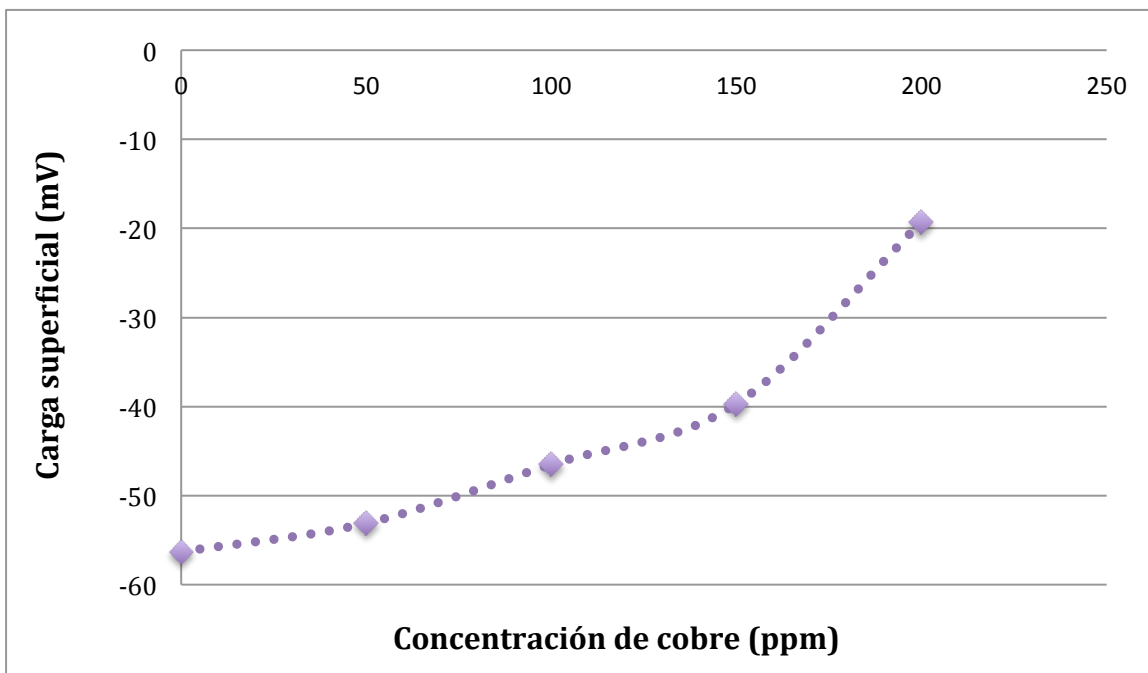
Gráfica 18. Carga superficial en función del pH de la cáscara de plátano con cobre.

En la gráfica 18 se puede observar que el punto de cruce se presenta a pH 2.6, que es el mismo punto de cambio de carga superficial de la cáscara de plátano sola, lo que nos indica que la carga positiva en el material permanece a valores de $\text{pH} < 2.6$, pero alcanza un valor más elevado de potencial zeta (50.67 mV), comparado con el obtenido para la biomasa sola (32.92 mV). Para valores de pH más elevados, la carga sigue siendo negativa, al igual que para la cáscara sola, sin embargo, es menos negativa una vez que ha sorbido al cobre. Esto podría deberse a que si el cobre se fija por formación de un enlace covalente coordinado entre los pares electrónicos del oxígeno del carboxilo y el cobre, la carga del cobre fijado ayuda a que la carga negativa de la cáscara se vea disminuida.

Para analizar este fenómeno de aumento de carga, se decidió hacer un experimento empleando sólo el pH de trabajo (5) y aumentando la concentración de cobre que se le agrega a la cáscara de plátano. Los resultados de este experimento se presentan en la tabla 13 y la gráfica 19.

Tabla 13. Carga superficial de la cáscara de plátano en función de la concentración de cobre añadida

pH	Concentración de cobre (ppm)	Potencial Zeta (mV)	Desv. Std. (mV)
5	0	-56.3	2.078
5	50	-53.1	3.656
5	100	-46.5	5.187
5	150	-39.7	1.781
5	200	-19.3	3.453



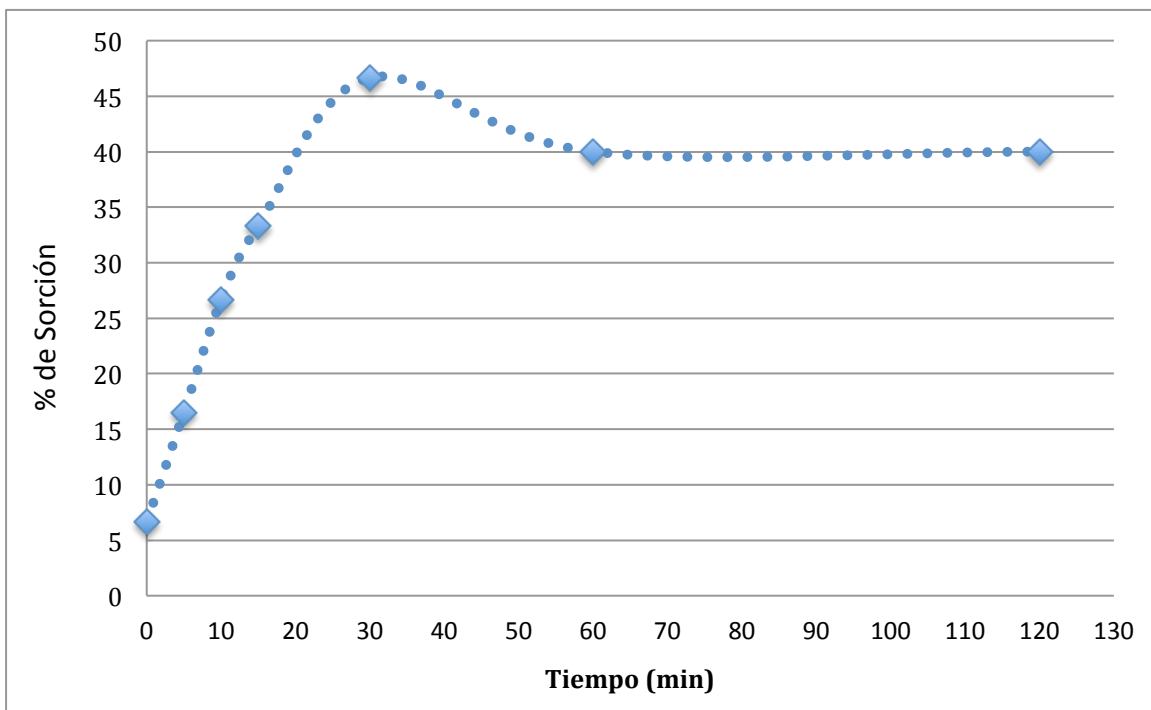
Gráfica 19. Carga superficial de la biomasa en función de la concentración de cobre añadida a pH=5.

Como puede observarse al ir aumentando la concentración de cobre la carga negativa de la biomasa disminuye, esto se puede deber a que los cationes metálicos actúan como aceptores de pares de electrones que proporcionan los grupos carboxilo para la formación de un enlace covalente coordinado entre el cobre y dichos grupos

funcionales y por lo tanto van neutralizando la carga negativa de la cáscara de plátano, como se mencionó precedentemente.

- **Cinética de sorción de cobre con la cáscara de plátano**

El estudio de la cinética de sorción entre el cobre y la biomasa es importante, ya que nos indica cuál es el tiempo necesario que deben estar en contacto la cáscara de plátano con el catión metálico para que la sorción se lleve a cabo. En este estudio se realizaron 2 experimentos, los dos experimentos se llevaron a cabo por 120 minutos agitando a 250 rpm con agitación magnética. Los resultados del primer experimento se presentan en la gráfica 20.



Gráfica 20. Primera cinética de sorción del cobre con la cáscara de plátano.

En la gráfica 20 se puede notar que el tiempo que necesita la biomasa para fijar al catión metálico es de 30 minutos. Durante estos 30 minutos la cantidad de metal fijado va aumentando hasta llegar al punto máximo de sorción que es de 46.6 %, en donde ya se empieza a ver que la cantidad de metal fijado prácticamente permanece constante, aunque se presenta una pequeña variación que puede deberse a un proceso de sorción y desorción, sin embargo, no son variaciones significativas, por lo que se puede concluir que 30 minutos es el tiempo necesario para lograr el equilibrio en el proceso de sorción.

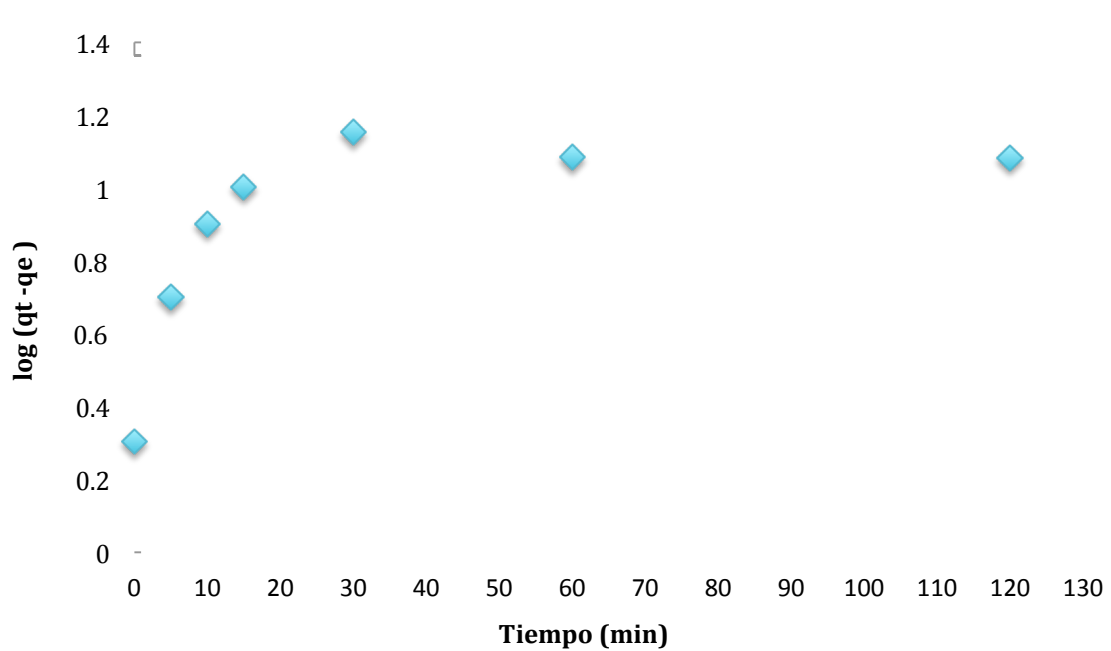
La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos, en ese caso uno de ellos es un sólido (cáscara de plátano) y el otro está en disolución (cobre), por lo que se trata de pseudo órdenes de reacción.

- **Ecuación de pseudo-primer orden**

Los datos obtenidos del experimento anterior fueron tratados para saber si ajustan a esta ecuación, de serlo así, indicarían que si la concentración de cobre es aumentada en orden de 2 veces, la velocidad de sorción aumentaría en un factor de 2. Los datos se presentan en la tabla 14 y los resultados se muestran en la gráfica 21.

Tabla 14. Valores obtenidos de C_e , q_e y q_t para la primera cinética.

	% Remanente	mg/L remanentes	mg/L sorbidas	Biomasa (g)	C_e (mmol/L)	q_e (mmol g ⁻¹)	q_t (mmol g ⁻¹)
Blanco	100	99.098	0	0	1.55	0	0
Tiempo (min)							
0	93.33	92.49	6.608	0.0504	1.45	0.04	2.06
5	83.47	82.72	16.378	0.0502	1.30	0.12	5.13
10	73.33	72.67	26.428	0.0508	1.14	0.19	8.18
15	66.66	66.06	33.038	0.0504	1.03	0.24	10.31
30	53.33	52.85	46.248	0.0500	0.83	0.34	14.55
60	59.99	59.45	39.648	0.0501	0.93	0.29	12.45
120	59.99	59.45	39.648	0.0503	0.93	0.29	12.40

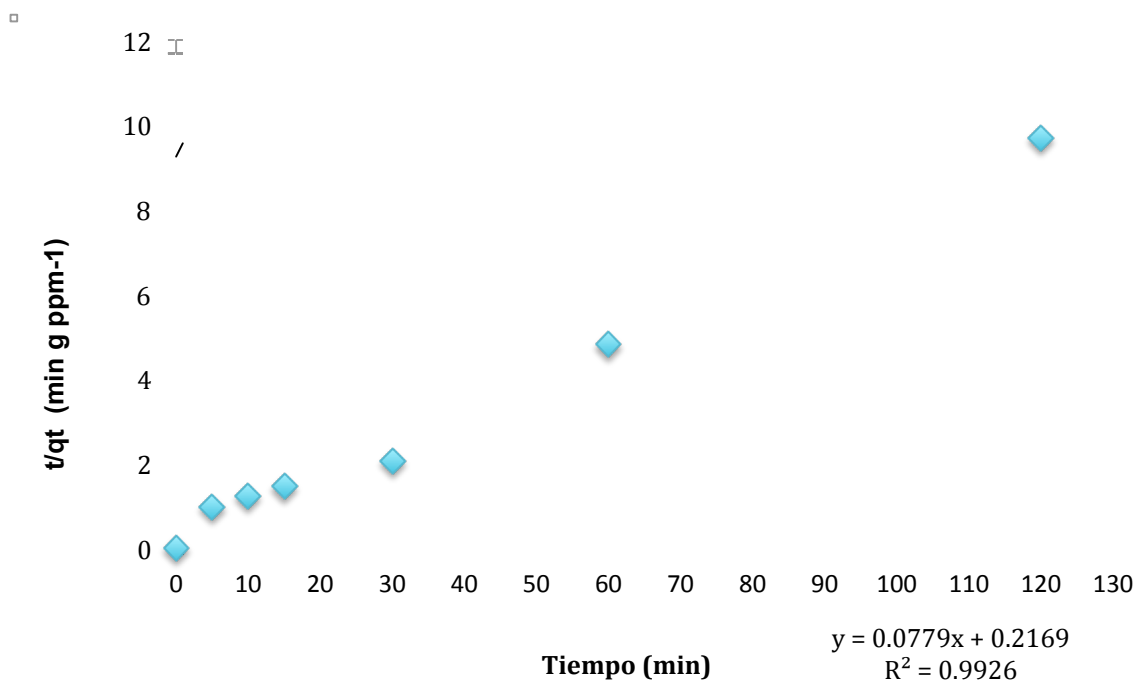


Gráfica 21. Experimento de sorción ajustado al pseudo-primer orden.

La ecuación de pseudo-primer orden no muestra el comportamiento lineal esperado para poder considerar que la sorción se da mediante una fisisorción.

- **Ecuación de pseudo-segundo orden**

En este tratamiento los datos fueron usados en la ecuación de pseudo-segundo orden para saber si se ajustan a la ecuación, de ser así, esto nos indicaría que si la concentración de cobre es aumentada en orden de 2, la velocidad aumentaría en orden de 4. Los resultados se presentan en la gráfica 22.



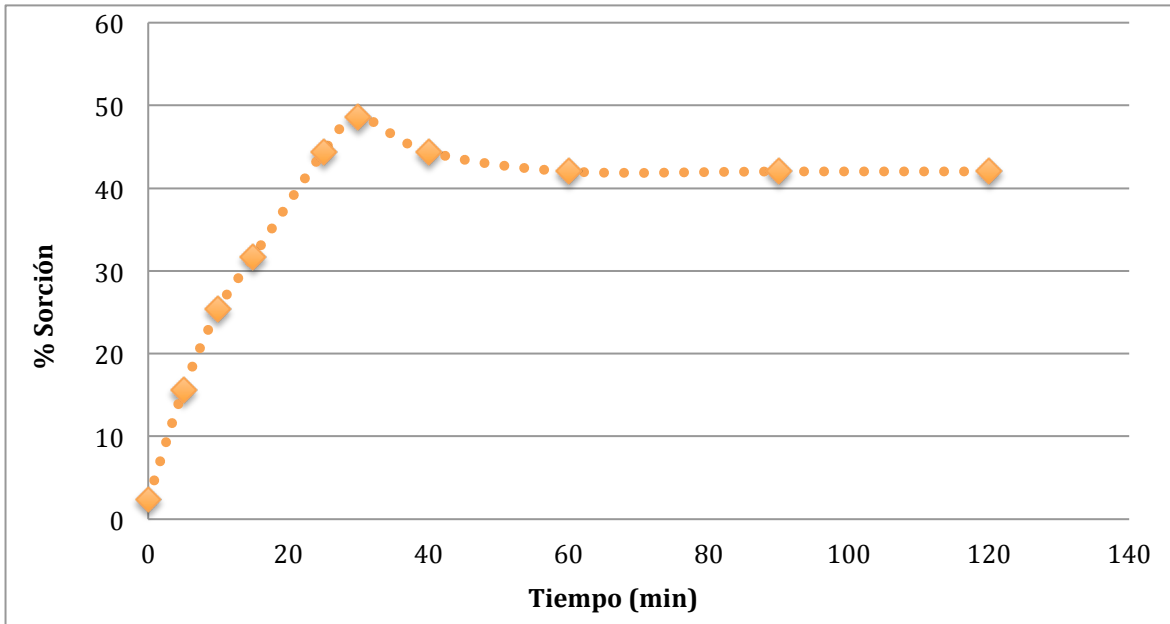
Gráfica 22. Datos ajustados al pseudo-segundo orden del experimento 1.

Como se muestra en la gráfica 22, los datos tomaron la forma lineal esperada indicando que el proceso se da con un pseudo-segundo orden; es decir, si la concentración aumenta la velocidad de sorción se verá aumentada al doble.

El segundo experimento se realizó en las mismas condiciones que el experimento anterior detallando un poco más el proceso de sorción en función del tiempo, agregando valores cercanos al tiempo máximo donde se lleva a cabo la máxima fijación del catión metálico sobre la biomasa. Los datos se presentan en la tabla 15 y en la gráfica 23.

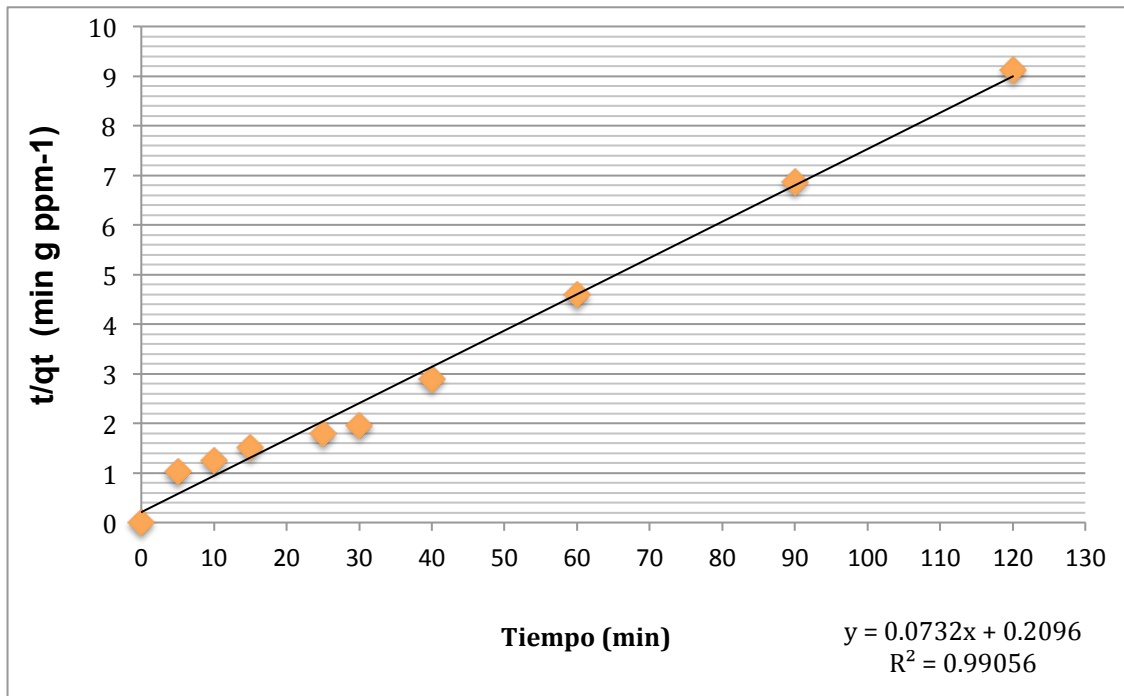
Tabla 15. Valores obtenidos de C_e , q_e y q_t para la segunda cinética.

	% Remanente	mg/L remanentes	mg/L sorbidas	Biomasa (g)	C_e (mmol/L)	q_e (mmol g ⁻¹)	q_t (mmol g ⁻¹)
Blanco	100	101.47	0	0	1.59	0	
Tiempo (min)							
0	97.65	99.09	2.38	0.0503	1.55	0.01	0.74
5	84.63	85.88	15.59	0.0500	1.35	0.11	4.90
10	74.99	76.1	25.37	0.0500	1.19	0.19	7.97
15	68.74	69.76	31.71	0.0502	1.09	0.23	9.93
25	56.25	57.08	44.39	0.0501	0.89	0.33	13.94
30	52.08	52.85	48.62	0.0502	0.83	0.36	15.24
40	56.25	57.08	44.39	0.0505	0.89	0.33	13.83
60	58.58	59.45	42.02	0.0506	0.93	0.31	13.06
90	58.58	59.45	42.02	0.0504	0.93	0.31	13.11
120	58.58	59.45	42.02	0.0503	0.93	0.31	13.12



Gráfica 23. Segunda Cinética de sorción del cobre con la cáscara de plátano.

En este experimento también se trataron los datos con la ecuación de pseudo-segundo orden para corroborar el orden de la reacción que ya se había tenido en el experimento anterior. Los resultados se presentan en la gráfica 24.



Gráfica 24. Datos ajustados al pseudo-segundo orden del experimento 2.

Con esto se corrobora lo anterior, el orden de la fijación de cobre sobre la cáscara de plátano es de pseudo-segundo orden, indicando que si se aumenta la concentración de cobre la velocidad de sorción aumentará al doble.

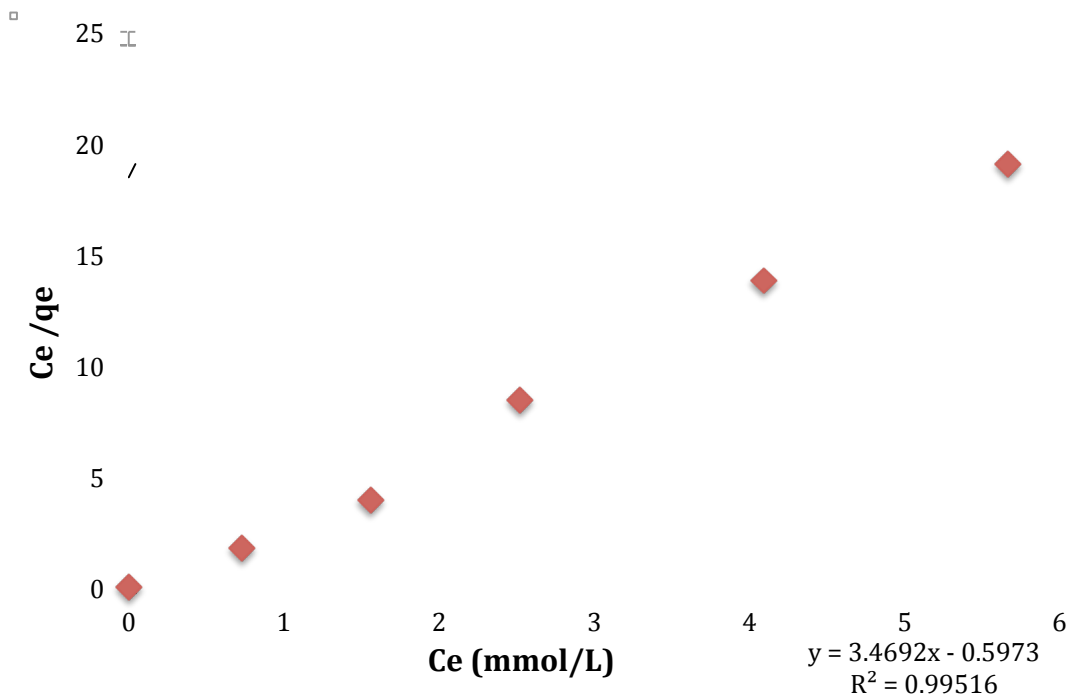
- **Isotermas de sorción de cobre**

Se trazaron las isotermas de sorción a diferentes concentraciones, eligiendo un tiempo de equilibrio superior a los 30 minutos que es cuando se alcanza la máxima fijación de cobre sobre la biomasa y posteriormente se mantiene constante, éste fue de 1 hora. Para saber si la sorción del cobre sobre la cáscara de plátano genera una monocapa o la sorción es en multisitios se ajustaron los datos a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los datos se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Valores obtenidos de C_e , q_e , y C_e / q_e para la primera isoterma.

Concentración (ppm)	Biomasa (g)	ppm remanentes	ppm sorbidas	C_e (mmol/L)	q_e (mmol g ⁻¹)	C_e / q_e (g/L)	q_e (meq g ⁻¹)
50.73	0.0501	0	50.73	0	0.38	0	0.76
101.47	0.0503	46.24	55.23	0.72	0.41	1.75	0.82
152.21	0.0502	99.09	53.12	1.55	0.39	3.90	0.78
199.91	0.0505	159.93	39.98	2.51	0.29	8.41	0.58
299.87	0.0509	259.89	39.98	4.08	0.29	13.78	0.58
399.83	0.0508	359.85	39.98	5.66	0.29	19.05	0.58

Estos datos se evaluaron con los modelos de Langmuir y de Freundlich. Los resultados se presentan en las gráficas 25 y 26.

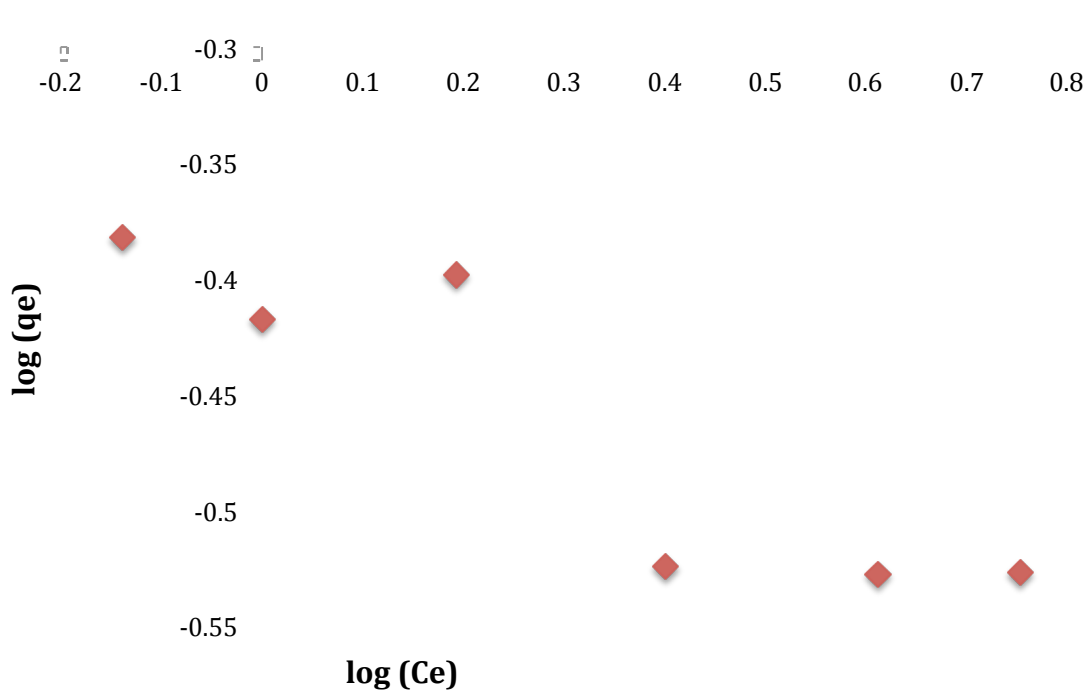


Gráfica 25. Forma lineal del modelo de Langmuir para la primera Isoterma.

La aplicación del modelo de Langmuir a los datos en la isoterma realizada muestra una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0.997, lo que indica que el modelo si ajusta, por lo que se considera que es una sorción en donde el cobre genera una monocapa. A partir de la ecuación general se puede determinar el valor de la constante de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e$$

En donde el inverso de la ordenada al origen es K_L y cuyo valor equivale a 1.674.



Gráfica 26. Forma lineal del modelo de Freundlich para la primera isoterma.

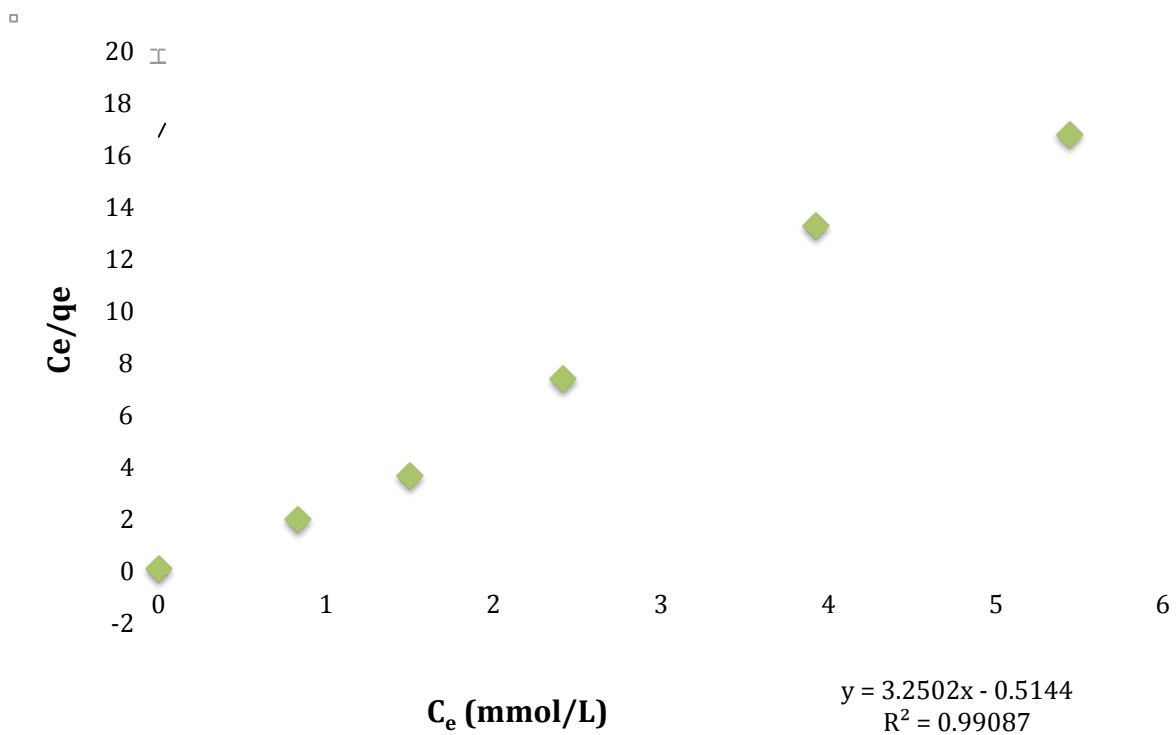
Para el modelo de Freundlich también no se muestra un ajuste lineal, en donde la pendiente en la expresión lineal representa la cantidad de sitios máximos, por lo cual la pendiente debe ser positiva, esto demuestra que el modelo de Freundlich de sitios heterogéneos no aplica a los datos obtenidos, por lo que se descarta la posibilidad de que la sorción se lleve a cabo en multisitios, sugiriendo que un cobre ocupa sólo un espacio disponible de la superficie de la cáscara de plátano.

Los datos del duplicado de la isoterma se muestran en la tabla 17 y los resultados del ajuste del modelo de Langmuir se presentan en la gráfica 27.

Tabla 17. Valores obtenidos de C_e , q_e , y C_e / q_e para la segunda isoterma.

Concentración (ppm)	Biomasa (g)	mg/L remanentes	mg/L sorbidas	C_e (mmol/L)	q_e (mmol g ⁻¹)	C_e / q_e (g/L)	q_e (meq g ⁻¹)
50.73	0.0505	0	50.73	0	0.37	0	0.74
101.47	0.0502	48.6	52.87	0.76	0.39	1.92	0.78
152.21	0.0503	96.14	56.07	1.51	0.42	3.59	0.84
199.91	0.0502	155.53	44.38	2.44	0.33	7.33	0.66
299.87	0.0507	258.49	41.38	4.06	0.30	13.19	0.60
399.83	0.0501	355.45	44.38	5.59	0.33	16.71	0.66

El ajuste se hizo únicamente para el modelo de Langmuir para obtener la constante de adsorción de Langmuir.



Gráfica 27. Forma lineal del modelo de Langmuir para la segunda Isoterma.

El valor obtenido para la K_L es de 1.944.

Para ambas isothermas ajustadas al modelo de Langmuir se observan líneas rectas con pendientes positivas, lo que lleva a considerar que los datos obtenidos ajustan a este modelo; la constante de Langmuir es similar para ambas isothermas (1.674 y 1.944). Esta constante indica la capacidad de adsorción de los cationes metálicos sobre la biomasa. El hecho que los datos se ajusten al modelo de Langmuir, indican que la sorción de los cationes metálicos se da en monocapa sobre el material, es decir, la superficie de la biomasa proporciona un cierto número de sitios para la adsorción, que están distribuidos de manera homogénea. Para cada sitio sólo se adsorbe una molécula, donde las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí; esta isoterma es característica para un proceso únicamente de quimisorción.

- **Mecanismo Propuesto**

Con base en los resultados obtenidos anteriormente, el mecanismo propuesto para la sorción de cobre sobre la cáscara de plátano se muestra en la ilustración 5. En donde se forma un complejo, en el cual la biomasa actúa como una especie donadora (ligando o base de Lewis) de por lo menos un par de electrones no compartido y el catión metálico es el aceptor de pares de electrones (ácido de Lewis) para la formación de un enlace covalente coordinado [Zhou Ya-Feng & Haynes R., 2010].

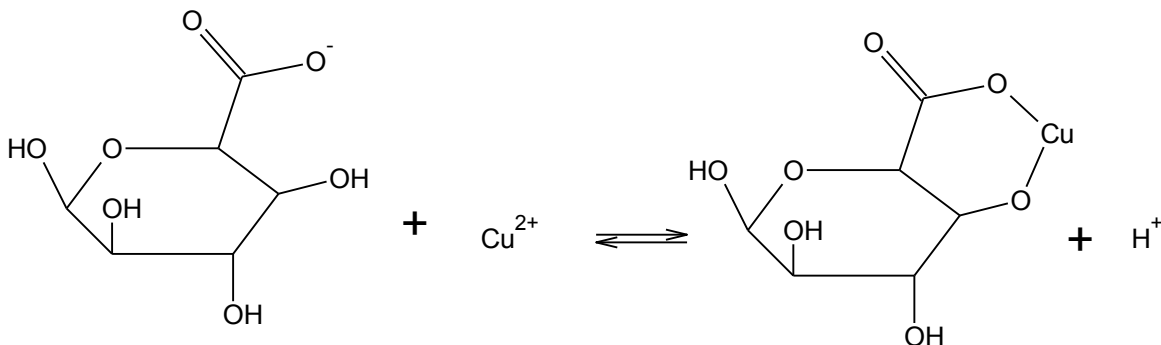


Ilustración 6. Posible mecanismo de sorción de cobre con los grupos funcionales de la cáscara de plátano.

Como puede observarse en la reacción propuesta, hay liberación de protones y el pH debería disminuir, hecho comprobado durante la experimentación realizada, y por otro lado, la fijación del cobre disminuirá la carga superficial negativa de la cáscara de plátano, también confirmado en los experimentos de medición de potencial zeta.

Conclusiones

- La cáscara de plátano presenta propiedades ácidas, al parecer por los grupos carboxilos del ácido galacturónico.
- El valor del pka obtenido del material no depende del sentido en que se realice la titulación, este valor está entre 5.48 y 5.90.
- El pH óptimo en el que se lleva a cabo la sorción es de 5.
- El tiempo necesario para lograr el equilibrio de sorción es de 30 minutos, en donde se registra el máximo de fijación del cobre sobre la cáscara de plátano.
- A mayor cantidad de biomasa el porcentaje de sorción disminuye, esto se podría deber a las cadenas largas de polisacáridos que contiene la cáscara de plátano que por torsiones o impedimentos estéricos se impidieran así mismas.
- El máximo porcentaje de sorción es del 50 %, esto representaría que se fijan a la superficie de la biomasa alrededor de 50 ppm.
- La carga superficial del material en presencia del cobre se hace menos negativa conforme aumenta la concentración del catión, esto debido a la formación de un complejo, en donde se utilizan pares de electrones libres para la formación de un enlace.
- El orden de reacción que mejor se ajustó es el de pseudo-segundo orden, lo que indica que la velocidad de sorción se duplicará al aumentar la concentración del cobre.
- El mecanismo propuesto por el cual se lleva a cabo la sorción con base en los resultados, es la formación de un complejo entre los grupos carboxilo e hidroxilo del material y el cobre.
- Las isotermas obtenidas mostraron que la sorción del cobre sigue el modelo de Langmuir, que consiste en una quimisorción, en donde se forma una monocapa del catión metálico sobre la superficie de la biomasa. Se confirma que la adsorción es por formación de complejos.
- La sorción de cobre con la cáscara de plátano arrojó buenos resultados, y pueden dar inicio a más investigaciones para el tratamiento de aguas residuales, para poder ayudar y mejorar el medio ambiente. Este proceso es muy viable ya

que la biomasa se obtiene de residuos orgánicos, por lo que no tiene un costo y no requiere de procesamiento.

Bibliografía

- 1) Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi S., Mandi, L.L., (2009). Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 166, 117–125.
- 2) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. División de Toxicología (ASTDR), Septiembre (2004). Cobre CAS # 7440-50-8.
- 3) Allen, S. J. & Brown, P. A., (1990). Isotherm Analyses for Single Component and Multi- Component Metal Sorption onto Lignite. *J. Chem. Tech. Biothechnol.* 62, 17-24.
- 4) Anwar, J., Shafique, U., Waheed-uz-Zaman, Salman, M., Dar A., Anwar S., (2010). Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresour. Technol.* 101, 1752–1755.
- 5) Aqeel Ashraf M., Wajid A., Mahmood K., Jamil Maah M. and Yusoff I., (2011). Low cost biosorbent banana peel (*Musa sapientum*) for the removal of heavy metals *Sci. Res. and Essays*, 6, 4055-4064.
- 6) Arunakumara, K., Charana, W. B. and Yoon Min-Ho, (2013). Banana Peel: A green solution for metal removal from contaminated waters. *Korean J. Environ. Agric.* 32, 108-116.
- 7) Avery, H., (1982). Cinética química básica y mecanismos de reacción. España: Editorial Reverté.
- 8) Becker, T., Schlaak, M., Strasdeit, H., (2000). Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. *React. Funct. Polym.* 44, 289-298.
- 9) Castro, R., Caetano, L., Ferreira, G., Padila, P. M., Saeki, M. J., Zara, L. F.,

- Martines, M. A. & Castro, G. R., (2011). Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. *Ind Eng. Chem. Res.* 50, 3446-3451.
- 10) Chiken, A. Eliminación de cadmio con quitosano. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM, México (2015).
 - 11) Comim, S. R., Madella K., Oliveira J. V., Ferreira S. R. S., (2010). Supercritical fluid extraction from dried banana peel (*Musa spp.*, genomic group AAB): extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria, *J. Supercrit. Fluids.* 54, 30–37.
 - 12) CONAGUA. Estadísticas del Agua en México, Edición 2014.
 - 13) Crini. G., (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. in Polym. Sci.* 30, 38-70.
 - 14) Díaz de Apodaca, E., Villarán-Velasco, M. C., Rio-Pérez, F., Ramírez-López, C. A., Lorenzo-Ibarreta, L., (2007). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginate sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} . *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 8, 20-27.
 - 15) El-Nafaty, U. A., Muhammad I. M., Abdulsalam S., (2013). Biosorption and Kinetic Studies on Oil Removal from Produced Water Using Banana Peel. *Civil Environ. Res.* 3, 125-136.
 - 16) Emaga, T.H., Robert, C., Ronkart, S.N., Wathelet, B., Paquot, M., (2008). Dietary fibre components and pectin chemical features of peels during ripening in banana and plantain varieties, *Bioresour. Technol.* 99, 4346-4354.
 - 17) Fergusson, J.F., (1990). The heavy Elements. Chemistry. Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press.
 - 18) Forster, C. F. & Wase J., (1997). Biosorbent for Metal Ions, "Biosorption of Heavy Metals: An Introduction". Gran Bretaña: Taylor & Francis Ltd. 141-163.
 - 19) García Morales, J.L., (2015). Residuos agroalimentarios. Volumen 3. De residuo a recurso: Recursos orgánicos, Madrid, España: Ediciones Paraninfo, S.A., 180-191.

- 20) Gonzalez-Montelongo R., Lobo M.G., Gonzalez M., (2010). Antioxidant activity in banana peel extracts: testing extraction conditions and related bioactive compounds, *Food Chem.* 119, 1030–1039.
- 21) Greenwood N. N. & Earnshaw A., (1997), *Chemistry of the Elements*. School of Chemistry, University of Leeds, U.K.: 2nd Edition, Editorial Butterworth-Heinemann, 5-139.
- 22) Gupta V. K. & Sharma S., (2003). Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6619–6624.
- 23) Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Tyagi, R., (2000). Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). *Water Res.* 34, 1543-1550.
- 24) Gutiérrez Ríos, E., (1984). *Química*. España. Editorial Reverté.
- 25) Hegedus, A., Erdei, S., Horvath, G., (2001). Comparative studies of H₂O₂ detoxifying enzymes in green and greening barley seedlings under cadmium stress. *Plant Sci.* 160, 1085–1093.
- 26) Huidong, L., Zhao, L., Ting, L., Xiao, X., Zhihui, P., Le, D., (2008). A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by biofunctional magnetic beads. *Bioresour. Technol.* 99, 6271–6279.
- 27) Kannan, N. & Rengasamy, G., (2005). Comparison of cadmium ion adsorption on various activated carbons. *Water, Air, Soil Pollut.* 163, 185-201.
- 28) Kumar M., Tripathi B. P., Shani V. K., (2009). Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 172, 1041-1048.
- 29) Lee, S. T., Mi, F. L., Shen, Y. J. and Shyu, S. S., (2001). Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. *Polym.* 42, 1879–1892.
- 30) Lewis, S., Donkin, E.M., Depledge, H.M., (2001). Hsp70 expression in *Enteromorpha intestinalis* (Chlorophyta) exposed to environmental stressors. *J.*

Aquatic Toxicol. 51, 277–291.

- 31) Li, N. & Bai, R. (2005). Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 42, 237-247.
- 32) Manahan S. E., (1994). “Water Treatment”. Environmental Chemistry, Universidad de Michigan, USA: 6th Edición, Editorial CRC Press Taylor & Francis Group, 223-262.
- 33) Modak, J. M., Natarajan, K. A., (1995). “Biosorption of metals using nonliving biomass”. *Miner. Metall. Proc.* 12, 189-196.
- 34) Mohapatra, D., Mishra, S., Sutar, N., (2010). Banana and its by-product utilization; an overview, *J. Sci. Ind. Res.* 69, 323-329.
- 35) Nada A.M.A., El-Gendy A.A., Mohamed S.H., (2010). Banana leaves as adsorbents for removal of metal ions from waste water. *Carbohydr. Polym.* 82, 1025–1030.
- 36) Nebel, B. J. & Wright, R. T., (1999). Ciencias ambientales, ecología y desarrollo sostenible. México: Prentice Hall.
- 37) Ng, J. C., Cheung W. H., McKay G., (2002). Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan. *J. Colloid Interface Sci.* 255, 64-74.
- 38) NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 39) Oberoi, H.S., Vadlani, P.V., Saida, L., Bansal, S., Hughes, J.D., (2011). Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. *Waste Manage.* 31, 1576–1584.
- 40) Onwuka, C.F.I., Adetiloye, P.O., Afolami, C.A., (1997). Use of household wastes and crop residues in small ruminant feeding in Nigeria. *Small Ruminant Res.* 24, 233–237.
- 41) Palma, D. Tesis de licenciatura. Biosorción de Cr(IV) y Cr(III) por cáscara de tuna. Facultad de Química. UNAM, México (2013).

- 42) Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., Ralet, M.C., Thibault, J.F., Cloirec, P.L., (2002). Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp, *Carbohydr. Polym.* 49, 23-31.
- 43) Rivera, J. Tesis de licenciatura. Estudio de biosorción de cadmio con quitosano. Facultad de Química. UNAM, México (2013).
- 44) Saeed, A., Akhter, M.W., Iqbal, M., (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Sep. Purif. Technol.* 45, 25-31.
- 45) Sans Fonfría R. & de Pablo Ribas J. (1989). *Ingeniería Ambiental: Contaminación y tratamientos*. Barcelona, España: Editorial Productica.
- 46) Secretaría de Economía. Dirección General de Industrias Básicas, Febrero 2012. Monografía del sector plátano en México.
- 47) SEMARNAT. Atlas del Agua en México (2012).
- 48) Skoog, D. & West D., (1989). *Química analítica*, Madrid, España: 4ª Edición, Editorial Mc Graw-Hill, 414-428.
- 49) Stadtman, R.E. & Oliver, N.C., (1991). Metal-catalyzed oxidation of proteins. *J. Biol. Chem.* 266, 2005–2008.
- 50) Valcárcel C. M. & Gómez Hens, A., (1988). *Técnicas analíticas de separación*. Departamento de Química Analítica, Universidad de Córdoba: Ed. Reverté, 91-94.
- 51) Vijayaraghavan K., Palanivelu K., Velan M., (2006). Biosorption of Copper (II) and Cobalt (II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresour. Technol.* 12,1411–1419.
- 52) Volesky, B., (1990). “Biosorption of heavy metals”, Chapter 1.2: Removal and recovery of Heavy Metals by biosorption”. Montreal, Quebec, Canada: Editorial CRC Press, 17-24.
- 53) Wehrheim, B. & Wettren, M., (1994). “Comparatives Studies of the Heavy Metal Uptake of Whole Cells and Different Types of cell Wall from *Chlorella Fusca*”. *Biotech. Tech.* 8, 227- 232.

- 54) Wright, J., (2003). Environmental Chemistry. London, England: Editorial Psychology Press, 305-330.
- 55) Xiaomin, L., Yanru, T., Zhexian, X., Yinghui, L., Fang, L., (2007). Study on the preparation of orange peel cellulose adsorbents and biosorption of Cd^{2+} from aqueous solution, Sep. Purif. Technol. 55, 69-75.
- 56) Zhou, Ya-Feng & Haynes, R. J., (2010). Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of solid Wastes: Significance to use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 40, 921-924.